

制备途径对咪唑基酸性聚离子液体催化 Prins 反应性能影响

刘 桥^{1,2}, 康美荣¹, 方伟国¹, 刘海龙^{1*}, 黄志威^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 低碳催化与二氧化碳利用全国重点实验室(筹); 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: 通过自由基聚合法固载酸性离子液体, 研究了聚合溶剂、聚合顺序、聚离子液体 (PILs) 酸化时溶剂等对制备咪唑基酸性聚离子液体 (APILs) 结构的影响, 以芳香烯烃与三聚甲醛的 Prins 反应考察其催化性能, 并结合多种物理化学表征手段揭示反应的构效关系. 结果表明, 以乙醇为溶剂, 交联剂与乙烯基咪唑鎓盐直接聚合得到的 PILs 具有更高的热稳定性和硫含量, 这可能是因为溶剂化作用和聚合单体电荷不同导致的. 使用二氯甲烷 (DCM) 为溶剂酸化 PILs 得到的酸催化剂具有最高的酸性 ($5.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), 其能够高效催化苯乙烯与三聚甲醛反应制备 4-苯基-1,3-二氧六环. 在温和反应条件下, 苯乙烯转化率为 100%, 目标产物选择性达 98%, 且催化剂具有良好的循环使用稳定性, 重复使用 6 次后催化活性未见明显降低. 此外, 该催化剂具有好的底物适用性, 在一系列不同取代芳香烯烃的 Prins 反应中均表现出优异的性能.

关键词: 酸性聚离子液体; Prins 反应; 烯烃; 三聚甲醛

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2024.06.005

咪唑类化合物易于获取且具有较高反应活性, 被广泛用于制备各种咪唑基离子液体^[1]. 这些咪唑基离子液体再与 Brønsted 酸或 Lewis 酸反应可制备多种酸性离子液体^[2]. 与传统质子酸相比, 酸性离子液体具有低腐蚀性、低挥发性、多样性和显著的催化效果, 在酸催化领域受到广泛关注^[3-7]. 然而, 酸性离子液体黏度大, 给实际操作带来不便, 在实际应用中还面临酸组分流失和难以分离等问题. 为解决这些问题, 科研工作者尝试将酸性离子液体进行固载^[8-10]. 自由基聚合法由于实验条件温和、操作简单, 而且含乙烯基的单体种类众多, 各单体以共价键方式结合, 因而是固载酸性离子液体最有效的方法之一^[11].

自由基聚合法固载酸性离子液体的一般操作如下: 先将单体溶解于溶剂中, 然后在自由基引发剂的作用下, 单体发生聚合反应得到聚离子液体 (PILs), 最后对 PILs 进行酸化处理, 获得酸性聚离子液体 (APILs)^[12-14]. 然而, 在实际操作时面临着单体

聚合时溶剂的选择、聚合顺序的选择、PILs 酸化时溶剂的选择等问题. 在迄今为止的研究论文中, 单体聚合、PILs 酸化使用的溶剂以及聚合顺序各不相同^[12, 15-20], 没有统一标准, 也未有相关文献对这些问题进行研究比较. 由于上述问题对 APILs 的制备及其催化性能具有重要影响, 研究其制备方法有利于创制新型高效稳定的 APILs 催化剂.

在此, 我们对文献中单体聚合、PILs 酸化使用的溶剂以及聚合顺序进行了比较. 首先探究了文献中常用聚合溶剂乙醇和四氢呋喃 (THF) 对 PILs 制备的影响, 随后研究了聚合顺序对 PILs 制备的影响, 最后考察了 PILs 酸化时所用溶剂如水、乙醇、THF、甲苯和二氯甲烷 (DCM) 对制备 APILs 的影响. 以苯乙烯和三聚甲醛的 Prins 反应为探针反应, 探究不同 APILs 催化剂的催化性能. 通过红外光谱 (FT-IR)、热重 (TG) 和 X 射线光电电子能谱 (XPS) 等表征手段研究了制备方法差异对催化剂结构-性能的影响.

收稿日期: 2024-10-08; 修回日期: 2024-10-30.

基金项目: 国家自然科学基金 (22272187, 22102198), 甘肃省科技重大专项 (22ZD6GA003, 23ZDFA016) 和中国科学院“西部之光”西部青年学者项目 (The National Natural Science Foundation of China (22272187, 22102198), the Major Project of Gansu Province, China (22ZD6GA003, 23ZDFA016) and the CAS “Light of West China” Program).

作者简介: 刘桥 (1993-), 男, 博士研究生, 主要从事聚离子液体催化烯烃转化的研究, E-mail: 1466516610@qq.com (Liu Qiao (1993-), male, doctor degree candidate, mainly engaged in the research of PILs catalyze olefins conversion, E-mail: 1466516610@qq.com).

* 通信联系人, E-mail: hliu@licp.cas.cn; zwhuang@licp.cas.cn.

1 实验部分

1.1 实验原料

1,4-丁烷磺酸内酯(98%)、偶氮二异丁腈(AIBN, 98%)和乙烯基咪唑(Vim, 98%)来自安耐吉化学试剂有限公司. 二乙烯基苯(DVB, 80%异构体混合物)来自伊诺凯化学试剂有限公司. 无水乙醇、四氢呋喃、甲苯、浓硫酸(98%)来自西陇科学有限公司, 二氯甲烷来自大茂化学试剂厂. 所有化学试剂都是购买后直接使用, 未进一步纯化.

1.2 催化剂制备

1-乙烯基-3-丁基磺酸咪唑鎓盐的制备: 室温下, 向装有 100 mL 乙酸乙酯的圆底烧瓶中加入 41 g 1,4-丁烷磺酸内酯和 19 g Vim, 混合物在 60 °C 下加热磁力搅拌 24 h. 冷却至室温后, 过滤白色固体并用乙酸乙酯洗涤多次, 然后 60 °C 真空中干燥过夜, 即得到 1-乙烯基-3-丁基磺酸咪唑鎓盐, 核磁表征结果与文献一致^[21].

