

文章编号: 1001-3555(2008)02-0185-08

# 亲水性离子液体及其在催化反应中的应用

路瑞玲<sup>1,2</sup>, 刘建华<sup>1,2</sup>, 李臻<sup>1</sup>, 陈静<sup>1\*</sup>

(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 100039)

关键词: 离子液体; 亲水性; 疏水性; 催化; 绿色化学

中图分类号: O645.4 O643.32 文献标识码: A

离子液体由于具有独特的化学和物理性质赢得了人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>. 作为“绿色”的介质, 离子液体替代传统的有机溶剂在许多有机合成和催化反应中发挥着自身独特的优越性<sup>[3,4]</sup>. 由有机阳离子与有机或无机阴离子组成的离子液体具有结构可调性, 即“可设计性”, 因此近年来研究者的目光开始集中于离子液体潜在的催化性能研究, 目前已在酸催化领域取得突破, 并且酸性离子液体参与的酸催化过程已成为绿色催化过程的典范.

在绿色化学的另一研究领域中, 水作为最清洁的绿色资源同样受到重视<sup>[5,6]</sup>. 避免或减少有机溶剂的使用一直是化学领域追求的目标, 然而很多有机化合物在水中的溶解性差甚至一些催化剂对水敏感, 极大地限制了水的应用范围. 近几年研究者开发出对水稳定的路易斯酸<sup>[7]</sup>及水溶性有机金属络合物<sup>[8]</sup>等催化剂在含水体系的催化反应中得到成功应用, 利用催化剂溶于水的性质, 一方面方便了有机产物的分离, 另一方面避免了大量使用有机溶剂, 减少了由此造成的环境污染问题.

离子液体由上世纪40年代的AlCl<sub>3</sub>型发展到90年代以来的对水及空气稳定的非AlCl<sub>3</sub>型, 其研究及应用在最近二十年得到了很大程度的扩展, 尤其是离子液体的“可设计性”使其具备了应用于多种体系的潜质. 利用离子液体的优势在催化领域设计具有不同性质的离子液体, 可以满足不同催化反应过程的需求. 目前应用亲水性催化剂于催化体系中已显示出良好的环境及社会效益, 而且由于催化

剂可溶解在水中, 有机产物和催化剂的分离可以方便地实现. 因此, 本文就亲水性离子液体总结了其作为催化剂在催化反应中的应用.

## 1 离子液体的性质

### 1.1 水对离子液体性质的影响

水会影响一些离子液体自身的化学稳定性, 如AlCl<sub>3</sub>型离子液体遇水会反应放出HCl; 近几年又有报道含PF<sub>6</sub><sup>-</sup>阴离子的离子液体在酸性条件下遇水会水解, 产生有毒气体HF<sup>[9]</sup>. 此外, 水还会影响离子液体诸如粘度、极性、电导率等物理性质<sup>[10]</sup>. 尽管除水之外, 氯离子及其他有机溶剂也会对离子液体的性质有所影响, 但由于离子液体自身的吸湿性, 水的存在就显得至关重要<sup>[11]</sup>.

2001年, Cammarata等<sup>[10]</sup>经ATR红外光谱测定, 确定了水在一系列离子液体中的存在状态. 对于阴离子为[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[ClO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>等的1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体, 其自空气中吸收的水呈自由水状态, 并以氢键(阴离子...HOH...阴离子)形式存在. 而阴离子为[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>的1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体, 水与阴离子的作用较强, 可能形成了结合水.

离子液体中的水的存在必然引起其内部作用力的改变. 2000年Seddon等<sup>[11]</sup>指出离子液体中的水会降低离子间的静电引力, 体系的内能随之降低, 从而降低了离子液体的粘度, 降低的程度随含水量

收稿日期: 2006-12-13; 修回日期: 2007-01-30.

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(No. 20373082).

作者简介: 路瑞玲, 女, 生于1982年, 硕士.

\* 通讯联系人, e-mail: chenjing@lzb.ac.cn.

的不同而异. 即使经干燥处理其含水量也不尽一致, 因此测定的数据也有差异<sup>[12-16]</sup>. VanderNoot 以及 Marsh 等报道了 20 °C 时  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  ( $[\text{C}_4\text{mim}]^+$  为 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子) 的粘度数据, 因含水量的不同低至 201 mPa · s (具体含水量未指出)<sup>[14]</sup>, 高则达 430 mPa · s (含水量 0.1%)<sup>[15]</sup>. 除粘度外, 离子液体的密度、表面张力、热分解温度等也会受到水的影响. Huddleston 等<sup>[16]</sup> 的测定结果表明, 针对同系列的二烷基咪唑盐, 随着咪唑阳离子链烷取代基的增长, 水会使离子液体的密度降低, 而对表面张力、热分解温度等的影响则无规律可循.

