

吗啉基功能化酸性离子液体催化苯酚-叔丁醇 选择性烷基化反应

刘晓飞^{1,2}, 陈静^{1*}, 夏春谷^{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. 中国科学院研究生院, 北京 100080)

摘要: 研究了吗啉基磺酸功能化离子液体催化苯酚与叔丁醇的烷基化反应. 考察不同的功能化离子液体、反应时间、反应温度、苯酚与叔丁醇的摩尔比以及离子液体的用量等反应条件对烷基化反应的影响, 并考察了离子液体的循环使用. 研究表明离子液体用量为 20% 苯酚时, 在最佳优化条件下苯酚的转化率和选择性分别为 92.4% 和 64.1%; 离子液体重复使用三次, 其催化活性不变.

关键词: 吗啉; 酸性离子液体; 烷基化; 苯酚; 叔丁醇

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

苯酚和叔丁醇(TBA)的烷基化反应从工业应用到学术研究都有重要的研究意义. 烷基苯酚在工业上应用非常广泛, 主要用于合成树脂、耐用表面涂层、油漆、打印墨水、表面活性剂、橡胶化学品、抗氧剂、阻聚剂、杀菌剂、汽油添加剂、润滑油添加剂、紫外吸收剂和高分子材料的热稳定剂^[1~4]. 酸催化剂的酸性强弱对于苯酚与叔丁醇的烷基化的产物分布有关键性的影响, 通常可以通过这个反应来定性的反映酸催化剂的酸性性质. 苯酚由于羟基的定位效应在动力学上有利于邻位烷基化, 但是空间位阻效应使得在热力学上不利于邻位产物的生成, 因此邻叔丁基苯酚(*o*-TBP)经常异构化为位阻小的对叔丁基苯酚(*p*-TBP), 这种现象是对于中等强度的酸催化剂尤为明显, 这时的主要烷基化产物是*p*-TBP; 在比较弱的酸催化剂作用下, 通常生成醚化产物(苯基叔丁基醚, *t*-BPE); 而在强酸催化剂作用下, 2, 4-二叔丁基苯酚(2, 4-DTBP)是主要的产物, *o*-TBP 和 *p*-TBP 在强酸介质中或高温下通常会异构化为间位产物(*m*-TBP), 同时可能会有少量的 2, 6-二叔丁基苯酚(2, 6-DTBP)、2, 4, 6-三叔丁基苯酚(2, 4, 6-TTBP)等生成^[1, 5, 6]. 苯酚与叔丁醇烷基化反应使用的催化剂主要有液体酸(磷酸、硫酸、氢氟酸、高氯酸等)、金属氧化物、铝盐、

阳离子交换树脂、粘土、中孔材料、沸石、分子筛和超临界水^[1~7]. 液体无机酸催化剂易引起设备腐蚀和环境污染, 而固体酸催化剂存在容易积碳失活, 需要活化再生等问题. 尽管阳离子交换树脂催化性能很好, 但是其热稳定性较差, 使用温度较低且易结污垢.

室温离子液体(简记 RTILs)由于其不挥发性、无腐蚀性、特殊的溶解性作为环境友好的溶剂或催化剂在绿色化学中受到了越来越多的关注^[8~17]. 例如 Brønsted 酸性离子液体, 兼具固体酸的不挥发性以及液体酸流动性好、酸性位密度高、酸强度分布均匀等优势, 通过设计分子结构来适应不同的催化反应体系可以取代传统的酸催化材料^[18]. 近来关于离子液体在苯酚与叔丁醇烷基化反应中的应用也有一些报道^[19~21]. Shen 等使用[bmim][PF₆]离子液体为催化剂研究了苯酚和 TBA 的烷基化反应, 得到较高的转化率和 2, 4-DTBP 选择性^[19], 原因可能是 PF₆⁻ 分解产生氢氟酸催化了反应. 因此, 这个体系存在安全和腐蚀问题. 此外, Shen 等没有讨论离子液体的循环使用. Gui 等合成了一系列 SO₃H-咪唑功能化离子液体用于苯酚与叔丁醇的烷基化反应^[20, 21], 避免了卤素的腐蚀性, 并且成功的实现了催化剂循环使用, 但是离子液体的用量

收稿日期: 2008-04-11; 修回日期: 2008-05-07.