聚离子液体 PIL-1、PIL-2、PIL-3 的制备:

PIL-1 的制备过程如下: 将 Vim(0.07 mol, 6.6 g)、

DVB(0.07 mol, 11.4 g) 和 AIBN(3.5%, 质量分数) 加入到 150 mL THF 中, 70 °C 下反应 24 h. 冷却至室温, 过滤固体并用 THF 洗涤多次, 80 °C 下干燥 24 h 得到 P-DVB-Vim. 将 P-DVB-Vim 分散于甲苯中, 加入 1,4-丁烷磺酸内酯(0.1 mol, 13.6 g), 100 °C 下反应 24 h. 冷却至室温, 过滤固体并用乙酸乙酯洗涤多次, 80 °C 下干燥 24 h 得到 PIL-1, 产率为 83%. 元素分析测定其 S 含量为 $2.07 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

PIL-2 的制备按照上述步骤进行, 只是将 THF 换成无水乙醇为溶剂, 其它保持不变, 产率为 46%. 元素分析测定其 S 含量为 $1.16 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

PIL-3 的制备过程如图 1 所示, 一般操作如下: 将 1-乙烯基-3-丁基磺酸咪唑鎓盐(0.03 mol, 6.9 g)、DVB(0.03 mol, 4.9 g) 和 AIBN(3.5%, 质量分数) 加入到 150 mL 无水乙醇中, 将反应混合物升温至 80 °C, 再加入 30 mL 去离子水至整个体系成透明溶液, 继续反应 24 h. 冷却至室温, 过滤固体并用无水乙醇和去离子水先后洗涤数次, 80 °C 下干燥 24 h 得到 PIL-3, 产率为 91%. 元素分析测定其 S 含量为 $2.2 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

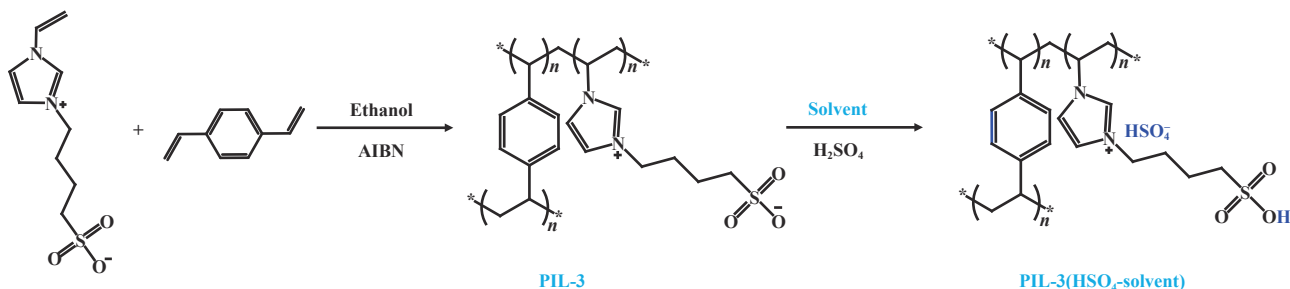


图 1 催化剂制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of catalysts preparation process

酸性聚离子液体的制备: APILs 由 PIL-3 用浓硫酸酸化得到, 如图 1 所示, 一般操作如下: 将 1.5 g PILs 分散到 DCM 中, 逐滴加入 0.5 g 浓硫酸, 室温下搅拌 24 h, 过滤固体并用 DCM 洗涤至滤液 pH 呈中性, 80 °C 下干燥 24 h, 得到 PIL-3(HSO₄-DCM). 更换 DCM 为其它不同溶剂, 即可得到 PIL-3(HSO₄-H₂O)、PIL-3(HSO₄-Ethanol)、PIL-3(HSO₄-THF)、PIL-3(HSO₄-Toluene).

1.3 催化剂表征

¹H NMR 和 ¹³C NMR 核磁谱在 Bruker AVANCE NEO 400 MHz NMR 核磁共振仪上进行测定, 以重水为溶剂, 使用四甲基硅烷(TMS)作为内标. 采用无水 KBr 压片的方法在红外光谱仪(Nicolet 6700,

Thermo Fisher Scientific) 上测量样品的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱, 光谱范围为 4000~400 cm⁻¹. 使用 X 射线粉末衍射仪(Smart Lab 3kW, Rigaku)在 Cu Kα 辐射源(40 kV, 30 mA)下对样品 X 射线衍射分析. 在广角 2θ 范围 5°~80°内进行扫描, 扫描速度为 0.02 (°)·s⁻¹. 在同步热分析仪(TGA/DSC 1, METTLER TOLEDO)上对样品进行热重分析(TGA)和示差扫描量热法(DSC)分析, 样品以 10 °C·min⁻¹的加热速率在空气中从室温加热到 800 °C. 使用表面积和孔隙率分析仪(Micromeritics ASAP2010)在 -196 °C 下测试样品的物理吸附脱附曲线. 样品在 80 °C 下脱气处理 8 h 进行预处理. 根据 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算样品的比表面积. 根据脱附等温线, 采

用 Barrett-Joyner-Halenda 方法 (BJH) 进行孔径分布分析. 在 Hitachi S-4800 场发射扫描电子显微镜上获得样品的扫描电子显微镜 (SEM) 图像, 仪器加速电压为 200 kV. 样品表面的元素化学价态信息可以通过 XPS 光谱仪 (NEXSA, Thermo Fisher Scientific) 得到, 激发源为 Al K α X 射线源 ($h\nu = 1\,486.6\text{ eV}$).

