

磺酸功能化双核离子液体催化合成双酚 F

何志成, 吴志民, 李勇飞, 王 庆, 潘浪胜, 刘跃进

(湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要: 合成并表征了4种具有Brønsted酸性的磺酸功能化咪唑类离子液体催化剂, 考察了其在催化苯酚、甲醛合成双酚F反应中的催化活性. 结果表明磺酸功能化双核离子液体双-(3-磺酸丙基-1-咪唑) 亚丁基硫酸氢盐([DP-SIM][HSO₄]₂)不仅催化活性最佳, 还提高了4,4'-双酚F异构体的含量. 以[DP-SIM][HSO₄]₂为催化剂, 在苯酚与甲醛摩尔比30:1、离子液体催化剂质量浓度6.8%、反应温度90℃、反应时间60 min的优化条件下, 双酚F收率可达94.1%, 同时提出了其催化合成双酚F的反应机理. 该离子液体催化剂腐蚀性低, 易分离回收, 在重复使用6次后, 双酚F收率仍在70%以上.

关键词: 磺酸功能化; 离子液体; 苯酚; 双酚F

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

双酚F是苯酚和甲醛经羟烷基化缩合反应得到的一种重要化工中间体, 有4,4'-双酚F、2,4'-双酚F及2,2'-双酚F 3种异构体, 其中以4,4'-双酚F异构体性能最佳. 由双酚F衍生的下游产品, 在耐热、耐湿、绝缘、加工和力学性能等方面优于以双酚A为原料的同类产品, 能满足高固体涂料、电子级环氧树脂、铸塑及浇铸成型、阻燃性材料、大型风电环氧树脂等性能要求, 应用前景看好^[1-3].

早期有磷酸法催化苯酚、甲醛合成双酚F的研究报道, 但存在副反应多、设备腐蚀严重、酸回收及产物后处理复杂等问题^[4]. 近年来, 开发反应条件温和、高效和可重复使用的环境友好型催化剂成为研究热点, 如Al改性MCM-41介孔分子筛^[5]、H-beta沸石^[6]、负载磷钨酸的硅胶^[7]、羟基磷灰石^[8]等固体酸催化剂. 但固体酸催化剂仍存在孔道内催化活性下降快、重复使用性差等问题. 离子液体作为一种可功能化设计的新型绿色溶剂与催化剂, 能有效避免传统酸催化方法带来的环境污染和设备腐蚀等问题而备受关注^[9-11]. 我们前期研究表明, 水溶性Brønsted酸性咪唑离子液体在催化苯酚羟烷基化反应过程中具有催化活性高、可分离回收并重复使用等优点^[3,12-14]. 磺酸功能化离子液体不仅具有较强的Brønsted酸性与水溶性, 且酸性位密度高, 酸度分布均匀、酸性不易流失等优点^[15-16], 而阳离

子取代基团大小也会影响其催化活性^[17]. 因此, 我们将磺酸基团引入到水溶性Brønsted酸性咪唑离子液体的咪唑基中, 并进行单核与双核咪唑基磺酸功能化离子液体催化活性的对比, 考察它们在催化苯酚、甲醛合成双酚F反应过程中的催化活性和对双酚F 3种异构体分布的影响.

1 实验部分

1.1 主要试剂

N-甲基咪唑, Aldrich公司; 咪唑, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 1,3-丙磺酸内酯, 天津希恩思生化科技有限公司; 1-三甲基硅咪唑, 天津希恩思生化科技有限公司; 1,4-二溴丁烷, 成都贝斯特试剂有限公司; 甲苯, 衡阳市凯信化工试剂有限公司; 苯酚, 西陇化工股份有限公司; 37% 甲醛水溶液, 长沙安泰精细化工实业有限公司; 浓硫酸, 株洲市星空化玻有限公司; 乙醚, 天津富宇精细化工有限公司; 乙酸乙酯, 天津富宇精细化工有限公司. 以上试剂均为分析纯.

1.2 实验仪器

傅里叶红外变换光谱仪 Nicolet 380, Nicolet公司; 核磁共振波谱仪 AV400, Bruker公司; 安捷伦液相色谱 1260, 安捷伦科技有限公司; 旋转蒸发仪 RE-2000A, 上海雅莱生化设备仪器有限公司; 真空

收稿日期: 2014-08-20; 修回日期: 2014-09-13.

基金项目: 国家自然科学基金(NO. 21276217).

作者简介: 何志成(1988-), 男, 硕士研究生.

* 通讯联系人, 吴志民, E-mail: xdwuzm@163.com; 刘跃进, E-mail: xdlyj@163.com.

干燥箱 DZ-ZBCII, 上海沪沁仪器设备有限公司。

1.3 离子液体合成

参照文献[18-21], 合成离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM][HSO₄])、1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐([MSIM][HSO₄])、1,3-二丙基磺酸咪唑硫酸氢盐([DSIM][HSO₄])、双-(3-丙基磺酸-1-咪唑)亚丁基硫酸二氢盐([DPSIM][HSO₄]₂), 化学结构式如图 1 所示。

