

苯并噻唑型功能化离子液体催化酮酚缩合反应的研究

鲁鑫鑫¹, 于丽梅^{1,2*}, 闫磊¹, 魏佳伦¹, 高占先^{1,2}

(1.大连理工大学化学学院, 辽宁 大连 116024;

2.大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要:以N-(3-磺酸基丙基)苯并噻唑、N-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑为阳离子和硫酸氢根、对甲苯磺酸根为阴离子合成了4种功能化离子液体(ILs)。利用IR、¹HNMR和MS对ILs进行结构表征;利用Hammett法和Ellman法对功能化离子液体的酸度和有效巯基含量等催化性能指标进行表征。同时,评价了该系列功能化离子液体在苯酚分别与环己酮、苯乙酮缩合反应中的催化效果,其中以阳离子结构中含有一SH、阴离子为对甲苯磺酸根的功能化离子液体对不同的酮底物均表现出良好的催化效果。考察反应温度对ILs催化酮酚缩合反应的影响,探究脂肪酮和芳酮的反应活性差异,结果表明,环己酮反应活性明显高于苯乙酮,且酮酚缩合反应是具有动力学和热力学控制特征的反应。基于实验结果分析了ILs催化酮酚缩合反应的可能机理。

关键词: 巯基官能团;功能化离子液体;双酚Z;双酚AP;环己酮;苯乙酮

中图分类号:O621.25+1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)03-0194-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.03.034

Study on benzothiazole-type ionic liquids for condensation reaction of ketone with phenol

LU Xin-xin¹, YU Li-mei^{1,2*}, YAN Lei¹, WEI Jia-lun¹, GAO Zhan-xian^{1,2}

(1.School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Four kinds of functional ionic liquids (ILs) are synthesized with 3-(benzothiazol-3-ium-3-yl)-propane-1-sulfonate and 3-(2-mercaptobenzothiazol-3-ium-3-yl) propane-1-sulfonate as cations, and bisulfate and *p*-toluenesulfate as anions. Their structure is characterized by means of IR, ¹HNMR and MS. Their catalytic properties such as acidity and effective thiol content are characterized through Hammett equation and Ellman method. Their catalytic effect on the condensation of phenol with cyclohexanone and acetophenone, respectively is evaluated. It is found that the prepared ILs containing sulfydryl in its cationic structure and taking *p*-toluenesulfonic group as anion always exhibits good catalytic effects on various ketone substrates. The influence of reaction temperature on the catalytic performance of ILs in catalyzing the condensation reaction of ketone with phenol is investigated, and the difference of reaction activity between fatty ketone and aromatic ketone with phenol is explored. The results indicate that the reaction activity of cyclohexanone is significantly higher than that of acetophenone, and the phenol-ketone condensation reaction is a reaction with kinetic and thermodynamic control characteristics. Based on experimental results, the possible mechanism of ILs in catalyzing the condensation reaction of ketone with phenol is given.

Key words: thiol functional group; functionalized ionic liquids; bisphenol Z; bisphenol AP; cyclohexanone; acetophenone

双酚化合物及其衍生物是一类重要的有机化学产品。双酚A、双酚芬等化合物作为关键单体广泛用于环氧树脂、聚碳酸酯等高分子材料的生产中^[1-2]。同时,双酚化合物也可以用于生产阻燃剂、抗氧化剂、热稳定剂和农药等精细化工产品^[3]。

双酚化合物指含有同碳上双羟苯基的一类化合物,通常由苯酚和醛或酮类化合物在质子酸催化下

经由缩合反应得到^[4]。在该类缩合反应中,酸活化醛酮的羰基使得第1个苯酚亲核加成到醛酮羰基的碳原子上;在质子酸催化下,第2个苯酚经由亲核取代也连到醛酮羰基的碳原子,从而得到双酚化合物^[5]。但是大量实验结果表明,在一些双酚化合物合成反应中,如果仅用质子酸催化剂,反应的产率和选择性都偏低^[6]。传统的双酚缩合反应中,往往以

收稿日期:2023-05-23;修回日期:2024-01-05

作者简介:鲁鑫鑫(1997-),女,硕士生,研究方向为绿色有机催化,18669331224@163.com;于丽梅(1971-),女,博士,副教授,研究方向为绿色有机催化,通讯联系人,ochem@dlut.edu.cn。

