



功能化离子液体的催化作用及其应用

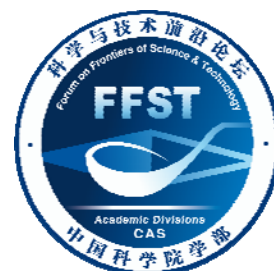
李臻*, 赵应伟, 韩峰, 杨磊, 宋河远, 陈静, 夏春谷*

碳基合成与选择氧化国家重点实验室; 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000

*通讯作者, E-mail: cgxia@licp.cas.cn; zhenli@licp.cas.cn

收稿日期: 2011-11-03; 接受日期: 2012-01-19; 网络版发表日期: 2012-03-16

doi: 10.1360/032011-727



摘要 功能化离子液体是将功能团引入到离子液体的阳离子或阴离子上, 从而赋予离子液体某种特殊性质. 将具有催化活性的基团引入到离子液体的阳离子或阴离子上所得到的功能化离子液体, 是一类新型的催化材料. 除了具有优异的催化性能, 其特殊的物理化学性质很容易实现产物与催化剂的分离, 正在许多重要催化过程中发挥作用. 本文主要介绍近年来我们关于功能化离子液体的制备、性质及其在催化反应中的应用等研究, 同时指出了目前存在的问题, 并对今后发展趋势进行了展望.

关键词

功能化离子液体
物理化学性质
催化
应用

1 引言

有关离子液体的报道开始于 1914 年^[1], 其发展大致经历了 3 个阶段: 对水和空气敏感的氯铝酸类离子液体; 性质稳定的四氟硼酸类和六氟磷酸类离子液体; 功能化离子液体. 1992 年, Wilkes 等^[2]合成了对水和空气稳定的 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([BMIm][BF₄])和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体([BMIm][PF₆]), 这项开拓性的工作使得离子液体的研究得到蓬勃发展, 受到了世界各国化学工作者的广泛关注. 到了 20 世纪 90 年代末, 兴起了离子液体理论和应用研究的热潮. 进入 21 世纪后, 对离子液体的研究进入全面发展阶段. 西方国家政府与有关企业均投入大量资金对离子液体进行研究. 我国的离子液体基础和应用研究也十分活跃, 在国际离子液体研究领域产生了一定影响, 成为离子液体研究的重要力量之一^[3-13]. 现在每年都有新型的离子液体被开发出来, 并在催化、有机合成、材料制备及分离等方面获得了应用^[14-16]. 随着研究工作的不断深入, 人们开始探索离子液体特殊性质和功能的内在原因^[17-24], 这些工作不仅有利于人们更为理智

地看待离子液体, 同时也指导人们有的放矢地进行设计与合成.

2 功能化离子液体

结构和性能的可调性是离子液体最重要的特性. 通过各种不同结构的阴、阳离子的配对, 或在阴/阳离子中引入不同的功能团, 从而调整离子液体的化学组成, 可实现离子液体物理化学性质的调变, 得到具有所需功能的离子液体, 即功能化离子液体^[25].

近年来, 利用离子液体的可设计性开展离子液体的功能化设计、制备及应用的研究受到人们的普遍重视, 并得到了广泛研究. 功能化离子液体在分离、电化学、催化剂、有机合成、材料等方面的应用研究, 功能化离子液体物理化学性质, 以及功能化离子液体的构型及其与其他物质等相互作用的微观研究已经逐渐成为离子液体研究的主流方向. 表 1 列出了部分代表性的具有特殊结构和性质的离子液体. 本文主要介绍了近几年我们在功能化离子液体催化应用领域取得的研究进展, 并探讨了功能化离子液体研究存在的问题和未来发展方向.

表 1 部分代表性的特殊结构和性质的离子液体

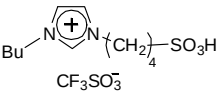
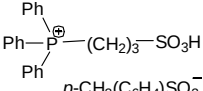
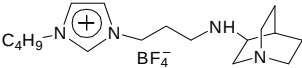
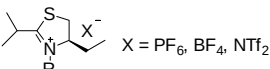
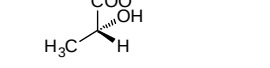
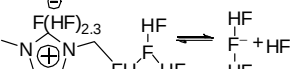
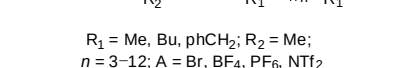
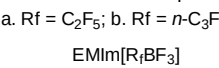
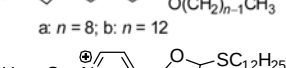
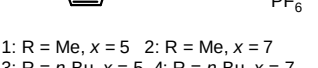
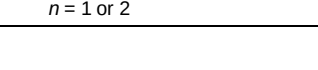
结构式	特性及应用	文献
	具有较强 Brønsted 酸性的离子液体, 已用于酯化、频哪醇重排等酸催化反应.	[26]
	Lewis 碱性离子液体, 阴/阳离子上带有含孤对电子的原子或基团, 可作为碱性催化剂.	[27, 28]
	Brønsted 碱性离子液体, 可用作碱性催化剂.	[29]
	大多数是阳离子具有手性, 少数阴离子具有手性. 此类离子液体兼具有手性物质和离子液体的特性, 用于不对称催化反应.	[30, 31]
	多卤代咪唑基离子液体, 阴离子为三氟甲基磺酰亚胺, 具有较大的密度(1.95~2.80 g/cm ³), 其中咪唑环上导入碘原子的离子液体是目前发现的密度最大的离子液体.	[32]
	黏度 4.85 cP(25 °C), 在已知离子液体中黏度最小, 其电导率在室温下达到 100 mS/cm.	[33]
	其热稳定性远大于具有相同杂环基团的单环阳离子离子液体, 是目前发现的热稳定性最好的离子液体, 可用作高温溶剂和功能材料.	[34]
	不溶于水(水含量 < 20 ppm), 比[EMIm][BF ₄]熔点低, 在较低温度下的电导率比[EMIm][BF ₄]高, 电化学稳定性与之类似.	[35]
	在室温下晶体呈六角柱状, 呈现离子导电各向异性, 可以实现纳米级一维离子、能量和信息的传输, 是一种潜在的新型功能材料.	[36]
	自身可以发光, 且颜色随温度变化, 可用于光电和非线性光学器件.	[37]
	可作为表面活性剂, 有助于全氟取代烃(即氟碳化合物)分散于离子液体中.	[38]
	由于其阳离子结构中的氧原子能与羟基形成氢键, 所以葡萄糖、环糊精、直链淀粉等碳水化合物能很好地溶解在该室温离子液体中并自发组装形成稳定的双层膜.	[39]

表 1(续)

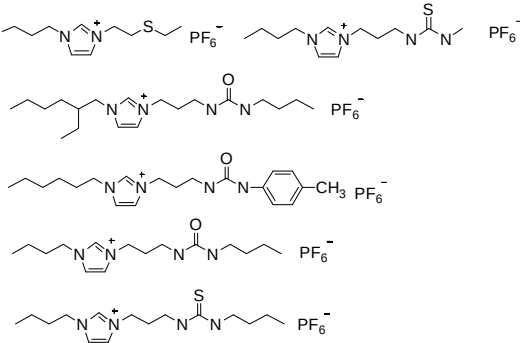
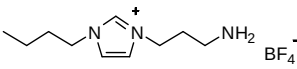
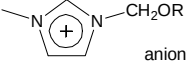
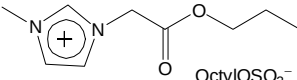
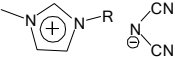
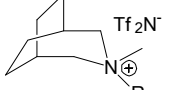
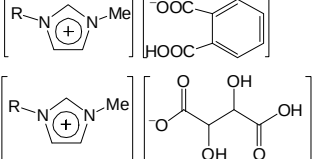
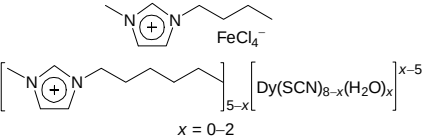
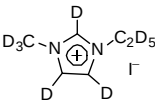
结构式	特性及应用	文献
	阳离子含配位官能团, 避免了以往萃取金属离子时需要加入辅助络合剂的缺点, 可用于 Hg^+ 、 Cd^{2+} 的萃取.	[40]
	结构中含有胺基, 可用于天然气中脱除 CO_2 , 脱气效果理想, 吸收量大, 吸收 3 h, 质量分数达到 7.4%, 缺点是黏度较大.	[41]
 $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{13} - \text{C}_{16}\text{H}_{33}$ anion = Cl^-, BF_4^-, PF_6^-	阳离子烷氧基的烷基碳数为 10~14 时, 具有非常高的抗菌活性. 烷氧基烷基碳数为 8~11 的四氟硼酸盐抗静电作用与商品抗静电剂 Catanac 609 相当.	[42, 43]
	结构中不含卤素, 减少了对环境的危害. 由于含有酯基, 增加了生物降解性, 是“绿色”离子液体.	[44]
	能量密度高, 离子液体的热量与其结构中 N-N 键的多少有关, 可用作二元燃料.	[45, 46]
 $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, n\text{-Pr}, n\text{-Bu}$ $\text{Tf}_2\text{N} = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$	具有宽的电化学窗口、优异的锂金属电沉积可逆性和塑料晶体性质. 可用于锂金属二次电池或固体电解质.	[47]
	由 [RMIm][OH] 与邻二苯甲酸或酒石酸反应合成, 具有缓冲性能, 可用于控制非水体系 pH	[48]
 $x = 0-2$	[BMIm][FeCl ₄] 是首个磁性离子液体; 含镝阴离子 $[\text{Dy}(\text{SCN})_{8-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{x-5}$ 的离子液体兼具荧光和磁性.	[49, 50]
	可用于 ^1H NMR 中不同氢原子的比较和位置的确定.	[51]

表 1(续)

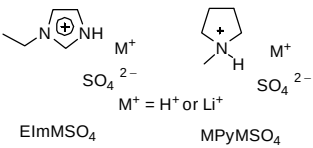
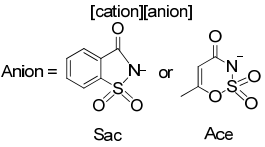
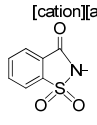
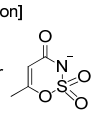
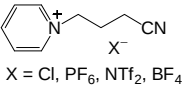
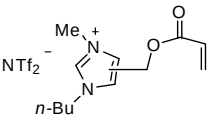
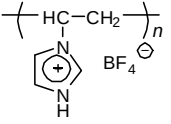
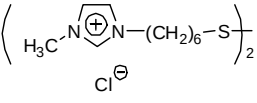
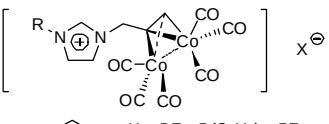
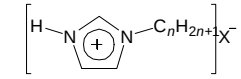
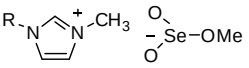
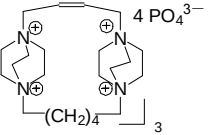
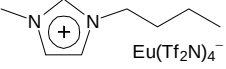
结构式	特性及应用	文献
 ElmMSO₄ MPyMSO₄ M⁺ = H⁺ or Li⁺	阳离子中包含碱金属离子(M = Li, Na, K)的酸性硫酸盐离子液体, 这类离子液体在室温下均为液态, 电导率不小于 1×10 ⁻⁴ S/cm, 玻璃化温度低于-60 °C.	[52]
 Anion =  or  Sac Ace	以无毒性的 Sac 糖精和 Ace 乙酰磺酰亚胺为阴离子, 熔点和黏度与无氟有机阴离子和大体积全氟烷基阴离子的离子液体相似.	[53]
 X = Cl, PF₆, NTf₂, BF₄	此类离子液体与 PdCl ₂ 生成的配合物用于催化 Suzuki 和 Stille 偶联反应, 具有良好的循环使用活性.	[54]
 NTf₂⁻ n-Bu	果糖衍生的离子液体, 具有可调的溶解性, 可用作 Diels-Alder 反应的均相载体.	[55]
 BF₄⁻	与 Li 盐混合具有高的电导率, 可用作电解质.	[56]
 Cl⁻	用以修饰纳米金颗粒, 阻止颗粒团聚.	[57, 58]
 R =  X = BF₄, B(C₆H₅)₄, PF₆ R =  X = BF₄, PF₆	阳离子侧链含羰基钴, 熔点较高, 可用于有机金属催化的反应.	[59]
 X = NO₃⁻, Cl⁻, BF₄⁻; n = 10, 12, 14, 16, 18	作为溶剂能够提供热致性和离子促变性的环境, 用于有机和催化反应.	[60]
 R = Me, Et, nBu	含硒离子液体用于催化胺氧化羰化制备氨基甲酸酯或取代脲, 选择性极高.	[61]
 4 PO₄³⁻	室温下呈黏稠液态, 与水不互溶, 有很高的电导率和宽的电化学窗口, 特别适合电化学方面的应用.	[62]
 Eu(Tf₂N)₄⁻	具有荧光性质, 可作为荧光材料.	[63]

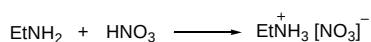
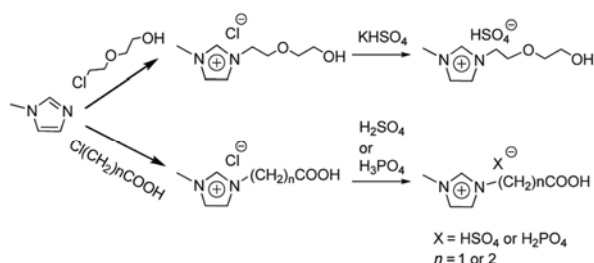
表 1(续)

结构式	特性及应用	文献
R = methyl or ethyl	由三烷氧硅基胺和 CO_2 反应生成, 反应具有可逆性, 中等温度下释放 CO_2 可得到三烷氧硅基胺. 可用于重油的纯化和选择性 C 捕获.	[64]
[C4mim]⁺₅[PMo₁₀V₂O₄₀]⁵⁻ DMSO, 12 h	阴离子为多金属氧酸根, 是氧化、酯化、缩合等反应的良好催化剂.	[65~67]

2.1 功能化离子液体的制备

离子液体的基本合成方法分为两种: 一步合成法和两步合成法. 一步法不需要再通过阴离子交换而直接得到目标离子液体, 主要有中和法和叔胺的季铵化反应法. 中和法是伯胺、仲胺或叔胺和酸通过中和反应生成离子液体, 第一个离子液体即是此法合成(图 1)^[1]. 将烷基胺、*N*-烷基咪唑或吡啶与带有功能团的卤代烷进行季铵化反应可以一步得到具有功能化基团的离子液体卤化物^[68~70].

