

文章编号: 1001-3555(2013)02-0107-08

酸功能化离子液体催化三聚甲醛与烯烃的 Prins 反应

雷敏, 赵应伟, 吴丽, 夏春谷*

(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)

摘要: 以烯烃和三聚甲醛为原料, 采用酸功能化离子液体作催化剂, 在无溶剂体系中经 Prins 反应合成了 1,3-二氧己环衍生物. 对不同离子液体的催化活性进行了考察, 选择 $[\text{BsTmG}][\text{HSO}_4]$ 作为反应的催化剂. 研究了温度、时间以及原料摩尔比对反应的影响, 得到较佳实验条件为: 催化剂用量为烯烃摩尔量的 5%, 三聚甲醛与烯烃摩尔比为 1:1, 温度 80 °C, 时间 10 h. 该催化体系具有较好的底物适用性, 离子液体 $[\text{BsTmG}][\text{HSO}_4]$ 经简单的萃取分离后重复使用 8 次, 仍保持较好的催化活性.

关键词: 酸功能化离子液体; Prins 反应; 三聚甲醛

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

烯烃和醛在酸催化下发生的反应称之为 Prins 反应, 其主要产物为 1,3-二氧己环及其衍生物或不饱和醇^[1]等, 是形成环氧或环碳化合物的有效方法. 1,3-二氧己环及其衍生物作为合成中间体或溶剂被广泛应用于化学制药及日用化学品领域^[2]. 该反应一般选用液体质子酸(如硫酸、盐酸)、Lewis 酸以及固体酸作为催化剂^[3], 这些催化剂不同程度地存在腐蚀性强、毒性较大、反应条件苛刻、表面易积碳、酸强度分布不均等缺陷, 导致 Prins 反应产率低、副产物多, 产物分离工艺复杂.

室温离子液体作为绿色反应介质和可循环使用的高效清洁催化剂, 已被用于有机合成和催化反应中^[4-5]. 酸功能化离子液体不但具有蒸汽压极低、化学和热稳定性好、溶解性能独特并可调、产物分离简单等优点, 还可以根据反应的需要来设计调节其酸碱性、溶解性^[6-8], 从而提供一种新颖的反应环境, 提高反应转化率和产率. 近几年, Wenjuan Wang 等^[9]、宋河远等^[10]以及 Dong Fang 等^[11]成功地将酸功能化离子液体作为催化剂用于 Prins 反应中, 但目前报道的 Prins 反应多用甲醛水溶液^[9-14]和多聚甲醛^[15-16]作为甲醛的来源, 这就限制了离子液体与产物的分离以及循环使用. 三聚甲醛毒性比甲醛小, 易于运输, 相对安全, 是清洁的甲醛来源, 我们研发的新工艺使三聚甲醛的获取更为高效和便利^[17-19]. 三聚甲醛在酸性条件下可以解聚成

甲醛^[20], 这使其有望替代甲醛水溶液作为诸多酸催化反应的底物, 既可以提高反应体系中甲醛的浓度以增加反应速率, 同时也容易实现反应后催化体系的分离. 基于此, 我们选取 Prins 反应作为研究对象, 以酸功能化离子液体作为催化剂, 系统考察了三聚甲醛与烯烃反应的特点.

1 实验部分

1.1 主要试剂与分析仪器

三聚甲醛(98.5%)为自制工业级, 其它试剂均为市售分析纯, 所有试剂使用前均没有进一步提纯处理. ¹H NMR、¹³C NMR 谱图在 Varian(400 MHz)核磁共振仪上得到; 产物定性分析用 Aglient7890A/5975C GC-MS 色质联用仪, GC 定量使用内标法(内标物为四氢呋喃), 在配备有 HP-5MS 毛细管柱的 Aglient7890A 气相色谱仪上分析获得.

1.2 离子液体的制备

反应中所使用的酸功能化离子液体结构如表 1 所示. 制备过程依据已有文献[21,22].

1.3 Prins 缩合反应

将一定摩尔比的离子液体、三聚甲醛及烯烃依次加入到 50 mL 二口烧瓶中, 在预定温度、磁力搅拌、氮气氛围及回流冷凝下反应一定的时间. 反应结束后, 静置分层. 确定反应条件时, 取上层有机相进行 GC 分析; 分离产物时, 将上层液体浓缩后

收稿日期: 2013-01-05; 修回日期: 2013-03-15.