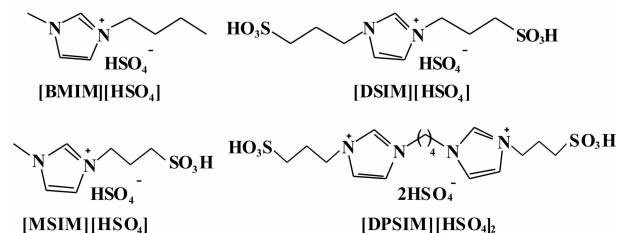


图 1 离子液体的结构

Fig. 1 Structures of ionic liquids

1.4 离子液体表征

用美国 Nicolet 公司傅里叶红外光谱仪 Nicolet 380 测定离子液体的红外光谱(KBr 压片, 测试范围 400 ~ 4 000 cm⁻¹), 用德国 Bruker 公司 AV400 型核

磁共振波谱仪(频率为 400MHZ)对离子液体的结构进行表征。

1.5 离子液体酸度测定

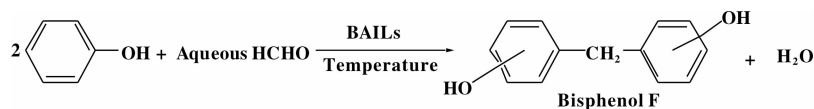
用 UV-Vis-Hammett 指示剂法测定离子液体酸度^[22-23], 水作溶剂, 4-硝基苯胺(10mg/L, pKa = 0.99)为指示剂, 离子液体浓度为 60 mmol/L, 用 UV-Vis 分光光度计和 Hammett 指示剂检测并计算离子液体酸度 H₀, H₀ 值越小, 酸性越强。

$$H_0 = pK(I)_{aq} + \log([I]/[IH^+]) \quad (1)$$

其中 pK(I)_{aq} 为碱性指示剂水溶液的 pKa 值, [I] 和 [IH⁺] 分别表示未被质子化和被质子化的指示剂浓度。

1.6 合成双酚 F

在氮气保护下, 在反应器中加入一定量的苯酚、37% 甲醛溶液和离子液体催化剂, 搅拌, 加热回流反应, 反应结束后冷却至室温, 取样分析, 向反应液中加入适量乙酸乙酯, 充分振荡后静置分层, 上层为溶有过量苯酚及产物的乙酸乙酯溶液, 减压蒸馏除去过量苯酚及少量乙酸乙酯, 即为双酚产品。下层离子液体经乙醚洗涤后于真空干燥箱中干燥, 用于下次反应。双酚 F 合成反应式如下:



用安捷伦液相色谱 1260 外标法对双酚 F 进行定量分析。色谱条件: 色谱柱: Agilent SB-C₁₈, 4.6 × 250 mm; 流速: 1 mL/min; 流动相: 甲醇/水(3 : 2,

v/v); 检测器: UV(270 nm); 柱温: 30 °C。双酚 F 收率计算公式为^[7,12]:

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{The actual quality of bisphenol F formed}}{\text{The theoretical quality of bisphenol F formed based on consumed formaldehyde}} \times 100 \quad (2)$$

1.7 离子液体腐蚀性考察

用 JDMK-50 测试级马口铁片(55 × 50 × 0.28 mm) 为试样, 分别在 25、60、90 °C 下, 考察其在 100% 与 30% 离子液体溶液中的腐蚀性, 并分别与其在 85%、30% 磷酸溶液中的腐蚀性对比。试样经去油垢和清洗干燥后称重, 分别置于盛有上述体系的玻璃皿, 浸渍一定时间后称取铁片质量, 腐蚀率 [g/(m² · h)] 按下式计:

$$\text{Corrosion rate} = \frac{m_1 - m_2}{S \times t} \quad (3)$$

式中: m₁、m₂ 分别为试验前后试样质量, g; S-试样

面积, m²; t-试验时间, h。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

4 种离子液体的红外表征如图 2 所示。离子液体 2、3、4 在 3 442 ~ 3 448 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应于离子液体内缔合羟基-OH 峰, 在 1 565 ~ 1 648 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应于咪唑环上的 C = N 伸缩振动, 在 1 452 ~ 1 467 cm⁻¹ 处出现的吸收峰对应于-CH₂-弯曲振动。离子液体 1、2 在 2 963 cm⁻¹ 附近出现的吸收峰对应于咪唑环上甲基 C-H 键的

伸缩振动峰, 在 $859 \sim 875 \text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑环的 C—H 键的面外弯曲振动峰, 在 $1\,69 \sim 1\,176$ 和 $1\,033 \sim 1\,052 \text{ cm}^{-1}$ 处为磺酸基团与无机阴离子 HSO_4^- 的红外吸收峰^[24-25]. 据此, 可证实所合成 4 种离子液体的官能团结构.