质子酸为催化剂,含有一SH的硫醇、巯基酸等化合物为助催化剂,才能获得良好的反应结果^[6-7]。基于前述的反应事实,Davis等^[8-10]将—SH、—SO₃H锚定在固体催化剂载体上并实现了负载—SH和—SO₃H的定量控制,制备了系列用于双酚化合物合成的复合催化剂产品。

近年来,随着绿色化学和精准合成的发展,有机分子催化研究成为有机化学的热点领域^[11]。离子液体具有溶解性好、稳定、易回收等优点,使其在绿色溶剂、绿色催化剂领域有重要的应用^[12]。通过结构设计,在离子液体的阴、阳离子结构中调制引入不同的官能团制备功能化离子液体,能够实现特定催化功能^[13]。

课题组的前期工作中制备了系列酸性功能化离子液体^[14-16],用于催化双酚A、双酚芬的合成得到良好的催化效果。笔者设计了4个含或不含巯基的苯并噻唑型功能化离子液体(ILs),分别研究其对脂肪酮、芳香酮与苯酚缩合反应的催化性能。通过探究离子液体结构与其催化酮酚缩合反应的构效规律及反应温度对两类酮与酚缩合反应的影响,解析了ILs催化下酮酚缩合反应的可能机制。

1 试剂与仪器

试剂:2-巯基苯并噻唑(98%)、苯并噻唑(98%)、1,3-丙烷磺酸内酯(99%)、Ellman试剂[5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸)](98%)、4-硝基苯胺(99%)、硫酸(AR)、对甲苯磺酸·一水合物(99%)、苯酚(99%)、环己酮(99.5%)、苯乙酮(98%)、去离子水、甲醇(AR)。

仪器:Bruker Avance II 400 MHz核磁共振波谱仪;Nicolet 460傅里叶变换光谱仪;HP-8453紫外分光光度计;Agilent 1100/1630液质联用仪;Agilent HP1200高效液相色谱仪;TSQ Quantum Ultra三重四极杆质谱仪。

2 实验方法

2.1 功能化离子液体的制备

以苯并噻唑或2-巯基苯并噻唑、1,3-丙烷磺酸内酯为原料,合成含有磺酸基的两性离子N-(3-磺酸基丙基)-苯并噻唑(I)或N-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑(II),再与对应的酸进行质子交换得到离子液体。制备的功能化离子液体IL1~IL4的结构如表1所示。

表1 功能化离子液体的结构缩写

IL 编号	缩写	结构简式
IL1	[BT-PS][HSO ₄]	[C ₇ H ₆ NS(CH ₂) ₃ SO ₃ H][HSO ₄]
IL2	[BT-PS] [p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]	[C ₇ H ₆ NS(CH ₂) ₃ SO ₃ H] [p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]
IL3	[MBT-PS][HSO ₄]	[C ₇ H ₆ NS ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H][HSO ₄]
IL4	[MBT-PS] [p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]	[C ₇ H ₆ NS ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ H] [p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₃]

离子液体IL1~IL4的合成方法如下:

2.1.1 两性离子的合成

将13.5 g(0.1 mol)苯并噻唑或16.7 g(0.1 mol)2-巯基苯并噻唑和100 mL乙酸乙酯加入到200 mL圆底烧瓶中,加热至90℃溶解,在搅拌下将12.2 g(0.1 mol)1,3-丙烷磺酸内酯缓慢滴加到烧瓶中,约10 min滴完,再继续反应12 h。减压抽滤反应混合物,将滤饼用乙醚洗涤,在70℃下真空干燥12 h,获得两性离子I和II,产率分别为64.5%和60.9%。

2.1.2 功能化离子液体的合成

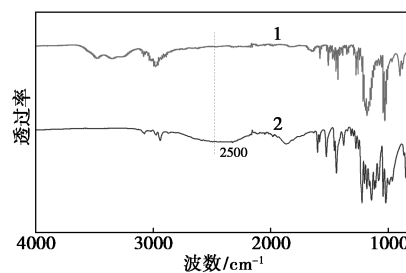
以IL1的合成作为例,将化学计量的硫酸加入到两性离子I的水溶液中,90℃下搅拌10 h。反应后用旋转蒸发器除水,再用乙醚进行洗涤,经真空干燥后得到黏稠状的离子液体IL1。用相同的方法合成其他功能化离子液体IL2、IL3、IL4。IL1~IL4的收率分别为97.9%、93.5%、98.7%、99.0%。