Aki 等<sup>[17]</sup> 以灵敏的 4-氨基邻苯二甲酰亚胺及 4-(N, N 二甲氨基) 邻苯二甲酰亚胺为荧光探针, 测定了含咪唑及吡啶阳离子的离子液体的极性. 由于离子液体的吸湿性, 水量的控制对极性影响明显. 当离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  含水量约为 0.2% 时,  $\lambda_{\text{max}}$  在 512 nm; 而当含水量增至约 0.43% 时, 该位移移至 524 nm, 显示了极性上的某种变化. Ogihara 等<sup>[18]</sup> 以尼罗红为溶剂化显色剂, 通过紫外光谱法测定了含水量对质子化烷基咪唑离子液体极性的影响, 变化趋势同荧光探针法相似. 然而上述两种方法虽然可以表明水对离子液体极性的影响, 但由此得到的  $E_t(30)$  或  $E_{\text{TN}}$  值关联出的离子液体介电常数偏高, 在确定离子液体的极性时难以让人信服<sup>[19]</sup>.

含水量还可以影响物质在离子液体中的溶解情况. 二氧化碳在  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  中的溶解情况就是一例. 1999 年, Blanchard 等<sup>[20]</sup> 初步研究了  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6 - \text{CO}_2$  体系的溶解性关系, 研究结果表明高压时  $\text{CO}_2$  在  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$  中溶解性较好: 8 MPa 时  $\text{CO}_2$  溶解的摩尔分数达 0.6. 2001 年, 该研究小组对离子液体进行干燥处理后发现<sup>[21]</sup>: 5.7 MPa 时,  $\text{CO}_2$  的溶解摩尔分数为 0.54, 相比之下含水饱和时为 0.13. 究其原因就是离子液体中含水量的不同, 前者含水量约 0.15%, 后者则达 2.3%. 二氧化碳与水的互溶性差, 这也正是含水量高的离子液体中二氧化碳溶解能力降低的原因.

Schröder 等<sup>[22]</sup> 发现微量的水即会对离子液体的电化学性质产生剧烈影响, 并因此明显加速离子液体中离子化合物的分散. Rubero 等<sup>[23]</sup> 用 SFG (和频光谱) 测量技术研究了水对咪唑类离子液体气-液表面的影响. 结果表明当增加水的分压后, 疏水性离子液体的阳离子会发生重新定位; 而亲水性离子

液体的阳离子分布未受影响. 作者指出, 这可能与氢键及偶极-偶极作用有关.

鉴于水对离子液体物化性质的影响, 涉及此方面的研究工作有必要对离子液体的含水量进行定量.

## 1.2 离子液体的亲水性

阴离子的选择是决定离子液体亲疏水性的首要因素, 其次是阳离子<sup>[11]</sup>. 离子液体的亲水性很大程度上取决于阴离子的性质, 这是因为离子液体的阴离子可与水形成较强的氢键. Cammarata 等<sup>[10]</sup> 通过对比羟基的反对称伸缩振动峰位移的程度, 关联出以下阴离子与水分子形成氢键能力的强弱顺序:  $[\text{PF}_6]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{BF}_4]^- < [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^- < [\text{ClO}_4]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ .

Seddon 等<sup>[11]</sup> 指出, 在室温下对于咪唑类离子液体  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$ , 当含卤素、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$  等阴离子时离子液体可与水以任意比例混溶, 而含  $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$  阴离子则为疏水性的, 含  $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  阴离子的离子液体则与阳离子上链烷取代基的长度有关. Anthony 等<sup>[24]</sup> 通过研究离子液体与水的气-液平衡及液-液平衡关系得到与上述一致的结论. 他们认为含  $\text{BF}_4^-$  阴离子的离子液体与含  $\text{PF}_6^-$  阴离子的离子液体相比, 前者对水的亲和力强, 然而随着链烷取代基的增长亲和力呈下降趋势.

Seddon 研究小组<sup>[25]</sup> 早在 1999 年就系统地研究了  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  系列离子液体的性质. 研究结果表明,  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  在  $n=2$  时是完全溶于水的,  $n=6$  时不具有水溶性,  $n=4$  则室温下与水互溶, 但当温度降至 0 °C 则出现相分界现象. 由此可见, 温度对离子液体的亲水性也有影响. Welton<sup>[26]</sup> 利用这一点, 在离子液体  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ /水 ( $[\text{C}_8\text{mim}]^+$  为 1-辛基-3-甲基咪唑阳离子) 两相温控系统中进行了烯烃加氢反应.  $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$  在室温下不溶于水, 而在反应温度 80 °C 时则与水形成一相, 使该反应具备了均相的传质优点. 反应后冷却至室温, 反应液自动分为两相, 同时达到产物的分离和催化剂的回收.

阳离子链烷取代基上连有氧或氟原子时, 离子液体的亲水性会相应增强<sup>[27]</sup>. 如  $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$  为疏水性离子液体, 而  $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{PF}_6]$  ( $[\text{C}_2\text{OH}$

mim]<sup>+</sup>为1-羟乙基-3-甲基咪唑阳离子)则可以与水互溶<sup>[28]</sup>. 这是由于侧链基团上的氧原子增加了阳离子形成氢键的能力. 除羟基功能化的离子液体外, 由于磺酸、羧酸等含氧基团<sup>[29]</sup>的较好亲水性及酸性, 也被广泛用于离子液体的设计与合成中. 而当阳离子链烷取代基含有氟原子时, 则因为氟原子强的电负性可增强咪唑环的正电性, 从而提高离子液体的亲水性.