APILs 的酸性通过酸碱滴定和 S 含量来进行测定. 酸碱滴定一般操作如下, 称取 0.1 g 样品悬浮于 15 mL 饱和 NaCl 溶液中, 室温搅拌 24 h. 然后过滤, 固体用饱和 NaCl 溶液洗涤数次. 收集滤液, 以酚酞为指示剂, 用 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液进行滴定, 滴定终点溶液颜色由无色变为粉红色, 且 30 s 内不褪色^[22]. 样品中 S 元素的含量采用高温燃烧法测定原理中的 CHNS 模式来分析, 所用仪器型号为 Thermo Scientific Flash 2000.

1.4 催化剂评价

以苯乙烯和三聚甲醛反应制备 4-苯基-1,3-二氧六环为探针反应考察不同催化剂的性能. 将苯乙烯 (3 mmol, 0.31 g)、三聚甲醛 (12 mmol, 0.36 g)、甲苯 (4 mL) 和一定量催化剂加入到带磁子的 25 mL 厚壁耐压玻璃管中, 密封反应管. 磁力搅拌下, 在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下油浴中反应 4 h. 反应结束后, 冷却至室温, 用滤膜滤出反应溶液. 反应液中加入均三甲苯作为内标, 产物通过配备有 FID 检测器和毛细管柱 (OV-1701, $30\text{ m}\times 0.32\text{ mm}\times 0.5\text{ }\mu\text{m}$) 的气相色谱 (GC, Agilent 6820) 进行定量分析. 同时通过毛细管色谱柱为 Agilent 19091S-433 ($300\text{ m}\times 250\text{ }\mu\text{m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$) 的气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对产物进行定性分析. 由于反应中三聚甲醛是过量的, 因此定量分析以苯乙烯为基准, 苯乙烯转化率 Con.(%), 4-苯基-1,3-二氧六环的选择性 Sel.(%) 和产率 Yield (%) 分别通过下面公式计算.

$$\text{Con.} = \frac{n_{\text{styrene,initial}} - n_{\text{styrene,unreacted}}}{n_{\text{styrene,initial}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Sel.} = \frac{n_{4\text{-phenyl-1,3-dioxane}}}{n_{\text{all of products}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Yield} = \text{Con.} \times \text{Sel.} \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 不同溶剂对聚离子液体酸化的影响

基于 PIL-3 高热稳定性和 S 含量, 我们选择 PIL-3 来探究 PILs 酸化时采用文献中常用溶剂 (水、乙醇、THF、甲苯、DCM) 探究对其酸化的影响. 使

用浓 H_2SO_4 对 PIL-3 进行酸化后得到的 APILs 红外光谱如图 2 所示. 以水、乙醇、THF 为溶剂酸化得到的 APILs 的 FT-IR 谱图与未酸化之前基本一致, 说明 PIL-3 酸化不成功. 以甲苯和 DCM 为溶剂酸化得到的 APILs 在 600 、 860 、 $1\,025\text{ cm}^{-1}$ 左右出现新的振动峰, 对应于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 HSO_4^- 的伸缩振动峰, 表明 PIL-3 被成功酸化, APILs 被成功制备^[23]. 通过对酸化后的 APILs 进行酸碱滴定和 S 含量测定进一步证实了上述结论, 如表 1 所示. 以水、乙醇、THF 为溶剂酸化得到的 APILs 酸性很弱, 而以甲苯、DCM 为溶剂酸化得到的 APILs 具有很强的酸性. 其中, 以 DCM 为溶剂酸化时得到的 PIL-3(HSO_4^- -DCM) 酸性最强, H^+ 含量达 $5.69\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 酸化前后 S 含量比值为 $1.9:1$, 接近理论值 $2:1$, 证明 $\text{R}-\text{SO}_3^-$ 基本被酸化为 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$. 这是因为 APILs 中含有强酸性的磺酸基团, 其具有强极性和氢键供体性质, 能够与水、乙醇、THF 等形成较强的氢键网络, 离子液体能够溶解在这些溶剂中^[24]. 而在甲苯、DCM 非质子性溶剂中, 由于极性不匹配、缺乏氢键受体等因素, 导致离子液体在其中的溶解性差^[25]. 此外, 表 1 中不同催化剂的比表面积、孔径、孔容等结构信息表明, 酸化成功后的 PILs 比表面积显著降低, 这是因为 $\text{R}-\text{SO}_3^-$ 被酸化为 $\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$ 之后, 磺酸基团堵塞孔道.

对以甲苯或 DCM 为溶剂酸化 PIL-3 得到的酸性催化剂 PIL-3(HSO_4^- -Toluene) 和 PIL-3(HSO_4^- -DCM) 进行 XPS 分析, 结果如图 3(a-d) 所示. 图 3(a) 中 166.5 和 167.6 eV 分别对应于 PIL-3 中 S—O 键的 $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$. 酸化之后, $\text{S } 2p_{3/2}$ 和 $\text{S } 2p_{1/2}$ 的电子结合能均增加 2 eV 左右 (图 3(b, c)), 这是因为酸化

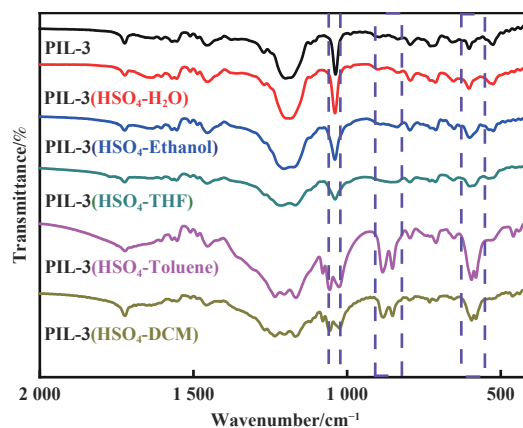


图 2 不同酸性聚离子液体 FT-IR 图

Fig.2 FT-IR spectra of different APILs

表 1 不同溶剂酸化 PIL-3 后的结构性质、 H^+ 浓度和 S 含量Table 1 Textural properties, H^+ capacity, and S content of PIL-3 acidified with different solvents

Entry	Catalyst	$S_{BET}^a/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{pore}^b/(cm^3 \cdot g^{-1})$	D_{pore}^c/nm	H^+ capacity $/(mmol \cdot g^{-1})$	S content $/(mmol \cdot g^{-1})$
1	PIL-3	3.87	0.01	93	trace	2.20
2	PIL-3(HSO_4-H_2O)	1.87	trace	123	0.16	2.18
3	PIL-3(HSO_4 -Ethanol)	3.50	0.01	88	1.17	2.68
4	PIL-3(HSO_4 -THF)	1.63	trace	87	1.62	2.87
5	PIL-3(HSO_4 -Toluene)	0.08	trace	195	4.61	4.04
6	PIL-3(HSO_4 -DCM)	0.04	trace	19	5.69	4.36

a. BET surface area; b. Total pore volume; c. Average pore diameter.