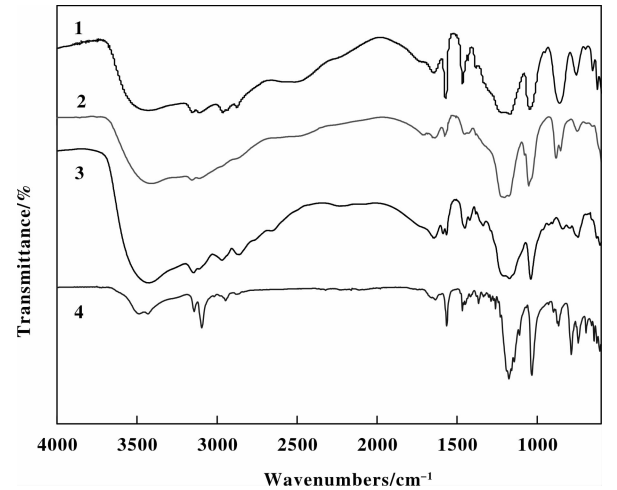


图 2 离子液体的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of ionic liquids

1 [BMIM][HSO₄] 2 [MSIM][HSO₄]
3 [DSIM][HSO₄] 4 [DPSIM][HSO₄]₂

2.2 核磁表征

[BMIM][HSO₄]: ¹H NMR (400MHz, D₂O): δ = 0.90 (t, 3H), 1.36 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 3.89 (s, 3H), 4.22 (m, 2H), 7.45 (m, 2H), 8.74 (s, 1H); [MSIM][HSO₄]: ¹H NMR (400MHz, D₂O): δ = 2.25(m, 2H), 2.85 (q, 2H), 3.82 (s, 3H), 4.29 (q, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.45 (s, 1H), 8.69 (s, 1H); [DSIM][HSO₄]: ¹H NMR (400MHz, D₂O): δ = 8.89 (s, 1H), 7.58 (s, 2H), 4.39 (t, 4H), 2.95 (t, 4H), 2.34 (m, 4H), 2.00(m, 2H); [DPSIM][HSO₄]₂: ¹H NMR (400MHz, D₂O): δ = 1.80 (s, 1H), 2.22 (q, 3H), 2.80 (q, 3H), 4.15 (s, 2H), 4.27 (q, 4H), 7.46 (t, 2H), 8.74 (s, 1H). 核磁表征结果进一步确定了所合成的 4 种离子液体的化学结构.

2.3 离子液体酸度

4 种离子液体的 UV-Vis 光谱如图 3 所示.
据式(1), 4 种离子液体的 Hammett 酸度函数 H₀ 值见表 1.
由表 1 可知, 所合成的 4 种离子液体酸度顺序为: [BMIM][HSO₄] < [MSIM][HSO₄] < [DSIM][HSO₄] < [DPSIM][HSO₄]₂.

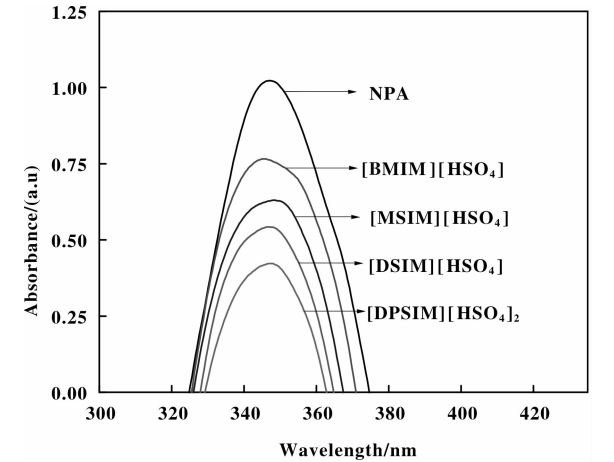


图 3 4 种离子液体的 4-硝基苯胺紫外-可见吸收光谱
Fig. 3 UV-vis Absorption spectra of 4-Nitraniline in four types of ionic liquids

表 1 4 种离子液体的酸度

Table 1 Calculation of the Hammett Function H₀ of 4-Nitraniline in four types of ionic liquids

Ionic liquids	A _{max}	[I]/%	[IH ⁺]/%	H ₀
—	1.023	100	0	—
[BMIM][HSO ₄]	0.766	74.9	25.1	1.46
[MSIM][HSO ₄]	0.628	61.4	38.6	1.19
[DSIM][HSO ₄]	0.542	53.0	47	1.04
[DPSIM][HSO ₄] ₂	0.422	41.3	58.7	0.84

3 催化合成双酚 F

3.1 4 种离子液体催化活性比较

4 种不同酸度的离子液体合成双酚的催化活性比较如表 2 所示. 由表 2 可知, 合成双酚 F 的催化活性顺序为: [BMIM][HSO₄] < [MSIM][HSO₄] < [DSIM][HSO₄] < [DPSIM][HSO₄]₂, 这与其酸度顺序一致. 即离子液体酸性越强, 其催化合成双酚 F 的活性越好. 从表 2 中还可看出, 相比未被磺酸功能化的离子液体[BMIM][HSO₄], 其它 3 种含有磺酸基团的离子液体不仅催化活性明显提高, 而且还提高了 4,4'-双酚 F 异构体的含量, 其中以离子液体[DPSIM][HSO₄]₂ 催化活性最佳, 双酚 F 收率达 94.1%, 4,4'-双酚 F 含量为 42.7%. 故以离子液[DPSIM][HSO₄]₂ 为催化剂, 再进一步考察反应时间、反应温度、离子液体催化剂浓度及酚醛比对双酚 F 收率及其异构体分布的影响.

表 2 四种离子液体催化活性的比较

Table 2 Comparison of catalytic performance among four types of ionic liquids

Catalyst	Yield of Bisphenol F/%	Bisphenol Fisomer distribution/%		
		4,4'-isomer	2,4'-isomer	2,2'-isomer
[BMIM][HSO ₄]	72.7	40.7	47.1	12.2
[MSIM][HSO ₄]	83.3	42.1	42.9	15.0
[DSIM][HSO ₄]	90.6	41.8	43.4	14.8
[DPSIM][HSO ₄] ₂	94.1	42.7	42.8	14.5

3.2 反应时间的影响

反应时间对双酚 F 收率的影响如图 4 所示. 在反应开始阶段 15 ~ 60 min 内, 双酚 F 收率逐渐增加, 由 57.5% 增至 67.6%, 其中 2,4'-双酚 F 含量由 40.1% 增至 42.3%, 2,2'-双酚 F 含量由 15.6% 增至 16.5%, 而 4,4'-双酚 F 含量则从 44.3% 减至 41.2%. 随着反应继续进行, 双酚 F 收率反而逐渐减少, 当反应时间为 120 min 时, 双酚 F 收率下降至 56.6%, 其中 2,4'-双酚 F 含量继续增至 45.5%, 而 2,2'-双酚 F 含量几乎保持不变, 4,4'-双酚 F 含量则减至 38.6%. 这是由于随着反应的进行, 所生成的双酚 F 继续向三聚体或多聚体转化所致^[22]. 故最佳反应时间为 60 min.