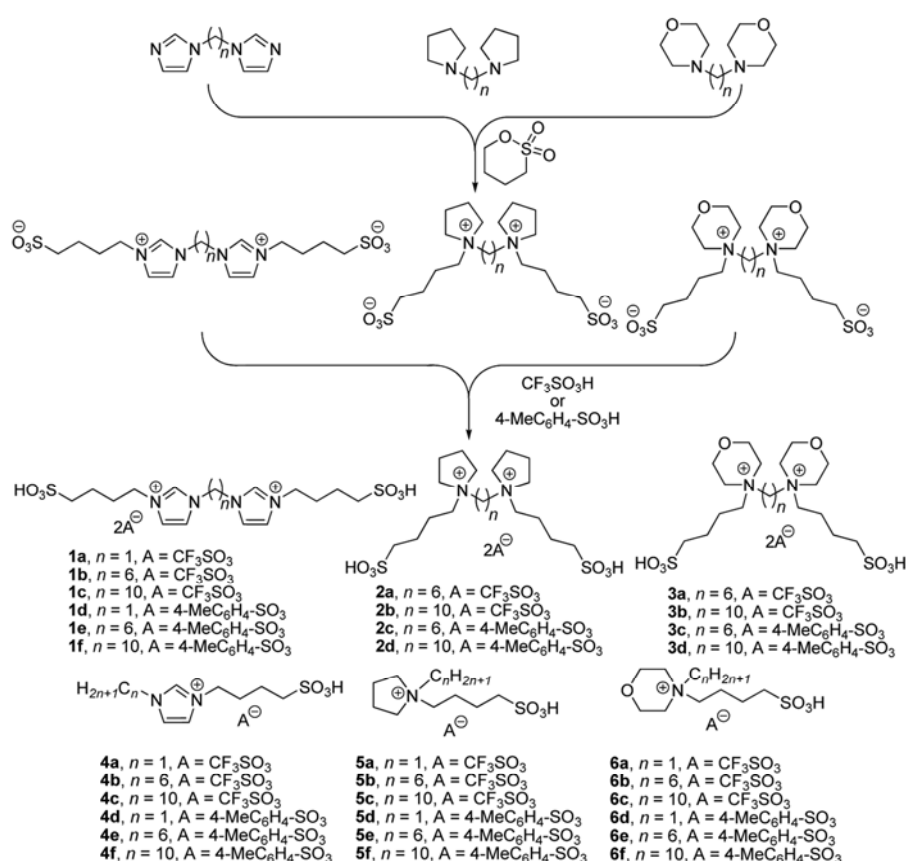
两步法是先卤代烷与咪唑反应生成咪唑鎓盐, 再与含相应阴离子的盐或酸进行阴离子置换反应. 大多数离子液体不能一步直接合成, 而需要分两步进行. 很多功能化离子液体采用两步法合成, 即第一步得到的功能化离子液体卤化物, 再经过阴离子交换可以得到种类多样的功能化离子液体(图 2)^[71~73].

图 1 中和法合成离子液体过程示意图^[1]图 2 两步法合成功能化离子液体过程示意图^[71~73]

2002 年, Cole 等^[26]首次合成咪唑和三苯基膦的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 功能化离子液体, 其阴离子为三氟甲磺酸和对甲苯磺酸. 该合成方法是原子经济反应过程, 不产生副产物, 产率高, 而且经过有机溶剂洗涤未反应完的有机原料可以得到纯度比较高的离子液体. 之后陆续有研究组采用此法合成了不同阳离子和阴离子的磺酸功能化离子液体, 这类离子液体的阳离子部分可以是 *N*-烷基咪唑、*N*-烷基吡啶、三苯基膦、季铵、*N*-甲基吡咯烷、2-吡咯烷酮、烷基胍和 *N*-烷基吗啉等; 其阴离子通常有 CF_3SO_3^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 TsO^- (*p*-toluenesulfonic acid)、 H_2PO_4^- 、 CF_3COO^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CH_3SO_3^- 等. 我们以结构相对简单的咪唑、吡咯烷和吗啉为原料, 经两步法合成了一系列磺酸功能化离子液体^[74~76] (图 3).

2.2 酸功能化离子液体催化

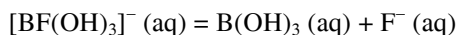
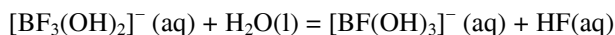
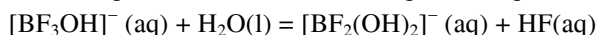
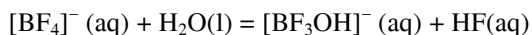
酸功能化离子液体包括 Lewis 酸功能化、Brønsted 酸功能化, 以及 Lewis 酸-Brønsted 酸双功能化 3 种类型. Lewis 酸功能化离子液体能够接受外界电子对, 主要由金属卤化物 MCl_x 和有机卤化物混合反应制成. 混合物中金属卤化物 MCl_x 的含量直接影响着离子液体的 Lewis 酸性. 氯铝酸类、氯化锌类、氯化铁类离子液体是研究较多的 Lewis 酸功能化离子液体^[77~80]. 真正意义上的 Brønsted 酸功能化离子液体始于 Cole 等人^[26]的工作. 离子液体的阳离子上引入酸性基团(如羧基、磺酸基等)或 Brønsted 酸与中性离子液体混合都可以得到性能可调的新型 Brønsted 酸体系. 酸功能化离子液体最突出的特点是

图 3 磺酸功能化离子液体^[74-76]

具有较强的酸性,也因此具备了替代传统液体酸催化剂的潜质,有望实现若干重要化学品的清洁合成。

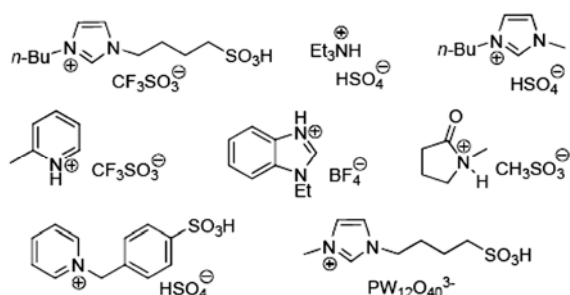
羧酸与醇的酯化反应是有机合成中最古老最重要的反应之一^[81],其产物羧酸酯是一大类重要的精细化学品和化工中间体。在最初的研究中,离子液体在酯化反应中扮演了反应介质和催化剂的双重角色。氯铝酸盐离子液体具有可控的酸碱性,在催化酯化反应中表现出了较高的活性^[82],但是由于对水和空气敏感、重复使用性差,使其应用受到了限制。以[BMIm][BF₄]和[BMIm][PF₆]为代表的离子液体具有较稳定的化学性质,作为溶剂在酯化反应中得到了应用^[83]。虽然此类离子液体并不具有明显的酸性,但是[BF₄]⁻和[PF₆]⁻阴离子在一定条件下发生水解,会产生[BF₃OH]⁻、[BF₂(OH)₂]⁻、[BF(OH)₃]⁻、[PO₂F₂]⁻和[PO₃F]²⁻等氟化物阴离子以及HF^[84-87],从而使体系具有一定酸性。例如,在40℃时,[C8MIm][BF₄]的水溶液pH为4.5~5.5,这源于[BF₄]⁻阴离子发生了

如下的一系列水解反应^[88]:



阳离子含磺酸基的强酸型功能化离子液体催化酯化反应不仅活性高、选择性好、而且产物易分离,催化剂可循环利用^[89-91]。这些明显好于浓硫酸的优势促使各种含有酸性基团的离子液体被开发,并在催化酯化反应得到了广泛的研究^[92-97](见图4)。

已报道的多数离子液体催化酯化反应存在离子液体用量偏大的问题,即使是功能化离子液体,其用量也通常大于10 mol%。与传统有机溶剂和催化剂相比,离子液体的成本相对较高,从经济性考虑,在实际应用中应该减少离子液体的用量。另一方面,用量大也使得各类离子液体催化性能的差异无法表现出来,不能对其优劣进行可靠的对比。同时,已有研究对于离子液体结构与催化性能之间关系的系统考察

图4 用于酯化反应的酸功能化离子液体^[92-97]

还远远不够^[98-100].

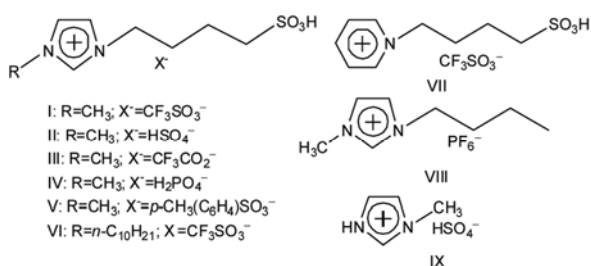
在酸催化的反应中, 催化剂的性能与其酸强度密不可分. 对于非水溶液中酸强度的测定, Hammett 酸度法是一种普遍使用的有效方法, 其原理是使用一种碱性指示剂(命名为 I)来结合溶剂中解离的质子, 借助紫外可见光谱通过测定指示剂的质子化程度 ($[I]/[IH^+]$) 来计算得到 Hammett 酸度值 (H_0), 由此确定所研究体系的 Brønsted 酸度. 在给定的溶剂(s)中, Hammett 酸度值定义为:

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

其中, $pK(I)_{aq}$ 为所选择指示剂的 Hammett 常数.

以 Hammett 酸度值 H_0 作为酸功能化离子液体酸强度的量化指标, 发现当使用催化量的离子液体时, 图 5 所示各种离子液体的 Hammett 酸度值与其酯化反应的活性有较好的对应关系(表 2)^[101].

在 Hammett 酸度值的测定中, 溶剂和指示剂的选择很重要, 对于某些离子液体由于没有找到合适的溶剂和指示剂, 所以没有得到相应的酸强度值. 但是从已测得的数据我们仍然可以找到一些大致的规律. 表 2 中各种离子液体的 Brønsted 酸强度的顺序为: 阴离子为 $CF_3SO_3^-$ 和 HSO_4^- 的磺酸功能化离子液体(I、II 和 VI) > 阴离子为 $CF_3CO_2^-$ 的磺酸功能化离子液体 III > 非功能化离子液体(VIII 和 IX). 很显然, 这与它

图5 催化正丁酸甲酯化反应的离子液体^[101]表2 离子液体的 H_0 及其在正丁酸甲酯化反应中的催化活性^{[101] a)}

Entry	Ionic liquid	H_0	Yield of methyl butyrate (%) ^{b)}
1	—	—	2
2	I	0.23	93
3	II	0.88	92
4	III	—	16
5	IV	—	13
6	V	1.15	85
7	VI	-0.02	89
8	VII	1.06 ^[102]	92
9	VIII	—	3
10	IX	—	6
11	H_2SO_4	—	84
12	—	—	2
13	III	2.86	16
14	VIII	—	3
15	IX	—	6

UV-Vis 光谱测试条件: (1-11)溶剂: CH_2Cl_2 , 指示剂: 4-硝基苯胺 ($pK(I)_{aq} = 0.99$), 20 °C; (12-15)溶剂: CH_2Cl_2 , 指示剂: 二甲基黄 ($pK(I)_{aq} = 3.3$), 20 °C. a) 反应条件: 正丁酸 0.05 mol, 甲醇 0.2 mol, 离子液体 0.25 mmol, 80 °C 下回流 2 h. b) GC 收率

们的催化活性顺序保持了一致.

设计制备新的功能化离子液体, 研究其物理化学性质和催化反应性能, 进而指导设计结构性能更为优异的离子液体催化材料, 是推动离子液体研究不断向前发展的动力. 与此同时, 研究玻璃化转变温度、热分解温度、电化学窗口、电导率、密度、黏度等物理量与离子液体结构的关系, 对于深层次了解这类化合物具有重要意义. 已报道的酸功能化离子液体大多数仅含一个功能化基团, 而多功能化设计有可能使离子液体在某些性能方面获得突破. 以咪唑、吡咯烷和吗啉为骨架得到的双阳离子酸功能化离子液体(图 3)具有比较好的热稳定性和电化学稳定性, 热分解温度在 250~350 °C 之间, 玻璃化转变温度一般在 -20 ~ -75 °C 之间, 液态温度范围在 300 °C 左右, 有比较宽的液程. 此外, 这类磺酸功能化离子液体还有比较宽的电化学窗口和较好的导电性, 其电导率随温度升高而增大, 变化趋势与阿仑尼乌斯规律基本吻合. 催化性能的研究表明, 这 3 类离子液体在酯化反应、Beckmann 重排反应, 以及苯酚与叔丁醇烷基化反应中具有良好的催化活性和重复使用性能^[74-76, 103].