后 H^+ 的引入使得 S 的电子云密度降低, 因而电子结合能增加^[26]. 图 3(d) 的 N 1s 谱图显示, 酸化之后 N^+ 的电子结合能均增加 0.2 eV 左右, 这可能是因为酸化后 HSO_4^- 与 N^+ 之间的相互作用. XPS 表征结果再次证明以甲苯或 DCM 为溶剂可以将 PILs 成功酸化, R- SO_3^- 酸化为 R- SO_3H . 图 3(e) 热重分析表明, 酸化后的 APILs 热分解温度降低至 200 $^{\circ}C$, 这是因为咪唑鎓盐转化成图 1 所示的酸性离子液体形式. Zhao 等^[12] 认为聚合时大大增加交联剂二乙烯基的量, 得到的 APILs 热分解温度仍能保持 300 $^{\circ}C$ 左

右. 图 3(f) XRD 结果显示酸化后的 PILs 在约 15 $^{\circ}$ ~25 $^{\circ}$ 处都显示出宽的衍射峰, 这表明酸化不会改变 PILs 的材料结构, APILs 是仍无定形结构. 此外, 图 4 中的 SEM 图显示, 酸化之后 PILs 表面变得平滑, 部分空隙消失.

2.2 催化剂的催化性能

以苯乙烯和三聚甲醛的 Prins 缩合反应制备 4-苯基-1,3-二氧六环为探针考察不同催化剂的催化性能, 反应结果如表 2 所示. 以水、乙醇、THF 为溶剂得到的催化剂由于酸性很弱, 很难催化该反应

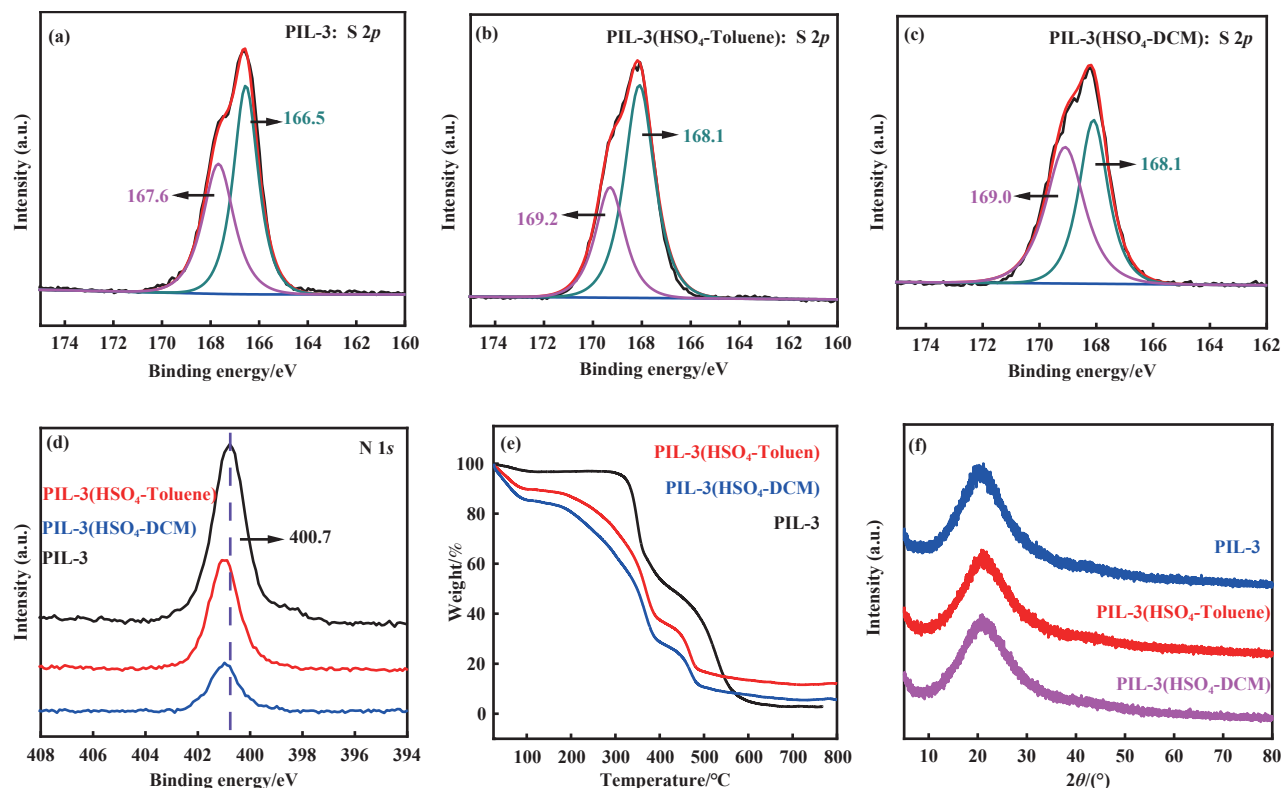


图 3 (a-c) 催化剂的 XPS S 2p 图; (d) 催化剂的 XPS N 1s 图; (e) 催化剂的 TG 图; (f) 催化剂的 XRD 图

Fig.3 (a-c) XPS spectrum of S 2p for catalysts; (d) XPS spectrum of N 1s for catalysts;