2.2 功能化离子液体的结构表征

利用Nicolet 460傅里叶变换红外光谱仪、Bruker Avance II核磁共振波谱仪(400 MHz)对合成的中间物两性离子I和II的结构进行表征。利用Bruker Avance II核磁共振波谱仪(400 MHz)和TSQ Quantum Ultra三重四极杆质谱仪(ESI-MS)对功能化离子液体IL1~IL4的结构进行表征。

2.2.1 两性离子I和II的红外光谱、

两性离子I和II的红外光谱如图1所示。



1—两性离子 I; 2—两性离子 II

图1 两性离子 I 和 II 的红外光谱图

从图 1 中可以看出,在两性离子 I 谱图中,3 025 cm^{-1} 处归属于芳环的=C—H 伸缩振动,2 986~2 894 cm^{-1} 处强吸收峰归属于磺酸基丙基上饱和 C—H 伸缩振动,1 450~1 600 cm^{-1} 附近强的吸收峰归属于噻唑环上 C—H、C=N 伸缩振动以及苯环的骨架振动,1 178 cm^{-1} 和 1 033 cm^{-1} 处分别为 S=O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。

两性离子 II 的红外谱中,3 073 cm^{-1} 处归属于芳环的=C—H 伸缩振动,2 974、2 935 cm^{-1} 处强吸收峰归属于磺酸基丙基上 C—H 伸缩振动,2 500 cm^{-1} 处宽峰归属于侧链上 S—H 的伸缩振动;1 450~1 600 cm^{-1} 附近强的吸收峰归属于噻唑环上 C—H、C=N 伸缩振动以及苯环的骨架振动,1 178 cm^{-1} 处归属于 S=O 的不对称伸缩振动;1 033 cm^{-1} 处归属于 S=O 的对称伸缩振动。

2.2.2 两性离子、功能化离子液体的 ^1H NMR 谱和质谱分析

所合成的两性离子 I、II 的 ^1H NMR 和功能化离子液体 IL1、IL2、IL3、IL4 的 ^1H NMR 以及 ESI-MS 数据如下:

两性离子 I: ^1H NMR (400 MHz, D_2O), δ : 10.28 (s, 1H), 8.21 (dd, 2H), 7.86 (t, 1H), 7.77 (t, 1H), 4.93 (t, 3H), 2.97 (t, 2H), 2.50~2.39 (m, 2H)。

两性离子 II: ^1H NMR (400 MHz, D_2O), δ : 7.66 (d, 1H), 7.51 (d, 1H), 7.37 (t, 1H), 7.27 (t, 1H), 3.28 (t, 2H), 2.98 (t, 2H), 2.21~2.08 (m, 2H)。

IL1: ^1H NMR (400 MHz, D_2O), δ : 10.23 (s, 1H), 8.21~8.04 (m, 2H), 7.81 (t, 1H), 7.72 (t, 1H), 4.92~4.84 (m, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.45~2.33 (m, 2H)。ESI-MS (m/z) 257.93 [I + H] $^+$, 279.91 [I + Na] $^+$, 515.02 [2 I - H] $^+$, 536.99 [2 I - 2H + Na] $^+$, 771.93 [3 I - 2H] $^+$, 793.92 [3 I - 3H + 2Na] $^+$ 。

IL2: ^1H NMR (400 MHz, D_2O), δ : 10.21 (s, 1H), 8.14 (dd, 2H), 7.81 (t, 1H), 7.76~7.67 (m, 1H), 7.51 (d, 2H), 7.18 (d, 2H), 4.86 (t, 2H), 2.92 (t, 2H), 2.47~2.30 (m, 2H), 2.22 (s, 3H)。ESI-MS (m/z) 257.90 [I + H] $^+$, 279.87 [I + Na] $^+$, 514.99 [2 I - H] $^+$, 536.97 [2 I - 2H + Na] $^+$, 793.91 [3 I - 3H + 2Na] $^+$, 170.83 [$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$] $^-$ 。

