

文章编号: 1001-3555 (2016) 03-0199-08

负载型离子液体催化芳香烯和甲醛的 Prins 缩合反应

高 腾^{1,2}, 宋河远^{1,2}, 陈 静^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用溶胶凝胶法制备了一系列硅胶负载型离子液体催化剂 (IL/sg), 并成功应用于甲醛与苯乙烯及其衍生物的 Prins 反应中. 利用红外光谱 (FT-IR)、元素分析 (EA) 和氮气吸附-脱附等对催化剂结构进行了表征. 研究表明, 磺酸功能化离子液体 1-甲基-3-丁磺酸基咪唑硫酸氢盐固载得到的负载型催化剂 (BsMImHSO₄/sg) 表现出最佳的催化活性. 在催化剂投料量为烯烃的 3%, 甲醛与烯烃摩尔比为 4 : 1, 80 °C 下反应 8 h, 苯乙烯转化率达到 100%, 产物选择性为 90%. 催化剂经简单的过滤分离后重复使用 5 次, 仍保持良好的催化活性. 此外, 该催化体系具有较好的底物适用性.

关键词: 负载型离子液体; Prins 反应; 4-苯基-1,3-二氧六环

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

1,3-二氧六环及其衍生物是一类重要的有机合成中间体, 广泛应用于化工、医药以及日用化学品等领域^[1]. 4-烷基-1,3-二氧六环的合成方法通常是在催化剂存在下由相应的酮(醛)和多元醇缩合或烯烃与醛缩合反应 (Prins 缩合) 制备. 其中, Prins 缩合反应所用原料廉价易得, 收率高, 产物可进一步水解转化为 1,3-二元醇, 这些优点引起了人们的广泛关注. 在最初的 Prins 缩合反应中, 采用质子酸 (如硫酸、盐酸等) 做催化剂, 存在设备腐蚀严重、催化剂分离困难、不能循环使用、产物收率低等缺点^[2]. 为了解决上述问题, 科学家们发展了许多新型的催化体系, 如杂多酸、金属氧化物、离子交换树脂、分子筛、粘土矿等^[2-9]. 这些催化剂在一定的程度上解决了催化剂分离与设备腐蚀等问题, 但是, 上述催化体系依然不同程度的存在制备方法复杂、产物收率低等缺点.

离子液体具有可修饰、热稳定、腐蚀性低、易回收等优点, 是当前替代传统液体酸、碱催化剂的一个新策略. 功能化离子液体已在许多有机合成反应中表现出了优异的催化性能, 反应中可根据反应机理和催化过程的特点进行“按需设计, 量体裁衣”选择出最“合身”的离子液体, 以期获得更高的反应

活性和产物选择性, 从而实现对传统酸、碱催化剂的替代^[10-12]. 2008 年, Wang 等^[13]报道了 Brønsted 酸性离子液体 [BMIIm][HSO₄] 催化苯乙烯与甲醛的 Prins 缩合反应, 4-苯基-1,3-二氧六环的收率最高可达到 95.8%. 类似地, Gu^[14]、Kalkhambkar^[15]、雷敏等^[16]报道了一系列磺酸功能化离子液体催化芳香烯和甲醛的缩合反应. 然而, 在重复使用过程中, 仍存在催化剂分离困难和流失等问题.

通过溶胶凝胶法制备了一系列硅胶负载型离子液体催化剂 (IL/sg), 研究了该类催化剂催化芳香烯与甲醛的 Prins 缩合反应. 考察了催化剂结构、催化剂用量、烯醛比、温度以及时间对反应的影响, 得到了较高的反应转化率和选择性. 反应方程式如图 1 所示.

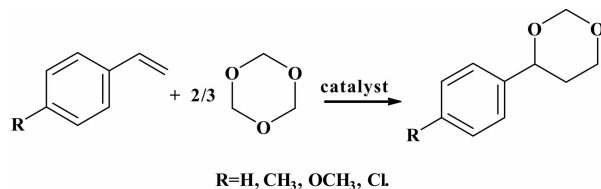


图 1 芳香烯与三聚甲醛的 Prins 缩合反应

Fig. 1 Prins condensation of olefins with triformal

收稿日期: 2016-03-14; 修回日期: 2016-04-16.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21473225) 资助 (The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (21473225)).

作者简介: 高腾 (1991-), 男, 硕士研究生. (Gao Teng (1991-), male, postgraduate student).

* 通讯联系人, 博士生导师, E-mail: chen.j@licp.cas.cn.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 苯乙烯和 α -甲基苯乙烯为化学纯, 其他试剂均为市售分析纯.