在研究离子液体催化的反应中, 人们注意到离子液体的催化活性与阴、阳离子的结构和组成关系密切, 并试图通过对这些要素的调变获得高性能的催

化材料. 系统分析功能化离子液体的催化过程, 我们似乎可以认为其催化活性不是孤立地来源于阳离子或阴离子, 而是两者协同作用的结果. 阴、阳离子双功能化磺酸酯基功能化离子液体的设计正是基于这种想法(图 6)^[104, 105]. 这类离子液体结构中不含酸性基团, 但其水溶液的 pH 值呈现酸性(表 3), 这表明在水环境中, 离子液体发生了不同程度的水解. 通过与其他相关的离子液体(图 7)水溶液 pH 值比较, 我们发现, 相对于含硫酸单甲酯阴离子的离子液体 **c**, 磺酸酯基功能化离子液体的水解趋势更明显, 水解速度更快, 其水溶液的 pH 值已经接近两种 Brønsted 强酸性离子液体 **d** 和 **e**. 我们首先考虑到水解的主要原因在

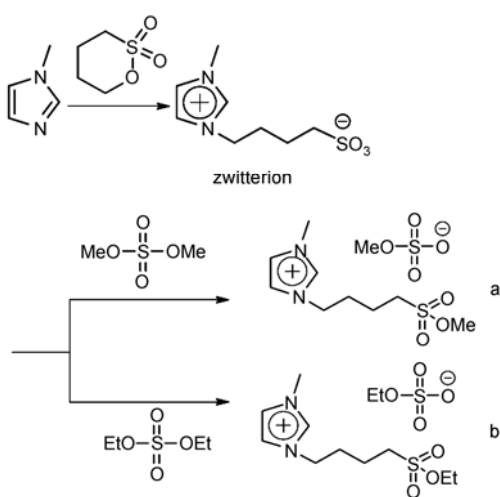


图 6 磺酸酯基功能化离子液体^[105]

表 3 室温下离子液体水溶液的 pH 值^[106]

Entry	Ionic liquid	pH value ^{a)}
1	a	2.72
2	b	3.14
3	c	7.50
4	d	2.11
5	e	1.89
6	CH ₃ SO ₃ CH ₃	4.44

a) 离子液体水溶液浓度 0.01 mol/L, 温度 16 °C

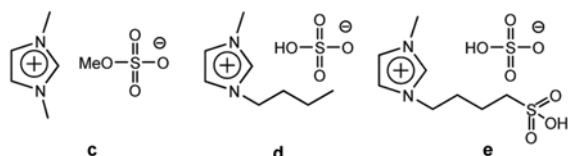


图 7 相关功能化离子液体 **c**, **d**, **e**^[106]

于阳离子的磺酸甲酯基团, 通过测定磺酸甲酯的 pH 值, 发现其酸性远小于含磺酸甲酯基团的离子液体. 由此我们认为差异的原因在于离子液体的阴、阳离子都参与了与水的相互作用. 虽然目前还没有这方面的直接证据, 但是这些结果为新型酸性离子液体的设计提供了参考.

磺酸酯基功能化离子液体可以有效催化羧酸的酯化反应, 其活性远高于非功能化离子液体, 与磺酸功能化离子液体相当. 对于正丁酸甲酯、苯乙酸甲酯, 最高收率可分别达到 93% 和 86%^[106]. ESI-MS 表征结果证实了离子液体、水与羧酸之间的协同作用, 原位产生的 Brønsted 酸中心是反应的催化活性位(图 8).

由于大多数功能化离子液体是通过阳离子的功能化来实现, 在实际应用中, 对阳离子的影响研究较集中, 而对阴离子关注较少. 在考察一系列酸功能化离子液体催化醛类的环化三聚反应中, 我们发现阴离子对催化活性有显著影响(图 9). 当阴离子为三氟甲磺酸根时, 异丁醛的转化率达到 98.8%, 产物的选择性达到了 99.8%, 离子液体可以稳定地重复使用 8 次^[107].

在研究酸功能化离子液体催化甲醛的 Koch 羰基化反应中, 我们同样观察到阴离子的影响效应^[108](图 10). Koch 反应是典型的酸催化反应, 催化剂酸性的强弱是影响催化活性的主要因素. 具有相同阳离子而阴离子不同的 3 种离子液体酸强度顺序为 **IL2** > **IL4** > **IL5**, 与它们的活性顺序一致. 阴离子对酸强度的调节作用, 及其本身的质子亲和力、亲水亲油性是我们进行功能化离子液体设计时必须考虑的因素^[109].

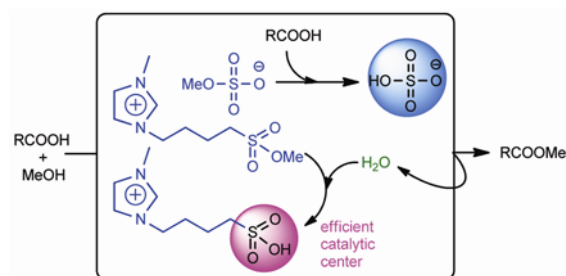


图 8 推测离子液体 **a** 参与的酯化反应过程^[106]



图 9 磺酸功能化离子液体催化醛的环化三聚反应^[107]

碳-碳和碳-杂原子键的偶联反应是有机合成研究的中心领域, 近年来, 围绕这一领域的研究多集中在高效且环境友好的原子经济性反应体系的构建. 基于功能化离子液体在众多催化反应中的成功应用, 我们尝试使用功能化离子液体催化碳-杂原子键的偶联反应. 2009 年, 我们报道了磺酸功能化离子液体催化烯烃与磺酰胺、氨基甲酸酯、羧酸酰胺的氢胺化反应^[110]. 磺酸功能化吡啶三氟甲磺酸根离子液体显示出高的催化活性和底物适用性, 并且实现了分离回收和重复使用(图 11).

杂-Michael 加成反应是另一类形成碳-杂原子键的重要有机合成反应, 是合成 β -氨基、烷氧基和巯基羰基化合物的最简洁、高效的方法之一. 我们以酸性离子液体为催化剂, 在室温条件下实现了氨基甲酸酯、含氮杂环、硫酚、硫醇和醇类化合物与一系列 α,β -不饱和羰基化合物的杂-Michael 加成反应^[111]. 在所考察的 8 种离子液体中, 除了 [BMIm][PF₆] 和 [BMIm][BF₄] 不具有催化活性之外, 其余 6 种离子液体均表现出不同程度的催化活性, 其中又以 [HMIm][OTs] 的催化性能最为优异(图 12).

[HMIm][OTs] 由化学当量的甲基咪唑和对甲苯磺酸反应制得, 属于质子化酸性离子液体(protic ionic liquids, 简称 PILs)^[112~114]. 研究表明, PILs 并非完全离子化, 而是存在中性分子和离子化合物的动态平衡. PILs 在三维空间具有纳米聚集结构, 其形成和大小与阴离子的性质有很大关系. 体积小、多齿以及电荷密度高的阴离子有利于与阳离子的质子氢形

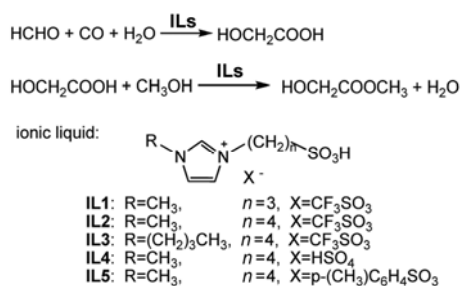


图 10 磺酸功能化离子液体催化甲醛羰化^[108]

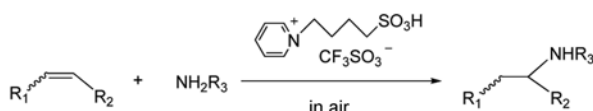


图 11 磺酸功能化离子液体催化烯烃氢胺化反应^[110]

成氢键网络; 而体积大、电荷分散的阴离子不利于形成聚集体. 比较具有相同阳离子结构的 [HMIm][OTs]、[HMIm][HSO₄] 和 [HMIm][BF₄] 在催化环己烯酮与氨基甲酸乙酯的杂-Michael 加成反应中的活性(图 13), 可以看出阴离子的不同所带来的催化性能的差异. OTs⁻ 具有较大的体积, 其负电荷分散度高, 因此不利于形成聚集体, 阳离子质子氢的活性高. 而 HSO₄⁻ 和 BF₄⁻ 的体积相对较小, 电荷较集中, 容易与阳离子形成氢键网络, 不利于阳离子质子氢的解离.

从理论上讲, 离子液体的种类可以达到 10¹⁸ 之多. 离子液体的多样性, 加上各种特性的组合, 使设计大量性质与用途不同的功能材料与介质成为可能. 除了咪唑类、吡啶类、季铵类等常见的离子液体, 阳离子骨架为噻唑、吡咯烷酮、内酰胺、哒嗪、1,2,4-三唑等的离子液体也相继出现. 2011 年, 我们报道了以烷基

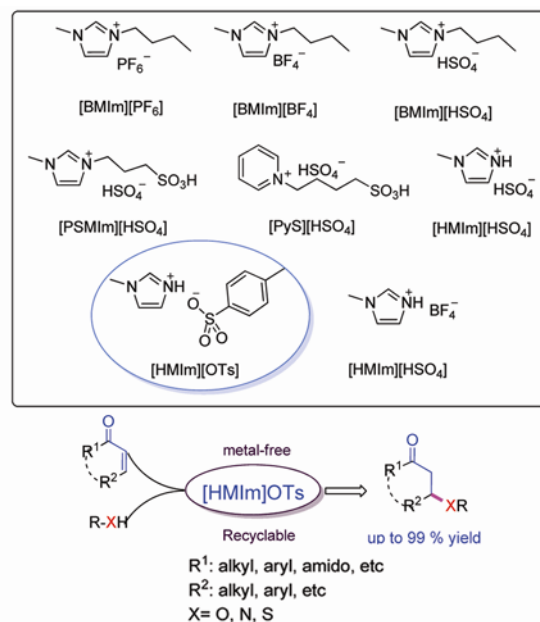


图 12 磺酸功能化离子液体催化杂-Michael 加成反应^[111]

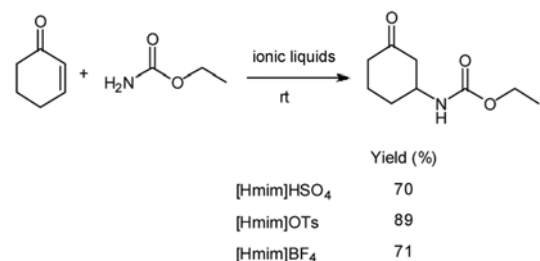


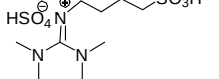
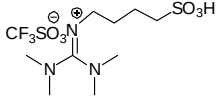
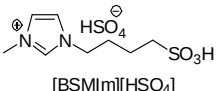
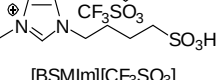
图 13 环己烯酮与氨基甲酸乙酯的杂-Michael 加成反应^[111]

胍为阳离子骨架的磺酸功能化胍类离子液体^[115], 并以[TMGBS][HSO₄]和[TMGBS][CF₃SO₃]为研究对象, 系统考察了它们的物理化学性质^[116].

离子液体阳离子结构的改变引起物化性质发生了较大的变化, 其中最为明显的是电导率(表 4). [TMGBS][HSO₄]和[TMGBS][CF₃SO₃]的电导率远低于咪唑类磺酸功能化离子液体. 电导率是与黏度、密度、分子量, 以及离子体积大小有关的物理量, 其中黏度的影响最为显著. 4 种离子液体中, [TMGBS][HSO₄]的黏度最大, 为 19425.0 mPaS (50 °C), 具有最低的电导率.

为实现酸功能化离子液体在更多催化反应中的应用, 人们尝试制备兼具 Brønsted 酸性和 Lewis 酸性的功能化离子液体, 并将其用于催化一系列化学反应. 1989 年, Smith 等人^[117, 118]报道了一种 HCl (0.1–1 atm)/AlCl₃-EMIC (55.0 mol % AlCl₃) (EMIC = 1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride)超酸体系, 该体系由 Brønsted 酸(HCl)和 Lewis 酸功能化离子液体混合而成, 具有双重酸性. 虽然此混合物超酸体系还不属于真正的 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体, 但是这项工作对于双酸功能化离子液体的研制具有很好的启发性. 2008 年, Liu 等人^[119]首次报道了 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体([HSO₃-(CH₂)₃-NEt₃]Cl-*x*ZnCl₂)(图 14). 当 ZnCl₂ 的摩尔份数大于 0.5 (*x* = 0.64) 时, 该离子液体同时具有 Brønsted 酸性和 Lewis 酸性, 其在松香化合物的二聚反应中具有良好的催化活性

表 4 磺酸功能化胍类离子液体的部分物理化学性质参数^[116]

	σ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	T_d (°C)	T_g (°C)	H_0
 [TMGBS][HSO ₄]	6.05	276.7	-30.1	1.38
 [TMGBS][CF ₃ SO ₃]	14.25	265.8	-42.7	0.86
 [BSMim][HSO ₄]	83.8	304.5	-45.6	0.88
 [BSMim][CF ₃ SO ₃]	88.0	353.4	-52.3	0.23

和重复使用性能.

Jiang 等人^[120]合成了基于磺酸功能化吡啶阳离子和 Fe³⁺ 离子的 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体(图 15), 用于催化胺类化合物与烯烃的 Michael 加成反应. 研究表明, 相比于单独的 Brønsted 酸催化剂和 Lewis 酸催化剂, Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体表现出极高的催化活性, 并能重复使用. 他们认为在反应过程中, 离子液体的 Brønsted 酸性位点和 Lewis 酸性位点对反应底物的协同活化作用是催化剂高活性的内在原因.