作者简介: 雷敏(1987-), 女, 硕士研究生.

* 通讯联系人, E-mail cgxia@licp.cas.cn.

表1 Prins 反应中使用的离子液体
Table 1 The acidic functional ionic liquids used in Prins reaction

Entry	Structure of IL	Chemical name	Abbreviation
1		<i>N</i> -(bis(dimethylamino)methylene)-4-sulfobutan-1-aminium hydrogensulfate	[BsTmG][HSO ₄]
2		1-(4-sulfobutyl)pyridinium hydrogensulfate	[BsPy][HSO ₄]
3		<i>N,N,N</i> -triethyl-4-sulfobutan-1-aminium hydrogensulfate	[BsEt ₃ N][HSO ₄]
4		1-methyl-3-(4-sulfobutyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium hydrogensulfate	[BsMIm][HSO ₄]
5		<i>N</i> -(bis(dimethylamino)methylene)-4-sulfobutan-1-aminium tetrafluoroborate	[BsTmG][BF ₄]
6		<i>N</i> -(bis(dimethylamino)methylene)-4-sulfobutan-1-aminium trifluoromethanesulfonate	[BsTmG][CF ₃ SO ₃]
7		<i>N</i> -(bis(dimethylamino)methylene)-4-sulfobutan-1-aminium 2,2,2-trifluoroacetate	[BsTmG][CF ₃ COO]
8		3-butyl-1-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium hydrogensulfate	[BIMIm][HSO ₄]

在硅胶柱上层析(乙酸乙酯:石油醚=20:1),得到纯的目标产物,分别用GC-MS、¹H NMR以及¹³C NMR进行表征。

2 结果与讨论

2.1 离子液体结构对 Prins 缩合反应的影响

Prins 反应是典型的酸催化反应。我们首先选取苯乙烯和三聚甲醛反应为探针(反应方程式为Eq.1),在80℃、氮气氛围下反应10h,对不同的磺酸功能化离子液体的催化性能进行了考察,结果见表2。

通过GC-MS检测发现,所得到的主要产物为预期的4-苯基-1,3-二氧己环,副产物主要为苯乙烯

二聚体以及苯乙烯水合产物。

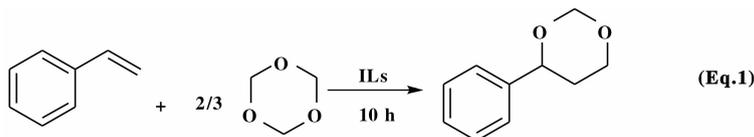
通过表2可知,离子液体的结构不同,相应的反应结果也不同,说明它们催化活性的迥异。当阳离子同为烷基磺酸功能化的胍离子时,阴离子共轭酸的Brønsted酸性差异是造成催化剂活性不同的主要因素。[BsTmG][BF₄], [BsTmG][CF₃SO₃]和[BsTmG][HSO₄]作为催化剂时的转化率要远远好于[BsTmG][CF₃COO]的(entries 1、2、8与entry 3)。前3种阴离子共轭酸的Brønsted酸性相差不大,苯乙烯的转化率都很高,但当[BsTmG][BF₄]和[BsTmG][CF₃SO₃]催化反应时(entries 1、2),产物的产率低,[BsTmG][HSO₄]表现出最佳的实验结果(entry 8),产物4-苯基-1,3-二氧己环的产率是

81%。出现这一结果的原因可能是不同阴、阳离子对之间的作用力及作用方式不同, 对离子液体的极性和溶解性造成不同影响, 进而使得产率上存在差异。使用离子液体 [BsTmG][CF₃COO] 作催化剂

时, 反应结束后可以观察到大量原料三聚甲醛晶体, 苯乙烯转化很少, 没有目标产物生成, 只生成了苯乙烯的二聚体, 这是因为该催化剂酸性很弱, 不能催化三聚甲醛解离成甲醛分子。