Rogers 研究小组通过研究还发现, 离子液体的亲、疏水性还可以通过加入盐类<sup>[30]</sup>、醇类<sup>[31]</sup>物质来调节. [C<sub>4</sub>mim]Cl 为亲水性离子液体, 当加入第三组磷酸钾后则形成两相; 当水中乙醇的摩尔分数在 0.4 ~ 0.9 之间时, 疏水性离子液体 [C<sub>4</sub>mim]PF<sub>6</sub> 便可完全与水混溶.

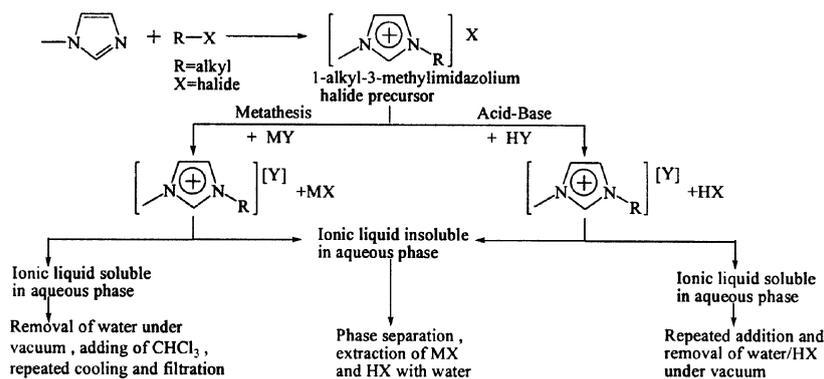


图1 Seddon 提出的离子液体合成及处理过程

Fig. 1 Preparation and work-up procedures for ionic liquids used in Seddon's study

总体说来, 对于含有卤素、[NO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>等阴离子的离子液体为亲水性的, 含有 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>等阴离子的离子液体为疏水性的, 而含有 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>等阴离子的离子液体其亲疏水性与阳离子上的取代基有关. 另外, 外在因素如温度及第三组分等也会对离子液体的亲疏水性产生影响. 即离子液体阴、阳离子的组成是影响其溶解性的关键, 因而调整其组成使其达到某种溶解性以满足研究的需要是可行的, 这也是离子液体“可设计性”的优势所在.

## 2 催化反应

### 2.1 Mannich 缩合反应

$\beta$ -氨基酮类的合成通常由芳香醛, 苯胺, 苯乙酮通过 Mannich 反应合成, 使用的催化剂有无机酸, 疏水的聚苯乙烯负载磺酸 (PS-SO<sub>3</sub>H) 等. Jiang

近年来, 各种新型阴、阳离子的出现丰富了离子液体的种类. MacFarlane 等<sup>[32, 33]</sup>报道了具有低粘度的含二氰胺 ((CN)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) 阴离子的咪唑及吡咯烷类离子液体亦具有较好的亲水性; Golding 等<sup>[34]</sup>合成了亲水性的对甲苯磺酸及甲磺酸阴离子的吡咯烷类和季铵盐类离子液体; Matsumoto 研究小组<sup>[35]</sup>合成了对水稳定的亲水性离子液体 [C<sub>2</sub>mim]WOF<sub>5</sub> 等. 对于含有新型阳离子如苯并三氮唑类、胍盐类等<sup>[36, 37]</sup>的离子液体研究表明, 其亲疏水性总体上与咪唑类离子液体类似.

根据离子液体亲、疏水性, 制备离子液体的过程所采用的方法也有所不同. 以 1-烷基 3-甲基咪唑类离子液体的合成为例, 其具体操作见图 1<sup>[11]</sup>.

等<sup>[38]</sup>用 Brønsted 酸性离子液体 **1** 为溶剂及催化剂, 探索了醛、胺、酮三组分间实现 Mannich 反应的可能, 室温 25℃ 下反应 12 h 取得了较好的结果 (见表 1). 刘宝友等<sup>[39]</sup>同时报道了以 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/[C<sub>4</sub>mim][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] (2-1) 或 1-乙基咪唑三氟醋酸盐为溶剂及催化剂的三组分 Mannich 反应, 二者催化苯甲醛、对甲氧基苯乙酮与氯苯胺反应收率分别达 87% 和 89%. 随后的研究表明, 磺酸功能化的离子液体 **2**、**3**<sup>[40]</sup>、醋酸功能化的离子液体 **4**<sup>[41]</sup> 在催化合成  $\beta$ -氨基酮时表现出更好的活性. 其中磺酸功能化的离子液体催化 Mannich 反应收率可达到 96.7%, 醋酸功能化的离子液体催化该反应时也可以得到 90% 以上的收率 (见式 1). 所用的离子液体均为亲水性, 反应后可通过水洗达到产物的分离与离子液体回收的双重目的. 与传统的合成  $\beta$ -氨基酮类催化剂相比, 亲水性离子液体的使用使反应具有操作简单、催化剂可回收及产物分离简单的优点.