基金项目: 国家自然科学基金项目(20625308).

作者简介: 刘晓飞, 女, 1977 年生, 博士生. Email: liuxiaofei1231@163.com.

* 通讯联系人, Tel: +86-931-4968089. E-mail: chenjing@lzb.ac.cn; cgxia@lzb.ac.cn.

比较大, 最佳优化条件离子液体用量为 $n(\text{苯酚})$:

$$n(IL) = 1: 1.5.$$

我们合成了一类具有较强酸性的含吗啉基的 SO_3H -功能化离子液体并将它们用于苯酚和 TBA 的烷基化反应中. 研究了不同 SO_3H -功能化离子液体、反应时间、反应温度、反应物的摩尔比以及离子液体的用量对烷基化反应的影响, 同时考察了离子液体的循环使用. 吗啉基 SO_3H -功能化离子液体的化学式如图 1 所示.

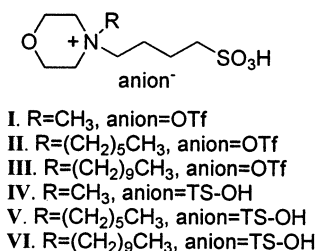


图 1 吗啉离子液体结构式

Fig. 1 Structure of morpholine based ionic liquids

1 实验部分

1.1 原料与试剂

甲苯用金属钠通过回流干燥处理, 乙腈通过无水氯化钙干燥 12 h 后, 与氢化钙一起搅拌回流处理, 其它实验所使用的溶剂和化学药品均为市售的分析纯或化学纯试剂, 没有特殊说明的均未进一步提纯. 1, 4-丁烷磺酸内酯购自武汉风帆化工有限公司, 三氟甲磺酸购自上海常必鑫贸易有限公司.

1.2 吗啉磺酸功能化离子液体的制备

1.2.1 N-烷基吗啉的制备 N-己基吗啉和 N-癸基吗啉的合成按文献[22]相似的方法: 将 1-溴己烷或 1-溴癸烷和 NaOH 加入装有冷凝管的三颈瓶中加热至 $130 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$, 吗啡啉溶于适量水中(摩尔比 溴代烷: NaOH: 吗啡啉: 水 = 1: 1.1: 1: 8)预热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 后缓慢滴加至反应瓶中, 滴加完毕后, 温度降至 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 回流反应 6 h, 反应后的有机相用蒸馏水洗涤三次, MgSO_4 干燥后再进行真空干燥, 得到淡黄色液体, GC-MS 检测为目标产物, 产率 $92\% \sim 95\%$.

1.2.2 N-烷基-3-(丁基-4-磺酸基)吗啉盐的制备

10 mmol N-烷基吗啉和 11 mmol 的 1, 4-丁烷磺内酯在无水乙腈中搅拌回流反应 24 h. 反应结束后所得到的白色固体用乙腈洗涤 3 次并进行真空干燥得到雪花状白色固体, 收率 $94 \sim 99\%$, 此白色固

体易溶于水.

1.2.3 SO_3H -功能化离子液体的制备 将等摩尔的三氟甲磺酸逐滴加入到 N-烷基-3-(丁基-4-磺酸)吗啉盐中的无水甲苯溶液, 然后于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 8 h, 即可得到三氟甲磺酸根为阴离子的磺酸离子液体. 以对甲苯磺酸根为阴离子的离子液体, 是用等摩尔的对甲苯磺酸和 N-烷基-3-(丁基-4-磺酸)吗啉盐, 在无水乙醇中回流反应 6 h 得到. 以上所得到的离子液体蒸去溶剂后分别用甲苯和乙醚洗涤 3 次, 以除去非离子残余物, 蒸去可能残留的溶剂后, 进行真空干燥($120\text{ }^\circ\text{C}$, 真空度 0.1 MPa). 离子液体的核磁共振谱图是在 Bruker AMX FT 400 MHz 核磁共振光谱仪上测定的. 离子液体谱图数据如下.