仪器: Bruker AVANCE III 400MHz 超导核磁共振仪; Aglient7890A/5975C GC-MS 色质联用仪; Agilent7890A 气相色谱仪; Nicolet Nexus-870 傅里叶变换红外光谱仪; Elementar Vario EL 元素分析仪; Micromeritics Tristar II -3020 快速比表面积和孔隙分析仪.

1.2 负载离子液体的制备与表征

反应中所用离子液体的结构如图 2 所示, 合成方法参照文献[13,17-18].

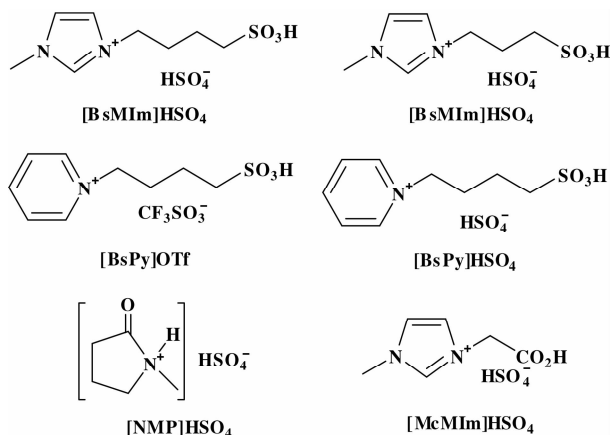


图 2 Prins 反应中所用的离子液体

Fig. 2 The ionic liquids used in the Prins condensation

负载型离子液体(以 IL/sg 表示)采用溶胶凝胶法合成. 分别将 2 g 离子液体和 16 mL 乙醇加入 250 mL 三口瓶中, 搅拌下升温至 50 $^{\circ}\text{C}$, 然后向上述溶液中加入 20 mL 正硅酸乙酯, 并依次滴加 1 mL 浓盐酸和 4 mL 去离子水, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下持续搅拌, 待溶液混合均匀后停止搅拌, 形成凝胶后老化 12 h, 在真空干燥箱内于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 5 h, 所得固体用乙醇洗涤 3 次, 再于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 8 h, 即制得所需负载型离子液体催化剂.

使用 Nicolet Nexus-870 傅里叶变换红外光谱仪对催化剂结构进行表征. 离子液体的负载量采用 Elementar Vario EL 元素分析仪进行测定. 催化剂的比表面积、孔体积和孔径分布采用 Micromeritics Tristar II -3020 型表面分析仪进行测定.

1.3 Prins 缩合反应

将一定比例的三聚甲醛、烯烃、溶剂和催化剂加入到 50 mL 圆底烧瓶中, 在预定温度、磁力搅拌和回流冷凝下反应一段时间, 反应结束后, 静置分层. 取上层有机相进行定性定量分析, 下层催化剂经真空干燥后可直接重复使用.

有机相采用 Aglient7890A/5975C GC-MS 色质联用仪进行定性分析, 色谱分析条件: HP-5MS 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温: 80 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 4 min, 氮载气; 使用 Agilent7890A 气相色谱进行定量分析, 内标法定量, 内标物为甲苯, 色谱分析条件: SE-54 毛细管柱(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm), 柱温: 起始温度 60 $^{\circ}\text{C}$, 保持 3 min, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温至 280 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 10 min, 氮载气.

2 结果与讨论

2.1 表征结果

图 3 为离子液体 BsMImHSO₄、硅胶以及硅胶负载 BsMImHSO₄ 的红外光谱谱图. 由图 3 可以看出,

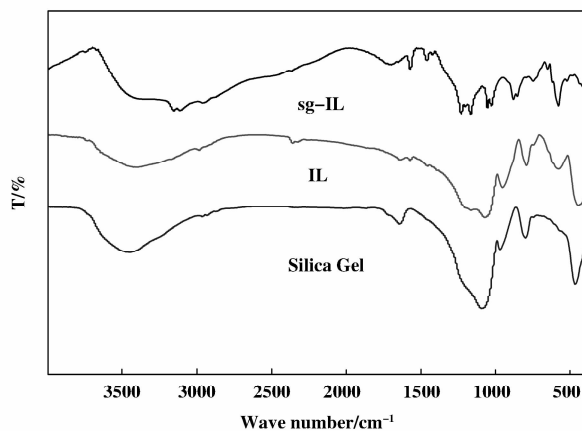


图 3 空白硅胶、纯 BsMImHSO₄ 和硅胶负载 BsMImHSO₄ 的红外光谱分析图谱

Fig. 3 FT-IR spectra of silica gel, pure BsMImHSO₄ and supported BsMImHSO₄/silica gel