IL3: ^1H NMR (400 MHz, D_2O), δ : 7.64 (d, 1H), 7.47 (d, 1H), 7.35 (t, 1H), 7.26 (t, 1H), 3.28 (t, 2H), 2.93 (t, 2H), 2.18~2.02 (m, 2H)。ESI-MS (m/z) 289.81 [II + H] $^+$, 287.82 [II - H] $^-$ 。

IL4: ^1H NMR (400 MHz, D_2O), δ : 7.71 (d, 1H),

7.57~7.54 (dd, 3H), 7.45~7.36 (t, 1H), 7.35~7.25 (t, 1H), 7.20 (d, 2H), 3.33 (t, 2H), 3.01~2.93 (t, 2H), 2.24 (s, 3H), 2.15 (m, 2H)。ESI-MS (m/z) 289.97 [II + H] $^+$, 311.94 [II + Na] $^+$, 171.00 [$p\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$] $^-$, 287.85 [II - H] $^-$ 。

2.3 功能化离子液体的催化性能表征

在环己酮、苯乙酮与苯酚的缩合反应中,功能化离子液体催化剂的 Brønsted 酸结构提供催化功能,ILs 的—SH 结构提供助催化功能。在此分别用 Hammett 法、Ellman 法对 ILs 催化剂酸度和有效巯基含量等性能参数进行表征。

2.3.1 离子液体的酸度 H_0

利用酸性离子液体与碱性物质 4-硝基苯胺反应,通过紫外分光光度计测试未反应的 4-硝基苯胺的吸光度,结合 Hammett 函数确定离子液体 IL1~IL4 的 Hammett 酸度 (H_0)^[17]。具体检测步骤:取 2 mL 浓度为 2 mmol/L 的 4-硝基苯胺指示剂溶液分别与 0.5 mmol 的离子液体、浓硫酸于 25 mL 容量瓶混合,以水为溶剂制成样品溶液。取 2 mL 浓度为 2 mmol/L 的 4-硝基苯胺指示剂溶液与水于 25 mL 容量瓶混合制成空白指示剂溶液,用紫外分光光度计测出样品溶液和空白指示剂溶液在 381 nm (4-硝基苯胺的最大吸收波长)下的吸光度。定义空白指示剂溶液的浓度为 100,样品溶液中还未反应的 4-硝基苯胺的浓度的计算式为:

$$A_{\max(\text{空白指示剂})}/A_{\max(\text{样品溶液})} = 100/c_{(1)}$$

式中: $A_{\max(\text{空白指示剂})}$ 为指示剂 4-硝基苯胺在最大吸收波长 381 nm 处的吸光度; $A_{\max(\text{样品溶液})}$ 为样品溶液在 381 nm 处的吸光度; $c_{(1)}$ 为样品溶液中未反应的 4-硝基苯胺的浓度。酸度 (H_0) 计算式为:

$$H_0 = pK_{a(\text{碱性指示剂})} + \log[c_{(1)}/c_{(\text{H}^+)}$$

式中: $pK_{a(\text{碱性指示剂})}$ 为 4-硝基苯胺溶液的 pK_a 值 (0.99); $c_{(\text{H}^+)}$ 为样品溶液中反应的 4-硝基苯胺的浓度。

测得的功能化离子液体 IL1~IL4 以及浓硫酸的酸度 H_0 如表 2 所示。

表 2 不同催化剂在双酚 Z 合成中的催化性能

催化剂	BPZ 产率/%	选择性/%				H_0	[—SH] _{有效} / %
		A	B	C	D		
H_2SO_4	33.4	80.0	14.5	2.1	3.4	1.40	—
IL1	25.5	80.3	16.9	0.9	1.9	1.41	—
IL2	26.1	79.2	18.0	0.5	2.2	1.54	—
IL3	27.7	76.5	20.2	1.4	1.9	1.22	0
IL4	36.8	84.2	13.6	0.5	1.7	1.31	13.7