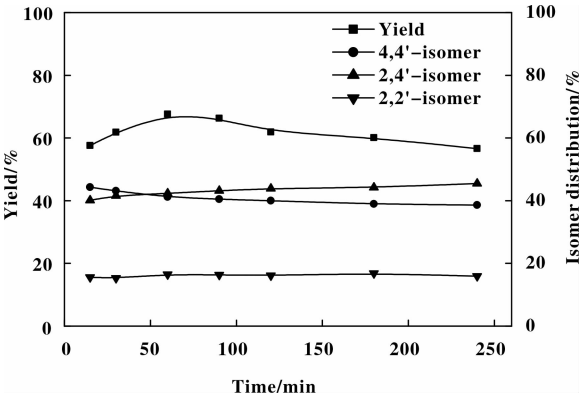


图 4 反应时间对双酚 F 收率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on yield of bisphenol F

3.3 反应温度的影响

反应温度对双酚 F 收率的影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 当反应温度从 60 ℃ 升至 90 ℃ 时, 双酚 F 收率逐渐增加, 90 ℃ 时达到最大收率 67.6%. 这是由于随着反应温度的升高, 水溶性离子液体能更好的分散在反应体系中, 甚至成为均相体系, 这大大降低了反应体系的传质阻力, 提高了了反应速率^[12]. 当温度再继续升高时, 双酚 F 收率却逐渐下降, 这是因为温度过高时, 低沸点的甲醛容易从反

应体系中挥发出去, 从而导致双酚 F 收率下降, 故最佳反应温度为 90 ℃. 而在双酚 F 异构体分布中, 2,4'-双酚 F 含量由 40.9% 增至 44.9%, 2,2'-双酚 F 含量由 15.5% 增至 16.6%, 4,4'-双酚 F 含量则从 43.6% 减至 38.5%. 这是因为 2,4'-双酚 F 与 2,2'-双酚 F 的生成均受热力学控制, 而 4,4'-双酚 F 的生成则受动力学控制的缘故^[5,7].

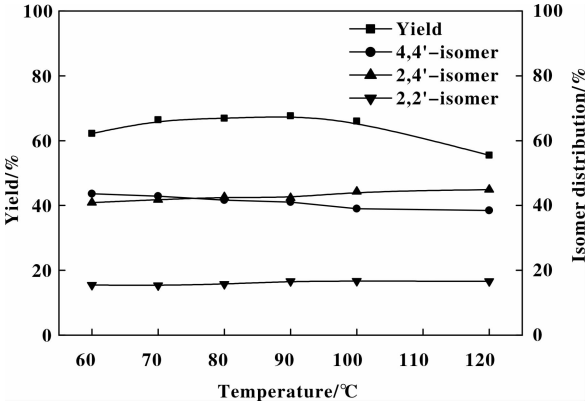


图 5 反应温度对双酚 F 收率的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on yield of bisphenol F

3.4 离子液体催化剂浓度的影响

离子液体催化剂质量浓度对双酚 F 收率的影响如图 6 所示. 由图 6 可知, 随着离子液体催化剂质量浓度由 6.8% 增至 22.7% 时, 双酚 F 收率由 67.6% 增至 70.6%, 这是因为酸性催化反应活性位点随着离子液体催化剂浓度增加而增加的缘故. 但随着离子液体催化剂浓度进一步增大, 双酚 F 收率反而会略有下降. 这是因为反应体系粘度随离子液体催化剂浓度增加, 引起反应传质阻力增加的缘故. 但整体看起来, 离子液体催化剂浓度对双酚 F 收率的影响不大, 故选择最佳离子液体催化剂质量浓度为 6.8%. 另外, 当离子液体催化剂质量浓度由 6.8% 增至 30.7% 时, 2,4'-双酚 F 含量由 42.3% 减至 38.4%, 2,2'-双酚 F 的含量基本不变, 而 4,4'-双酚 F 含量则由 41.1% 增至 45.0%.