虽然有关 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体的研究工作刚刚起步, 其独特的催化性能正在引起研究工作者的注意, 针对它们的理化性质以及更大范围的应用研究将是今后的重要方向.

2.3 碱功能化离子液体催化

相比于酸性和中性离子液体, 碱功能化离子液体

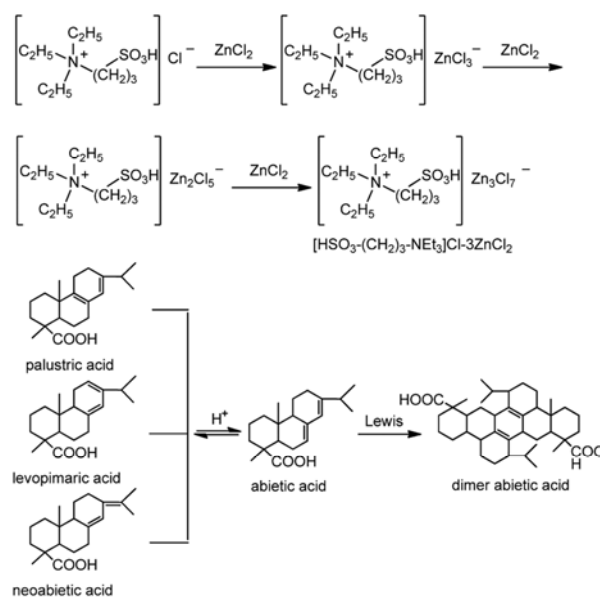


图 14 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体的合成及催化松香酸二聚反应^[119]

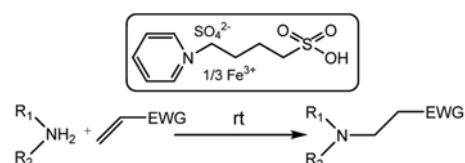


图 15 Brønsted-Lewis 双酸功能化离子液体催化 Michael 加成反应^[120]

种类较少, 研究也不甚广泛^[121], 但是不可否认碱功能化离子液体在催化反应中的应用开辟了一条发展环境友好碱催化反应的途径, 其原因在于碱功能化离子液体同时拥有无机碱的优势和离子液体的特性. 碱功能化离子液体已经在 Henry 反应、Michael 加成、Heck 偶联反应、Knoevenagel 缩合、Markovnikov 加成、羰基化反应等反应中获得应用^[122~125]. 碱功能化离子液体也可以分为 Lewis 碱功能化和 Brønsted 碱功能化两大类, 即能够给出电子对的离子液体为 Lewis 碱功能化离子液体, 能够接受质子的离子液体为 Brønsted 碱功能化离子液体^[122]. 以乳酸根^[126]、羧酸根^[127, 128]、二氰胺根(dca)^[129~131]、咪唑阴离子^[132]以及含卤素负离子^[130, 131]为阴离子的离子液体具有潜在 Lewis 碱性. 在离子液体的阳离子部分接入能够给出电子对的功能化基团, 可以得到阳离子具有潜在 Lewis 碱性的功能化离子液体. 这类离子液体主要包括阳离子骨架含有胺基的离子液体^[135~139]和 1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷类离子液体^[128, 140]. 近年来, 利用 Lewis 碱功能化离子液体对 CO₂ 进行固定和催化转化的研究取得了很大进展^[135, 141]. 今后借助离子液体的诸多优点, 开发更为高效的 CO₂ 固定/转化的新模式将是一个重要研究方向.

[BMIm][OH]是较早被研究与应用的 Brønsted 碱性离子液体. 2006 年, 我们报道了[BMIm][OH]催化芳香胺、脂肪胺、N-杂环与 α 、 β -不饱和酮类化合物的共轭加成反应(图 16). [BMIm][OH]的催化活性远远高于简单的无机碱或有机碱, 反应可以在无溶剂条件下进行, 是一条简单高效且环境友好的 β -氨基羰基化合物合成路线^[142].

大多数功能化离子液体催化的反应可以利用离子液体与产物不互溶的特点实现催化剂的分离回收, 但是要筛选到合适的离子液体并不容易. 此外, 在后

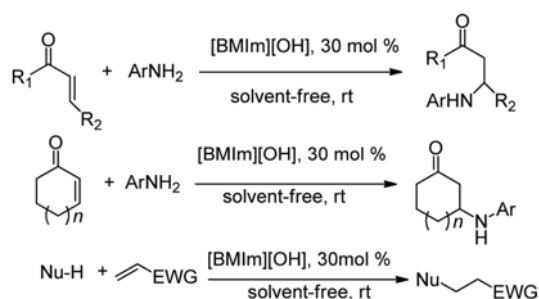


图 16 [BMIm][OH]催化杂-Michael 加成反应^[142]

处理过程中, 催化剂的流失和分离不完全很难避免. 将离子液体进行有机或无机固载化, 不仅可以简化分离过程, 而且能够有效控制催化剂的使用成本, 是离子液体催化材料未来发展的新趋势^[143~145].

我们采用聚苯乙烯氯球为载体, 通过烷基化和离子交换两步制备了树脂固载化碱性离子液体, 并用于催化碳酸丙烯酯水解反应(图 17)^[146]. 反应中, 产物 1,2-丙二醇的产率和选择性都在 99%以上, 催化剂可回收利用 6 次, 活性只有轻微的下降(收率 98%).

将具有优异磁学性能的磁性纳米粒子与具有催化性能的材料相结合制备的磁性纳米催化剂, 兼具磁性材料和催化材料特点, 可以在外加磁场作用下实现简单分离, 是固相催化剂发展的重要领域^[147]. 我们改进羟基磷灰石(Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)包覆磁性 γ -Fe₂O₃的制备方法, 得到了具有核壳结构的磁性载体 HAP- γ -Fe₂O₃(图 18), 并通过硅烷化学的方法制备了两类 HAP- γ -Fe₂O₃ 负载的碱性离子液体催化剂(图 18). 这类催化剂对羰基化合物与丙二腈在水相中的 Knoevenagel 缩合反应具有较高催化活性^[148, 149]. 包覆的核壳载体可以有效地避免磁性粒子的团聚, 使用外磁场很容易实现催化剂的分离, 循环使用 4 次后催化活性未见明显降低. 通过对比实验证明催化剂的高活性主要源于碱性载体和碱性离子液体之间的协同活化作用.

2.4 羰基金属阴离子功能化离子液体催化

众所周知, 过渡金属如 Pd、Ru、Rh、Co、Cu

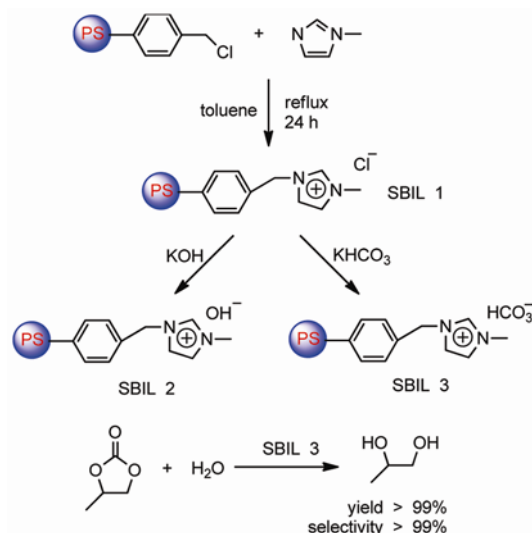
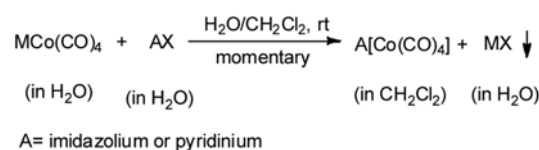
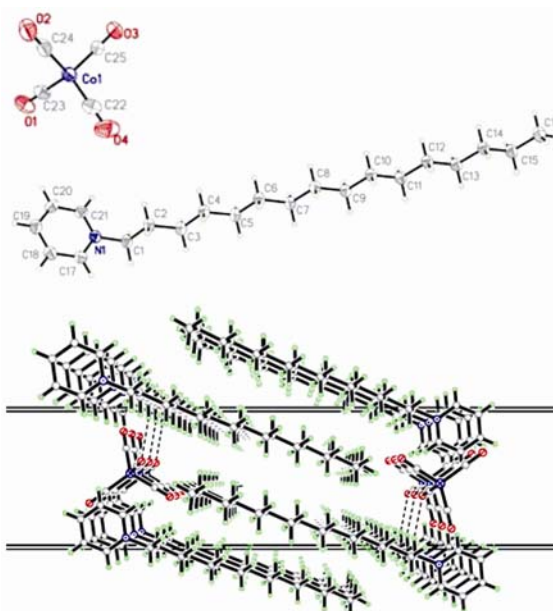


图 17 氯球负载碱性离子液体制备及催化碳酸丙烯酯水解^[146]

图 18 核壳结构磁性载体 HAP- γ - Fe_2O_3 负载碱性离子液体^[148, 149]

等的许多化合物是催化化学尤其是羰基合成化学中极为重要的催化剂或催化中间体. 这些中间体常常以金属有机化合物-金属(尤其是过渡金属、贵金属)络合物的形态存在. 将这些金属络合物片段嫁接到离子液体中, 形成含有金属有机片段的功能化离子液体——金属有机离子液体(organometallic ionic liquids, OMILs), 很有可能获得一类新型金属有机催化剂. 在已经合成的金属有机离子液体中, 含有结构复杂的金属有机片段的离子液体往往最为稳定^[150~153], 但这些离子液体中的金属有机片段深藏在多级结构中, 发挥其化学本性的潜力非常有限. 直接以羰基金属片段为阴(阳)离子的金属有机离子液体则更为少见^[154, 155], 而且它们往往对空气不稳定, 对这一类型 OMILs 的表征也不够充分和深入.

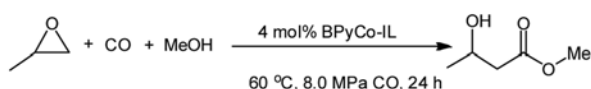
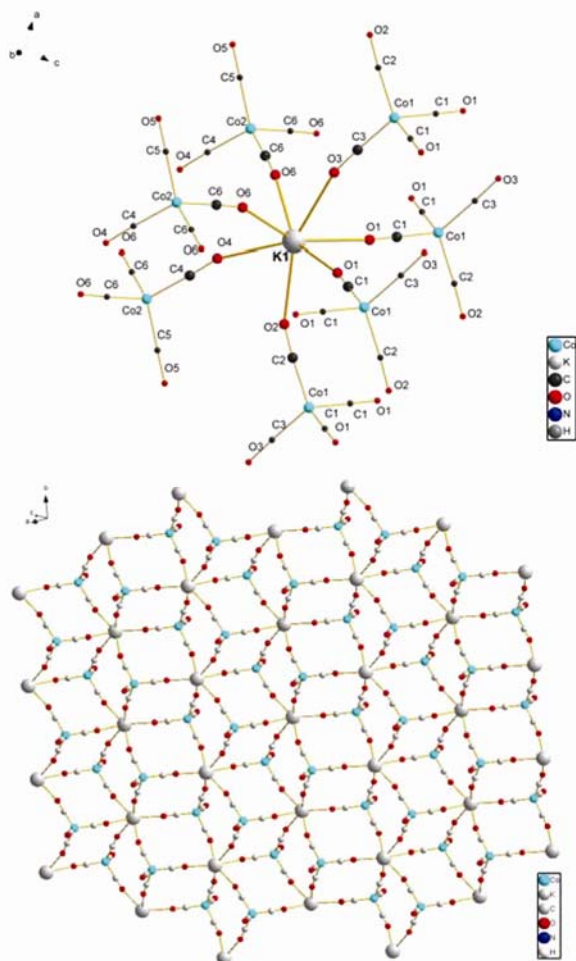
2001 年, 英国约克大学的 Paul J. Dyson 及其合作者报道了一种室温下为液态的过渡金属羰基化合物 $[\text{BMIm}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^[154], 为金属有机离子液体这一新颖的领域开创了先河. 此后, 除了 2003 年有研究者提到过另一种羰基金属离子液体 $[\text{BMIm}][\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ 的合成以外, 这一特定范围内的研究基本处于停滞状态. 我们的跟踪研究发现, $[\text{BMIm}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的不稳定性很可能是阻碍这类化合物有效合成与表征及进一步深入研究的一个重要原因. 我们从起始原料四羰基钴的碱金属盐出发, 详细研究了原始文献合成的每一个要点, 通过对文献合成方法的改进, 采用新的水-有机两相体系, 合成了一系列基于双烷基咪唑、*N*-烷基吡啶以及碳环取代 *N*-烷基吡啶的四羰基钴离子液体(图 19), 获得了 4 种化合物的单晶^[156]. 图

图 19 水-有机两相合成四羰基钴离子液体^[156]图 20 离子液体 $[\text{HDPy}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的晶体结构和晶胞图^[157]

20 显示了新方法制备的 *N*-十六烷基吡啶四羰基钴离子液体 ($[\text{HDPy}][\text{Co}(\text{CO})_4]$) 的单晶结构及晶胞图^[157]. 该化合物中阳离子与四羰基钴阴离子中的 3 个羰基端氧之间有明显的氢键作用, 稳定性很高, 在常温下、空气中露置 24 h 以上, 性状和相应的谱图都不会发生明显的变化.

四羰基钴阴离子是多种重要的均相催化反应的催化活性物种^[158], 为避免其失活通常由八羰基二钴与碱原位生成, 此方法限制了直接作为催化剂的应用. 我们的研究表明, $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 阴离子离子液体很好地整合了羰基金属和离子液体各自的特点和优势, 在环氧化物的烷氧羰化反应中表现出令人满意的催化效果(图 21). 底物转化率达到 95% 以上, 产物选择性接近 100%, 催化剂可以重复使用.