(e) TG curves of catalysts; (f) XRD patterns of catalysts

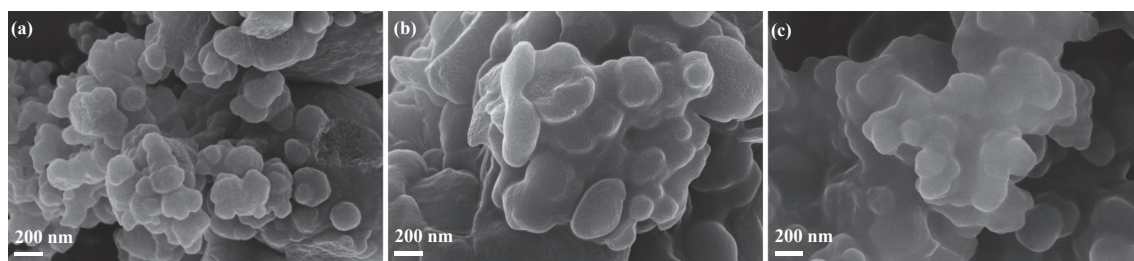
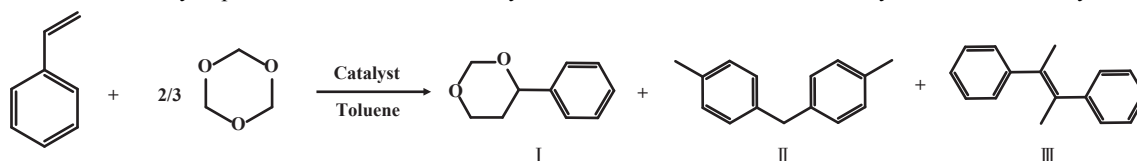
图 4 (a-c) PIL-3、PIL-3(HSO₄-Toluene)、PIL-3(HSO₄-DCM) 的 SEM 图Fig.4 (a-c) SEM image of PIL-3, PIL-3(HSO₄-Toluene) and PIL-3(HSO₄-DCM)

表 2 不同催化剂催化苯乙烯与三聚甲醛缩合反应性能

Table 2 Catalytic performance of different catalysts for the condensation reaction of styrene and formaldehyde



Entry	Catalyst	Conversion/%	Selectivity/%		
			I	II	III
1	PIL-3(HSO ₄ -H ₂ O)	—	—	—	—
2	PIL-3(HSO ₄ -Ethanol)	—	—	—	—
3	PIL-3(HSO ₄ -THF)	—	—	—	—
4	PIL-3(HSO ₄ -Toluene)	99	45	6	49
5	PIL-3(HSO ₄ -DCM)	99	36	35	29
6	PIL-3(HSO ₄ -Toluene) ^a	77	96	0.2	3
7	PIL-3(HSO ₄ -DCM) ^a	99	87	6	7

Reaction condition: styrene (3 mmol), formaldehyde (12 mmol), Toluene (4 mL), catalyst (20%, mass fraction), 120 °C, 4 h;

a. Catalyst (10%, mass fraction), 100 °C.

(Entry 1–3). 以甲苯、DCM 为溶剂得到的催化剂由于酸性强, 苯乙烯转化率均达到 99%(Entry 4, 5). 由于反应温度高、催化剂量大, 生成的副产物多, 导致目标产物的选择性较低, 分别为 45% 和 36%. 其中 PIL-3(HSO₄-Toluene) 催化剂的副产物主要是 2,3-二苯基丁烯 (49%), 而 PIL-3(HSO₄-DCM) 催化剂的副产物分别为二对甲苯基甲烷 (35%) 和 2,3-二苯基丁烯 (29%), 这可能是因为后者催化剂的酸性更强. 降低反应温度和催化剂的量, 可以显著提高目标产物的选择性 (Entry 6, 7). 其中以 PIL-3(HSO₄-Toluene) 为催化剂的目标产物选择性达到 96%, 但苯乙烯转化率只有 77%. 这可能是因为催化剂量降低, 酸催化活性中心也明显降低^[27–29]. 以 PIL-3(HSO₄-DCM) 为催化剂的目标产物选择性达到 87%, 苯乙烯转化率仍保持 99%.

基于 PIL-3(HSO₄-DCM) 催化剂对苯乙烯的高转化率, 以其为催化剂, 探究了不同反应条件对苯乙

烯与三聚甲醛 Prins 反应性能的影响, 反应结果如图 5 所示. 随着反应温度的升高, 苯乙烯的转化率显著提高. 具体而言, 当反应温度从 60 升高至 100 °C 时, 苯乙烯的转化率从 16.4% 提高至 100%. 这一现象可以归因于温度的升高增加了反应分子间的碰撞频率, 从而加速了反应速率. 然而, 目标产物的选择性却从 100% 逐渐降低至 86.9%. 这可能是因为温度的升高不仅加快了主反应的速率, 也加速了副反应的速率, 导致副产物的生成增多, 进而影响了目标产物的选择性. 此外, 延长反应时间也能促进反应的进行, 当反应时间从 0.5 延长至 5 h, 苯乙烯的转化率从 62.6% 提高至 100%, 而目标产物的选择性则从 100% 降低至 96.6%. 这表明, 尽管延长反应时间有利于提高转化率, 但也伴随着副产物的增多. 最后, 催化剂的用量对反应同样有显著影响. 当催化剂的用量 (质量分数) 从 3% 增加至 11% 时, 苯乙烯的转化率从 72.6% 提高至 100%, 但目标产物的选择

性从 100% 略微降低至 95.8%。这可能是因为增加催化剂的量使得催化活性中心数量也增多, 促进反应转化, 但也促进副反应的发生, 从而影响了目标产物的选择性。通过调控反应条件, 可以实现苯乙烯 100% 转化, 4-苯基-1,3-二氧六环选择性达到 98%。基于 PIL-3(HSO₄-DCM) 催化剂同时具有较高的转