2.3.2 离子液体的有效巯基浓度 $[-SH]_{\text{有效}}$

采用 Ellman 试剂($DTNB^{2-}$)测定功能化离子液体的有效巯基浓度^[18]。游离巯基与 Ellman 试剂($DTNB^{2-}$)反应产生能够显色的 TNB^{2-} , TNB^{2-} 在 412 nm 下有最大吸收,其浓度与吸光度呈线性。功能化离子液体与 Ellman 试剂反应可以比较不同结构离子液体中有效巯基浓度的高低。具体程序是,配制 3.24 mmol/L 的 Ellman 试剂(加入 1% DMSO 溶解)、3 mmol/L 的离子液体溶液及 pH 为 7.5 的 PBS 缓冲溶液。取 100 μL 的 Ellman 试剂或 100 μL 的离子液体溶液与 1 mL 的 PBS 溶液混合,放置 15 min 后测定其在 412 nm 吸光度。同时配置 0、0.6、1.2、1.8、2.4、3 mmol/L 的半胱胺盐酸盐溶液作为标定,将离子液体溶液的吸光度带入到标准曲线中,即可得到相应的有效巯基浓度,计算可得有效巯基浓度 $[-SH]_{\text{有效}}$ 。

功能化离子液体 IL1~IL4 的 $[-SH]_{\text{有效}}$ 如表 2 所示。

3 功能化离子液体催化酮酚缩合反应

以合成的功能化离子液体 IL1~IL4 和浓硫酸为催化剂催化酮酚缩合反应。分别选择有代表性的环己酮、苯乙酮底物与苯酚反应,考察不同催化剂对 1-二(4,4'-羟基苯基)环己烷(双酚 Z, BPZ)和 1,1-二(4,4'-羟基苯基)-1-苯基乙烷(双酚 AP、BPAP)合成反应的催化效果和影响因素。

双酚合成反应的实验流程:按照一定的比例将催化剂、苯酚和酮加入到装有搅拌磁子的反应瓶,在一定温度下加热反应数小时。反应结束后,利用高效液相色谱外标法对反应产物进行定量分析。利用安捷伦 HP1200 系列高效液相色谱仪对反应产物进行检测,液相色谱柱选用 C18 柱,填料为 ODS2,柱子的规格为 5 μm ×4.6 mm×250 mm,柱温为 30 $^{\circ}\text{C}$,流动相的流速为 1.0 mL/min,进样量为 5 μL 。DAD 检测器的波长为 275 nm。流动相选用甲醇和水,进行梯度洗脱。

3.1 功能化离子液体催化双酚 Z 的合成

在 $n_{\text{(苯酚)}}:n_{\text{(环己酮)}}:n_{\text{(催化剂)}} = 6:1:0.2$ 、环己酮物质的量为 0.002 mol、反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为 6 h 的条件下,环己酮与苯酚缩合反应合成双酚 Z。反应结束后,反应混合液通过液质联用仪(LC-MS)进行检测,结果表明反应除主产物双酚 Z(A)外,反应还有缩合产物 1,1-二(2,4'-羟基苯基)环己烷(B),三酚缩合产物(C)和缩合脱水产物(D)。

双酚 Z 合成反应如图 2 所示。

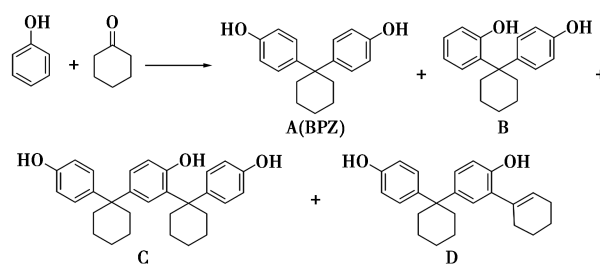


图 2 双酚 Z 的合成反应

在前述反应条件下,考察浓硫酸、4 种功能化离子液体 IL1~IL4 对双酚 Z 合成反应的催化效果。不同催化剂催化双酚 Z 合成反应的实验数据包括主产物双酚 Z 收率(BPZ 产率)、反应选择性、催化剂的酸度 H_0 、催化剂的有效巯基浓度 $[-SH]_{\text{有效}}$,如表 2 所示。

由表 2 可见,阴离子不同、阳离子相同的苯并噻唑型离子液体 IL1 和 IL2 催化合成双酚 Z 的产率分别为 25.5% 和 26.1%,选择性分别为 80.3% 和 79.2%。说明以阴离子为 HSO_4^- 的 IL1 和阴离子为 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ 的 IL2 尽管 H_0 有差异,但其催化双酚 Z 合成反应 BPZ 产率和 BPZ 选择性基本相当。