离子液体 **I**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , D_2O , TMS) δ 1.62(t, 2H, $J = 6.8\text{ Hz}$), 1.74(t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 2.70(t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 2.97(s, 3H), 3.24~3.33(m, 6H), 3.83(d, 4H, $J = 7.2\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz , D_2O , TMS) δ 16.85, 19.95, 21.14, 46.91, 50.00, 57.49, 59.69, 60.41, 64.47, 119.71(q, $J_{\text{C-F}} = 315.2$, CF_3).

离子液体 **II**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , D_2O , TMS) δ 0.66(t, 3H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 0.95(t, 2H, $J = 6.8\text{ Hz}$), 1.09~1.16(m, 4H), 1.49(t, 2H, $J = 8.4\text{ Hz}$), 1.61(t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 2.75(t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 3.21(t, 2H, $J = 8.4\text{ Hz}$), 3.23~3.30(m, 6H), 3.81(d, 4H, $J = 7.2\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz , D_2O , TMS) δ 13.24, 16.83, 19.75, 20.62, 21.16, 21.79, 25.15, 30.46, 50.00, 57.48, 58.07, 58.90, 60.14, 119.71(q, $J_{\text{C-F}} = 315.2$, CF_3).

离子液体 **III**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , D_2O , TMS) δ 0.67(t, 3H, $J = 6.4\text{ Hz}$), 0.96(t, 2H, $J = 6.8\text{ Hz}$), 1.05~1.19(m, 12H), 1.49(t, 2H, $J = 8.4\text{ Hz}$), 1.63(t, 2H, $J = 6.8\text{ Hz}$), 1.72(t, 2H, $J = 8.4\text{ Hz}$), 2.73(t, 2H, $J = 7.2\text{ Hz}$), 3.19(t, 2H, $J = 8.0\text{ Hz}$), 3.25~3.34(m, 6H), 3.83(d, 4H, $J = 7.2\text{ Hz}$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz , D_2O , TMS) δ 13.79, 16.84, 19.93, 21.03, 21.38, 22.59, 26.00, 28.92, 29.30, 29.43, 31.85, 50.13, 57.48, 58.02, 58.99, 60.20, 119.71(q, $J_{\text{C-F}} = 315.2$, CF_3).

离子液体 **IV**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz , D_2O , TMS)

δ 1.56(t, 2H, J = 7.6 Hz), 1.69(t, 2H, J = 4.4 Hz), 1.94(t, 4H, J = 8.4 Hz), 2.16(s, 3H), 2.73(t, 2H, J = 7.6 Hz), 2.77(s, 3H), 3.10(t, 2H, J = 4.8 Hz), 3.23(t, 4H, J = 6.0 Hz), 7.14(d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.46(d, 2H, J = 8.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , TMS) δ 16.86, 20.55, 21.30, 22.06, 48.05, 50.07, 57.49, 63.50, 64.39, 125.42, 129.55, 139.58, 142.53.

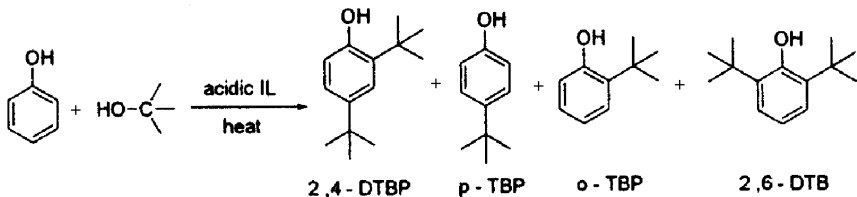
离子液体 **V**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , TMS) δ 0.56(t, 3H, J = 7.2 Hz), 0.90(t, 2H, J = 7.2 Hz), 0.92~0.99(m, 8H), 1.43(t, 2H, J = 6.0 Hz), 1.50(t, 2H, J = 7.2 Hz), 1.71(t, 4H, J = 7.6 Hz), 2.08(s, 3H), 2.64(t, 2H, J = 6.0 Hz), 3.38(t, 2H, J = 7.2 Hz), 3.85(t, 2H, J = 7.2 Hz), 3.92(t, 4H, J = 7.2 Hz), 7.17(d, 2H, J = 7.6 Hz), 7.40(d, 2H, J = 8.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , TMS) δ 13.40, 17.00, 20.65, 21.13, 21.88, 25.12, 28.31, 29.19, 30.43, 49.08, 49.73, 50.24, 57.58, 125.50, 129.51, 140.00, 142.31.