在继续探索改进四羰基钴离子液体有机合成路线过程中, 我们意外地发现四氢呋喃/微量甲醇混合溶剂体系能够诱导一类全新的杂阳离子化合物 $[\text{A}][\text{K}][\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ (A = BMIm 或 BPy) 的生成(图 22). 晶

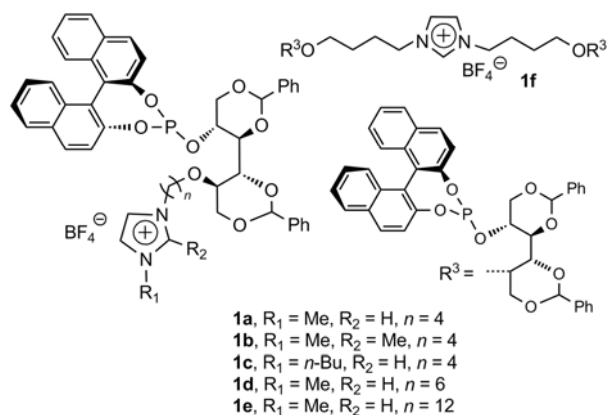
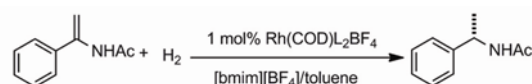
图 21 四羰基钴离子液体催化环氧化物的烷氧羰化反应^[157]图 22 [BMIm]K[Co(CO)₄]₂ 中 K 的配位环境和分子的网状配位^[159]

体结构表征表明, 该类化合物中钾离子中心与周围的 7 个来自四羰基钴阴离子的羰基配位, 形成了立体网状交联结构^[159].

2.5 手性配体功能化离子液体催化

在不对称合成中, 手性配体或含金属的手性配合物催化剂是必不可少的, 例如手性磷配体被广泛应用于过渡金属催化的不对称氢化反应. 自离子液体研究兴起之后, 在离子液体中进行不对称合成获得了很大进展^[160], 手性离子液体也因此而诞生.

我们以廉价易得的 D-甘露醇为原料, 把具有高手性诱导能力的配体骨架引入离子液体的结构中, 制备了系列离子型手性磷配体(图 23)^[163]. 与非离子型的手性磷配体相比, 离子型手性磷配体的极性明显增大, 在空气中有一定程度的稳定性. 它们不溶于甲苯、正己烷、乙醚、乙酸乙酯, 而溶于二氯甲烷、四氢呋喃、离子液体等溶剂, 这与常见离子液体的溶解性很相似. 这些手性亚磷酸酯功能化离子液体在二氯甲烷中对烯酰胺和 α -脱氢氨基酸酯的不对称氢化反应均显示了高活性与高对映选择性(图 24), 大多数底物可以定量转化并获得 99% 的对映异构选择性. 各种手性亚磷酸酯功能化离子液体配体在离子液体/甲苯体系中催化烯酰胺的不对称氢化反应表现出不同的循环使用能力. 只有当离子性基团与离子液体

图 23 离子型手性磷配体^[163]

[Rh] < 0.08 ppm
 < 0.03% leaching

	Conversion (%) / ee (%)					
	L=1a	L=1b	L=1c	L=1d	L=1e	L=1f
1	100/>99	100/98	100/>99	100/>99	100/95	100/98
2	100/98	100/97	100/>99	100/99	100/93	100/97
3	100/97	96/94	89/99	100/99	100/91	84/95
4	100/97	95/93	63/98	100/98	100/92	67/90
5	100/96	92/91	46/97	100/98	98/87	57/88
6	99/96	82/90	37/95	99/97	94/85	46/83
7	94/93	77/89	28/94	97/97	90/83	39/81

图 24 6 种离子型手性磷配体的循环使用能力^[163]

的结构相似, 且与配体骨架之间碳链长度适宜时, 才能获得最好的循环使用结果, 在第十次循环时仍能保持 95% 的转化率和 97% 的对映异构选择性.

2.6 多金属氧酸盐功能化离子液体催化

多金属氧酸盐属于纳米级金属-氧负离子群的一大类, 具有多功能性和易调变性的特点, 在催化方面有着很广泛的应用. 离子液体是一类具有独特的物理化学性质和特殊功能的“软材料”, 将多金属氧酸盐与离子液体结合, 可以拓展离子液体的种类和应用领域, 也可以利用离子液体来调变多金属氧酸盐的性质, 得到新的有机-无机杂化材料. 我们从 2007 年开始了这方面的研究^[164], 发展了系列的多金属氧酸盐功能化离子液体, 并将其用于催化氧化反应.

醇选择性氧化为相应的羰基化合物是有机合成中一类比较重要的官能团转换过程^[168]. 在液相条件下, 许多含有金属钨和钼的催化剂被用来活化 H_2O_2 进行醇类的氧化, 其中钨酸钠或者钨酸是常用的含钨催化剂. 离子液体与含钨催化剂结合在催化氧化方面已经有了很多成功的例子^[169~171]. 我们将催化量的不同结构离子液体与钨酸钠结合组成环己醇氧化的催化剂体系, 研究了离子液体的阴/阳离子结构对反应的影响. 结果表明, 含有酸性基团的离子液体与钨酸钠结合具有较高的催化活性, 这归功于酸功能化离子液体对反应体系酸性的调节. 此外, 钨酸钠在 H_2O_2 存在下, 与酸性离子液体相互作用生成的钨过氧化物 $[\text{SO}_4\{\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{-O}_2)_2(\text{O}_2)_2\}]^{2-}$ 和 $[\text{PO}_4\{\text{W}_2\text{O}_2(\mu\text{-O}_2)_2(\text{O}_2)_2\}]^{3-}$, 可能是氧化反应的真正催化剂. 在所考察的离子液体中, 磺酸功能化烷基吡啶磷酸二氢根离子液体 $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{HPy}][\text{H}_2\text{PO}_4]$ 与钨酸钠组合具有最高的催化活性, 环己酮收率达到 87.5%. 该催化过程在水-底物两相体系中进行, 反应结束后催化剂容易分离回收, 重复使用 5 次活性几乎不变(图 25)^[165].

温和条件下环境友好的催化氧化一直都是化学工作者不懈追求的目标, 而这一目标的实现有赖于高性能催化材料的研制. 通过缺位取代可以在多金属氧酸盐的结构中引入不同的金属, 甚至是有机分子片段, 从而实现性能的调变. 磷钨酸及其过氧化物和十聚钨酸在匀相催化中是非常有效的以 H_2O_2 为氧化剂的液相氧化反应催化剂. 尽管这些体系有着较高的催化效率, 但是它们有着共同的缺点, 如产物和催化剂的分离、催化剂的重复利用比较困难等. 我们

以离子液体修饰的聚合物为载体, 制备了负载型磷钨酸催化剂(PS-IL-PW)(图 26), 在多相条件下实现了 H_2O_2 对一系列醇类化合物的氧化^[166].

PS-IL-PW 在重复利用五次时, 催化剂的活性基本没有改变, 表现出极好的循环使用性能. 通过对回收催化剂进行红外光谱表征, 我们提出了如图 27 所示的催化过程.

将一层很薄的离子液体固定在具有高比表面的多孔材料的表面上, 制成负载离子液相固体材料(SILP), 一方面可以降低离子液体的用量, 方便催化剂的回收; 另一方面载体大的比表面增大了离子液体层与原料的接触面积, 有利于增加传质效率. 我们

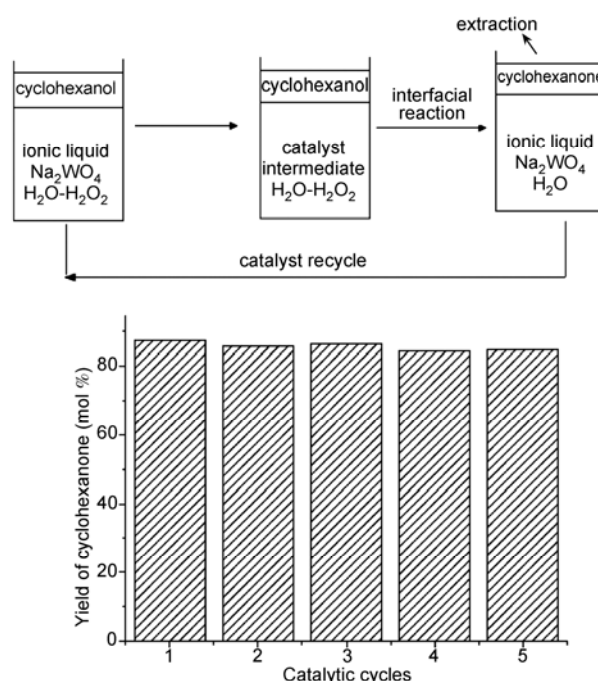


图 25 水-底物两相体系中醇的氧化及催化剂的重复使用

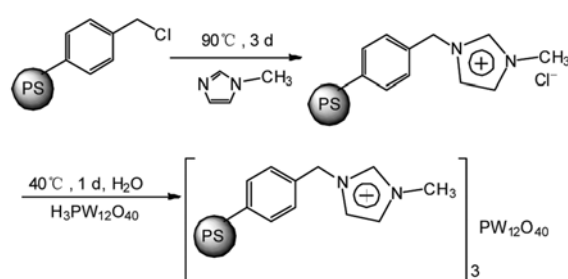


图 26 离子液体修饰的聚合物负载磷钨酸(PS-IL-PW)^[166]

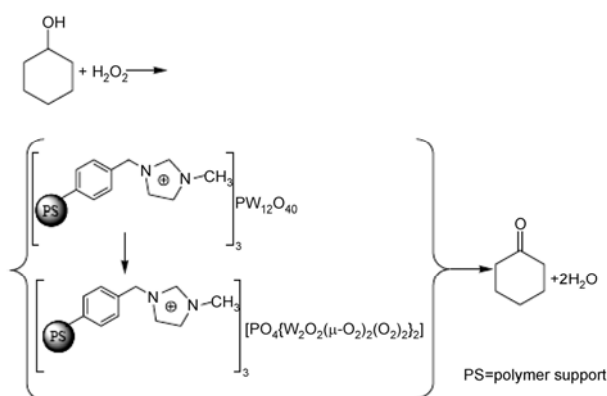
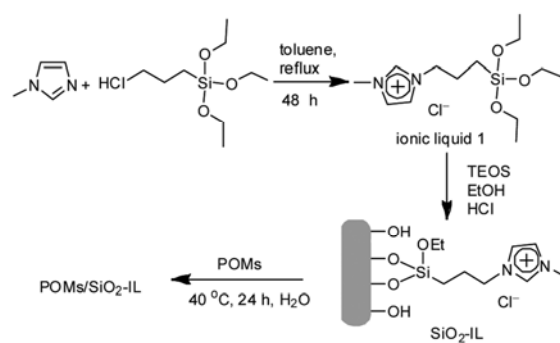
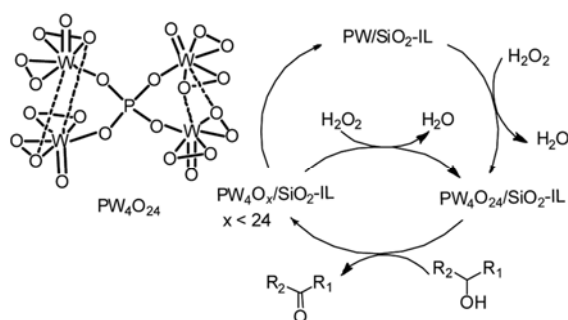


图 27 PS-IL-PW 催化环己醇氧化过程

采用溶胶-凝胶方式制备离子液体修饰的硅胶基质, 在温和的条件下, 通过阴离子置换将杂多酸固载在离子液体修饰的载体上, 最终得到了杂多阴离子功能化负载离子液体催化剂 POMs/SiO₂-IL(图 28).

以 H₂O₂ 为氧化剂, 考察了催化剂对醇类化合物氧化反应的催化活性, 结果显示基于磷钨酸的负载离子液相催化剂活性最好, 高产率(大部分>93%)得到了相应的羰基化合物, 且该催化剂经过简单的过滤即可回收, 重复使用 7 次效果较好^[167]. 回收催化剂的 FTIR 表征显示, 催化剂在反应前后结构基本没有变化, 但是 560 和 850 cm⁻¹ 处出现两个新吸收峰, 表明磷钨酸(PW₁₂)在反应过程中同 H₂O₂ 作用首先降解为过氧物种 PW₄、PW₃、PW₂ 等^[172], 这些过氧物种是催化氧化反应的活性组分. 回收反应液的 ³¹P NMR 表征显示, 除了 PW₁₂ 中的 P 在 δ = -14.56 ppm 的响应值外, 还在 δ = -0.77 ppm 处出现了一个新的响应信号, 该信号归属为 PW₄^[172] 中 P 的响应. 这也证明反应过程中, PW₁₂ 同 H₂O₂ 作用降解为过氧活性组分 PW₄. 由于反应中 H₂O₂ 相对底物过量, 反应结束后可能会有一部分过氧物种仍然存在, 从而在红外光谱上出现相应的吸收峰. 由此, 我们推测基于磷钨酸的负载离子液相催化有如图 29 所示的催化机理.