表 2 不同的离子液体催化下的苯乙烯和三聚甲醛的反应结果^a

Table 2 Results of reaction of styrene and trimformol in different Brønsted acidic ILs as catalyst^a



Entry	IL	Conv. /% ^b	Yield /% ^c
1	[BsTmG][BF ₄]	100	53
2	[BsTmG][CF ₃ SO ₃]	100	21
3	[BsTmG][CF ₃ COO]	20	0
4	[BsMIm][HSO ₄]	100	77
5	[BMIm][HSO ₄]	8	0
6	[BsEt ₃ N][HSO ₄]	100	71
7	[BsPy][HSO ₄]	100	75
8	[BsTmG][HSO ₄]	100	81

a. 45 mmol styrene, 45 mmol triformal, 10 h, 80 °C, 2.25 mmol catalyst;

b. Conversion of styrene;

c. Yield of 4-phenyl-1,3-dioxane. GC analysis without further purification.

保持硫酸氢根阴离子不变, 将离子液体中的阳离子变为其它烷基磺酸功能化的季铵离子, 对反应结果也有微弱影响。离子液体 [BsMIm][HSO₄]、[BsEt₃N][HSO₄] 以及 [BsPy][HSO₄] 对这一缩合反应同样具有较好的催化活性 (entries 4、6、7), 在与 [BsTmG][HSO₄] (entry 8) 比较时, 虽然反应转化率几乎一样, 但是产物产率选择性略低。原因可能是由于 N 上连接的取代基增大使得胍类离子液体的亲酯能力增强, 对目标产物的溶解能力增加, 从而提高了产率。阳离子端基上磺酸基团的存在至关重要, 这是离子液体酸性的主要来源, [BMIm][HSO₄] 上没有磺酸基团, 在催化该反应时活性非常差 (entry 5), 仅有少量的苯乙烯发生了二聚反应。

2.2 温度对 Prins 缩合反应的影响

以离子液体 [BsTmG][HSO₄] 为催化剂, 考察了反应温度对苯乙烯和三聚甲醛间的缩合反应的影响, 结果见图 1。

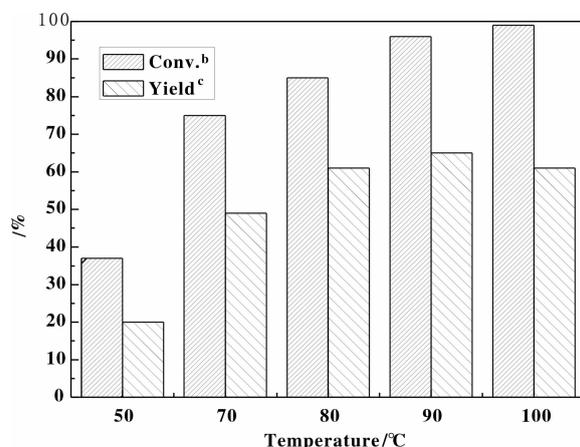


图 1 不同温度下苯乙烯和三聚甲醛反应的结果^a

Fig. 1 Results of Prins reaction under different reaction temperatures^a

a. 45 mmol styrene, 30 mmol triformal, 6 h, 2.25 mmol [BsTmG][HSO₄]; b. Conversion of styrene;

c. Yield of 4-phenyl-1,3-dioxane. GC analysis without further purification.

由图1可知,随着反应温度从50℃增加到100℃,苯乙烯的转化率一直从38%升高到99%。当温度小于80℃时,随着温度的升高,目标产物4-苯基-1,3-二氧己环的产率呈现增大趋势(20%~60%);当温度高于80℃时,4-苯基-1,3-二氧己环的产率变化很小。导致这种趋势的原因,一方面是高温下三聚甲醛解聚太快,甲醛分子来不及和苯乙烯分子反应,就自聚形成稳定的多聚甲醛;另一方面,苯乙烯在高温下自聚反应加快,致使选择性降低。因此,80℃是该反应适宜的温度。