离子液体 **VI**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, D_2O , TMS)

δ 0.74(t, 3H, J = 7.2 Hz), 0.99(t, 2H, J = 7.2 Hz), 1.07~1.06(m, 12H), 1.40(t, 2H, J = 8.0 Hz), 1.60(t, 4H, J = 6.8 Hz), 1.95(t, 4H, J = 8.0 Hz) 2.20(s, 3H), 2.72(t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.94(t, 2H, J = 8.0 Hz), 3.02(t, 2H, J = 8.8 Hz), 3.27(t, 4H, J = 7.6 Hz), 7.14(d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.50(d, 2H, J = 8.0 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, D_2O , TMS) δ 13.95, 16.96, 20.67, 21.45, 21.64, 21.73, 22.64, 22.88, 26.08, 28.88, 29.30, 29.38, 29.43, 31.88, 50.17, 57.51, 58.87, 59.69, 62.97, 125.55, 129.40, 140.20, 141.92.

1.3 烷基化反应

典型的烷基化反应进行如下: 将 10 mmol 苯酚、5~30 mmol TBA 和 0.1~10 mmol 离子液体加入一个 20 mL 具塞玻璃试管中在反应温度下磁力搅拌反应 10~540 min. 产物在 HP 6890/5793 GC-MS 上定性分析, 在 Agilent 6820 GC 气相色谱仪上定量分析. 反应物和产物浓度由仪器的化学工作站根据色谱峰面积直接给出, 质量分数小于 0.5% 的产物未计算在内. 烷基化的反应方程式如图示 1 所示.



图式 1 苯酚与叔丁醇选择性烷基化反应

Scheme 1 Selective alkylation of phenol and TBA

2 结果与讨论

2.1 不同离子液体对烷基化反应的影响

首先采用 $n(\text{苯酚})/n(\text{TBA})/n(\text{IL}) = 10: 10$

: 1 进行实验, 反应温度为 70℃. 表 1 给出了不同离子液体对烷基化反应苯酚转化率和产物选择性的影响. 从表 1 中可知, 烷基化反应产物为邻叔丁基苯酚(o-TBP)、对叔丁基苯酚(p-TBP)和 2, 4 -二叔

表 1 不同离子液体催化苯酚与 TBA 烷基化反应

Table 1 Alkylation of phenol with TBA in different ionic liquids

Entry	ILs	Conversion of phenol (%)	Selectivity of o - TBP (%)	Selectivity of p - TBP (%)	Selectivity of 2 , 4 - DTBP (%)
1	I	84. 2	20. 7	41. 4	37. 7
2	II	89. 1	19. 5	39. 6	40. 9
3	III	91. 6	18. 3	39. 3	42. 4
4	IV	36. 1	40. 1	28. 2	29. 8
5	V	38. 5	41. 6	24. 7	31. 9
6	VI	40. 2	45. 2	22. 1	32. 3

Reaction conditions: Phenol 10 mmol, TBA 10 mmol, ionic liquid = 1 mmol, T = 70 ℃, t = 8 h
丁基苯酚 (2, 4-DTBP). 即使在苯酚转化率很高的 情况下, 也没有 2, 6-二叔丁基苯酚、苯基叔丁基醚

(*t*-BPE)或间叔丁基苯酚(*m*-TBP)生成. 同时, GC-MS 也没有检测到异丁烯聚合物, 这可能是由于反应温度太低, 异丁烯不能聚合. 以三氟甲磺酸根(OTf)为阴离子的离子液体(表1, 1~3)的催化活性明显高于以对甲苯磺酸根(Ts-OH)为阴离子的离子液体(表1, 4~6), 这可能是由于 OTf 阴离子的酸性远强与 Ts-OH 阴离子的酸性, 而导致相应的离子液体的酸性上的差异, 说明离子液体阴离子对于离子液体的催化效果影响比较大. 相同的阴离子, 随离子液体烷基 C 链的增长, 苯酚转化率相应的略有增加, 表明离子液体阳离子的烷基链长度对离子液体的催化作用影响不大. 其中离子液体 III (表1, 3)的催化效果最佳, 苯酚转化率可以达到 91.6%, 这时 2, 4-DBTP 的选择性为 42.4%. 此外, 离子液体 I 由于其在有机溶剂中溶解性相对较差使得与产物分离更加便利.