负载型离子液体在 2 950、2 363 和 1 453 cm^{-1} 的 3 处吸收峰表明有 CH₃, CH₂ 和 SO₃H 基团存在, 1 569 cm^{-1} 处的吸收峰表明有 C—N 振动, 1 697 cm^{-1} 处的吸收峰表明有 C=C 键, 1 075、794 和 460 cm^{-1} 处的吸收峰均为硅胶的骨架振动吸收峰, 这些特征吸收峰表明离子液体已经成功负载到硅胶

上. 同时, 纯硅胶在 964 cm^{-1} 有硅羟基的特征峰, 在 $3\,457\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收带是硅胶表面缔合羟基的吸收峰, 而当负载了离子液体后, 原来的缔合羟基峰由 $3\,457\text{ cm}^{-1}$ 移动至 $3\,384\text{ cm}^{-1}$, 这表明硅胶表面的硅羟基与离子液体间存在氢键作用.

通过 3 个红外谱图的对比可以看出, 纯离子液体与空白硅胶的峰都能在负载型离子液体中找到与之吻合的吸收峰, 表明离子液体已经成功负载到硅

胶上. 同时, 负载型离子液体的红外谱图与纯硅胶及离子液体的红外谱图出现了微小差别, 表明离子液体与硅胶间存在相互作用.

对负载离子液体催化剂进行元素分析, 结果如表 1, 负载型催化剂中离子液体的含量一般不足 1 mmol/g , 反应中加入催化剂的质量根据表 1 结果进行换算.

表 1 负载型离子液体催化剂的元素分析结果
Table 1 Results of elemental analysis of IL/sg

Entry	Catalysts	Content of N/%	Content of IL/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
1	BsMImHSO ₄ /sg	1.75	0.63
2	PsMImHSO ₄ /sg	1.50	0.54
3	BsPyOTf/sg	1.42	1.01
4	BsPyHSO ₄ /sg	1.32	0.94
5	NMPHSO ₄ /sg	0.66	0.48
6	McMImHSO ₄ /sg	1.05	0.38

对负载型离子液体催化剂的表面进行了测定, 结果见表 2. 与纯硅胶相比, 负载型离子液体的表面积和孔体积均有不同程度地减小, 说明离子液体成功负载到硅胶上. 除 NMPHSO₄/sg 外, 其余负载型离子液体的表面性质差别不大, 表面积为

$200 \sim 400\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积为 $0.1 \sim 0.2\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 $2 \sim 3\text{ nm}$. 与纯硅胶相比, NMPHSO₄/sg 的表面积和孔体积变化不大, 一方面是离子液体的负载量较小引起的, 另一方面也可能与离子液体的结构有关.

表 2 固载化离子液体催化剂的表面性质
Table 2 Surface properties of IL/sg

Entry	Catalysts	BET Surface Area/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore Volume/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	Pore Size/nm
1	BsMImHSO ₄ /sg	210	0.13	2.42
2	PsMImHSO ₄ /sg	198	0.11	2.34
3	BsPyOTf/sg	260	0.19	2.88
4	BsPyHSO ₄ /sg	335	0.20	2.34
5	NMPHSO ₄ /sg	638	0.33	2.08
6	McMImHSO ₄ /sg	373	0.20	2.12
7	Pure silica	843	0.35	3.07

2.2 催化剂结构对反应的影响

以苯乙烯和甲醛的 Prins 缩合为探针反应, 首先考察了离子液体结构对催化活性的影响. 在催化剂用量为苯乙烯投料量的 10%, 烯醛比为 1 : 4, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 8 h, 如表 3 所示 (Entry 1-6), 离子液

体结构对催化性能有显著的影响. 当离子液体的阴离子为硫酸氢根时, 磺酸功能化的离子液体均表现出了良好的催化活性, 苯乙烯转化率 $\geq 99\%$ (Entry 1,2,4,5); 而羧酸功能化的离子液体 McMImHSO₄ (Entry 6) 催化性活性较差, 苯乙烯转化率只有

表 3 不同催化剂对苯乙烯与三聚甲醛缩合反应的影响^a

Table 3 Effects of different ionic liquids on the reactions of styrene with triformol ^a