2.3 时间对 Prins 缩合反应的影响

反应时间对苯乙烯和三聚甲醛间缩合的影响如图2所示。在离子液体[BsTmG][HSO₄]的催化作

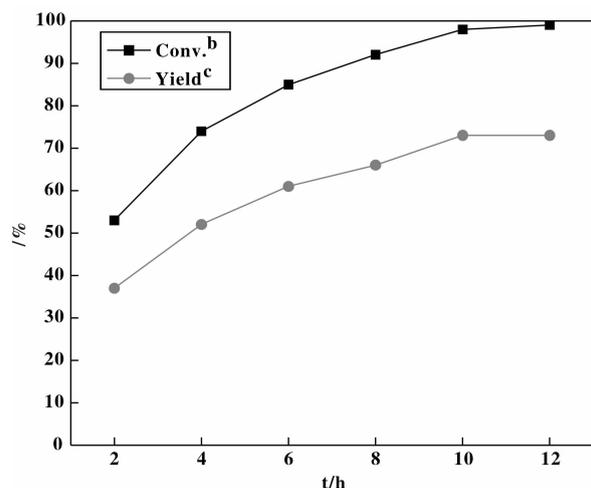


图2 不同时间下苯乙烯和三聚甲醛反应的结果^a

Fig. 2 Results of Prins reaction under different reaction time^a

- a. 45 mmol styrene, 30 mmol triformol, 80 °C, 2.25 mmol [BsTmG][HSO₄]; b. Conversion of styrene;
c. Yield of 4-phenyl-1,3-dioxane. GC analysis without further purification.

用下,随着反应时间从2h延长至10h,底物苯乙烯的转化率和目标产物4-苯基-1,3-二氧己环的产率都呈现了增大趋势。当时间大于10h后,反应转化率有轻微地上升,产物产率则几乎没有变化。综合考虑,认为10h的反应时间较佳。

2.4 原料摩尔比对 Prins 缩合反应的影响

采用离子液体[BsTmG][HSO₄]作为催化剂,基于前面分析得到的优化反应条件下,研究了不同的醛烯摩尔比进行 Prins 反应,所得结果列于表3中。

表3 不同原料摩尔比下苯乙烯和三聚甲醛反应的结果^a

Table 3 Results of Prins reaction under different Molar ratio of styrene to triformol^a

Entry	Molar ratio of triformol /styrene	Conv. /% ^b	Yield /% ^c
1	0.4/1	80	49
2	0.7/1	98	74
3	1.0/1	100	81
4	1.3/1	100	82

a. 45 mmol styrene, 80 °C, 10 h, 2.25 mmol [BsTmG][HSO₄];

b. Conversion of styrene;

c. Yield of 4-phenyl-1,3-dioxane. GC analysis without further purification.

通过比较表3中数据可知,三聚甲醛和苯乙烯的摩尔比从0.4:1增加到0.7:1时,底物苯乙烯的转化率随之提高,当摩尔比达到1:1时,底物的转化率趋于平衡,目标产物4-苯基-1,3-二氧己环产率则一直呈现出增大趋势。继续增加三聚甲醛和苯乙烯的摩尔比至1.3:1,反应转化率和产物产率基本都不发生变化,反应体系到达平衡状态。

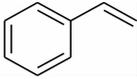
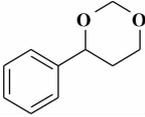
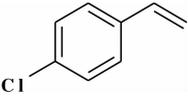
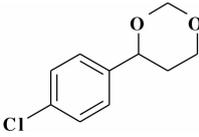
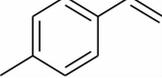
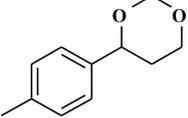
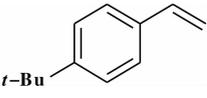
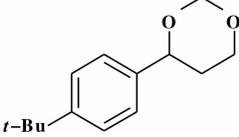
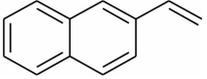
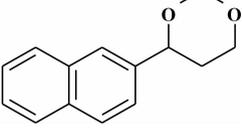
增加反应体系中原料三聚甲醛的浓度,会使得苯乙烯和三聚甲醛接触几率增大,在酸性催化剂的作用下,有利于反应向正方向进行,苯乙烯的转化率也因此变大;但当三聚甲醛的浓度过高时,随着反应的进行,苯乙烯的浓度降低,过剩的甲醛分子间会快速的发生自聚,形成稳定的多聚甲醛,所以目标产物的产率达到81%后没有持续升高。