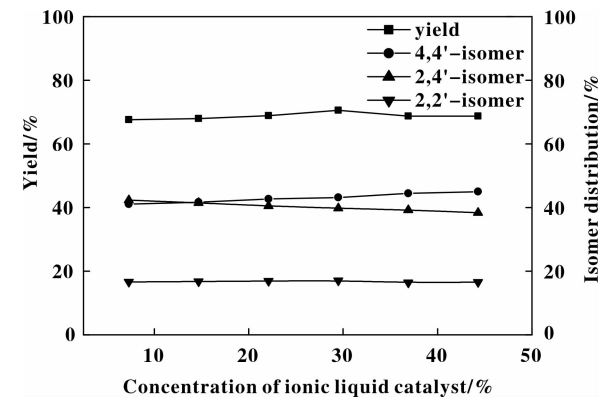


图6 离子液体催化剂浓度对双酚 F 收率的影响
Fig.6 Effect of concentration of ionic liquid catalyst on yield of bisphenol F

3.5 酚醛比的影响

酚醛比对双酚 F 收率的影响如图 7 所示。由图 7 可知，当酚醛比由 2 : 1 增至 8 : 1 时，双酚 F 收率迅速增加，由 24.3% 增至 77.0%。但当酚醛比继续增加时，双酚 F 收率增加缓慢，在酚醛比 30 : 1 时，双酚 F 收率达到 94.1%。这是因为低酚醛比条件下，甲醛易与双酚 F 进一步发生副反应而导致双酚 F 含量低；而在高酚醛比条件下，由于苯酚大量过量，抑制了甲醛与双酚 F 发生副反应，但同时也造成反应体系中活性位点浓度降低，使得双酚 F 收

率增加缓慢。故最佳酚醛比为 30 : 1。另外，酚醛比的变化对 3 种异构体含量的分布影响很小。

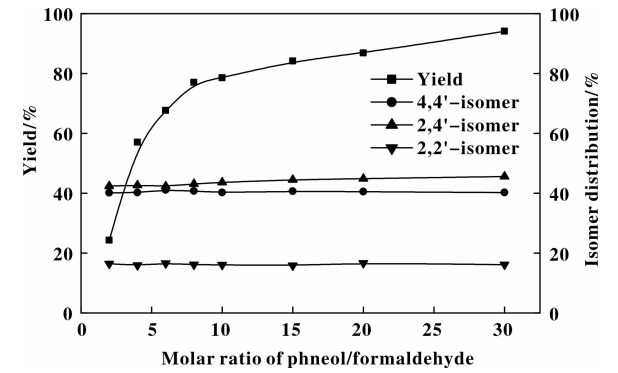


图7 酚醛摩尔比对双酚 F 收率的影响
Fig.7 Effect of molar ratio of phenol to formaldehyde on yield of bisphenol F

3.6 离子液体催化机理

苯酚与甲醛通常通过酸催化烷基化反应机理生成双酚 F^[7,12]。磺酸功能化离子液体与非功能化离子液体相比，多了酸性磺酸基团，故酸性位密度更高、Brønsted 酸性更强。另外，亲水性咪唑类离子液体咪唑环 2 位上的氢与酚羟基之间存在强烈的氢键作用^[26]。据此，我们提出磺酸功能化双核咪唑离子液体催化苯酚与甲醛合成双酚 F 可能的反应机理，如图 8 所示。首先，双核咪唑酸性离子液体中

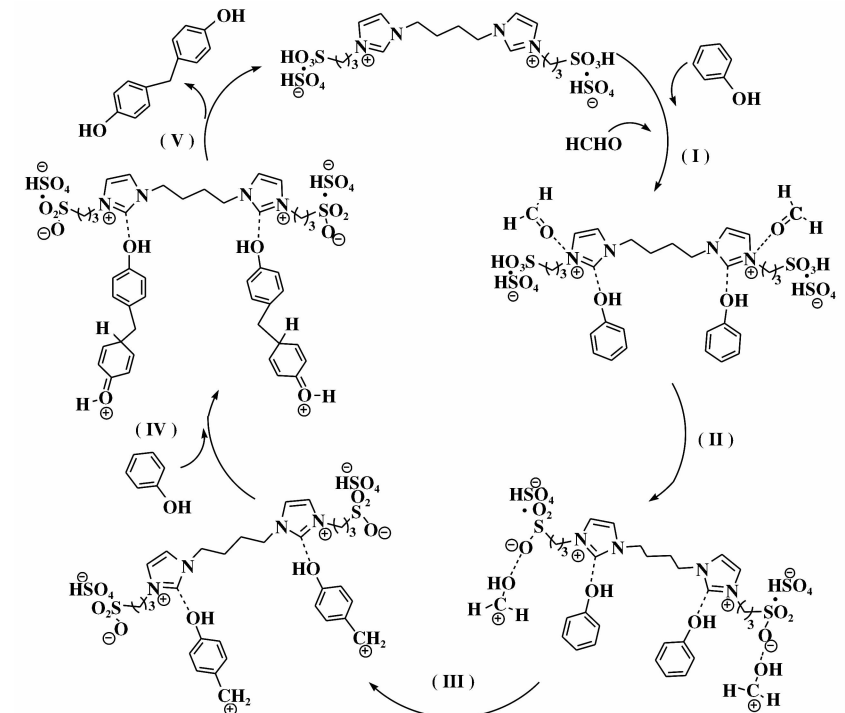


图8 合成双酚 F 的反应机理
Fig.8 The possible reaction mechanism for formation bisphenol F

的两个带正电的 N 原子各与一个甲醛分子中的 O 原子通过静电相互作用^[27], 其咪唑环 2 位氢则各与一个酚羟基通过氢键作用. 同时, 离子液体提供的 2 分子酸质子分别与一个甲醛羰基结合, 形成 2 分子强活性的甲基醇碳正离子. 所形成的甲基醇碳正离子羟基基团与磺酸基团带负电的氧原子通过氢键相互作用^[28-29], 进而进攻苯酚, 形成对位(或邻位)羟基苄基正离子, 然后它们再继续进攻苯酚的对位(或邻位), 最终形成 4,4'-双酚 F(或 2,4'-双酚 F、2,2'-双酚 F).