2.2 反应时间对烷基化反应的影响

图2给出了在反应温度为 70 °C, $n(\text{苯酚})/n(\text{TBA}) = 1:1$ 时离子液体 I 的活性和选择性随反

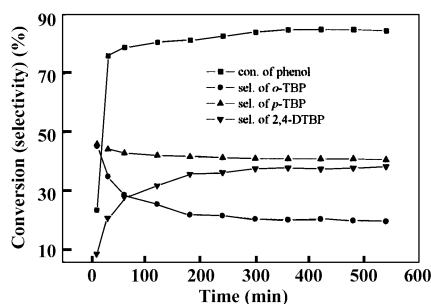


图2 苯酚转化率和产物选择性与反应时间的关系

Fig. 2 Phenol conversion and products selectivities versus reaction time

应时间的变化关系. 由图2可知在整个反应过程中都没有 *t*-BPE 生成, 表明 C-烷基化产物不是通过 *t*-BPE 重排或水解反应得到的. 从图2还明显的看出, 在反应进行 6~8 h 后催化剂活性和各产物的选择性基本达到平衡. 因此, 以后所有的实验数据均在反应 8 h 时获取.

2.3 反应温度对烷基化反应的影响

图3给出了反应温度(40~80 °C)对离子液体 I 催化苯酚与叔丁醇烷基化反应的影响. 由图3中可知, 苯酚的转化率随反应温度的升高而增大. 但当反应温度超过 50 °C 后苯酚转化率变化不大, 而 70 °C 后苯酚转化率基本不变. 因此, 合适的反应温度为 50~70 °C. 当反应温度为 40 °C 到 70 °C 时, 随着反应温度的升高 *o*-TBP 的选择性减小, 然而 2,

4-DTBP 和 *p*-TBP 的选择性增大. 这可能是由于在

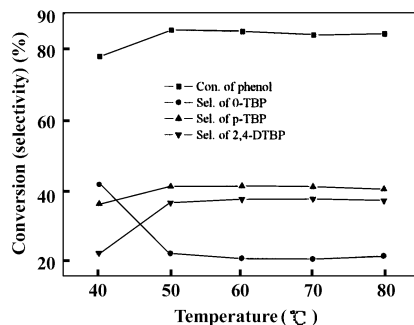


图3 苯酚转化率和产物选择性与反应温度的关系

Fig. 3 Phenol conversion and products selectivities versus reaction temperature

相对较高的反应温度下 *o*-TBP 转化成了 *p*-TBP. 考虑到苯酚的转化率以及产物的分布, 最佳的反应温度是 70 °C, 在此温度下苯酚的转化率较高, 且 2, 4-DTBP 的选择性达到最大值.

2.4 反应物的摩尔比对烷基化反应的影响

以离子液体 I 为催化剂, 在 70 °C、8 h、 $n(\text{IL}) = 1 \text{ mmol}$, $n(\text{苯酚}) = 10 \text{ mmol}$ 的反应条件下, 固定苯酚的物质的量(10 mmol)改变 TBA 的物质的量(5、10、20、30 mmol)来研究反应物的摩尔比对烷基化反应转化率和选择性的影响, 结果如图4所示. 由图4可知, 随着 TBA 的物质的量增加,

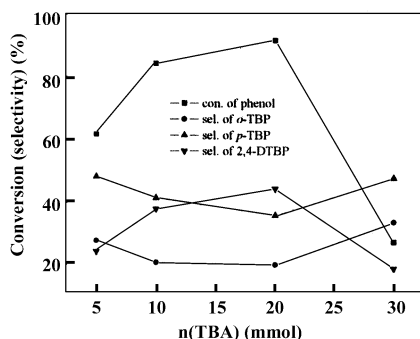


图4 苯酚转化率和产物选择性与 TBA 加入量的关系

Fig. 4 Phenol conversion and products selectivities versus amount of TBA added

苯酚的转化率和 2, 4-DTBP 的选择性出现最大值, 而 *o*-TBP 和 *p*-TBP 的选择性则出现最小值. 这可能是由于 TBA 物质的量的增加, 一方面反应物增加有利于生成反应产物, 而另一方面又稀释了催化剂的浓度, 在中等酸性介质中易生成 *o*-和 *p*-TBP, 而在强酸性介质中易生成 2, 4-DTBP, 所以在两个因素的共同影响下, 出现了当 $n(\text{苯酚})/n(\text{TBA}) = 1:2$ 时, 苯酚的转化率和 2, 4-DTBP 的选择性最高.