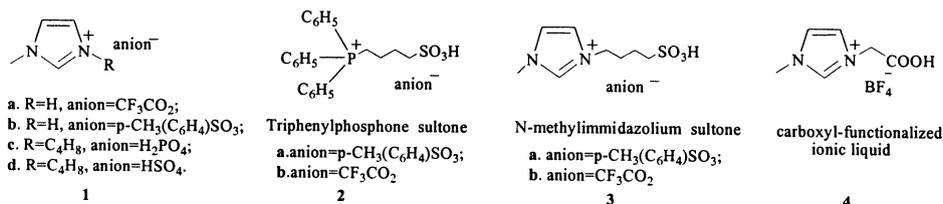
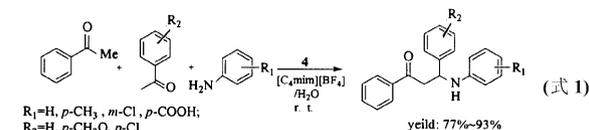


表 1 离子液体催化下的三组分 Mannich 反应

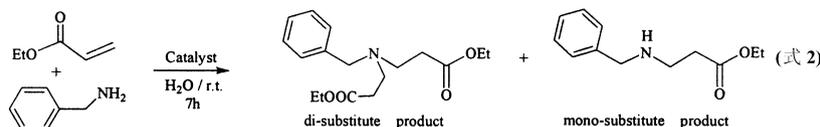
Table 1 Three-component mannich reaction catalyzed by acidic ILs

Entry	Catalyst	Yield (%)
1	<b>1a</b>	83
2	<b>1b</b>	69
3	<b>1c</b> / <b>7</b>	
4	<b>1d</b>	No reaction



## 2.2 Aza-Micheal 反应

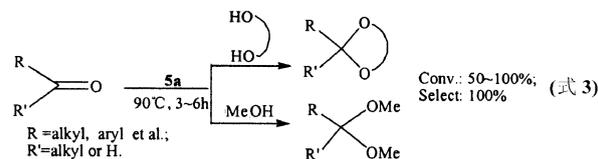
Xu 等<sup>[42]</sup>以环境友好的水为溶剂,催化剂量的季铵盐或离子液体催化脂肪族胺与  $\alpha,\beta$ -不饱和化合物实现了 aza-Micheal 反应(见式 2). 对反应的研究



究发现,使用亲水性的离子液体 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] 催化该反应时,室温下反应 7 h 即可得到 ca. 100% 的收率. 以 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] 催化苄胺与丙烯酸乙酯的反应为探针实验,催化剂循环利用 5 次,活性保持不变,产物收率基本在同一水平上. 该反应的优点是:在水相中进行,条件温和,无需对溶剂干燥,底物或含水底物也可以直接使用,催化剂回收利用方便,产物分离简单.

## 2.3 缩醛或缩酮反应

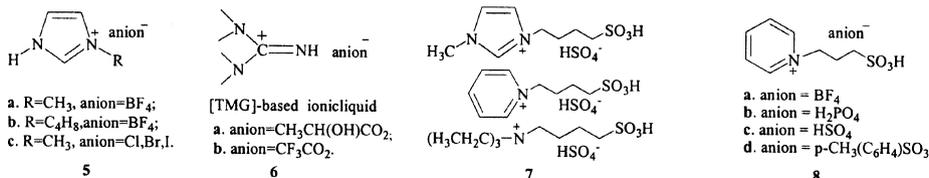
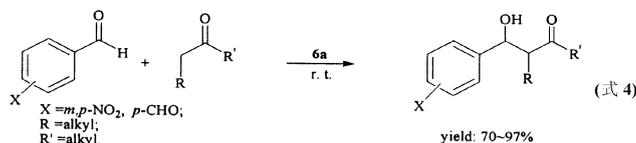
羰基保护在有机合成中十分重要,对醛酮的保护最佳的选择是在酸催化下形成缩醛或缩酮. 由于离子液体 **5a** 咪唑环氮原子上的氢具有一定的酸性<sup>[43]</sup>,因此在催化羰基化合物的缩醛化或缩酮化反应时表现了较高的催化活性(见式 3)<sup>[44]</sup>. 各种醛或酮与新戊二醇、乙二醇、甲醇的反应中,新戊二醇反应效果较好. 正己醛与新戊二醇反应 3 h,即



可达到 98% 的转化率,选择性 100%. 芳香醛如苯甲醛、邻硝基苯甲醛与新戊二醇反应 6 h 也可达到 93% 的转化率和 100% 的选择性. 以离子液体 **5a** 催化该反应还有另外一个优点: **5a** 为亲水性离子液体,反应后溶于副产物水中,而油相产物缩醛或缩酮直接分层,通过倾析即可分离.

## 2.4 Adol 反应

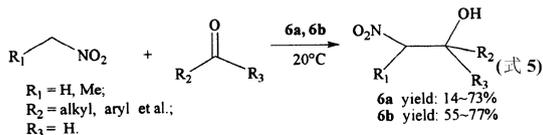
Jiang 等<sup>[45]</sup>考察了 1, 1, 3, 3 - 四甲基乳酸酞盐离子液体 **6a** 催化醛酮的 Adol 缩合反应. 在室温无溶剂的条件下, **6a** 催化 4-硝基苯甲醛与丙酮、环戊酮、环己酮、苯乙酮的反应得到了中等或较高的产率(见式 4). 利用 **6a** 溶于水的性质,反应完毕后



加水、乙酸乙酯分层, 离子液体溶于水中, 产物进入乙酸乙酯层, 从而形成 IL-H<sub>2</sub>O 相和产物-有机相。从工业应用角度来说, 最吸引人的一点就是离子液体很容易实现回收利用。