化率和选择性, 用它来催化不同苯乙烯衍生物烯烃与三聚甲醛的 Prins 反应, 考察催化剂的普适性, 反应结果如表 3 所示。当苯环上连接不同的吸电子基团和供电子基团时, 底物均具有较高的转化率 (>95%), 目标产物具有较好的选择性 (87%~99%), 说明该催化剂具有良好的底物适用性。

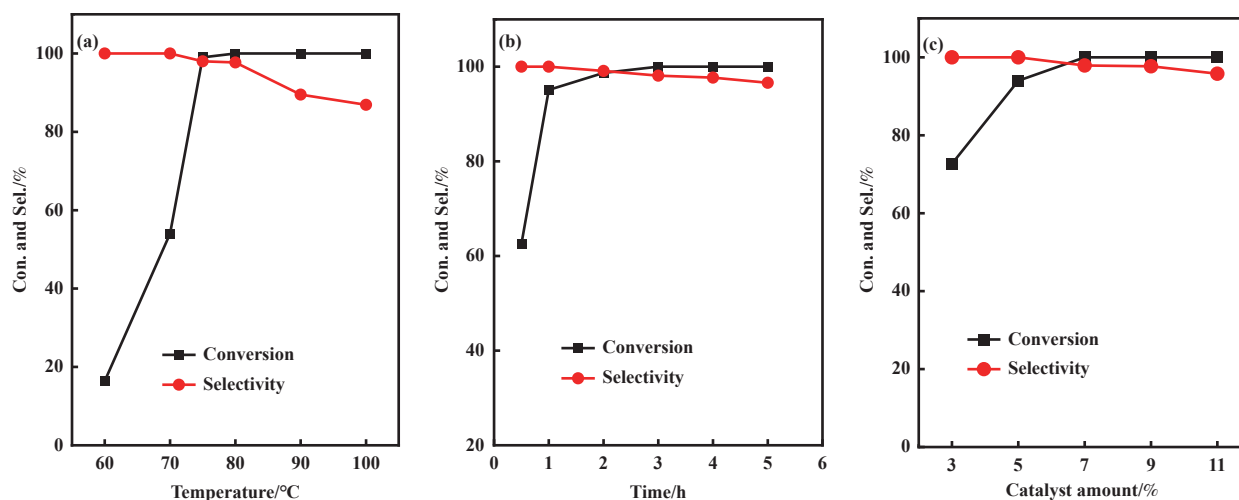


图 5 反应温度 (a)、反应时间 (b)、催化剂量 (c) 对反应的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature (a), reaction time (b), and catalyst amount (c)

Reaction condition: styrene (3 mmol), formaldehyde (12 mmol), toluene (4 mL); (a) catalyst (7%, mass fraction), 4 h; (b) catalyst (7%, mass fraction), 80 °C; (c) 80 °C, 3 h

表 3 PIL-3(HSO₄-DCM) 催化 Prins 反应的底物多样性

Table 3 Substrate diversity of Prins reaction catalyzed by PIL-3(HSO₄-DCM)

Entry	Substrate	Product	Conversion/%	Selectivity/%
1			99	92
2 ^a			99	99
3			99	95
4 ^b			99	90
5			99	91
6 ^c			95	87

Reaction condition: Substrate (3 mmol), formaldehyde (12 mmol), 100 °C, 4 h, catalyst (7%, mass fraction), Toluene (4 mL);

a. 60 °C, 6 h; b. 50 °C, 3 h, catalyst (5%, mass fraction); c. 60 °C, 2 h, catalyst (5%, mass fraction).

最后,考察了 PIL-3(HSO₄-DCM) 催化剂的重复使用性能. 每次反应结束后,混合物冷却至室温,上层液体采用气相色谱进行定量分析,下层固体催化剂经过滤、二氯甲烷洗涤、干燥后直接重复使用. 如图 6(a) 所示,催化剂重复使用 6 次后,反应物转化

率从 100% 下降到 84.6%, 目标产物的选择性没有明显变化,保持在 90% 以上. 重复使用前后的 FT-IR 图 (图 6(b)) 表明,重复使用 6 次后催化剂结构保持稳定,催化活性下降可能是因为操作过程中催化剂损失,导致酸性位点数量减少.

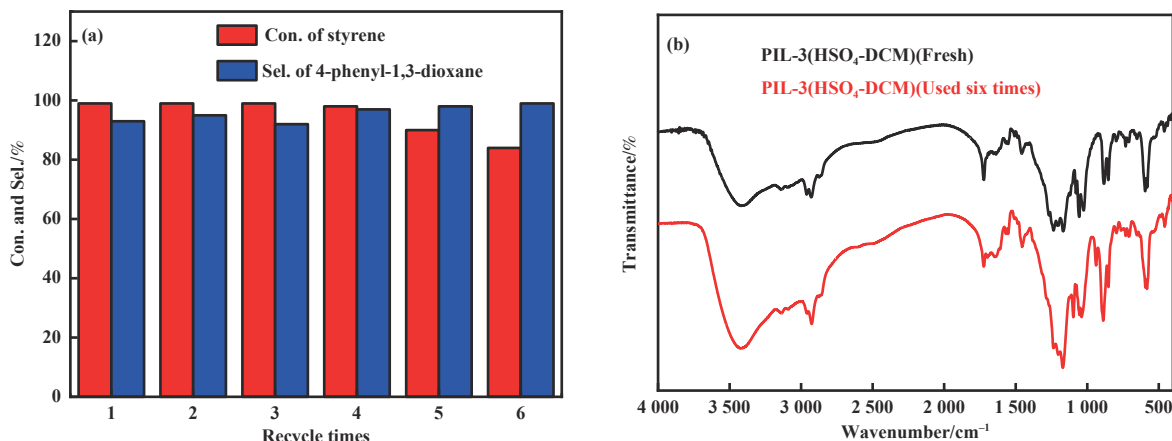


图 6 (a) 催化剂的重复使用性能; (b) 催化剂重复使用前后的 FT-IR 图

Fig.6 (a) Reusability of catalyst; (b) FT-IR spectra of catalyst fresh and used

Reaction condition: styrene (3 mmol), formaldehyde (12 mmol), toluene (4 mL), catalyst amount (7%, mass fraction), 4 h, 80 °C