在负载型离子液体催化剂中, 离子液体可作为催化活性中心的助剂, 也可以用来调节催化剂表面活性中心的微环境. 为了考察硅胶表面修饰的离子液体层的作用, 我们选用不同的离子液体与均相的 [BMIm]₃[PW₁₂O₄₀] 进行组合, 研究离子液体对醇氧化反应的影响. 结果表明, [BMIm][Cl] 和 [BMIm][Br] 的

图 28 杂多阴离子功能化负载离子液体催化剂制备^[167]图 29 PW/SiO₂-IL 可能的催化机理

加入使得 [BMIm]₃[PW₁₂O₄₀] 的催化活性大幅提高, 而 [BMIm][BF₄] 和 [BMIm][PF₆] 的加入却使其活性降低. 图 30 是 [BMIm]₃[PW₁₂O₄₀]、ILs 同 H₂O₂ 作用后的 ³¹P NMR 图谱, 可以看出只有在 [BMIm][Cl] 和 [BMIm][Br] 存在时, 相应的谱图上在 -0.7 ppm 附近处有一个响应值对应于 PW₄ 中的 P, 说明离子液体 [BMIm][Cl] 和 [BMIm][Br] 有助于 PW₁₂ 降解为活性的 PW₄. 这或许是由于卤素离子与磷钨酸根的配位作用^[173], 有利于磷钨酸降解产生活性物种.

3 结论与展望

回顾功能化离子液体发展历程, 我们发现, 科学家们已通过精巧的构思与设计在功能化离子液体催化体系的构建方面取得了可喜的进展. 这些研究工作不仅使我们看到功能化离子液体应用于催化反应的潜力, 也激发我们去设计、合成更多性能优异的新型离子液体. 然而在此过程中, 如何在分子水平上实现对离子液体性能更精准的调控, 如何透过千差万别的现象洞察离子液体催化的本质, 以及如何实现离子液体在工业化生产中大规模应用, 仍具有很

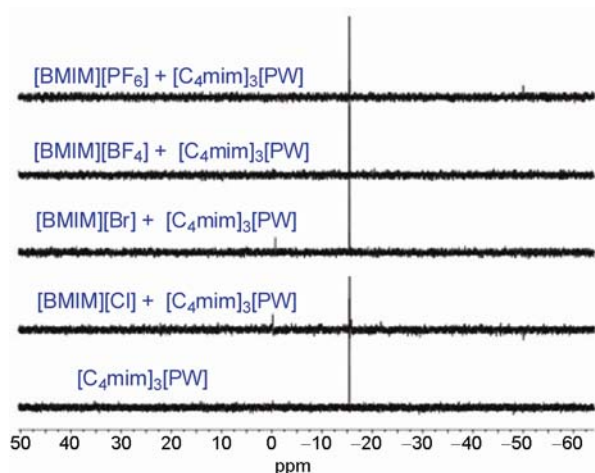


图 30 [BMIm]₃[PW₁₂O₄₀]、ILs 同 H₂O₂ 作用后的 ³¹P NMR 图谱

大的挑战性。

从目前功能化离子液体研究的现状考虑,我们认为以下几点问题是迫切需要解决的:(1)对离子液体本身认识的深度和广度不够,能解释离子液体特殊性质的理论研究还未系统化,还不能达到真正的按需设计、制备离子液体的境界。有必要通过大量的理论计算、分析测试工作来积累离子液体的基础数据,为设计提供依据。(2)对于功能化离子液体催化作用

本质的研究尚处于初步探索阶段,很多离子液体催化反应的机理还仅仅是建立在已有传统催化过程基础上的猜测,能够利用的研究手段也非常有限。虽然借助理论计算的方法在一定程度上有助于理解离子液体的结构和性能之间的关系,但是很多物理化学现象都不是单独存在的,真实条件下的作用方式尚不明确,亟待开发新的方法和途径。(3)在一些实际的反应/分离过程中,会产生高沸点副产物或聚合物,造成离子液体分离及循环利用的困难。物理或化学固载技术为解决这一问题提供了可能,需要进一步加大这方面的研究力度。(4)虽然离子液体被誉为“绿色”溶剂和催化剂,但是离子液体合成和应用中的非绿色化元素已经引起人们的注意。例如,合成离子液体的主要原料(如烷基取代咪唑、烷基取代吡啶和烷基取代铵盐等)大多是挥发性有机物;离子液体催化反应常用到挥发性的有机溶剂进行萃取;某些离子液体本身有毒且难以生物降解等。因此,从环境友好的原料出发,设计合理的合成路径,制备安全低毒、可生物降解的功能化离子液体,也是今后研究的重要方向。

尽管功能化离子液体催化体系的研究从实验室到实际应用还有很长的路要走,但是从环境友好催化化学长远角度看,功能化离子液体催化必将成为 21 世纪最具潜力的绿色化学过程之一。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21133011),国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB201404)和十二五国家科技支撑重点项目(2011BAE17B00)资助,特此一并致谢。

参考文献

- Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull Acad Imper Sci (St Petersburg)*, 1914, 1800:405–422
- Wilkes JS, Zaworotko MJ. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1992, 13: 965–967
- Li H, Qiao YX, Hua L, Hou ZS, Feng B, Pan ZY, Hu Y, Wang XR, Zhao XG, Yu YY. Imidazolium polyoxometalate: An ionic liquid catalyst for esterification and oxidative esterification. *ChemCatChem*, 2010, 2: 1165–1170
- Wang SS, Popović Z, Wu HH, Liu Y. A homogeneous mixture composed of vanadate, acid, and tempo functionalized ionic liquids for alcohol oxidation by H₂O₂. *ChemCatChem*, 2011, 3: 1208–1213
- Zhang JL, Han BX, Li JS, Zhao YJ, Yang GY. Carbon dioxide in ionic liquid microemulsions. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9911–9915
- Liang SG, Zhou YX, Liu HZ, Tao J, Han BX. Immobilized 1,1,3,3-tetramethylguanidine ionic liquids as the catalyst for synthesizing propylene glycol methyl ether. *Catal Lett*, 2010, 140: 49–54
- Shang Y, Li HP, Zhang SJ, Xu H, Wang ZX, Zhang L, Zhang JM. Guanidinium-based ionic liquids for sulfur dioxide sorption. *Chem Eng J*, 2011, 175: 324–329
- Zhang XC, Liu XM, Yao XQ, Zhang SJ. Microscopic structure, interaction, and properties of a guanidinium-based ionic liquid and its mixture with CO₂. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 8323–8332
- Long JX, Guo B, Teng JJ, Yu YH, Wang LF, Li XH. SO(3)H-functionalized ionic liquid: Efficient catalyst for bagasse liquefaction.

- Bioresource Technol*, 2011, 102: 10114–10123
- 10 Chen XW, Li XH, Song HB, Qian Y, Wang FR. Solvent-free aza-Markovnikov and aza-Michael additions promoted by a catalytic amount of imidazolidine basic ionic liquids. *Tetrahedron Lett*, 2011, 52: 3588–3591
- 11 Zhu X, Wang Y, Li HR. Do all the protic ionic liquids exist as molecular aggregates in the gas phase? *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 17445–17448
- 12 Li W, Wang Y, Wang ZZ, Dai LY, Wang YY. Novel SO₃H-functionalized ionic liquids based on benzimidazolium cation: Efficient and recyclable catalysts for one-pot synthesis of biscoumarin derivatives. *Cataly Lett*, 2011, 141: 1651–1658
- 13 Jiang D, Wang YY, Yang Y, Dai LY. Bronsted acidic ionic liquids as efficient catalysts and mediums for the synthesis of half-esters: Structure-catalytic selectivity relationship. *Chin J Struct Chem*, 2009, 28: 45–52
- 14 Lee SG. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications. *Chem Commun*, 2006, 10: 1049–1063
- 15 Giernoth R. Task-specific ionic liquids. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2834–2839
- 16 Smiglak M, Metlen A, Rogers RD. The second evolution of ionic liquids: From solvents and separations to advanced materials-energetic examples from the ionic liquid cookbook. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1182–1192
- 17 张锁江, 吕兴梅. 离子液体—从基础研究到工业应用. 北京: 科学出版社, 2006
- 18 Turner EA, Pye CC, Singer RD. Use of *ab initio* calculations toward the rational design of room temperature ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 2277–2288
- 19 Dong K, Zhang SJ, Wang DX, Yao XQ. Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9775–9782
- 20 Wang Y, Li HR, Han SJ. A theoretical investigation of the interactions between water molecules and ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 24646–24651
- 21 Sun H, Zhang DJ, Wang F, Liu CB. Theoretical study of the mechanism for the markovnikov addition of imidazole to vinyl acetate catalyzed by the ionic liquid [Bmim]OH. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 4535–4541
- 22 Bessae F, Maseras F. DFT modeling of reactivity in an ionic liquid: how many ion pairs. *J Comput Chem*, 2008, 29: 892–899
- 23 Liu XM, Song ZX, Wang HJ. Density functional theory study on the –SO₃H functionalized acidic ionic liquids. *Struct Chem*, 2009, 20: 509–515
- 24 Hua XB, Sun Y, Mao JY, Li HR. Theoretical study on the structure–reactivity relationships of acetylacetone–Fe catalyst modified by ionic compound in C–H activation reaction. *J Catal*, 2010, 272: 320–332
- 25 Davis JH Jr. Task-specific ionic liquids. *Chem Lett*, 2004, 33: 1072–1077
- 26 Cole AC, Jensen JL, Ntai I, Tran KLT, Weave KJ, Forbes DC, Davis JH Jr. Novel bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 5962–5963
- 27 Yoshizawa-Fujita M, MacFarlane DR, Howlett PC, Forsyth M. A new Lewis-base ionic liquid comprising a mono-charged diamine structure: A highly stable electrolyte for lithium electrochemistry. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 445–449
- 28 Mi X, Luo S, Cheng JP. Ionic liquid-immobilized quinuclidine-catalyzed Morita-Baylis-Hillman reactions. *J Org Chem*, 2005, 70: 2338–2341
- 29 Mehnert CP, Dispenziere NC, Cook RA. Preparation of C₉-aldehyde via aldol condensation reactions in ionic liquid media. *Chem Commun*, 2002: 1610–1611
- 30 Levillain J, Dubant G, Abrunhosa I, Gulea M, Gaumont A. Synthesis and properties of thiazoline based ionic liquids derived from the chiral pool. *Chem Commun*, 2003: 2914–2915
- 31 Earle MJ, McCormac PB, Seddon KR. Diels-Alder reactions in ionic liquids. A safe recyclable alternative to lithium perchlorate–diethyl ether mixtures. *Green Chem*, 1999, 1: 23–25
- 32 Singh RP, Manandhar S, Shreeve JM. New dense fluoroalkyl-substituted imidazolium ionic liquids. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 9497–9499
- 33 Yoshino H, Matsubara S, Oshima K, Matsumoto K, Hagiwara R, Ito Y. Halofluorination of alkenes with ionic liquid EMIMF(HF)_{2.3}. *J Fluor Chem*, 2004, 125: 455–458
- 34 Anderson JL, Ding R, Ellern A, Armstrong DW. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 593–604
- 35 Zhou Z, Takeda M, Ue M. New hydrophobic ionic liquids based on perfluoroalkyltrifluoroborate anions. *J Fluorine Chem*, 2004, 125: 471–476
- 36 Yoshio M, Mukai T, Ohno H, Kato T. One-dimensional ion transport in self-organized columnar ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 994–995

- 37 Pringle JM, Golding J, Forsyth CM, Deacon GB, Forsyth M, MacFarlane DR. Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3475–3478
- 38 Visser AE, Holbrey JD, Rogers RD. Hydrophobic ionic liquids incorporating *N*-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations. *Chem Commun*, 2001: 2484–2485
- 39 Kimizuka N, Nakashima T. Spontaneous self-assembly of glycolipid bilayer membranes in sugar-philic ionic liquids and formation of ionogels. *Langmuir*, 2001, 17: 6759–6761
- 40 Visser AE, Swatloski RP, Reichert WM, Mayton R, Sheff S, Wierzbicki A, Davis JH, Rogers RD. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem Commun*, 2001: 135–136
- 41 Bates ED, Mayton RD, Ntai I, Davis JH. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 926–927
- 42 Pernak J, Sobaszekiewicz K, Mirska I. Anti-microbial activities of ionic liquids. *Green Chem*, 2003, 5: 52–56
- 43 Pernak J, Czepukowicz A, Poźniak R. New ionic liquids and their antielectrostatic properties. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 2379–2383
- 44 Gathergood N, Scammells PJ, Garcia MT. Biodegradable ionic liquids Part III. The first readily biodegradable ionic liquids. *Green Chem*, 2006, 8: 156–160
- 45 Schneider S, Hawkins T, Rosander M, Vaghjiani G, Chambreau S, Drake G. Ionic liquids as hypergolic fuels. *Energy & Fuels*, 2008, 22: 2871–2872
- 46 Gao H, Joo YH, Twamley B, Zhou Z, Shreeve JM. Hypergolic ionic liquids with the 2,2-dialkyltriazanium cation. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 2792–2795
- 47 R  ther T, Huang J, Hollenkamp AF. A new family of ionic liquids based on *N,N*-dialkyl-3-azabicyclo[3.2.2]nonanium cations: Organic plastic crystal behaviour and highly reversible lithium metal electrodeposition. *Chem Commun*, 2007: 5226–5228
- 48 Ou GN, Zhu MX, She JR, Yuan YZ. Ionic liquid buffers: A new class of chemicals with potential for controlling pH in non-aqueous media. *Chem Commun*, 2006: 4626–4628
- 49 Hayashi S, Hamaguchi H. Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄. *Chem Lett*, 2004, 33: 1590–1591
- 50 Mallick B, Balke B, Felser C, Mudring A. Dysprosium room-temperature ionic liquids with strong luminescence and response to magnetic fields. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1–5
- 51 Hardacre C, Holbrey JD, Mcmath SEJ. A highly efficient synthetic procedure for deuterating imidazoles and imidazolium salts. *Chem Commun*, 2001: 367–368
- 52 (a) Wataru O, Masahiro Y, Hiroyuki O. Novel Alkali metal ionic liquids: *n*-Ethylimidazolium alkali metal sulfates. *Chem Lett*, 2002: 880–881. (b) Ogihara W, Sun J, Forsyth M, MacFarlane DR, Yoshizawa M, Ohno H. Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 1797–1801
- 53 Carter EB, Culver SL, Fox PA, Goode RD, Ntai I, Tickell MD, Traylor RK, Hoffman NW, Davis JH, Jr. Sweet success: Ionic liquids derived from non-nutritive sweeteners. *Chem Commun*, 2004: 630–631
- 54 Zhao D, Fei Z, Geldbach TJ, Scopelliti R, Dyson PJ. Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: Synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reactions. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15876–15882
- 55 Handy ST, Okello M. Fructose-derived ionic liquids: Recyclable homogeneous supports. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 8399–8402
- 56 Hirao M, Ito K, Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts: *N*-alkylimidazolium salt derivatives. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1291–1294
- 57 Itoh H, Naka K, Chujo Y. Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 3026–3027
- 58 Kim K, Dembereinyamba D, Lee H. Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids. *Langmuir*, 2004, 20: 556–560
- 59 Schottenberger H, Wurst K, Horvath UEI, Cronje S, Lukasser J, Polin J, McKenzie JM, Raubenheimer HG. Synthesis and characterisation of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic ionic liquid. *Dalton Trans*, 2003: 4275–4281
- 60 Lee CK, Huang HW, Lin IJB. Simple amphiphilic liquid crystalline *N*-alkylimidazolium salts. A new solvent system providing a partially ordered environment. *Chem Commun*, 2000: 1911–1912
- 61 Kim HS, Kim YJ, Lee H, Park KY, Lee C, Chin CS. Ionic liquids containing anionic selenium species: Applications for the oxidative carbonylation of aniline. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 4300–4303
- 62 Lall SI, Mancheno D, Castro S, Behaj V, Cohen JI, Engel R. Polycations. Part X. LIPs, a new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts. *Chem Commun*, 2000: 2413–2414
- 63 Tang S, Babai A, Mudring AV. Europium-based ionic liquids as luminescent soft materials. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 7631–7634