## 2.5 Henry 反应

Jiang 等<sup>[46]</sup>用胍盐离子液体 **6a**、**6b** 为溶剂兼催化剂, 有效地实现了硝基烷烃与脂肪族醛、芳香族醛及环酮的 Henry 反应(见式 5)。反应完毕后用



水、乙酸乙酯分层. 产物在有机相, 离子液体则进入水相, 达到产物与催化剂的分离. 进一步除水, 离子液体即可回收利用. 其中 **6a** 循环利用 15 次催化活性保持不变。

## 2.6 酯化反应

酯化反应是经典的酸催化反应, 通常使用均相的酸催化剂(硫酸, 盐酸, 磷酸和硼酸)或金属固载催化剂催化. 反应的主要缺点在于反应完毕后酸性催化剂的处理, 或金属固载催化剂的分离, 甚至有时产物吸附在催化剂中, 脱除产物则需要大量的有机溶剂. 所有这些造成的环境问题都不容忽视. 从经济和环保等多重因素考虑, 发展环境友好的酯化方法势在必行. 离子液体的可设计性使得它在酯化反应中发挥出潜在的优异性能. 自 20 世纪 90 年代以来, 离子液体作为一种全新的酯化催化剂受到了人们的极大关注, 并很有希望成为传统酸催化剂的替代者. 酯化反应为平衡反应, 一般需要除去反应中生成的水或需过量的反应物以得到高的转化率<sup>[47]</sup>. 然而以亲水性离子液体催化酯化反应时, 利用离子液体亲水疏油的性质, 因此无需除水反应即可顺利进行, 具有反应速度快, 转化率高等优点。

酸性离子液体 **5a**<sup>[43]</sup>, 磺酸功能化的季铵、咪唑 **7**<sup>[48]</sup> 及吡啶离子液体 **8**<sup>[49]</sup> 用于催化酯化反应都可以得到 90% 以上的收率. 这些离子液体都具有 Brønsted 酸性, 并且为亲水性, 反应完毕后自动形成水-离子液体相和产物酯相两相, 使产物的分离变得很简单. 催化酯化反应时, 离子液体 **7**、**8** 对芳香族羧酸的催化活性都较脂肪族羧酸低, 这可能是受到芳香环上取代基的影响. 离子液体 **8** 由于与酯微溶, 在催化苯甲酸与甲醇、乙醇、丁醇的酯化反应时, 活性受到一定的影响. 调变离子液体 **8** 中的

阴离子, 催化活性也受到影响, 阴离子为 *p*-CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 时活性较差. 因此, 离子液体 **8** 催化酯化反应时的活性差异可简单归纳为以下两个因素:

① 阴离子的 Brønsted 酸性不同. 例如: *p*-CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 较 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> 等阴离子的 Brønsted 酸度小.

② 酯化反应为可逆平衡反应, 酯在不同离子液体中溶解程度也影响反应的催化活性.

除此之外, 研究用离子液体催化酯化反应的还有 Dubreuil<sup>[50]</sup>、Gu<sup>[51]</sup> 等. 目前用于催化酯化反应的离子液体, 通常兼作反应的溶剂, 存在用量大的问题, 但其优异的酸催化性能在该反应中有着不可替代的作用, 并且反应后绝大多数情况下产物可自动与离子液体分层, 产物通过倾析即可分离, 离子液体的循环利用也很方便。

## 2.7 氧化反应

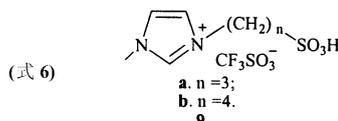
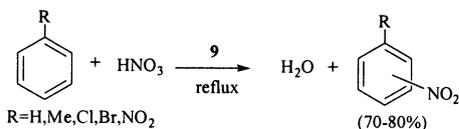
离子液体在氧化反应中的应用大多是作为环境友好的溶剂<sup>[52, 53]</sup>, 以离子液体催化的氧化反应鲜有报道. 最近, Earle 等<sup>[54]</sup>发现 [C<sub>4</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] 在 67% 硝酸存在下, 催化甲苯反应时得到了苯甲酸. 以 [C<sub>4</sub>mim][CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] 为催化剂, 在含氧氮化物如硝酸盐、硝酸的存在下, 芳香化合物上的侧链将被氧化, 高沸点产物由正己烷萃取得到. 在该反应中硝酸或硝酸盐起氧化剂的作用, 被还原为不稳定的亚硝酸, 亚硝酸经空气等氧化剂再氧化即可利用. 在溶有甲磺酸的 [C<sub>4</sub>mim][NO<sub>3</sub>] 离子液体中反应同样可以进行, 甲苯经空气的氧化可得到收率 85~90% 的苯甲酸. 反应结束后, [C<sub>4</sub>mim][NO<sub>3</sub>]/CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 可回收进行下次反应。