Entry	Catalyst	Catalyst amount/mol% ^b	Conversion/%	Selectivity/%
1	BsMImHSO ₄	10	100	87
2	PsMImHSO ₄	10	100	87
3	BsPyOTf	10	100	64
4	BsPyHSO ₄	10	99	88
5	NMPHSO ₄	10	99	88
6	McMImHSO ₄	10	20	75
7	BsMImHSO ₄ /sg	5	100	90
8	PsMImHSO ₄ /sg	5	100	89
9	BsPyOTf/sg	5	100	89
10	BsPyHSO ₄ /sg	5	100	89
11	NMPHSO ₄ /sg	5	99	91
12	McMImHSO ₄ /sg	5	25	95

a: Reaction conditions: 10 mmol styrene, 40 mmol formaldehyde, 5 mL dichloroethane, 8 h, 80 °C;

b: Molar ratio of catalyst/styrene.

20%，产物选择性为 75%。这主要是由于烯醛缩合反应是经典的酸催化反应，故离子液体的酸性强弱决定了反应进程，直接影响着催化效果。当阴离子相同时，磺酸功能化离子液体的酸性明显强于羧酸功能化的离子液体^[19]，所以 BsMImHSO₄、PsMImHSO₄、BsPyHSO₄ 和 BsPyHSO₄ 在 Prins 反应中催化性能好于 McMImHSO₄ 是合理的。

当使用负载型离子液体为催化剂时，与纯离子液体相比，产物选择性均有不同程度的提高(Entry 1-6 vs Entry 7-12)。在催化剂用量为苯乙烯投料量的 5%，催化剂 BsMImHSO₄/sg、PsMImHSO₄/sg、BsPyHSO₄/sg 和 BsPyOTf/sg 均可使苯乙烯的转化率达到 100%，选择性 ≥ 89%。其中，负载型离子液体 BsPyOTf/sg 对产物选择性的提高最为明显，由负载前的 64% 提高至负载后的 89%。比较 Entry 5 与 Entry 11，NMPHSO₄ 负载后苯乙烯的转化率基本保持不变，产物选择性略微上升。比较 Entry 6 与 Entry 12，McMImHSO₄ 负载后使得苯乙烯的转化率和产物的选择性均有不同程度地提高，但催化活性依然很低。

2.3 反应条件优化

选用 BsMImHSO₄/sg 为催化剂，在 BsMImHSO₄ 用量为苯乙烯投料量的 5%，烯醛比为 1：4，反应时间为 8 h 的条件下，考察了反应温度对 Prins 缩

合反应的影响。如图 4 所示，苯乙烯的转化率随反应温度的升高而升高，当反应温度达到 80 °C 时，苯乙烯实现完全转化。4-苯基-1,3-二氧六环的选择性保持在 90% 以上，随温度升高略微下降，可能是由于温度升高造成副产物的含量增加引起的。综合考虑，选择 80 °C 为该反应的最佳反应温度。

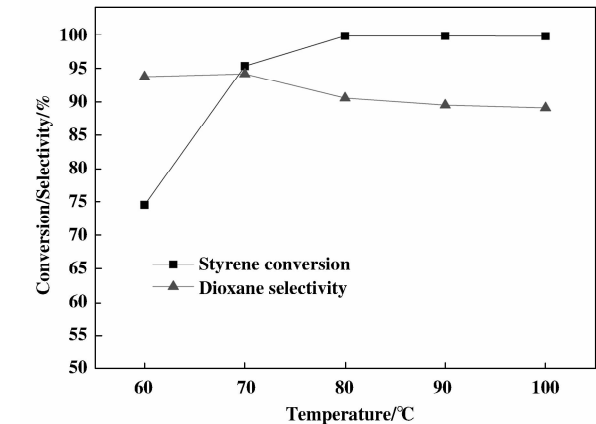


图 4 反应温度对 Prins 缩合反应的影响^a

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the Prins reaction ^a

a: Reaction conditions: 10 mmol styrene, 40 mmol formaldehyde, 5 mL dichloroethane, 0.5 mmol catalyst, 8 h

以 BsMImHSO₄/sg 为催化剂，BsMImHSO₄ 用量为苯乙烯投料量的 5%，在 80 °C 下反应 8 h，考察

了烯醛比对反应的影响. 如图 5 所示, 当甲醛与苯乙烯的摩尔比由 2 : 1 逐渐上升至 4 : 1 时, 苯乙烯的转化率由 75% 逐渐上升至 100%, 4-苯基-1,3-二氧六环的选择性基本保持不变. 在反应体系中, 增大反应原料甲醛的浓度, 有利于反应向右进行, 所以苯乙烯的反应转化率逐渐增大.