2.5 不同烯烃与三聚甲醛生成1,3-二氧己环衍生物

在优化后的反应条件下,不同的烯烃和三聚甲醛在离子液体[BsTmG][HSO₄]催化下的反应结果见表4所示。

结果显示,当苯环上连有甲基或叔丁基时,产物收率变化不大(entries 3、4),这是因为两者均是弱的给电子基团,诱导效应不明显。在苯环上引入吸电子基团氯原子时,降低了烯烃的亲核能力,活性减弱,所以收率略有减小(entry 2)。以萘乙烯为底物时,产物收率比起芳基烯烃的要小很多(entry 5),这是因为萘基团的电子离域效应,致使烯烃活性降低。

表 4 [BsTmG][HSO₄]催化合成 1,3-二氧己环衍生物^aTable 4 [BsTmG][HSO₄] catalyzed synthesis of 1,3-dioxane derivatives^a

Entry	Alkene	Product ^b	<i>t</i> /h	Yield ^c /%
1			10	86
2			12	76
3			10	86
4			12	82
5 ^d			12	53

a. 10 mmol alkene, 10 mmol triformol, 80 °C, 0.5 mmol [BsTmG][HSO₄];

b. All products were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectroscopy;

c. Isolated and unoptimized yields;

d. Toluene as solvent; 2 mL

合成的 1,3-二氧己环衍生物的特征数据如下:

4-苯基-1,3-二氧己环, 淡黄色液体。 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.74–1.81 (m, 1H), 2.10–2.22 (m, 1H), 3.89–3.97 (dt, *J*=2.6, 11.2 Hz, 1H), 4.23–4.29 (dd, *J*=6.7, 11.5 Hz, 1H), 4.68–4.73 (dd, *J*=2.6, 11.0 Hz, 1H), 4.96 (d, *J*=6.4 Hz, 1H), 5.28 (d, *J*=6.4 Hz, 1H), 7.30–7.38 (m, 5H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 33.8, 66.7, 78.6, 94.5, 125.7, 128.2, 128.9, 141.5; GCMS: *m/z* 164 M⁺, 134, 118, 105, 91, 77, 51.

4-(4-氯苯基)-1,3-二氧己环, 透明的液体。

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.72 (dt, *J*=13.9, 1.2 Hz, 1H), 2.04 (ddd, *J*=13.2, 5.0, 1.8 Hz, 1H), 3.87 (td, *J*=12.0, 2.4 Hz, 1H), 4.21 (dd, *J*=11.6, 4.8 Hz, 1H), 4.65 (dd, *J*=11.5, 2.5 Hz, 1H), 4.89 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 5.22 (d, *J*=6.5 Hz, 1H), 7.26–7.38 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 33.9, 66.8, 77.9, 94.1, 127.1, 128.6, 133.4, 140.0; GCMS: *m/z* 198 M⁺, 154, 140, 117, 103, 77, 58.

4-(4-甲基苯基)-1,3-二氧己环, 透明的液体。
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.74 (d, *J*=13.5 Hz, 1H), 2.13 (qd, *J*=9.5, 5.0 Hz, 1H), 2.36

(s, 3H), 3.88 (dd, $J=13.8, 2.3$ Hz, 1H), 4.23 (dd, $J=12.5, 5.0$ Hz, 1H), 4.65 (d, $J=11.2$ Hz, 1H), 4.92 (d, $J=6.5$, 1H), 5.23 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.17-7.30 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 21.1, 33.9, 66.9, 78.7, 94.2, 125.7, 129.1, 137.5, 138.5; GCMS: m/z 178 M^+ , 133, 119, 105, 91, 65.

4-(4-叔丁基苯基)-1,3-二氧己环, 透明固体.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.35 (s, 9H), 1.75 (dt, $J=13.9, 1.2$ Hz, 1H), 2.14 (dd, $J=12.2, 5.0$ Hz, 1H), 3.92 (td, $J=12.0, 2.8$ Hz, 1H), 4.23 (dd, $J=11.5, 5.0$ Hz, 1H), 4.65 (dd, $J=11.5, 2.8$ Hz, 1H), 4.89 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 5.22 (d, $J=6.5$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J=8.5$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=8.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 31.3, 33.6, 34.5, 67.0, 78.6, 94.2, 125.2, 125.9, 138.3, 149.7; GCMS: m/z 220 M^+ , 205, 162, 147, 133, 119, 91.