3.7 离子液体的重复使用

离子液体的重复使用性能考察结果如图 9 所示. 由图 9 可知, 离子液体的催化活性随着重复使用次数增加稍有下降, 但是在重复使用 6 次后, 双酚 F 收率仍在 70% 以上.

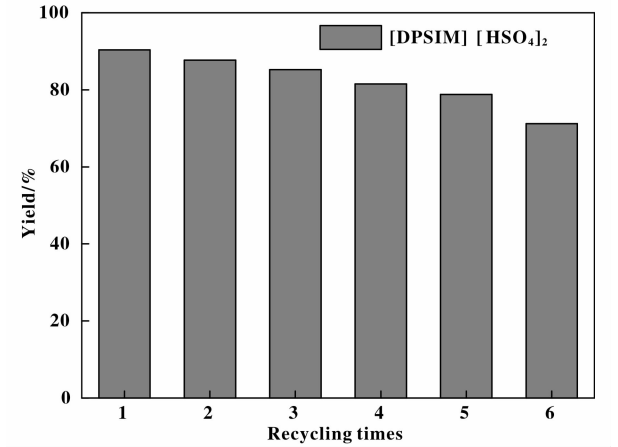


图 9 离子液体的重复使用
Fig. 9 Recycling-uses of ionic liquid

3.8 离子液体的腐蚀性

图 10 为 100% [DPSIM][HSO₄]₂(a) 和 85%

H₃PO₄(b) 在 0 h(1)、6 h(2)、12 h(3)、24 h(4) 对马口铁的腐蚀效果. 浸渍在 [DPSIM][HSO₄]₂ 中的铁片腐蚀速率很低, 而浸渍在浓磷酸中的铁片在 6 h 后铁片颜色加深, 12 h 后铁片腐蚀严重, 24 h 后铁片腐蚀殆尽.

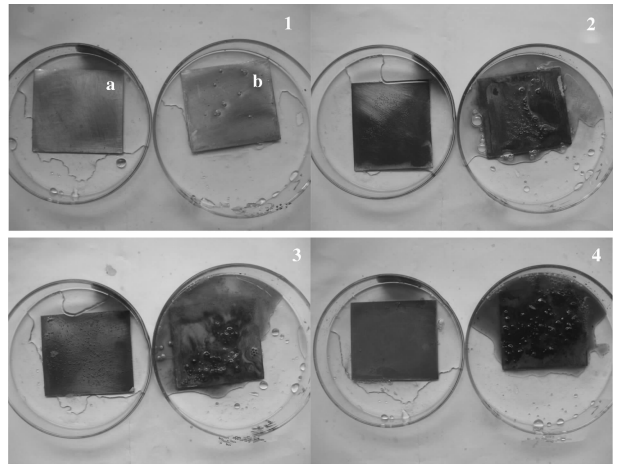


图 10 离子液体与磷酸对马口铁片腐蚀性比较
Fig. 10 Comparison of corrosion of ionic liquid with H₃PO₄

表 3 为不同温度、浸渍 24 h 条件下, 不同浓度的离子液体和磷酸溶液对马口铁片的腐蚀速率. 从表 3 可见, 离子液体与磷酸对马口铁片的腐蚀速率均随着浓度与温度的增加而增加. 常温下, 85% 浓磷酸的腐蚀速率是离子液体 [DPSIM][HSO₄]₂ 腐蚀速率的 7 倍; 而在 90 ℃ 时, 85% 浓磷酸的腐蚀速率是离子液体 [DPSIM][HSO₄]₂ 腐蚀率的 14 倍. 这说明磷酸的腐蚀性与离子液体相比对温度更敏感. 故以离子液体作催化剂合成双酚 F, 能够有效降低对设备的腐蚀性.

表 3 离子液体腐蚀速率比较

Table 3 Comparison of corrosion rate of ionic liquid with H₃PO₄

Temperature/℃	Corrosion rate/((g · m ⁻² · h)			
	100%	30%	85%	30%
	[DPSIM][HSO ₄] ₂	[DPSIM][HSO ₄] ₂	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄
25	0. 048	0. 002	0. 32	0. 28
60	0. 074	0. 009	0. 75	0. 32
90	0. 103	0. 017	1. 43	0. 87

4 结论

具有 Brønsted 酸性的磺酸功能化咪唑类离子液

体催化苯酚、甲醛合成双酚 F 反应中表现出较好的催化活性, 其中以离子液体 [DPSIM][HSO₄]₂ 的催化活性最佳, 在反应时间 60 min、反应温度 90 ℃、

离子液体催化剂质量浓度 6.8%、苯酚与甲醛摩尔比 30:1 的优化条件下, 双酚 F 收率可达 94.1%, 并且还提高了 4,4'-双酚 F 的相对含量, 同时提出了其催化合成双酚 F 的反应机理. 此外, 其腐蚀速率常温下为磷酸的 1/7, 90 °C 下仅为磷酸的 1/14, 在分离回收并重复使用 6 次后, 双酚 F 收率仍在 70% 以上, 说明该 Brønsted 酸性的磺酸功能化咪唑类离子液体在合成双酚 F 中具有较好的应用前景.