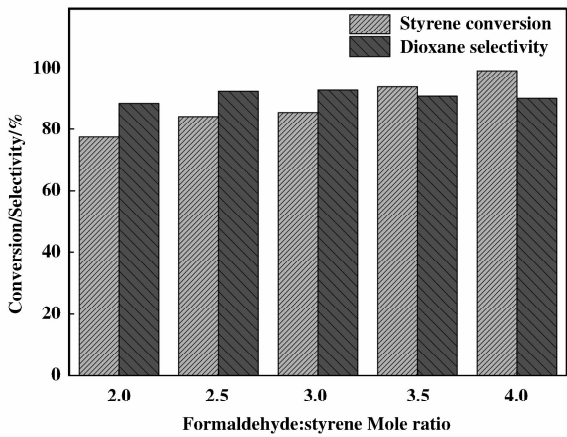


图 5 原料摩尔比对反应的影响^a

Fig. 5 Effect of molar ratio of formaldehyde to styrene on the Prins reaction^a

a: Reaction conditions: 10 mmol styrene, 0.5 mmol catalyst, 5 mL dichloroethane, 8 h, 80 °C

以 $\text{BsMImHSO}_4/\text{sg}$ 为催化剂, BsMImHSO_4 用量为苯乙烯投料量的 5%, 在烯醛比为 1 : 4, 80 °C 的条件下反应, 考察了反应时间对 Prins 缩合反应的影响. 如图 6 所示, 随着反应时间的延长, 苯乙烯的转化率和产物选择性逐渐升高, 当反应时间超过

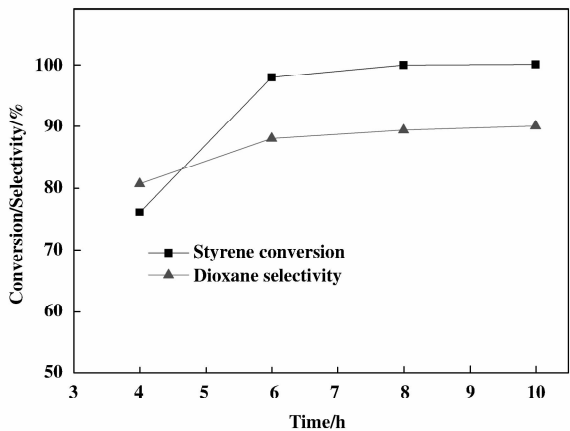


图 6 反应时间对 Prins 缩合反应的影响^a

Fig. 6 Effect of reaction time on the Prins reaction^a

a: Reaction conditions: 10 mmol styrene, 40 mmol formaldehyde, 5 mL dichloroethane, 0.5 mmol catalyst, 80 °C

8 h 后, 反应转化率和产物选择性分别达到了 100% 和 90%, 并趋于平衡. 综合考虑能耗和收率, 选择反应时间以 8 h 为宜.

根据元素分析的结果, 基于离子液体相对于苯乙烯的摩尔百分含量对催化剂 $\text{BsMImHSO}_4/\text{sg}$ 的用量进行了考察. 如图 7 所示, 在烯醛比为 1 : 4, 温度为 80 °C, 反应时间为 8 h 的条件下, 当催化剂用量由 1% 提高至 3% 时, 苯乙烯的转化率由 56% 上升至 100%, 4-苯基-1,3-二氧六环的选择性基本不变, 继续增加催化剂用量, 选择性没有明显变化. 因此, 在同等反应条件下, 与纯离子液体催化 (10%) 相比, 使用负载型离子液体催化剂大大降低了离子液体的用量 (3%). 而催化效果不仅没有降低, 反而有所提高.