己二酸是合成尼龙-6, 6、聚氨基甲酸酯、增塑剂等的重要中间体, 由于工业合成方法用硝酸作氧化剂产生大量的氮氧化物废气, 严重的污染了环境. 因此, 各种新型的氧化方法不断被报道, 其中以过氧化氢氧化法最受关注<sup>[55]</sup>. 最近 Gui 等<sup>[56]</sup>用 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O-离子液体催化剂体系, 用于催化过氧化氢氧化环己烯的反应. 在所考察的催化剂体系中, 等量的 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 与离子液体 **3a**(底物的 2.5%) 体系催化反应转化率达 100%, 己二酸选择性达 94.2%. 催化剂体系通过浓缩滤液可回收循环利用。

## 2.8 硝化及卤化反应

硝化反应需要硫酸或其它强酸来催化, 产生的酸废物给环境带来了污染. Qiao 等<sup>[57]</sup>用磺酸功能

化离子液体 **9** 作催化剂, 用硝化试剂硝酸实现了芳香化合物的硝化反应. 该硝化反应为两相体系, 产



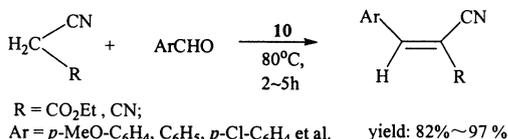
(式 6)

Earle 等<sup>[54]</sup>用离子液体  $[C_4mim][CF_3SO_3]$  实现了甲苯的硝化. 比较有趣的是, 他们以  $[C_4mim][CH_3SO_3]$  为催化剂得到了氧化产物苯甲酸(上已提到), 而仅仅改变了所用的离子液体得到的产物却截然不同. 同时他们还研究了芳香化合物的卤化反应<sup>[54, 58]</sup>, 硝酸和卤化物离子液体或氢卤酸和硝酸盐离子液体体系系均可以有效的催化得到卤代芳烃. 硝化和卤化产物经过减压蒸馏及水蒸气蒸馏分离, 离子液体可回收. 汤杰等<sup>[59]</sup>以酸性离子液体 **5c** 作催化剂、卤化试剂和溶剂, 研究了伯醇、己二醇、叔戊醇、环己醇的卤化反应. 反应具有收率高, 工艺简单, 催化剂和溶剂可反复循环使用和环境友好等优点. 反应完毕通过重力沉降分层, 上层为产物卤代烃, 下层为酸性离子液体, 补加消耗掉的氢

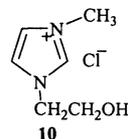
卤酸, 除水后离子液体即可循环使用.

## 2.9 Knoevenagel 缩合反应

Hangarge 等<sup>[60]</sup>以硝酸乙基铵兼作溶剂及催化剂, 考察了不同取代基的芳香醛和 4-氧代-(4H)-1-苯并吡喃-3-甲醛与 3-甲基-1-苯基吡唑啉-5-(4H)-酮的 Knoevenagel 缩合反应. 反应在室温下进行, 时间短(20 ~ 30 min.), 收率依次可达 70% ~ 75%、78% ~ 92%. 硝酸乙基铵可溶进副产物水中, 从而使反应顺利进行. 徐欣明等<sup>[61]</sup>在无溶剂条件下, 采用催化剂量的羟基功能化离子液体 **10** 为催化剂, 顺利地催化一系列芳香醛和活泼亚甲基化合物的 Knoevenagel 缩合反应得到相应的 E-式烯烃(见式 7). 离子液体 **10** 催化的缩合反应适用于含对酸碱敏感官能团的底物, 一般在中性条件下进行, 反应



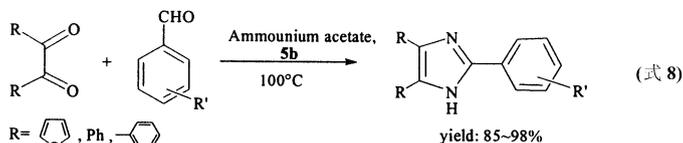
(式 7)

**10**

条件温和、产率高. 反应完毕后向反应瓶中加水, 离子液体溶进水中得以回收. 经抽滤得粗产品, 操作和后处理简单方便.

## 2.10 环化反应

Siddiqui 等<sup>[62]</sup>以 1, 2-二酮或  $\alpha$ -羟基酮, 芳香醛



(式 8)

羰基化合物的反应活性, 从而促进了该杂环化反应. 该反应后处理同样利用了离子液体亲水的特性, 反应结束后加水沉淀产物, 过滤即得到产物. 溶于水中的离子液体通过减压蒸馏滤液可全量回收, 并可再次利用.

除上述反应外, 硝化反应<sup>[63]</sup>、水解反应<sup>[64]</sup>等也成功地使用亲水性离子液体或季铵盐实现了反应. 而且在反应后同样可以通过倾析、直接萃取等手段分离产物; 或者利用离子液体亲水的特性, 进行油、水两相萃取分离及加水直接沉淀产物等方法达到产物分离与离子液体催化剂回收的双重目的.

和醋酸铵为原料, 在离子液体 **5b** 促进下合成了不同排列的有生物活性的杂环化合物 **2**, **4**, **5**-三烷基咪唑(见式 8). 研究表明离子液体咪唑环 N-H 键上的氢(化学位移  $\delta = 14.6$ )具有一定的 Brønsted 酸性, 该酸性使其能与羰基上的氧成键, 增加母体

综上所述, 亲水性离子液体用于催化反应具有环境友好、反应条件相对温和等优点, 而且离子液体的可设计性使得催化反应的高效性与分离问题融为一体, 成为离子液体催化反应中不可比拟的优势.