- 64 Blasucci V, Dilek C, Huttenhower H, John E, Llopis-Mestre V, Pollet P, Eckert CA, Liotta CL. One-component, switchable ionic liquids derived from siloxylated amines. *Chem Commun*, 2009: 116–118
- 65 Bordoloi A, Sahoo S, Lefebvre F, Halligudi SB. Heteropoly acid-based supported ionic liquid-phase catalyst for the selective oxidation of alcohols. *J Catal*, 2008, 259: 232–239
- 66 Leng Y, Wang J, Zhu DR, Ren XQ, Ge HQ, Shen L. Heteropolyanion-based ionic liquids: Reaction-induced selfseparation catalysts for esterification. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 168–171
- 67 Dai Y, Li BD, Quan HD, Lu CX. [Hmim]₃PW₁₂O₄₀: A high-efficient and green catalyst for the acetalization of carbonyl compounds. *Chin Chem Lett*, 2010, 21: 678–681
- 68 Fei Z, Zhao D, Geldbach TJ, Scopelliti R, Dyson PJ. Brønsted acidic ionic liquids and their zwitterions: synthesis, characterization and pK_a determination. *Chem Eur J*, 2004, 10: 4886–4893
- 69 Wang W, Shao L, Cheng W, Yang J, He M. Brønsted acidic ionic liquids as efficient and reusable catalyst for transesterification of β-ketoesters. *Catal Commun*, 2008, 9: 337–341
- 70 Li DM, Shi F, Peng JJ, Guo S, Deng YQ. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes. *J Org Chem*, 2004, 69: 3582–3585
- 71 Fraga-Dubreuil J, Bourahla K, Rahmouni M, Bazureau JP, Hamelin J. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Catal Commun*, 2002, 3: 185–190
- 72 朱香芹, 刘丹, 桂建舟, 张晓彤, 宋丽娟, 孙兆林. 含有两个质子酸性位的功能化离子液体的合成. *合成化学*, 2006, 14: 606–608
- 73 Liu Dan, Gui JZ, Zhu XQ, Song LJ, Sun ZL. Synthesis and characterization of task-specific ionic liquids possessing two brønsted acid sites. *Synth Commun*, 2007, 37: 759–767
- 74 刘晓飞, 陈静, 夏春谷. 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. *分子催化*, 2008, 22: 392–397
- 75 Liu XF, Wu HGJLT, Li Z, Chen J, Xia CG. Novel acidic ionic liquids mediated zinc chloride: Highly effective catalysts for the Beckmann rearrangement. *Catal Commu*, 2009, 10: 424–427
- 76 Liu XF, Zhao YW, Li Z, Chen J, Xia CG. Pyrrolidine-based dicationic acidic ionic liquids: efficient and recyclable catalysts for esterifications. *Chin J Chem*, 2010, 28: 2003–2008
- 77 Potdar MK, Mohile SS, Salunkhe MM. Coumarin syntheses via Pechmann condensation in Lewis acidic chloroaluminate ionic liquid. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 9285–9287
- 78 Harjani JR, Nara SJ, Salunkhe MM. Lewis acidic ionic liquids for the synthesis of electrophilic alkenes via the Knoevenagel condensation. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43: 1127–1130
- 79 Stenzel O, Brüll R, Wahner UM, Sanderson RD, Raubenheimer HG. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid. *J Mol Catal A: Chem*, 2003, 192: 217–222
- 80 He L, Tao GH, Liu WS, Xiong W, Wang T, Kou Y. One-pot synthesis of Lewis acidic ionic liquids for Friedel-Crafts alkylation. *Chin Chem Lett*, 2006, 17: 321–324
- 81 Larock RC. *Comprehensive Organic Transformations*. 2nd ed. New York: Wiley VCH. 1999
- 82 Deng Y, Shi F, Beng J, Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *J Mol Catal A Chem*, 2001, 165: 33–36
- 83 Imrie C, Elago ERT, McClelland CW, Williams N. Esterification reactions in ionic liquids. The efficient synthesis of ferrocenyl esters in the ionic liquids [bmim][BF₄] and [bmim][PF₆]. *Green Chem*, 2002, 4: 159–160
- 84 Freire MG, Neves CMSS, Marrucho IM, Coutinho JAP, Fernandes AM. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 3744–3749
- 85 Tseng MC, Liang YM, Chu YH. Synthesis of fused tetrahydro-*b*-carbolinequinoxalinones in 1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([bdmim][Tf₂N]) and 1-*n*-butyl-2,3-dimethylimidazolium perfluorobutylsulfonate ([bdmim][PFBuSO₃]) ionic liquids. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 6131–6136
- 86 Swatloski RP, Holbrey JD, Rogers RD. Ionic liquids are not always green: Hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Green Chem*, 2003, 5: 361–363
- 87 Fernandez-Galan R, Manzano BR, Otero A, Lanfranchi M, Pellinghelli MA. ¹⁹F and ³¹P NMR evidence for silver hexafluorophosphate hydrolysis in solution. New palladium difluorophosphate complexes and X-ray structure determination of [Pd(η³-2-Me-C₃H₄)(PO₂F₂)(PCy₃)]. *Inorg Chem*, 1994, 33: 2309–2312
- 88 Archer DG, Widegren JA, Kirklin DR, Magee JW. Enthalpy of solution of 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water and in aqueous sodium fluoride. *J Chem Eng Data*, 2005, 50: 1484–1491
- 89 Xing HB, Wang T, Zhou ZH, Dai YY. Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 4147–4150

- 90 Gui JZ, Cong XH, Liu D, Zhang XT, Hu ZD, Sun ZL. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catal Commun*, 2004, 5: 473–477
- 91 Gu YL, Shi F, Deng YQ. Esterification of aliphatic acids with olefin promoted by Brønsted acidic ionic liquids. *J Mol Catal A Chem*, 2004, 212: 71–75
- 92 Fraga-Dubreuil J, Bourahla K, Rahmouni M, Bazureau JP, Hamelin J. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Catal Commun*, 2002, 3: 185–190
- 93 Duan ZY, Gu YL, Zhang J, Zhu LY, Deng YQ. Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis. *J Mol Catal A Chem*, 2006, 250: 163–168
- 94 Ganeshpure PA, George G, Das J. Application of triethylammonium salts as ionic liquid catalyst and medium for Fischer esterification. *Arkivoc*, 2007: 273–278
- 95 Wang YY, Li W, Xu CD, Dai LY. Preparation and characterization of a novel benzimidazolium Brønsted acid ionic liquid and its application in the synthesis of aryl esters. *Chin J Chem*, 2007, 25: 68–71
- 96 Li X, Eli W. A green approach for the synthesis of long chain aliphatic acid esters at room temperature. *J Mol Catal A Chem*, 2008, 279: 159–164
- 97 Leng Y, Wang J, Zhu D, Ren X, Ge H, Shen L. Heteropolyanion-based ionic liquids: Reaction-induced self-separation catalysts for esterification. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 168–171
- 98 Xing H, Wang T, Zhou Z, Dai Y. The Sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: Acidities and their acidity-catalytic activity relationships. *J Mol Catal A Chem*, 2007, 264: 53–59
- 99 Ganeshpure PA, George G, Das J. Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study of structure-activity relationship. *J Mol Catal A Chem*, 2008, 279: 182–186
- 100 Wells TP, Hallett JP, Williams CK, Welton T. Esterification in ionic liquids: The influence of solvent basicity. *J Org Chem*, 2008, 73: 5585–5588
- 101 Zhao YW, Long JX, Deng FG, Liu XF, Li Z, Xia CG, Peng JJ. Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity-activity relationship. *Catal Commun*, 2009, 10: 732–736
- 102 Abdol RHajipour, Fatemeh R. Acidic Brønsted ionic liquids. *Org Prep Proced Int*, 2010, 42: 285–362
- 103 Liu XF, Xiao LF, Wu HGJLT, Chen J, Xia CG. Synthesis of novel gemini dicationic acidic ionic liquids and their catalytic performances in the Beckmann rearrangement. *Helv Chim Acta*, 2009, 92: 1014–1021
- 104 夏春谷, 李臻, 陈静, 刘佳梅. 含磺酸酯基侧链室温离子液体及其制备方法. CN 101456844A, 2009
- 105 Liu JM, Li Z, Chen J, Xia CG. Synthesis, properties and catalysis of novel methyl- or ethyl-sulfate-anion-based acidic ionic liquids. *Catal Commun*, 2009, 10: 799–802
- 106 Zhao YW, Li Z, Xia CG. Alkyl sulfonate functionalized ionic liquids: Synthesis, properties, and their application in esterification. *Chin J Catal*, 2011, 32: 440–445
- 107 Song HY, Chen J, Xia CG, Li Z. Novel acidic ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the cyclotrimerization of aldehydes. *Synthetic Commun*, 2012, 42: 1–8
- 108 Song HY, Li Z, Chen J, Xia CG. Brønsted acidic ionic liquids as efficient and recyclable catalysts for the carbonylation of formaldehyde. *Catal Lett*, 2011, DOI 10.1007/s10562-011-0708-x
- 109 Stark A. Ionic liquid structure-induced effects on organic reactions. *Top Curr Chem*, 2009, 290: 41–81
- 110 Yang L, Xu LW, Xia CG. Highly efficient and reusable ionic liquids for the catalyzed hydroamination of alkenes with sulfonamides, carbamates, and carboxamides. *Synth*, 2009, 12: 1969–1974
- 111 Han F, Yang L, Li Zhen, Xia CG. Acidic-functionalized ionic liquid as an efficient, green and reusable catalyst for hetero-Michael addition of nitrogen, sulfur and oxygen nucleophiles to α,β -unsaturated ketones. *Org Biomol Chem*, 2012, 10, 346–354
- 112 Nuthakki B, Greaves TL, Krodziewska I, Weerawardena A, Iko Burgar M, Mulder RJ, Drummond CJ. Protic ionic liquids and ionicity. *Aust J Chem*, 2007, 60: 21–28
- 113 Greaves TL, Drummond CJ. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem Rev*, 2008, 108: 206–237
- 114 Chiappe C, Rajamani S. Structural effects on the physico-chemical and catalytic properties of acidic ionic liquids: An overview. *Eur J Org Chem*, 2011: 5517–5539
- 115 夏春谷, 李臻, 刘佳梅, 陈静, 唐中华. 以酸功能化四烷基胍为阳离子的酸性室温离子液体及其制备方法. CN 102040545 A, 2011
- 116 Liu JM, Wang F, Li Z, Zhou JW, Chen J, Xia CG. Novel guanidinium zwitterion and derived ionic liquids: Physicochemical properties and DFT theoretical studies. *Struct Chem*, 2011, 22: 1119–1130