阳离子相同的 2-巯基苯并噻唑型功能化离子液体 IL3 和 IL4 的 H_0 值整体低于对应阴离子的 IL1 和 IL2 约 0.2,即 IL3 和 IL4 酸度更强。IL3 和 IL4 催化合成双酚 Z 的 BPZ 产率分别为 27.7%、36.8%,选择性分别为 76.5% 和 84.2%。IL4 的 BPZ 产率和选择性增加约 10%。因此,4 种离子液体的酸度值皆可以达到引发环己酮与苯酚缩合反应的条件^[16]。而 IL4 的产率和选择性增强主要是由于阳离子结构中巯基起到的助催化功能,从 Ellman 法测得的离子液体有效巯基浓度 $[-SH]_{\text{有效}}$,IL3 为 0 而 IL4 为 13.7%,说明 IL4 结构中的巯基亲核性强于 IL3,这是由于参与缩合反应的亲核取代阶段反应并带来产物 A/B 选择性变化。

经典质子酸催化剂浓硫酸的 BPZ 产率为 33.4%,比 IL4 的催化效果略低;在缩合消除产物 D 的选择性上则由 1.7% 增加为 3.4%。对比浓硫酸和 IL4 的 H_0 ,酸性更强的 IL 并未增加缩合脱水产物的选择性,说明 IL 和无机强质子酸 2 种类型催化剂的催化机制存在差异。

同以 HSO_4^- 为阴离子、阳离子(含或不含 SH)结构不同的离子液体 IL3 和 IL1,在 BPZ 收率上酸度强的 IL3 与 IL1 相当,而 BPZ 选择性却略降,双酚缩

含异构体产物 B 的选择性增加。说明含—SH 基团的 IL3 参与到缩合反应进程中。间接验证通过结构调制 ILs 催化剂实现影响酮酚合成反应结果研究思路的可行性。

3.2 功能化离子液体催化双酚 AP 的合成

在 $n_{(\text{苯酚})} : n_{(\text{苯乙酮})} : n_{(\text{催化剂})} = 6 : 1 : 0.2$ 、苯乙酮物质的量为 0.002 mol、反应温度为 120℃、反应时间为 6 h 的条件下,苯乙酮与苯酚缩合反应合成双酚 AP。反应结束后,反应混合液通过液质联用仪(LC-MS)进行检测,结果表明除主产物双酚 AP (A)外,反应还有缩合产物 1,1-二(2,4'-羟基苯基)-1-苯基乙烷(B)、三酚缩合产物(C)。

双酚 AP 合成反应的反应式如图 3 所示。

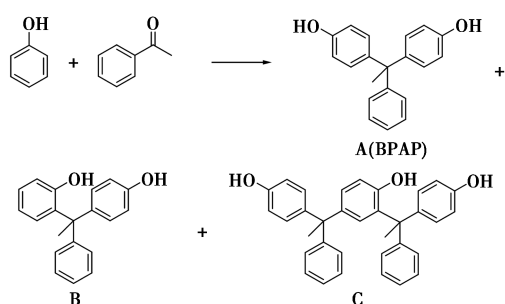


图 3 双酚 AP 的合成反应

在前述反应条件下,考察浓硫酸、4 种功能化离子液体 IL1~IL4 对双酚 AP 合成反应的催化效果。不同催化剂催化双酚 AP 合成反应的实验数据如表 3 所示。

表 3 不同催化剂在双酚 AP 合成中的催化性能

催化剂	BPAP 产率/%	选择性/%		
		A	B	C
H ₂ SO ₄	24.4	83.7	13.4	2.8
IL1	28.0	88.6	9.0	2.4
IL2	32.8	85.9	11.0	3.1
IL3	27.1	82.4	13.0	4.5
IL4	39.3	87.7	10.5	1.8

由表 3 可见,苯并噻唑型离子液体 IL1 和 IL2 催化合成双酚 AP 的产率分别为 28.0% 和 32.8%,选择性分别为 88.6% 和 85.9%。2-巯基苯并噻唑型功能化离子液体 IL3 和 IL4 催化合成双酚 AP 的产率分别为 27.1%、39.3%,选择性分别为 82.4% 和 87.7%。说明以 *p*-CH₃C₆H₄SO₃⁻ 为阴离子的 IL2 和 IL4 在 BPAP 收率上分别高于以 HSO₄⁻ 为阴离子且相同阳离子结构的 IL1 和 IL3,ILs 的 *H*₀ 呈现出