4-(2-萘基)-1,3-二氧己环, 白色的固体.

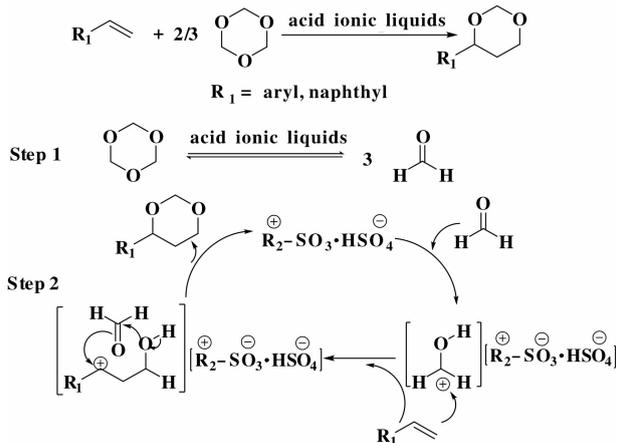
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 1.84 (d, $J=13.8$ Hz, 1H), 2.19 (m, 1H), 3.94 (t, $J=11.8$ Hz, 1H), 4.25 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 4.82 (d, $J=11.6$ Hz, 1H), 4.97 (dd, $J=6.4, 2.3$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J=6.4$ Hz, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.44-7.57 (m, 3H), 7.79-7.94 (m, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 34.0, 66.9, 78.8, 94.2, 123.8, 124.4, 125.9, 126.1, 127.6, 128.0, 128.2, 133.0, 133.2, 138.8; GCMS: m/z 214 M^+ , 170, 156, 142, 128, 76.

2.6 酸性离子液体催化机理

烯烃和三聚甲醛的 Prins 缩合反应, 可以认为是烯烃作为亲核试剂与羰基碳原子发生亲核加成反应^[10]. 结合文献中分析的 Prins 反应机理^[11], 我们认为在该催化体系中, 酸性离子液体首先提供氢质子与氧原子结合, 从而促使三聚甲醛解聚为甲醛单体. 接着, 一分子的甲醛羰基被酸性离子液体活化形成正离子中间体, 该中间体再被烯烃亲核进攻, 产生新的正离子, 而后与另一甲醛分子反应, 最终环化形成二氧己环化合物, 见图示 1.

2.7 离子液体 [BsTmG][HSO₄] 的循环使用

以苯乙烯和三聚甲醛为原料, 在优化反应条件下考察了催化剂 [BsTmG][HSO₄] 的循环使用性能. 反应结束后, 将反应混合物冷却至室温, 上层有机



图示 1 烯烃和三聚甲醛的 Prins 反应及离子液体催化下的反应机理

Scheme 1 Mechanism of Prins reaction of alkenes with trimethylol catalyzed by ILs

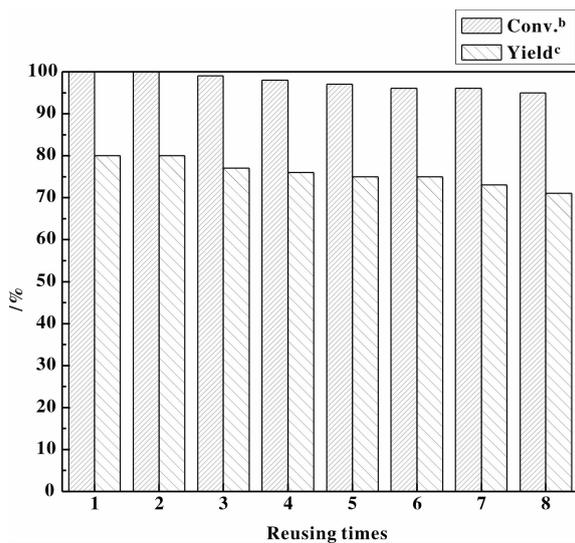


图 3 催化剂的重复利用^a

Fig. 3 Reuses performance of the catalyst^a

a. 45 mmol styrene, 45 mmol trimethylol, 80 °C, 10 h,

2.25 mmol [BsTmG][HSO₄];

b. Conversion of styrene;

c. Yield of 4-phenyl-1,3-dioxane are based on GC analysis.