- 117 Smith GP, Dworkin AS, Pagni RM, Zingg SP. Brønsted superacidity of HCl in a liquid chloroaluminate. AlCl₃-1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium chloride. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 525–530
- 118 Smith GP, Dworkin AS, Zingg SP. Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system (AlCl₃/1-ethyl-3-methyl-1*H*-imidazolium chloride) as a function of HCl pressure and melt composition (51.0–66.4 mol% AlCl₃). *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 5075–5077
- 119 Liu SW, Xie CX, Yu ST, Liu FS. Dimerization of rosin using Brønsted–Lewis acidic ionic liquid as catalyst. *Catal Commun*, 2008, 9: 2030–2034
- 120 Jiang XY, Ye WD, Song XH, Ma WX, Lao XJ, Shen RP. Novel ionic liquid with both Lewis and Brønsted acid sites for Michael addition. *Int J Mol Sci*, 2011, 12: 7438–7444
- 121 Hajipour AR, Rafiee F. Basic ionic liquids. A short review. *J Iran Chem Soc*, 2009, 6: 647–678
- 122 钟涛, 乐长高, 谢宗波, 曹霞, 吕雪霞. 碱性离子液体在有机合成中的应用研究进展. *有机化学*, 2010, 30: 981–987
- 123 Ranu BC, Banerjee S. Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmim]OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles. *Org Lett*, 2005, 7: 3049–3052
- 124 Luo SZ, Mi XL, Zhang L, Liu S, Xu H, Cheng JP. Functionalized chiral ionic liquids as highly efficient asymmetric organocatalysts for Michael addition to nitroolefins. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3093–3097
- 125 Liu Y, Li M, Lu Y, He MY. Simple, efficient and recyclable palladium catalytic system for Heck reaction in functionalized ionic liquid network. *Catal Commun*, 2006, 7: 985–989
- 126 Pernak J, Goca I, Mirska I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion. *Green Chem*, 2004, 6: 323–329
- 127 Bicak N. A new ionic liquid: 2-Hydroxy ethylammonium formate. *J Mol Liq*, 2005, 116: 15–18
- 128 Yoshizawa-Fujita M, Johansson K, Newman P, MacFarlane DR, Forsyth M. Novel Lewis-base ionic liquids replacing typical anions. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 2755–2758
- 129 MacFarlane DR, Forsyth SA, Golding J, Deacon GB. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium, and pyrrolidinium salts of the dicyanamide ion. *Green Chem*, 2002, 4: 444–448
- 130 Forsyth SA, MacFarlane DR, Thomson RJ, Itzstein MV. Rapid, clean, and mild *O*-acetylation of alcohols and carbohydrates in an ionic liquid. *Chem Commun*, 2002, 714–715
- 131 MacFarlane DR, Golding J, Forsyth S, Forsyth M, Deacon GB. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion. *Chem Commun*, 2001, 1430–1431
- 132 陈学伟, 李雪辉, 宋红兵, 吕扬效, 王芙蓉, 胡艾希. 咪唑阴离子型碱性离子液体的合成及其催化 Knoevenagel 缩合反应. *催化学报*, 2008, 29: 957–959
- 133 Su FY, Huang JF, Sun IW. Galvanostatic Deposition of palladium-gold alloys in a Lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/tetrafluoroborate ionic liquid. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: C811–815
- 134 Tai CC, Su FY, Sun IW. Electrodeposition of palladium-silver in a Lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-tetrafluoroborate ionic liquid. *Electrochim Acta*, 2005, 50: 5504–5509
- 135 Bates ED, Mayton RD, Ntai I, James H, Davis JH. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 926–927
- 136 Song G, Cai Y, Peng Y. Amino-functionalized ionic liquid as a nucleophilic scavenger in solution phase combinatorial synthesis. *J Comb Chem*, 2005, 7: 561–566
- 137 Chen L, Li YQ, Huang XJ, Zheng WJ. *N,N*-dimethylamino-functionalized basic ionic liquid catalyzed one-pot multicomponent reaction for the synthesis of 4*H*-benzo[*b*]pyran derivatives under solvent-free condition. *Heteroat Chem*, 2009, 20: 91–94
- 138 Chen L, Huang XJ, Li YQ, Zhou MY, Zheng WJ. A one-pot multicomponent reaction for the synthesis of 2-amino-2-chromenes promoted by *N,N*-dimethylaminofunctionalized basic ionic liquid catalysis under solvent-free condition. *Monatsh Chem*, 2009, 140: 45–47
- 139 Ye CF, Xiao JC, Twamley B, LaLonde AD, Norton MG, Shreeve JM. Basic ionic liquids: facile solvents for carbon-carbon bond formation reactions and ready access to palladium nanoparticles. *Eur J Org Chem*, 2007, 5095–5100
- 140 Yoshizawa-Fujita M, MacFarlane DR, Howlett PC, Forsyth M. A new Lewis-base ionic liquid comprising a mono-charged diamine structure: A highly stable electrolyte for lithium electrochemistry. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 445–449
- 141 Hasib-ur-Rahman M, Siaz M, Larachi F. Ionic liquids for CO₂ capture-development and progress. *Chem Eng Process*, 2010, 49: 313–322
- 142 Yang L, Xu LW, Zhou W, Li L, Xia CG. Highly efficient aza-Michael reactions of aromatic amines and *N*-heterocycles catalyzed by a basic ionic liquid under solvent-free conditions. *Tetrahedron Lett*, 2006, 47: 7723–7726
- 143 Mehnert CP. Supported ionic liquid catalysis. *Chem Eur J*, 2005, 11: 50–56
- 144 Shinde SS, Lee BS, Chi DY. Polymer-supported protic functionalized ionic liquids for nucleophilic substitution reactions: Superior

- catalytic activity compared to other ionic resins. *Tetrahedron Lett*, 2008, 47: 4245–4248
- 145 Murakami M, Kaneko Y, Kadokawa J. Preparation of cellulose-polymerized ionic liquid composite by *in-situ* polymerization of polymerizable ionic liquid in cellulose-dissolving solution. *Carbohydr Polym*, 2007, 69: 378–381
- 146 Xiao LF, Yue QF, Xia CG, Xu LW. Supported basic ionic liquid: highly effective catalyst for the synthesis of 1,2-propylene glycol from hydrolysis of propylene carbonate. *J Mol Catal A Chem*, 2008, 279: 230–234
- 147 Milgrom L. Magnetic catalysts work like a dream. *New Scientist*, 2004, 184: 27–29
- 148 Zhang Y, Zhao YW, Xia CG. Basic ionic liquids supported on hydroxyapatite-encapsulated γ -Fe₂O₃ nanocrystallites: An efficient magnetic and recyclable heterogeneous catalyst for aqueous Knoevenagel condensation. *J Mol Catal A Chem*, 2009, 306: 107–112
- 149 Zhang Y, Xia CG. Magnetic hydroxyapatite-encapsulated γ -Fe₂O₃ nanoparticles functionalized with basic ionic liquids for aqueous Knoevenagel condensation. *Appl Catal A Gen*, 2009, 366: 141–147
- 150 Schottenberger H, Wurst K, Horvath UEI, Cronje S, Lukasser J, Polin J, McKenzie JM, Raubenheimer HG. Synthesis and characterization of organometallic imidazolium compounds that include a new organometallic ionic liquid. *Dalton Trans*, 2003, 22: 4275–4281
- 151 Fei Z, Zhao D, Scopelliti R, Dyson PJ. Organometallic complexes derived from alkyne-functionalized imidazolium salts. *Organometallics*, 2004, 23: 1622–1628
- 152 Gao Y, Twamley B, Shreeve JM. The first (ferrocenylmethyl)imidazolium and (ferrocenylmethyl)triazolium room temperature ionic liquids. *Inorg Chem*, 2004, 43: 3406–3412
- 153 Moret ME, Chaplin AB, Lawrence AK, Scopelliti R, Dyson PJ. Synthesis and characterization of organometallic ionic liquids and a heterometallic carbene complex containing the chromium tricarbonyl fragment. *Organometallics*, 2005, 24: 4039–4048
- 154 Brown RJC, Dyson PJ, Ellis DJ, Welton T. 1-Butyl-3-methylimidazolium cobalt tetracarbonyl [Bmim][Co(CO)₄]: A catalytically active organometallic ionic liquid. *Chem Commun*, 2001, 18: 1862–1863
- 155 Dyson PJ, McIndoe JS, Zhao DB. Direct analysis of catalysts immobilized in ionic liquids using electrospray ionization ion trap mass spectrometry. *Chem Commun*, 2003, 4: 508–509
- 156 邓凡果, 胡斌, 孙伟, 夏春谷. 甲基丁基咪唑四羰基钴离子液体的改进合成与表征. *分子催化*, 2008, 22: 491–496
- 157 Deng FG, Hu B, Sun W, Chen J, Xia CG. Novel pyridinium based cobalt carbonyl ionic liquids: Synthesis, full characterization, crystal structure and application in catalysis. *Dalton Trans*, 2007, 4262–4267
- 158 Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis, *Chem Rev*, 1999, 99: 2071–2084
- 159 Deng FG, Hu B, Sun W, Xia CG. Unexpected formation of novel organometallic hetero-cation crystals with a rare coordination mode. *Dalton Trans*, 2008, 5957–5961
- 160 Song CE. Enantioselective chemo- and bio-catalysis in ionic liquids. *Chem Commun*, 2004, 9: 1033–1043
- 161 Fan QH, Li YM, Chan ASC. Recoverable catalysts for asymmetric organic synthesis. *Chem Rev*, 2002, 102: 3385–3466
- 162 Trindade AF, Gois PMP, Afonso CAM. Recyclable stereoselective catalysts. *Chem Rev*, 2009, 109: 418–514
- 163 Zhao YW, Huang HM, Shao JP, Xia CG. Readily available and recoverable chiral ionic phosphite ligands for the highly enantioselective hydrogenation of functionalized olefins. *Tetrahedron: Asymmetry* 2011, 22: 769–774
- 164 路瑞玲, 李臻, 陈静, 郎贤军. 杂多酸和离子液体催化环己烯的清洁氧化反应研究. *分子催化*, 2007, 21: 268–271
- 165 郎贤军, 李臻, 夏春谷. 钨酸钠与酸性离子液体催化醇的环境友好氧化反应. *分子催化*, 2008, 22: 271–275
- 166 Lang XJ, Li Z, Xia CG. [α -PW₁₂O₄₀]³⁻ immobilized on ionic liquid modified polymer as a heterogeneous catalyst for alcohol oxidation with H₂O₂. *Synth Commun*, 2008, 38: 1610–1616
- 167 赵美廷, 周剑伟, 李臻, 陈静, 夏春谷. 基于杂多酸的负载离子液相催化在醇氧化中的应用. *分子催化*, 2011, 25: 97–104
- 168 Hudlicky M. *Oxidations in Organic Chemistry*. ACS, Washington, DC, 1990
- 169 Chhikara BS, Chandra R, Tandon V. Oxidation of alcohols with hydrogen peroxide catalyzed by a new imidazolium ion based phosphotungstate complex in ionic liquid. *J Catal*, 2005, 230: 436–439
- 170 Liu LL, Chen CC, Hu XF, Mohamood T, Ma WH, Lin J, Zhao JC. A role of ionic liquid as an activator for efficient olefin epoxidation catalyzed by polyoxometalate. *New J Chem*, 2008, 32: 283–289
- 171 Gui JZ, Liu D, Cong XH, Zhang XT, Jiang H, Hu ZD, Sun ZL. Clean synthesis of adipic acid by direct oxidation of cyclohexene with H₂O₂ catalysed by Na₂WO₄·2H₂O and acidic ionic liquids. *J Chem Res*, 2005, 520–522
- 172 Duncan DC, Chambers RC, Hecht E, Hill CL. Mechanism and dynamics in the H₃[PW₁₂O₄₀]-catalyzed selective epoxidation of terminal olefins by H₂O₂. Formation, reactivity, and stability of {PO₄[WO(O₂)₂]₄}³⁻. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 681–691
- 173 Katsoulis DE, Pope MT. New chemistry for heteropolyanions in anhydrous nonpolar solvents. Coordinative unsaturation of surface atoms. polyanion oxygen carriers. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 2737–2738

Catalysis and applications of task-specific ionic liquids

LI Zhen^{*}, ZHAO YingWei, HAN Feng, YANG Lei, SONG HeYuan, CHEN Jing, XIA ChunGu^{*}

State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation; Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

^{*}Corresponding authors (email: cgxia@licp.cas.cn; zhenli@licp.cas.cn)

Abstract: Task-specific ionic liquids (TSILs) can be defined as liquid salts in which functional group is covalently tethered to the cation or anion (or both) of the salts. By incorporating a catalytic active group on the cation or anion, a new type of ionic liquid catalytic material could be obtained. Due to their novel physicochemical properties and facile separation and recycling, TSILs are regarded as powerful catalysts for a variety of important catalytic processes. The present review focuses on our recent progresses in the field of TSILs with particular emphasis on their applications in catalysis. The existing problems and the developing direction of the further research are also put forwarded.

Keywords: task-specific ionic liquids, physicochemical properties, catalysis, applications



李臻, 博士, 中国科学院兰州化学物理研究所副研究员, 硕士生导师。主要从事清洁催化氧化, 功能化离子液体的制备及应用等方向的研究工作。独立承担了国家自然科学基金面上项目“离子液体中基于清洁氧源的仿生催化氧化反应研究”、中国科学院“西部之光”项目“清洁酯化反应新技术”、863 计划项目“合成多醚类清洁柴油调和组份关键技术”。参与了国家杰出青年基金项目、“十一五”攻关项目、973 计划项目和中国科学院创新项目等。获甘肃省自然科学二等奖 1 项, 排名第二。



夏春谷, 博士, 中国科学院兰州化学物理研究所研究员, 博士生导师, 中国科学院兰州化学物理研究所副所长, 羰基合成与选择氧化国家重点实验室主任。国家杰出青年基金获得者, 新世纪百千万人才工程国家级人选。中国化学会催化委员会副主任和络合催化学科组主任委员, 甘肃省化学会常务理事, 《催化学报》、《物理化学学报》和《石油化工》等刊物编委。参与并承担 20 余项国家级科研项目和国内外知名企业合作项目。重点开展“原子经济性”反应、生物与仿生催化反应、以及构建碳-杂原子键新方法等应用基础研究和清洁化工新技术开发, 建立和发展了多种定向合成含氧有机化合物的新型环境友好催化反应体系。发表研究论文 200 余篇, 合作申请和授权国内外发明专利近 50 件。获中国科学院科技进步二等奖 2 项, 甘肃省自然科学二等奖 1 项和科技进步一、二等奖各 1 项, 甘肃省青年科技奖 1 项, 2002 年享受政府特殊津贴。