2.5 离子液体的用量对烷基化反应的影响

改变离子液体Ⅲ的物质的量,使 $n(\text{IL})$ 分别为 0.1、1、2、4、6、8、10 mmol($n(\text{苯酚}) = n(\text{叔丁醇}) = 10\text{ mmol}$),研究其对烷基化反应的影响,其结果见图 5. 由图 5 可知随着离子液体的物质的量增加,苯酚的转化率增加. o -TBP 的选择性在 $n(\text{IL}) = 1\text{ mmol}$ 处有一个最大值,之后随离子液体用量的增大一直减小, p -TBP 的选择性在 $n(\text{IL}) = 2\text{ mmol}$ 出现最小值,而 2,4-DTBP 的选择性则出现最大值,并且开始有少量 2,6-DTBP 生成. 这可能是由于反应体系酸性随离子液体的用量增加,酸性变强而改变了烷基化产物的分布. 例如当 $n(\text{IL}) = 0.1\text{ mmol}$ 时, p -TBP 是主要产物(选择性 68.5%),催化体系的酸性属于中等强度, $n(\text{IL}) = 2\text{ mmol}$ 时,催化体系的酸性比较强,2,4-DTBP 的选择性达到 64.1%. 由图示结果可知,当 $n(\text{IL}) = 2\text{ mmol}$ 时,苯酚的转化率最高,且此时 2,4-DTBP 的选择性也最好.

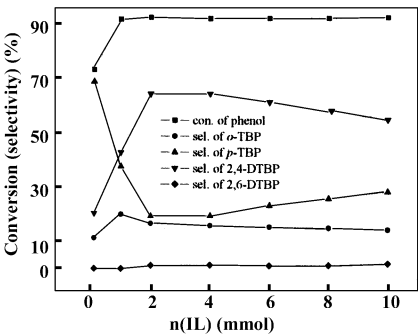


图 5 苯酚转化率和产物选择性
与离子液体用量的关系

Fig. 5 Phenol conversion and products selectivities
versus amount of IL Ⅲ

2.6 离子液体的循环使用

此外,还考察离子液体重复使用性. 在反应结束后用正己烷萃取 3 次,萃取后的离子液体在 120 ℃ 下真空干燥 2 h 后循环使用,其结果见表 2. 由表 2 可知离子液体Ⅲ重复利用 3 次之后,其催化活性变化很小,表明离子液体可以循环使用.

表 2 苯酚与 TBA 烷基化反应中离子液体的循环使用

Table 2 Recycling of ionic liquid Ⅲ in the alkylation of phenol with TBA

Run	Con. of phenol (%)	Sel. of o -TBP (%)	Sel. of p -TBP (%)	Sel. of 2,4-DTBP (%)	Sel. of 2,6-DTBP (%)
1	92.4	16.4	18.6	63.8	1.2
2	91.1	17.1	19.5	62.9	0.5
3	90.9	17.1	19.9	62.9	0.2

Reaction conditions: Phenol 10 mmol, TBA 10 mmol, ionic liquid = 2 mmol, T = 70 ℃, t = 8 h

3 结 论

总之,吗啉基磺酸功能化酸性离子液体作为催化剂可以有效的催化苯酚与叔丁醇的烷基化反应,10% 苯酚的离子液体用量即可得到 90% 以上的苯酚转化率,以及中等的 2,4-DBTP 选择性,当 $n(\text{苯酚}): n(\text{叔丁醇}): n(\text{IL}) = 10: 10: 2$,反应温度为 70℃ 时苯酚有最好的转化率,同时生成 2,4-DBTP 选择性可以达到 64.1%. 此外,离子液体经过环己烷萃取产物后,可以循环使用三次以上而保持催化活性不变. 这个研究结果表明用 Brønsted 酸性离子液体作为合成烷基苯酚的催化剂是比较有应用前景的.