参考文献:

- [1] Li Yan-yun(李艳云), Yin Zhen-yan(尹振晏), Lu Jin-hai(卢金海). Synthesis of bisphenol F (双酚 F 的合成) [J]. *J Petrochem Univer* (石油化工高等学校学报), 2006, **19** (3): 33-36.
- [2] Zhang Wen-wen(张文雯), Li Yun-shan(李运山), *et al.* Synthesis of bisphenol F by using modified cation exchange resin (改性阳离子交换树脂催化合成双酚 F) [J]. *Chem Ind Engin Pro* (化工进展), 2007, **26** (7): 1032-1035.
- [3] Wang Qing(王庆), Liu Jie(刘杰), Li Yong-fei(李勇飞), *et al.* Brønsted acid ionic liquid as catalyst for hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F (Brønsted 酸性离子液体催化苯酚羟烷基化反应合成双酚 F) [J]. *J Chem Engin Chin Univer* (高校化学工程学报), 2014, **28** (4): 758-763.
- [4] Morris R Ort, Wilbraham, Mass. Process for making bis(hydroxyphenyl) methanes. US[P], 4400554. 1983-08-23.
- [5] a. Suman K Jana, Tsuyoshi Kugita, Seitaro Namba. Aluminum-grafted MCM-41 molecular sieve: an active catalyst for bisphenol F synthesis process [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2004, **266** (2): 245-250.
b. Fan Zong-liang, Wang Xao-rui, Li Gui-xian, *et al.* Catalytic oxidation of toluene to benzaldehyde over dawson-type heteropoly acid neodymium salt [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (1): 32-38.
c. Wang Ying-jun, Li Xiu-min, Suo Yan-hua, *et al.* Catalytic performance of mesoporous molecular sieve in n-heptane hydroisomerization [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (2): 154-161.
d. Xu Hui-qing, Liu Quan-jie, Jia Li-ming, *et al.* Effect of pore structure and acidity of molecular sieves on C8 aromatics performance [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (3): 252-256.
e. Ai Sha, Nu-la-hong, Liu Jia-xu, Zhao Wen-ping, *et al.* Aromatization of n-butane and i-butane over modified nano-HZSM-5 catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (3): 257-264.
- [6] a. Suman K Jana, Takeshi Okamoto, Tsuyoshi Kugita, Seitaro Namba. Selective synthesis of bisphenol F catalyzed by microporous H-beta zeolite [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2005, **288** (1/2): 80-85.
b. Fan Guo-ce Tang Cong-ming, Li Xin-li, *et al.* Highly efficient pyrophosphate/phosphate catalyst for the dehydration of lactic acid to acrylic acid [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (6): 506-514.
c. Wang De-sheng, Yan Liang, Wang Xiao-lai. Progress of heteropoly acid catalysts [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (4): 366-375.
- [7] a. Garade A C, Kshirsagar V S, Rode C V. Selective hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F over dodecatungstophosphoric acid (DTP) impregnated on fumed silica [J]. *Appl Catal A: Gener*, 2009, **354** (1/2): 176-182.
b. Wang Ying-jun, Yang Mei-e, Suo Yan-hua, Cui Ying-xue. Progress in synthesis and catalytic application of MCM-48 molecular sieve [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2012, **26** (5): 469-477.
c. Wang Xiao-xiao, Guo Shao-qing, Zhang Wei, Zhao Liang-fu. Effect of synthesis conditions on the crystallinity and catalytic performance of SAPO-11 molecular sieves [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2013, **27** (4): 295-306.
- [8] Liu Yue-jin(刘跃进), Dong Jing(董劲), Li Yong-fei(李勇飞), *et al.* CN[P], 201410033045.9(中国专利), 2014.
- [9] Yang Ya-li, Wang Xiao-hua, Kou Yuan, Min En-ze. The expanding family of ionic liquids [J]. *Prog Chem* (化学进展), 2003, **15** (6): 471-476.
- [10] Liang Jin-hua, Ren Xiao-qian, Wang Jin-tang, *et al.* Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts [J]. *J Fuel Chem Technol*, 2010, **38** (3): 275-280.
- [11] Hamid Reza Shaterian, Mohammad Ranjbar. An environmental friendly approach for the synthesis of highly substituted imidazoles using Brønsted acidic ionic liquid, N-methyl-2-pyrrolidonium hydrogen sulfate as reusable catalyst [J]. *J Mol Liq*, 2011, **160** (1): 40-49.
- [12] Wang Qing, Wu Zhi-min, Li Yong-fei, *et al.* The efficient hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F over a thermoregulated phase-separable reaction system containing water-soluble Brønsted acidic ionic liquid [J]. *RSC Adv*, 2014, **63** (4): 33466-33473.