## 3 结语与展望

随着人们环境意识的增强, 符合当前绿色化学发展趋势的离子液体引起了人们的广泛关注, 同时利用离子液体作催化剂的有机催化反应也日益增多. 这就把离子液体的利用由原来大量作为溶剂而转移到作为反应的催化剂上来, 从而降低成本、更

好的利用资源. 同时, 亲水性离子液体参与的催化反应催化效果优于或相当于传统的催化剂, 而且过程中不用或尽量少用有机溶剂, 尤其是酸催化时避免了废酸污染, 因而更加环境友好.

总的来说, 经过几十年的研究人们对离子液体已经有了较为深入的认识. 而且, 由于离子液体具有阴阳离子可调的特殊性质, 特别是近年来不同类型的功能化离子液体的不断涌现, 使得离子液体的家族不断壮大, 从而大大拓宽了离子液体的应用领域. 然而, 目前人们对离子液体基础性质的了解还相对比较薄弱, 因此研究者们正在把目光转向离子液体的基础研究, 力求从微观层次上更加深入、透彻的认识和设计离子液体, 在使用中真正做到“量体裁衣”. 总之, 进一步完善离子液体的化学理论基础, 积极开发更加廉价、易得、同时具有高效性、普适性的离子液体, 促进离子液体的研究与应用开发, 加快技术转化是绿色化学化工发展的必然趋势.

#### 参考文献:

- [1] Huddleston J G, Visser A E, Rogers R D. *Green Chem.* [J], 2001, **3**: 156 ~ 164
- [2] Holbrey J D, Seddon K R. *Clean Products and Processes* [J], 1999, **14**: 223 ~ 236
- [3] Welton T. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**(8): 2 071 ~ 2 083
- [4] a Rogers R D, Seddon K R, Volkol S. *Green Industrial Application of Ionic Liquids.* [M], Dordrecht/Boston/London: Kluwer, 2002  
b Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李 臻), Chen Jing(陈 静), Lang Xian-jun(郎贤军). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271  
c Deng Chang-xi(邓昌晞), Yang Yong(杨 勇), Yuan You-zhu(袁友珠). *J. Mol. Catal.* (China)(分子催化)[J], 2007, **21**(1)13 ~ 18
- [5] Horv th I T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **116**(1): 1 ~ 2
- [6] Sheldon R. *Green Chem.* [J], 2005, **7**: 267 ~ 278
- [7] Kobayashi S, Manabe K. *Pure Appl. Chem.* [J], 2000, **72**(7): 1 373 ~ 1 380
- [8] Jo F, Kath. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 1997, **116**(1~2): 3 ~ 26
- [9] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2000, **39**(10): 3 596 ~ 3 604
- [10] Cammarata L, Kazarian S G, Salterb P A, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* [J], 2001, **3**: 5 192 ~ 5 200
- [11] Seddon K R, Stark A, Torres M J. *Pure Appl. Chem.* [J], 2000, **72**(12): 2 275 ~ 2 287
- [12] Jacquemin J, Husson P, Padua A A H, et al. *Green Chem.* [J], 2006, **8**: 172 ~ 180
- [13] Widegren J A, Laesecke A, Magee J W. *Chem. Commun.* [J], 2005, **12**: 1 610 ~ 1 612
- [14] Okoturo O O, VanderNoot T J. *J. Electroanal. Chem.* [J], 2004, **568**: 167 ~ 181
- [15] Marsh K N, Boxall J A, Lichtenthaler R. *Fluid Phase Equilibria*[J], 2004, **219**(1): 93 ~ 98
- [16] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. *Green Chem.* [J], 2001, **3**(4): 156 ~ 164
- [17] Aki S N V K, Brennecke J F, Samanta A, et al. *Chem. Commun.* [J], 2001, **5**: 413 ~ 414
- [18] Ogiwara W, Aoyama T, Ohno H. *Chem. Lett.* [J], 2004, **33**(11): 1 414 ~ 1 415
- [19] Kddermann T, Wertz C, Heintz A. *R Ludwig. Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2006, **45**(22): 3 697 ~ 3 702
- [20] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, et al. *Nature* [J], 1999, **399**(6 731): 28 ~ 29
- [21] Blanchard L A, Brennecke J F. *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2001, **40**(1): 287 ~ 292
- [22] Schr der U, Wadhawan J D, Compton R G, et al. *New J. Chem.* [J], 2000, **24**: 1 009 ~ 1 015
- [23] Rubero S R, Baldelli S. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2004, **126**(38): 11 788 ~ 11 789
- [24] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. *J. Phys. Chem. B.* [J], 2001, **105**(44): 10 942 ~ 10 949
- [25] Holbrey J D, Seddon K R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* [J], 1999, **17**: 2 133 ~ 2 139
- [26] Dyson P J, Ellis D J, Welton T. *Can. J. Chem.* [J], 2001, **79**(5/6): 705 ~ 708
- [27] Bonh te P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. *Inorg. Chem.* [J], 1996, **35**(5): 1 168 ~ 1 178
- [28] Luis C B, Joao N R, Rjoaquim J M, et al. *Chem. Eur. J.* [J], 2002, **8**(16): 3 671 ~ 3 677
- [29] Cole A C, Jensen J L, Davis J H, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2002, **124**(21): 5 962 ~ 5 963
- [30] Gutowski K E, Broker G A, Willauer H D, et al. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 2003, **125**(22): 6 632 ~ 6 633
- [31] Swatloski R P, Visser A E, Reichert W M, et al. *Chem. Commun.* [J], 2001, **20**: 2 070 ~ 2 071
- [32] MacFarlane D R, Forsyth S, Golding J, et al. *Chem. Commun.* [J], 2001, (16): 1 430 ~ 1 431
- [33] MacFarlane D R, Forsyth S, Golding J, et al. *Green Chem.* [J], 2002, **5**: 444 ~ 448