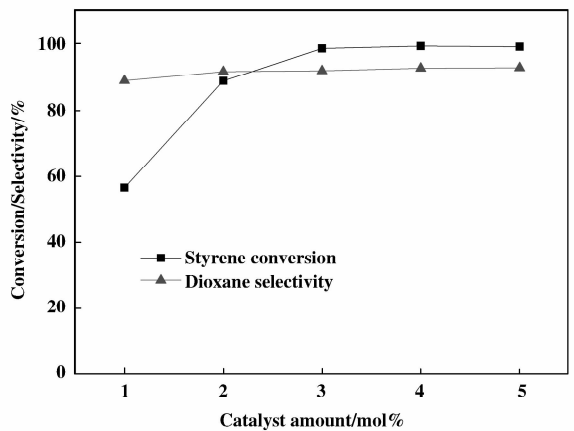


图 7 催化剂用量对反应的影响^a

Fig. 7 Effect of catalyst amount on the Prins reaction^a

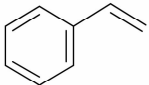
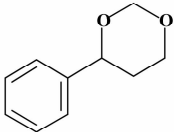
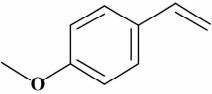
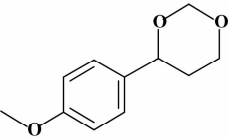
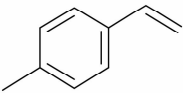
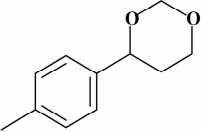
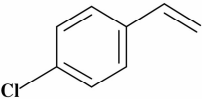
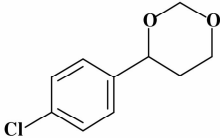
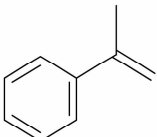
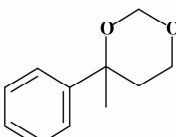
a: Reaction conditions: 10 mmol styrene, 40 mmol formaldehyde, 5 mL dichloroethane, 8 h, 80 °C

2.4 不同烯烃与三聚甲醛的反应

以 $\text{BsMImHSO}_4/\text{sg}$ 为催化剂, 考察了不同烯烃与三聚甲醛的缩合反应, 对负载型离子液体催化剂的普适性进行了考察. 如表 4 所示, 以苯乙烯为反应物, 在催化剂用量为烯烃投料量的 3%, 烯醛比为 1 : 4 时, 在 80 °C 下反应 8 h, 反应转化率达到 100%, 选择性为 90% (Entry 1). 当苯环上连有给电子基团如甲氧基、甲基等时, 具有更好的反应性能. 以对甲氧基苯乙烯为反应原料, 在同等条件下反应 4 h, 反应的转化率和选择性分别达到了 100% 和 88% (Entry 2). 以对甲基苯乙烯为反应原料, 在同等条件下反应 6 h, 反应的转化率和选择性分别为 100% 和 89% (Entry 3). 当苯环上引入吸电子基

表 4 负载型离子液体催化不同烯烃与三聚甲醛的反应结果^a

Table 4 Prins condensation of triformol with different alkenes using BsMImHSO₄/sg as catalyst ^a

Entry	Olefin	Product	Reaction time/h	Conversion/%	Selectivity/%
1			8	100	90
2			4	100	88
3			6	100	89
4			8(12)	79(84)	91(88)
5			8	99	87

a: Reaction conditions: 10 mmol olefin, 40 mmol formaldehyde, 0.3 mmol catalyst, 5 mL dichloroethane, 80 °C

氯原子时，反应活性下降(Entry 4)，在同等条件下反应 12 h，反应转化率为 84%。

烯烃与醛的 Prins 缩合反应可以看作烯烃作为亲核试剂和羰基碳正离子之间发生亲核加成反应，其反应活性主要由亲核试剂的亲核能力以及空间位阻等因素决定。当苯环上引入给电子基团时，增大了烯烃的亲核能力，从而提高了反应活性；苯环上连有吸电子基团时，降低了烯烃的亲核能力，故反应活性降低。此外，以 α -甲基苯乙烯为反应物时，反应的转化率也达到了 99% (Entry 5)。

2.5 催化剂的重复利用

在优化反应条件下，考察了负载型离子液体 BsMImHSO₄/sg 的重复使用情况。反应结束后，混合物冷却至室温，形成固液两相，上层有机相采用气相色谱进行定量分析，下层固体经过滤、干燥后直接重复使用。如图 8 所示，催化剂重复使用 5 次后，反应的转化率由 99% 下降到了 86%，产物的选择性没有明显变化。由表 5 可以看出，与新制备的催化剂相比，循环使用 5 次后催化剂中离子液体的