3 结论

考察了聚合溶剂、聚合顺序对 PILs 制备的影响. 结果表明, PILs 的形貌结构、热稳定性、S 含量等性质受到溶剂的溶剂化作用和聚合单体电荷不同等因素影响. 其中,以乙醇为溶剂,交联剂与乙烯基咪唑鎓盐直接聚合得到的 PIL-3 具有更高的热稳定性和 S 含量. 探究了 PIL-3 酸化时不同溶剂对其酸化后得到的催化剂酸性强弱的影响. 发现使用甲苯、DCM 类非质子性溶剂酸化 PIL-3 得到的酸催化剂具有更高的酸性. 其中,以 DCM 为溶剂酸化后得到的酸催化剂 PIL-3(HSO₄-DCM) 具有最高的酸性 (5.69 mmol·g⁻¹),这使得该催化剂在苯乙烯与三聚甲醛的 Prins 探针反应中表现出优异的催化性能. 在温和反应条件下,苯乙烯 100% 转化,4-苯基-1,3-二氧六环选择性达到 98%,且催化剂具有良好的循环使用性能,重复使用 6 次后催化活性仍然能够保持,而无明显降低. 此外,催化剂具有良好的底物适用范围,对多种不同取代的苯乙烯衍生物均具有较高的转化率和选择性.

参考文献:

[1] Kaur G, Kumar H, Singla M. Diverse applications of

ionic liquids: A comprehensive review[J]. *J Mol Liq*, 2022, **351**: 118556.

[2] Amarasekara A S. Acidic Ionic Liquids[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(10): 6133–6183.

[3] Yu F L, Li G X, Gu Y L, et al. Preparation of alkylate gasoline in polyether-based acidic ionic liquids[J]. *Catal Today*, 2018, **310**: 141–145.

[4] He Zhi-cheng(何志成), Wu Zhi-min(吴志民), Li Yong-fei(李勇飞), et al. Synthesis of bisphenol F catalyzed by sulfonic acid-functionalized diacationic 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.

[5] Lei Min(雷敏), Zhao Ying-wei(赵应伟), Wu Li(吴丽), et al. The Prins reaction of alkene 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.

[6] Mao Zhi-wen(毛志文), Wang Lu(王璐), Zhang Jin-long(张金龙), et al. Effect of ionic liquid modified Cu/USY on the performance of catalysts for acetylene hydrochlorination(离子液体修饰对 Cu/USY 催化乙炔氯化反应性能的影响)[J]. *J Mol Catal (China)(分子催化)*, 2023, **37**(5): 452–460.

[7] Lan Yong-cheng(兰永成), Lu Yan-mei(鲁艳梅), Yun Dong(郇栋), et al. Application of ionic liquid function-