IL2、IL4 分别高于 IL1、IL3 约 0.1,即 IL2、IL4 酸性更低。

与 IL3 相比,IL4 的 BPAP 产率增加 12.2%,A 选择性增加 5.3%。说明具有—SH 结构且 *H*₀ 为 1.22、酸性最强的 IL3 并未很好地催化苯乙酮和苯酚缩合反应,而酸度中等、*H*₀ 为 1.31、有效巯基含量 [—SH]_{有效} 为 13.7% 的 IL4 在 BPAP 产率和 A (BPAP) 选择性上都有较好的表现。再次显示在酮酚缩合反应中,IL4 阴阳离子结构协同参与到酮酚缩合反应的亲核加成、亲核取代两个阶段的反应进程中。

浓硫酸的 BPAP 产率为 24.4%,低于 4 种离子液体的 BPAP 产率,这是由于浓硫酸在苯乙酮与苯酚缩合反应体系中溶解性引起的。显示质子酸和酸性功能化离子液体两类催化剂的差异。

3.3 反应温度对 ILs 催化两类酮与酚缩合反应的影响

从表 2 和表 3 中可以看出,4 个离子液体对苯酚与脂肪酮(苯乙酮)、芳酮(苯乙酮)缩合反应的作用规律大体一致,目标产物产率在 25%~40% 之间。因为在催化剂评价反应中,固定环己酮与苯酚反应的温度为 60℃,苯乙酮的反应温度为 120℃。环己酮是脂肪酮,其与苯酚缩合反应的活性应高于属于芳酮类的苯乙酮。为进一步考察反应温度对于酮酚缩合反应的影响,以 IL3 为催化剂, $n_{(\text{苯酚})} : n_{(\text{苯乙酮})} : n_{(\text{IL3})} = 6 : 1 : 0.2$ 、苯乙酮物质的量为 0.002 mol 及反应时间为 6 h 的条件下,分别进行反应温度为 90、120℃ 的 BPAP 合成反应实验。IL3 催化的 60℃ 双酚 Z 合成反应与 60、90、120℃ 双酚 AP 合成反应的实验结果包括目标产物 A 的收率和双酚缩合产物 A、B 的选择性对反应温度作图,如图 4 所示。

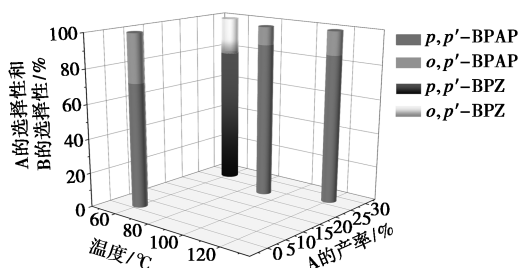


图 4 不同温度的 IL3 催化酮酚缩合反应的结果

由图 4 可见,在温度同为 60℃ 时,双酚 Z 的产率为 27.7%,双酚 AP 的产率为 1.7%,表明 IL3 催化环己酮酚缩合反应的活性高于苯乙酮酚缩合反应,与常规的不同类型酮底物与酚缩合活性规律

一致。

当 IL3 催化合成双酚 AP 的反应温度从 60℃ 升高到 120℃ 时, 目标产物产率从 1.7% 增加到 27.1%, 显示反应温度对目标产物收率的影响。图 4 中 Z 轴给出酚酮缩合反应中双酚产物 A 和 B 的选择性 ($S_A + S_B$), 可见当温度升高时, 苯乙酮与苯酚缩合反应的 p, p' -双酚产物选择性呈现先增后降。说明对于 IL 催化的酮酚缩合反应是具有动力学和热力学控制特征的反应。对于活性低的底物苯乙酮, 需要在催化剂结构优化和反应温度筛选中进行进一步研究以期实现预期催化目标。