相倾倒后, 用乙酸乙酯稀释, 加入内标物, 直接用气相色谱分析, 下层离子液体在 80 °C 的油浴中真空加热 1 h 后, 便可直接用于下一组循环. 由图 3 可见, 经简单处理过的催化剂循环使用 8 次, 目标产物的产率和反应转化率都没有出现较大幅度的降低, 这也表明, 离子液体 [BsTmG][HSO₄] 在循环使用过程中保持稳定.

3 结 论

我们开发了一种酸功能化离子液体催化的 Prins 反应新体系, 该体系以烯烃与安全稳定的三聚甲醛作为底物. 实验表明阴离子共轭酸的 Brønsted 酸性差异是造成离子液体催化活性不同的主要因素, 此外, 阳离子取代基团的大小及磺酸基团上氢质子的存在也影响其催化活性. 而当反应温度 80 °C, 反应时间 10 h, 三聚甲醛与苯乙烯的摩尔比为 1 : 1, 催化剂是底物摩尔量的 5% 时, 苯乙烯的转化率可达到 100%, 产物 4-苯基-1,3-二氧己环的产率为 81%. 该催化体系后处理简单, 底物适用性好, 并且催化剂可循环使用, 具有一定的实用价值和应用前景.

参考文献:

[1] Arundale E, Mikeska L A. The olefin-aldehyde condensation: The Prins reaction [J]. *Chem Rev*, 1952, **51**: 505-555.

[2] Pastor I M, Yus M. The Prins reaction: Advances and applications [J]. *Curr Org Chem*, 2007, **11**: 925-957.

[3] Qian Guo-lei(钱国磊), Li Guo-hua(李国华), Wang Yue-xin(王月欣), et al. Research development of the Prins reaction catalysts(Prins 反应催化剂的研究进展) [J]. *Journal of Anhui Agri Sci*(安徽农业科学), 2009, **37**(18): 8327-8330.

[4] Wolfson A, Wuyts S, De vos D E, et al. Aerobic oxidation of alcohols with ruthenium catalysts in ionic liquids [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, **43**: 8107-8110.

[5] Cai Y-Q, Peng Y-Q, Song G-H. Amino-functionalized ionic liquids as an efficient and recyclable catalyst for Knoevenagel reactions in water [J]. *Catal Lett*, 2006, **109**: 61-63.

[6] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, **39**: 3772-3789.

[7] Li D-M, Shi F, Peng J-J, et al. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes [J]. *J Org Chem*, 2004, **69**: 3582-3585.

[8] Lu R-L, Li Zh, Chen J, et al. Green oxidation of cyclohexene to adipic acid with hydrogen peroxide catalyzed by 12-phosphotungstate acid and ionic liquids [J]. *J Mol Catal (China)*, 2007, **21**(3): 268-271.

[9] Wang W-J, Shao L-L, Cheng W-P, et al. Brønsted acidic

ionic liquids as novel catalysts for Prins reaction [J]. *Catal Commun*, 2008, **9**: 337-341.

[10] Song He-yuan(宋河远), Tang Zhong-hua(唐中华), Chen Jing(陈静). Prins condensation of formaldehyde with alkene using functional acid ionic liquid as catalyst (功能化酸性离子液体催化甲醛与烯烃的 Prins 缩合反应) [J]. *J Mol Catal, (China)*(分子催化), 2008, **22**(5): 403-407.

[11] Fang D, Jiao CH-M, Zhang H-B, et al. Synthesis of dioxanes via Prins reaction catalyzed by acyclic acidic ionic liquids [J]. *J Ind Eng Chem*, 2010, **16**: 233-237.

[12] Zhang J, Hua L, Li F-F, et al. Prins cyclization of styrenes or acetophenone catalyzed by DBSA in water [J]. *Synthetic Commun*, 2012, **42**: 1234-1242.