含量明显降低，离子液体的流失可能是造成催化剂催化活性下降的主要原因。

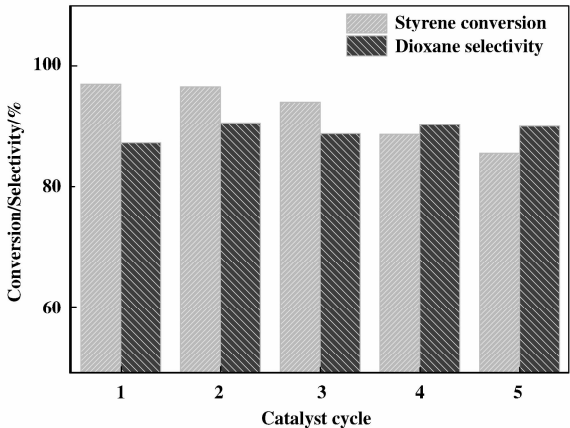


图 8 催化剂 BsMImHSO₄/sg 的重复利用情况^a

Fig. 8 Recycling of BsMImHSO₄/sg in the Prins reaction of styrene with triformol ^a

a. Reaction conditions: 0.5 mmol BsMImHSO₄/sg, 10 mmol styrene, 40 mmol formaldehyde, 8 h, 90 °C

表 5 BsMImHSO₄/sg 循环使用前后的元素分析结果

Table 5 Results of elemental analysis of BsMImHSO₄/sg after 5 cycles

Run	Content of N/wt%	Content of IL/mmol · g ⁻¹
1	1.75	0.63
5	1.45	0.53

3 结论

采用溶胶凝胶法制备了一系列负载型离子液体催化剂，并考察了该类催化剂催化芳香烯与三聚甲醛的 Prins 缩合反应性能，在温和的操作条件下得到了较好的反应转化率和产物选择性。当以 BsMImHSO₄/sg 为催化剂，在催化剂用量为烯烃投料量的 3%，烯醛比为 1：4. 时，80 ℃ 下反应 8 h，苯乙烯的转化率可达 100%，产物 4-苯基-1,3-二氧六环的选择性为 90%。该催化剂经过简单的分离、干燥即可重复使用，循环使用 5 次后依然具有较好的催化活性。

参考文献：

[1] Arundale E, Mikeska L A. The olefin-aldehyde condensation: the prins reaction[J]. *Chem Rev*, 1952, **51**(3): 505–555.

[2] Alarcón E A, Correa L, Montes C, *et al.* Nopol production over Sn-MCM-41 synthesized by different procedures- Solvent effects[J]. *Micro Mes Mater*, 2010, **136**(1/3): 59–67.

[3] Selvaraj M, Choe Y. Well ordered two-dimensional SnS-BA-15 catalysts synthesized with high levels of tetrahedral tin for highly efficient and clean synthesis of nopol[J]. *Appl Catal, A*, 2010, **373**(1/2): 186–191.

[4] Amrute A P, Sahoo S, Bordoloi, *et al.* MoO₃/SiO₂: An efficient and selective catalyst for the synthesis 1,3-dioxolane and 1,3-dioxane[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**(10): 1404–1409.

[5] Zhang W, Leng Y, Huang, J, *et al.* Heteropolyacid salts of N-methyl-2-pyrrolidonium as highly efficient and reusable catalysts for Prins reactions of styrenes with formalin[J]. *Green Chem*, 2011, **13**(4): 832–834.

[6] Marakatti V S, Shanbhag G V, Halgeri A B. Sulfated zirconia; an efficient and reusable acid catalyst for the selective synthesis of 4-phenyl-1,3-dioxane by Prins cyclization of styrene[J]. *Appl Catal, A*, 2013, **451**: 71–78.

[7] Wang Y, Wang F, Xu J, *et al.* Heterogeneous ceria ca-

talyst with water-tolerant Lewis acidic sites for one-pot synthesis of 1,3-diols via Prins condensation and hydrolysis reactions[J]. *J Amer Chem Soc*, 2013, **135**(4): 1506–1515.

[8] Costa V. V, Bayahia H, Kozhevnikov I V, *et al.* Highly active and recyclable metal oxide catalysts for the prins condensation of biorenewable feedstocks[J]. *Chem Cat Chem*, 2014, **6**(7): 2134–2139.

[9] More G P, Rane M, Bhat S V. Efficient Prins cyclization in environmentally benign method using ion exchange resin catalyst[J]. *Green Chem Lett Rev*, 2012, **5**(1): 13–17.

[10] a. Cole A C, Jensen J L, Ntai I. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *J Amer Chem Soc*, 2002, **124**(21): 5962–5963.

b. Zhang Xin(张欣), Yang Cai-ling(杨彩玲), Song Wei-wei(宋伟伟), *et al.* IL-Based nanoparticles palladium: a highly efficient catalyst for double carbonylation reaction to the preparation of α-keto amide(离子液体制备纳米钯催化碘代芳烃双羰化反应合成 α-酮酰胺)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(4): 312–316.

c. He Zhi-cheng(何志成), Wu Zhi-min(吴志民), Li Yong-fei(李勇飞), *et al.* Synthesis of bispheol F catalyzed by sulfonic acid-functionalized dicationic imidazolium ionic liquids(磺酸功能化双核离子液体催化合成双酚 F)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2014, **28**(6): 535–543.