- [34] Golding J, Forsyth S, MacFarlane D R, *et al.* *Green Chem.* [J], 2002, **4**(3): 223 ~ 229
- [35] Matsumoto K, Hagiwara R. *J. Fluorine Chem.* [J], 2005, **126**(7): 1 095 ~ 1 100
- [36] Zhang S, Hou Y, Huang W, Shan Y. *Electrochim. Acta* [J], 2005, **50**(20): 4 097 ~ 4 103
- [37] Mateus N M, Branco L C, Louren o N M T, *et al.* *Green Chem.* [J], 2003, **5**: 347 ~ 352
- [38] Zhao G, Jiang T, Han B, *et al.* *Green Chem.* [J], 2004, **6**: 75 ~ 77
- [39] Liu Bao-you (刘宝友), Xu Dan-qian (许丹倩), Luo Shuo-ping (罗书平), *et al.* *J. Chem. Ind. & Eng. (China)* (化工学报) [J], 2004, **55**(12): 2 043 ~ 2 046
- [40] Sahoo S, Joseph T, Halligudi S B. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2005, **244**(1~2): 179 ~ 182
- [41] Li J, Peng Y, Song G. *Catal. Lett.* [J], 2005, **102**(3~4): 159 ~ 162
- [42] Xu L W, Li J W, Xia C G, *et al.* *New. J. Chem.* [J], 2004, **28**: 183 ~ 184
- [43] Zhu H P, Tang J, He M Y, *et al.* *Green Chem.* [J], 2003, **5**: 38 ~ 39
- [44] Wu H H, Yang F, Tang J, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**(25): 4 963 ~ 4 965
- [45] Zhu A L, Jiang T, Han B X, *et al.* *Green Chem.* [J], 2005, **7**: 514 ~ 517
- [46] Jiang T, Gao H, Han B X, *et al.* *Tetrahedron Lett.* [J], 2004, **45**(12): 2 699 ~ 2 701
- [47] Lee A S Y, Yang H C, Su F Y. *Tetrahedron Lett.* [J], 2001, **42**(2): 301 ~ 303
- [48] Gui J Z, Cong X, Liu D, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2004, **5**: 473 ~ 477
- [49] Xing H B, Wang T, Zhou Z, *et al.* *Ind. Eng. Chem. Res.* [J], 2005, **44**(11): 4 147 ~ 4 150
- [50] Dubreuil J F, Khadidja B, Mustapha R, *et al.* *Catal. Commun.* [J], 2002, **3**(5): 185 ~ 190
- [51] Gu Y, Shi F, Deng Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **212**(1~2): 71 ~ 75
- [52] Seddon K R, Stark A. *Green Chem.* [J], 2002, **4**: 119 ~ 123
- [53] Yadav J S, Reddy B V S, Basak A K. *Tetrahedron*[J], 2004, **60**(9): 2 131 ~ 2 135
- [54] Earle M J, Suhas P K, Seddon K R. *Org. Lett.* [J], 2004, **6**(5): 707 ~ 710
- [55] Sato K, Aoki M, Noyori R. *Science*[J], 1998, **281**: 1 646 ~ 1 647
- [56] Gui J, Liu D, Cong X, *et al.* *J. Chem. Res.* [J], 2005, **2005**(8): 520 ~ 522
- [57] Qiao K, Yokoyama C. *Chem. Lett.* [J], 2004, **33**(7): 808 ~ 809
- [58] Earle M J, Suhas P K. CN[P], 1471502, 2004
- [59] Tang Jie (汤 杰), Sun Jing (孙 靖), He Ming-yuan (何鸣元), *et al.* CN[P], 1225440, 2005
- [60] Hangarge R V, Jarikote D V, Shingare M S. *Green Chem.* [J], 2002, **4**: 266 ~ 268
- [61] Xu Xin-ming (徐欣明), Li Yi-qun (李毅群), Zhou Mei-yun(周美云). *Chin. J. Org. Chem.* (有机化学) [J], 2004, **24**(10): 1 253 ~ 1 256
- [62] Siddiqui S A, Narkhede U C, Srinivasan K V, *et al.* *Tetrahedron*[J], 2005, **61**(14): 3 539 ~ 3 546
- [63] Qiao K, Yokoyama C. *Chem. Lett.* [J], 2004, **33**(7): 808 ~ 809
- [64] Weng J, Wang C, Li H, *et al.* *Green Chem.* [J], 2006, **8**(1): 96 ~ 99