[13] Bach T, Löbel J. Selective Prins reaction of styrenes and formaldehyde catalyzed by 2,6-di-*tert*-butylphenoxy-(difluoro)borane [J]. *Synthesis*, 2002, 2521-2526.

[14] Du Y, Tian F. Efficient synthesis of 1,3-dioxanes catalyzed by trifluoromethane-sulfonic acid using formalin as formaldehyde source [J]. *Catal Commun*, 2007, **8**: 2012-2016.

[15] Yadav J S, Reddy B V S, Bhaishya G. InBr₃-[bmin]PF₆: A novel and recyclable catalytic system for the synthesis of 1,3-dioxane derivatives [J]. *Green Chem*, 2003, **5**: 264-266.

[16] Li G, Gu Y, Ding Y, et al. Wells-Dawson-type molybdovanadophosphoric heteropoly acids-catalyzed Prins cyclization of alkenes with paraformaldehyde under mild conditions-a facile and efficient method to 1,3-dioxane derivatives [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, **218**: 147-152.

[17] Xia CH-G, Tang ZH-H, Chen J, et al. US, 7244854B2 [P], 2007.

[18] Chen J, Song H-Y, Xia CH-G, et al. US, 7598402B2 [P], 2009.

[19] Chen J(陈静), Song H-Y(宋河远), Xia CH-G(夏春谷), et al. CN(中国专利), 101311154A [P], 2010.

[20] Song H-Y, Li ZH, Chen J, et al. Brønsted acidic ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the carbonylation of formaldehyde [J]. *Catal Lett*, 2012, **142**: 81-86.

[21] Xia CH-G(夏春谷), Li ZH(李臻), Liu J-M(刘佳梅), et al. CN(中国专利) 102040545A, [P], 2011.

[22] Liu J-M, Wang F, Li ZH, et al. Novel guanidinium zwitterions and derived ionic liquids: physicochemical properties and DFT theoretical studies [J]. *Struct Chem*, 2011, **22**: 1119-1130.

The Prins Reaction of Alkenes with Triformol Catalyzed by Acidic Functional Ionic Liquids

LEI Min, ZHAO Ying-wei, WU Li, XIA Chun-gu

(State Key Laboratory of Oxo-Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Some recyclable acidic functional ionic liquids have been used as catalysts for the synthesis of 1,3-dioxane derivatives in solvent-free system via Prins reaction, using olefin and triformol as substrates. The ionic liquid [BsTmG][HSO₄] exhibits the best catalytic activity for this reaction. The effects of the reaction conditions, such as reaction temperature, reaction time and molar ratio of materials, were examined and the optimal conditions were as follows: n (catalyst) : n (alkene) = 5.0%, n (triformol) : n (alkene) = 1 : 1, 80 °C, 10 h. The catalytic system is suitable for a wide scope of substrates and the catalyst [BsTmG][HSO₄] could simply be recycled and re-used for eight times without a noticeable decrease in the catalytic activity.

Key words: acidic functional ionic liquids; Prins reaction; triformol

《分子催化》简介

《分子催化》是由中国科学院兰州化学物理研究所主办、中国科学院主管、科学出版社出版的向国内外公开发行的学术性刊物。主要报道有关分子催化方面最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及综合述评等栏目。内容侧重于配位催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等。工业催化过程中的均相催化剂、固载化学的均相催化剂、固载化的酶催化剂等活化、失活和再生；用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的内容，本刊亦有报道。读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系的师生。

《分子催化》已被 EI、美国化学文摘(CA)、俄罗斯化学文摘、中国科学引文数据库、中国化学文献数据库、中国学术期刊文摘、中国化工文摘等国内外文献数据库收录。《分子催化》现为《中文核心期刊要目总览》的中国核心期刊和中国科技核心期刊。曾荣获中科院和甘肃省科委“优秀期刊三等奖”和“优秀科技期刊”奖。

《分子催化》为双月刊，每逢双月末出版，大 16 开本，约 16 万字，每册定价 20.00 元。中国标准刊号：ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。

欢迎订阅，欢迎来稿。