[11] a. Wang A, Zheng X, Yang G, *et al.* Brønsted acid ionic liquids catalyzed Friedel-Crafts Alkylations of electron-rich arenes with aldehydes[J]. *Appl Catal, A*, 2014, **482**: 198–204.

b. Ren Yun-lai(任运来), Wang Pei(王胚), Tian Xin-zhe(田欣哲), *et al.* Ionic liquid/H₂SO₄ catalyzed aerobic iodination of alkoxy-substituted benzenes and naphthalines(离子液体/H₂SO₄催化烷氧基取代苯和萘的需氧碘化)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(6): 505–512.

c. Lu Chao(鲁超), Su Er-zheng(苏二正), Wei Dong-zhi(魏东芝), *et al.* The applications of deep eutectic solvents in biocatalysis(深共熔溶剂的生物催化应用)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2015, **29**(4): 390–401.

[12] Wang H, Tan B, Zhang S, *et al.* Anion-based pH responsive ionic liquids: design, synthesis, and reversible self-assembling structural changes in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(14): 3971–3978.

- [13] Wang W, Shao L, He M, *et al.* Brønsted acidic ionic liquids as novel catalysts for Prins reaction[J]. *Catal Commun*, 2008, **9**(3): 337–341.
- [14] Gu Y, Ogawa C, Kobayashi S. Novel hydrophobic Brønsted acidic ionic-liquids as efficient and reusable catalysts for organic reactions in water[J]. *Chem Lett*, 2006, **35**(10): 1176–1177.
- [15] Kalkhambkar R G, Jeong Y T. Highly efficient synthesis of 1,3-dioxanes via prins reaction in Brønsted-acidic imidazolium ionic liquid [J]. *Synth Commun*, 2014, **44**(6): 762–771.
- [16] Lei Min(雷敏), Zhao Yingwei(赵应伟), Wu Li(吴丽), *et al.* The prins reaction of alkenes with triformol catalyzed by acidic functional ionic liquids (酸功能化离子液体催化三聚甲醛与烯烃的 Prins 反应)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2013, **27**(2): 107–114.
- [17] Hajipour A R, Rajaei A, Ruoho A E. A mild and efficient method for preparation of azides from alcohols using acidic ionic liquid [H-NMP] HSO₄ [J]. *Tetra Lett*, 2009, **50**(6): 708–711.
- [18] Zhang Ai-hua(张爱华), Zhang Yu-jun(张玉军), Li Chang-zhu(李昌珠), *et al.* Synthesis of biodiesel catalyzed by 1-(4-Sulfonic Acid) butyl-pyridinium hydrosulfate ionic liquid (吡啶丁烷磺酸硫酸氢盐离子液体催化制备生物柴油)[J]. *Petrochem Technol(China)* 石油化工, 2009, **38**(4): 389–393.
- [19] Chiappe C, Rajamani S. Structural effects on the physico-chemical and catalytic properties of acidic ionic liquids: An overview [J]. *Eur J Org Chem*, 2011, (28): 5517–5539.

Supported Ionic Liquid as Novel Catalyst for the Prins Reaction of Olefins and Formaldehyde

GAO Teng, SONG He-yuan, CHEN Jing

- (1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100000, China)

Abstract: A series of silica gel supported ionic liquids catalysts (IL/sg) has been successfully synthesized via sol-gel method and applied as catalyst for Prins reaction between formaldehyde with styrene and its derivatives. The structure of catalysts is characterized by various techniques including elemental analysis, FT-IR and nitrogen adsorption-desorption. The results show that silica gel supported 1-methyl-3-(3-sulfobutyl)imidazolium hydrogen sulfate(BsMImHSO₄/sg) has the best catalytic activity with a performance of complete conversion of styrene and high selectivity (90%) of 4-phenyl-1,3-dioxane under conditions of $n(\text{catalyst}) : n(\text{styrene}) = 3\%$, $n(\text{formaldehyde}) : n(\text{styrene}) = 4 : 1$, reaction temperature 80 °C and reaction time 8 h. The catalyst is able to be conveniently separated from the reaction system and maintain good catalytic activity after reused five times. In addition, the catalytic system has excellent substrate applicability.

Key words: supported ionic liquids; Prins reaction; 4-phenyl-1,3-dioxane