参考文献:

[1] Sakthivel A, Badamali S K, Selvam P. *Micropor. Mes. Mater.* [J], 2000, **39**(3): 457 ~ 463

[2] Krishnan A V, Ojha K, Pradhan N C. *Org. Proc. Res. Dev.* [J], 2002, **6**(2): 132 ~ 137

[3] Zhang K, Zhang H B, Xu G H, et al. *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2001, **207**(1 ~ 2): 183 ~ 190

[4] Benjaram M R, Meghshyam K P, Gunugunuri K R, et al. *Appl. Catal. A: Gener.* [J], 2007, **332**: 183 ~ 191

[5] Corma A, Garcia H, Primo J. *J. Chem. Res.* [S], 1988. 40

[6] Chang C D, Hellring S D. U. S. Patent 5288927 [P], 1994

[7] ChandraK G, Sharma M M. *Catal. Lett.* [J], 1993, **19**(4): 309 ~ 317

[8] Wasserscheid P J, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 3 772 ~ 3 789

[9] Welton T. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**: 2 071 ~ 2 083

[10] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. *Nature* [J], 1999, **399**: 28 ~ 29

[11] Brown R A, Pollet P, Mckoon E, Eckert C A, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2001, **123**: 1 254 ~ 1 255

- [12] Leitner W. *Nature* [J], 2003, **423**: 930 ~ 931
- [13] Yang X F, Wang M W, Li C. *J. Org. Lett.* [J], 2003, **5**: 657 ~ 660
- [14] Kumar A, Pawar S S. *J. Org. Chem.* [J], 2004, **69**: 1 419 ~ 1 420
- [15] Xin Jia-ying (辛嘉英), Zhao Yong-jie (赵永杰), Xia Chun-gu (夏春谷), *et al.* *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2006, **20**(1): 76 ~ 83
- [16] Deng Chang-xi (邓昌晞), Yang Yong (杨 勇), Yuan You-zhou (袁友珠). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2007, **21**(1): 8 ~ 12
- [17] Jing Se (景 色), Li Zhen (李 臻), Xia Chun-gu (夏春谷). *J. Mol. Catal.* (China) (分子催化) [J], 2008, **22**(3): 193 ~ 198
- [18] Parvulescu V I, Hardacre C. *Chem. Rev.* [J], 2007, **107**: 2 615 ~ 2 665
- [19] Shen H Y, J udeh Z M A , Ching C B. *Tetrahedron Lett.* [J], 2003, **44**(5): 981 ~ 983
- [20] Gui J Z, Ban H Y, Sun Z L, *et al.* *J. Mol. Cat. A: Chem.* [J], 2005, **225**: 27 ~ 31
- [21] Cong Xiao-hui (丛晓辉), Gui Jian-zhou (桂建舟), Chen Xiao-mei (陈晓梅), *et al.* *J. Petrochem. Univer.* (China) (石油化工高等学校学报) [J], 2005, **18**(2): 1 ~ 6
- [22] Yu Jian-guo (于建国), Song Fu-sheng (宋福生), Liu Gou-qiu (刘够秋)等, 中国 CN [P] 1312247A, 2001

Selective Alkylation of Phenol with Tert-butyl Alcohol Catalyzed by Morpholine-based Task Specific Acidic Ionic Liquids

LIU Xiao-fei^{1, 2}, CHEN Jing^{1*}, XIA Chun-gu^{1*}

- (1. *State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;
2. *Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*)

Abstract: Alkylation reaction of phenol with tert-butyl alcohol (TBA) catalyzed by morpholine-based acidic ionic liquids has been investigated. The influences of different ionic liquids, reaction time, reaction temperature, reactant ratio (mole ratio of phenol to that of TBA), the amount and the recycle of the ionic liquid were studied. The experimental results demonstrate that when the amount of the ILs was 20% phenol, the conversion of phenol and the selectivity of 2, 4-DTBP were 92. 4 and 64. 1% , respectively, under optimum reaction condition. And the ILs could be reused over three times.

Key words: Morpholine; Acidic ionic liquid; Alkylation; Phenol; Tert-Butyl alcohol