- [13] Liu Yue-jin (刘跃进), Liu Jie(刘杰), Wang Qing(王庆), *et al.* CN[P], 201210015375. 6(中国专利), 2012.
- [14] Liu Yue-jin (刘跃进), Wang Qing(王庆), Wu Zhi-min(吴志民), *et al.* CN[P], 201410169647. 7(中国专利), 2014.
- [15] Yong Liang (雍靛), Xie Cong-xia (解从霞), Yang Kai (杨凯), *et al.* Synthesis of tributyl citrate using acidic functional ionic liquid as catalyst(酸功能化离子液体催化合成柠檬酸三丁酯)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2008, **22**(2): 105–110.
- [16] Xu Guo-rong (徐国荣), Liu Jia-hua (刘建华), Song Da-yong (宋大勇), *et al.* Ester exchange polymerization of 3-hydroxyl propionic acid methyl ester catalyzed by SO₃H-functionalized ionic liquids(磺酸功能化离子液体催化3-羟基丙酸甲酯酯交换聚合反应)[J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2012, **26**(4): 293–299.
- [17] Lei Min (雷敏), Zhao Ying-wei (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): 108–114.
- [18] Maia F M, Rodríguez O, Macedo E A. Relative hydrophobicity of equilibrium phases in biphasic systems (ionic liquid+ water) [J]. *J Chem Thermod*, 2011, **48**: 221–228.
- [19] Leng Yan, Wang Jun, Zhu Dunru, *et al.* Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-induced self-separation catalysts for esterification [J]. *Angew Chemi Inter Ed*, 2009, **48**(1): 168–171.
- [20] Sun Xing-fang, Chen Chang-bao, Feina, *et al.* Synthesis and catalysis performance of sulfonic ionic liquid [J]. *Chem Res Appl*(化学研究与应用), 2011, **23**(6): 667–671.
- [21] Liu Hai-feng, Zeng Fan-xin, Deng Li, *et al.* Brønsted acidic ionic liquids catalyze the high-yield production of diphenolic acid/esters from renewable levulinic acid [J]. *Green Chem*, 2013, **15**(1): 81–84.
- [22] Cécile Thomazeau, Hélène Olivier-Bourbigou, Lionel Magna, *et al.* Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids [J]. *J Ameri Chem Soc*, 2003, **125**(18): 5264–5265.
- [23] Du Zheng-yin, Li Zuopeng, Guo Shu, *et al.* Investigation of physicochemical properties of lactam-based brønsted acidic ionic liquids [J]. *J Phys Chem B*, 2005, **109**(41): 19542–19546.
- [24] Fernanda Fiegenbaum, Emilse M Martini, Michèle O de Souza, *et al.* Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes [J]. *J Pow Sour*, 2013, **243**: 822–825.
- [25] Liang Jin-hua (梁金花), Xu Yue (徐玥), Ren Xiao-qian (任晓乾), *et al.* The studies of the process in esterification of succinate with butanediol over sulfonic functionalized imidazolium ionic liquids catalysts [J]. *J Chem Engin Chin Univer*(高校化学工程学报), 2012, **26**(5): 829–834.
- [26] Tomoki Ogoshi, Takeshi Onodera, Tada-aki Yamagishi, *et al.* Green polymerization of phenol in ionic liquids [J]. *Macrom*, 2008, **41**(22): 8533–8536.
- [27] Dai Wei-lia, Jin Bia, Luo Sheng-lian, *et al.* Polymer grafted with asymmetrical dication ionic liquid as efficient and reusable catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides [J]. *Catal Today*, 2014, **233**: 92–99.
- [28] Mahendra Kumar, Kailash Sharma, Anand Kumar Arya. Use of SO₃H-functionalized halogenfree ionic liquid ([MIM(CH₂)₄SO₃H][HSO₄]) as efficient promoter for the synthesis of structurally diverse spiroheterocycles [J]. *Tetra Lett*, 2012, **53**(34): 604–6608.
- [29] Zeynab Gholamzadeh, Mohammad Reza Naimi-Jamal, Ali Maleki. Highly efficient protection of alcohols as trityl ethers under solvent-free conditions, and recovery catalyzed by reusable nanoporous MCM-41-SO₃H [J]. *Comp Rend Chimi*, 2014, [http:// dx. doi. org/10. 1016/j. crci. 2014. 01. 003](http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2014.01.003).

Synthesis of Bisphenol F Catalyzed by Sulfonic Acid-functionalized Dicationic Imidazolium Ionic Liquids

HE Zhi-cheng, WU Zhi-min, LI Yong-fei, WANG Qing, PAN Lang-sheng, LIU Yue-jin
(College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Four types of sulfonic acid-functionalized Brønsted acidic ionic liquids were synthesized. The structure-catalytic performances of these ionic liquids for the synthesis of bisphenol F by condensation of phenol and formaldehyde were investigated. It was found that the $[\text{DPSIM}][\text{HSO}_4]_2$ showed the excellent catalytic performance compared to other ionic liquids and the reaction mechanism was proposed. Then the effects of reaction time, reaction temperature, concentration of ionic liquid and molar ratio of phenol to formaldehyde on the yield of bisphenol F with $[\text{DPSIM}][\text{HSO}_4]_2$ as catalyst were also studied. Under the optimal conditions of reaction time 60 min, reaction temperature 90 °C, mass concentration of ionic liquid catalyst 6.8% and phenol/formaldehyde ratio 30 : 1, the $[\text{DPSIM}][\text{HSO}_4]_2$ catalyst gave the best yield of bisphenol F of 94.1%. The $[\text{DPSIM}][\text{HSO}_4]_2$ catalyst was also founded to have good reusability and low equipment corrosion. This approach is considered of great potential application in production of bisphenol F.

Key words: sulfonic acid-functionalized; dicationic imidazolium; ionic liquid; catalyst; phenol; bisphenol F

欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物。主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果。辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目。内容侧重于络合催化、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。工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎。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师生。欢迎相关专业人员投稿。

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大16开本,约16万字,每册定价30.00元。

本刊为国内外公开发行。中国标准刊号:ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6。邮发代号:54-69。E-mail信箱:FZCH@licp.cas.cn 网址:www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行。亦可向本刊编辑部直接函购。

本部地址:甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码:730000;电话:(0931)4968226;传真:(0931)8277088。