3.4 催化反应机理

根据上述实验结果及参考文献 [5, 10, 19], 提出功能化离子液体催化酮酚缩合反应可能的机理, 如图 5 所示。

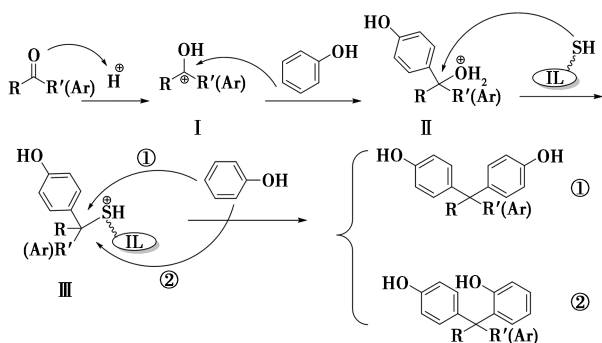


图 5 ILs 催化酮酚缩合反应的机理

4 结论

设计、合成了以 N-(3-磺酸基丙基) 苯并噻唑、N-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑为阳离子及硫酸氢根、对甲苯磺酸根为阴离子的 4 种功能化离子液体用于催化双酚 Z、双酚 AP 的合成反应。其中, 以阳离子结构中含有—SH、阴离子为对甲苯磺酸根的 IL4 对不同的酮底物均表现出良好的催化效果。说明以 IL 结构调制获得离子液体催化剂实现酮酚合成反应的收率、选择性增加的催化剂设计思路是可行的。

在 60℃ 下的 IL3 催化酮酚缩合反应结果显示: 底物环己酮的反应活性高于芳酮类底物苯乙酮。这 4 种离子液体催化双酚 Z、双酚 AP 的合成, 获得的最优 p, p' -双酚产物 (A) 选择性约在 88%。基于实验结果, 给出了 IL 催化的酮酚缩合反应机制, 明晰了 IL 结构中质子酸和巯基结构单元的催化作用。

参考文献

- [1] Chen D, Kannan K, Tan H, *et al.* Bisphenol analogues other than BPA: Environmental occurrence, human exposure, and toxicity—A review [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50 (11): 5438–5453.
- [2] Liguori F, Moreno-Marrocan C, Barbaro P. Biomass-derived chemical substitutes for bisphenol A: Recent advancements in catalytic synthesis [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49 (17): 6329–6363.
- [3] Nabipour H, Rohani S, Hu Y. A bio-based epoxy resin derived from syringaldehyde with excellent mechanical properties, flame retardant and high glass transition temperature [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 214: 110410.
- [4] De Angelis A, Ingallina P, Perego C. Solid acid catalysts for industrial condensations of ketones and aldehydes with aromatics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43 (5): 1169–1178.
- [5] Wei J, Yu L, Yan L, *et al.* Synthesis of 9,9-bis(4-hydroxyphenyl) fluorene catalyzed by bifunctional ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2021, 11 (52): 32559–32564.
- [6] Van De Vyver S, Geboers J, Helsen S, *et al.* Thiol-promoted catalytic synthesis of diphenolic acid with sulfonated hyperbranched poly (arylene oxindole)s [J]. *Chemical Communications*, 2012, 48 (29): 3497–3499.
- [7] Van De Vyver S, Thomas J, Geboers J, *et al.* Catalytic production of levulinic acid from cellulose and other biomass-derived carbohydrates with sulfonated hyperbranched poly (arylene oxindole)s [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4 (9): 3601–3610.
- [8] Dufaud V, Davis M E. Design of heterogeneous catalysts via multiple active site positioning in organic-inorganic hybrid materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125 (31): 9403–9413.
- [9] Zeidan R K, Dufaud V, Davis M E. Enhanced cooperative, catalytic behavior of organic functional groups by immobilization [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 239 (2): 299–306.
- [10] Margelefsky E L, BENDJERIOU A, ZEIDAN R K, *et al.* Nanoscale organization of thiol and arylsulfonic acid on silica leads to a highly active and selective bifunctional, heterogeneous catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (40): 13442–13449.
- [11] Wu C D, Zhao M. Incorporation of molecular catalysts in metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous catalysis [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (14): 1605446.
- [12] Amarasekara A S. Acidic ionic liquids [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (10): 6133–6183.
- [13] Javed F, Ullah F, Zakaria M R, *et al.* An approach to classification and hi-tech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): A review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 271: 403–420.

(下转第 205 页)