- alized MOFs/COFs in catalytic reactions(离子液体功能化金属/共价-有机框架材料在催化反应中应用)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(5): 480–498.
- [8] Gao Teng(高腾), Song He-yuan(宋河远), Chen Jing(陈静). Supported ionic liquid as novel catalyst for the Prins reaction of olefins and formaldehyde(负载型离子液体催化芳香烯和甲醛的 Prins 缩合反应)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 199–206.
- [9] Su D, Xu F, Wang H, *et al.* Polystyrene-supported imidazolium acidic ionic liquids: Highly efficient catalysts for the synthesis of bisphenols[J]. *New J Chem*, 2023, **47**(20): 9894–9904.
- [10] Safa M, Mokhtarani B, Mortaheb H R, *et al.* Oxidative desulfurization of diesel fuel using a Brønsted acidic ionic liquid supported on silica gel[J]. *Energy Fuels*, 2017, **31**(9): 10196–10205.
- [11] Chen B H, Zhang S G, Zhang Y. Poly(ionic liquid)s with unique adsorption-swelling ability toward epoxides for efficient atmospheric CO₂ conversion under cocatalyst-/metal-/solvent free conditions[J]. *Green Chem*, 2023, **25**(19): 7743–7755.
- [12] Zhao J H, Li M, Yang P, *et al.* An efficient porous acidic ionic liquid polymer catalyst for Friedel-Crafts acylation reactions[J]. *Catal Sci Technol*, 2023, **13**(13): 3779–3783.
- [13] Mehdi K, Mahboubeh T, Leo P, *et al.* A sulfonic acid polyvinyl pyridinium ionic liquid catalyzes the multi-component synthesis of spiro-indoline-3,5-pyrano[2,3-d]-pyrimidines and -pyrazines[J]. *Molecules*, 2023, **28**(9): 36663.
- [14] Ding J, Zhou C W, Wu Z W, *et al.* Core-shell magnetic nanomaterial grafted spongy-structured poly (ionic liquid): A recyclable brønsted acid catalyst for biodiesel production[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2021, **616**: 118080.
- [15] Wang B B, Sheng X L, Zhou Y M, *et al.* Functional mesoporous poly (ionic liquid) derived from P123: From synthesis to catalysis and alkylation of styrene and *o*-xylene[J]. *Appl Organomet Chem*, 2018, **33**(4): 1–12.
- [16] Li C, Zhao J, Tong H X, *et al.* Design and synthesis of SO₃H-functionalized acidic ionic liquids for catalytic conversion of wheat straw to ethyl levulinate[J]. *Fuel*, 2022, **333**: 126284.
- [17] Zhang P P, Sun Y N, Zhang Q Q, *et al.* Upgrading of pyrolysis biofuel via esterification of acetic acid with benzyl alcohol catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid functionalized ethyl bridged organosilica hollow nanospheres[J]. *Fuel*, 2018, **228**: 175–186.
- [18] Mao H, Jiang H, Sang L, *et al.* An integrated ionic liquid hybrid polymeric fixed-bed reactor with a porous sponge-like structure for biomass hydrolysis[J]. *Chem Eng Sci*, 2022, **253**: 117562.
- [19] Tian Y B, Chen B H, Zhang S G, *et al.* Acidic ionic liquid-functionalized ordered mesoporous polymers: Highly efficient solid acid catalysts for water-medium organic reactions[J]. *Chem Eng J*, 2024, **479**: 147782.
- [20] Patil P, Yadav A, Chandam D, *et al.* [MerDABCO-BSA][HSO₄]₂: A novel polymer supported Brønsted acidic ionic liquid catalyst for the synthesis of biscoumarins and ortho-aminocarbonitriles[J]. *J Mol Struct*, 2022, **1259**: 132622.
- [21] Jahanbakhshi A, Farahi M. Immobilized sulfonic acid functionalized ionic liquid on magnetic cellulose as a novel catalyst for the synthesis of triazolo[4, 3-*a*]pyrimidines[J]. *Arab J Chem*, 2022, **15**(12): 104311.
- [22] Mahsa N, Majid M F, Farzad S. Sulfonated ionic liquid immobilized SBA-16 as an active solid acid catalyst for the synthesis of biofuel precursor 5-hydroxymethylfurfural from fructose[J]. *Renew Energy*, 2023, **212**: 50–56.
- [23] Li M T, Chen J Y, Huang Y J, *et al.* Reusable and efficient heterogeneous catalysts for biodiesel production from free fatty acids and oils: Self-solidifying hybrid ionic liquids[J]. *Energy*, 2020, **211**: 118631.
- [24] Dai X Z, Yao T, Tang D, *et al.* Solubility of four novel Brønsted-acidic ionic liquids with 8-hydroxyquinoline cation in six alcohols[J]. *J Mol Liq*, 2016, **219**: 923–929.
- [25] Su Yong-qing(苏永庆), Xue Ting-ting(薛婷婷), Miao Yan(苗艳), *et al.* Theoretic research and application of solubility of ionic liquids and organic substance(离子液体与有机物溶解性的理论及应用进展)[J]. *J Yunnan Natl Univ (Nat Sci Edit)*(云南民族大学学报(自然科学版)), 2012, **21**(5): 326–329.
- [26] Chen Jia-nan(陈佳楠), Li Zhi-peng(李志鹏), Jiang Yan-rong(蒋延荣), *et al.* Study of electronic structures and the micro-solvation effect of SO₃⁻ and HSO₃⁻ in atmospheric aerosols(大气气溶胶中 SO₃⁻和 HSO₃⁻的电子结构和微溶剂化作用研究)[J]. *J East China Norm Univ(Nat Sci)*(华东师范大学学报(自然科学版)), 2022(1): 31–42.
- [27] Lei Shuang-tai (雷双泰), Ding Meng-jiao (丁梦皎), Guo Wen-ting (郭文婷), *et al.* Research progress in the synthesis of tributyl citrate catalyzed by solid acids (固体酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究进展)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(6): 601–613.
- [28] Hu Xiao-chen (胡晓晨), Xu Lu-lu (徐禄禄), Liu Shuo (刘烁), *et al.* Prins Reaction of methylal and isobutene

catalyzed by nitrated beta zeolites under continuous-flow conditions (连续流动条件下含氮 Beta 分子筛催化甲缩醛-异丁烯 Prins 反应)[J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2023, **37**(3): 274–284.

[29] Liu Meng-li(刘梦力), Zeng Bo(曾波), Hu Bo(胡波), et

al. Influence of electronic and steric factors of phosphine ligands upon palladium-catalyzed alkoxycarbonylation(膦配体电子和空间效应对钯催化醚化酯化反应的影响)[J]. *J Mol Catal (China)*(分子催化), 2022, **36**(3): 253–273.

The Influence of Preparation Methods on the Catalytic Performance of Imidazole Based Acidic Poly (Ionic Liquids) for Prins Reaction

LIU Qiao^{1,2}, KANG Mei-rong¹, FANG Wei-guo¹, LIU Hai-long^{1*}, HUANG Zhi-wei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Low Carbon Catalysis and Carbon Dioxide Utilization; 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 100049, China)

Abstract: The preparation of immobilized acidic ionic liquids through radical polymerization was investigated, focusing on the effects of polymerization solvent, polymerization sequence, and solvent used during the acidification of poly (ionic liquids) (PILs) on the structure of imidazolium-based acidic poly (ionic liquids) (APILs) and their catalytic performance in the Prins reaction of aromatic alkenes with paraformaldehyde. Various physicochemical characterization techniques were employed to reveal the structure-activity relationships. The results indicate that PILs synthesized with ethanol as the solvent and through the direct polymerization of crosslinkers with vinyl imidazolium salts exhibit higher thermal stability and S content, likely due to solvation effects and differences in the charges of the polymerization monomers. The acid catalyst obtained by acidifying PILs with dichloromethane (DCM) shows the highest acidity ($5.69 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$), enabling efficient catalysis of the reaction between styrene and paraformaldehyde to produce 4-phenyl-1,3-dioxane. Under mild reaction conditions, the styrene conversion reaches 100%, with a target product selectivity of 98%. Moreover, the catalyst demonstrates good reusability, maintaining its activity after six cycles with no significant decline. Additionally, this catalyst exhibits broad substrate applicability, showing excellent performance in the Prins condensation reactions of various substituted aromatic alkenes.

Key words: acidic poly (ionic liquids); Prins reaction; olefins; paraformaldehyde