

新型异核双阳离子型磺酸功能化离子液体的合成及其催化活性

崔文辉^{*,a,b} 张有明^b 贾如琰^a 王昱^a 魏太保^{*,b}^(a) 陇南师范高等专科学校生化系 成县 742500)^(b) 西北师范大学化学化工学院 教育部生态环境相关材料重点实验室 甘肃省高分子材料重点实验室 兰州 730070)

摘要 合成了三种基于 1-吗啉基-3-咪唑基丙烷异核双阳离子的新型二磺酸功能化 Brønsted 酸性离子液体: 1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二(三氟甲烷磺酸)盐{**A**, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(OTf)₂}、1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二硫酸氢盐{**B**, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(HSO₄)₂}及 1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二磷酸二氢盐{**C**, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(H₂PO₄)₂}。其结构经 FT-IR、MS、NMR 等确认。选择吗啉、甲基咪唑单磺酸功能化离子液体作为对照组, 以苯甲醛与环己酮之间的交叉 Aldol 缩合反应考察了其催化活性。用 Hammett 方法测定了其酸性, 实验结果表明, 所合成的三种双磺酸功能化离子液体的催化能力比单磺酸功能化离子液体的强, 其酸性次序与催化活性相一致。其中, 阴离子为三氟甲烷磺酸根的离子液体对 18 种 Aldol 缩合反应底物有极好的适应性, 并且催化活性最强, 产率高达 90%, 在重复使用 10 次后, 仍保持较高的反应活性。

关键词 二磺酸功能化离子液体; 合成; 催化活性; Hammett 方法; 交叉 Aldol 缩合反应; 重复使用

Synthesis and Catalytic Activity of Novel Heteronuclear Dication Brønsted Acidic Ionic Liquids

Cui, Wenhui^{*,a,b} Zhang, Youming^b Jia, Ruyan^a Wang, Yu^a Wei, Taibao^{*,b}^(a) Department of Biology & Chemistry, Longnan Normal College, Chengxian 742500)^(b) Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials, Ministry of Education of China, Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070)

Abstract Three new Brønsted-acidic task-specific ionic liquids (TSILs) that bear two butane sulfonic acid groups based on 1-(morpholinyl-4-yl)-3-(imidazolyl-1-yl)propane (mip) heteronuclear dication: 1-[4-(4-sulfobutyl)morpholinium-4-yl]-3-[3-(4-sulfobutyl)-1H-imidazolium-1-yl]propane bis(trifluoromethane sulfonate) {**A**, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(OTf)₂}, 1-[4-(sulfobutyl)morpholinium-4-yl]-3-[3-(4-sulfobutyl)-1H-imidazolium-1-yl]propane bis(hydrogen sulfate) {**B**, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃-H)i]p(HSO₄)₂} and 1-[4-(4-sulfobutyl)morpholinium-4-yl]-3-[3-(4-sulfobutyl)-1H-imidazolium-1-yl]propane bis(bi-hydrogen phosphate) {**C**, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(H₂PO₄)₂} were synthesized and characterized by NMR and FT-IR. The imidazolium-based and morpholinium-based single-SO₃H functionalized acidic ionic liquids were used for comparison. Their catalytic activities were investigated in crossed-aldol condensation between cycloalkanone and various aromatic aldehydes. Hammett method has been used to determine the acidity order of these ionic liquids (ILs). The experiment results have shown that the catalytic activities of the three bi-SO₃H-functionalized ILs were stronger than those of single SO₃H functionalized ILs. Their acidity orders were consistent with their catalytic activities. Good adaptability to the reaction substrate and maximum product yield of 90% was observed when [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(OTf)₂ was used as catalyst and the catalyst can be reused at least ten times without obvious activity loss.

Keywords bi-SO₃H-functionalized ionic liquids; synthesis; catalytic activity; crossed aldol reaction; Hammett method; re-usability

* E-mail: cwh0939@126.com

Received September 24, 2014; revised December 1, 2014; published online January 6, 2015.

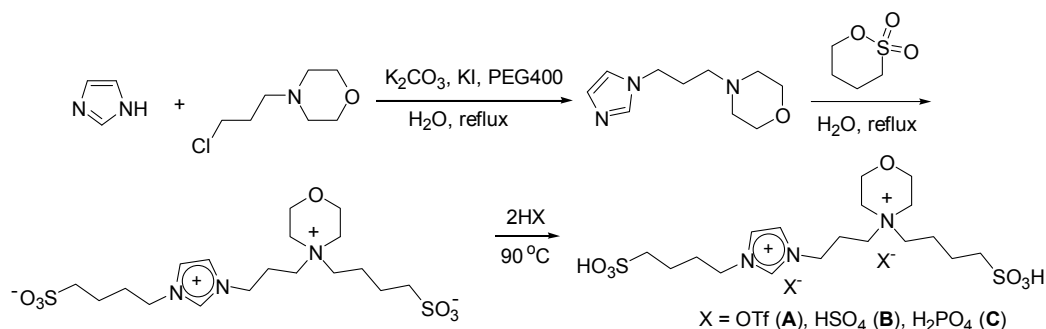
Project supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province (No. 1107RJZK243).

甘肃省自然科学基金(No. 1107RJZK243)资助项目.

离子液体是一类在环境温度或低温下呈液态并由阴阳离子组成的熔融盐^[1]. 因其具有难挥发、不易燃烧、热稳定性高等优良的物理化学性质及可调变的阴阳离子结构, 能加速化学反应又具有催化活性高、选择性好、产物易分离、且可循环使用等特点, 被用作传统易挥发、易燃易爆的有机溶剂和催化剂的代用品^[2,3], 非常符合当今“绿色化学”节能环保的要求, 由此被广泛应用到不同的研究领域. 如室温离子液体作为溶剂, 使催化系统具有极高的稳定性, 用于不同钯催化剂催化 Suzuki 反应^[4]及 Cr(III)-Al₂O₃ 载体型催化剂催化由果糖制备 5-羟甲基糠醛反应^[5]; 可作为染料敏感太阳能电池的电解质溶液, 为电池反应提供稳定的碘源^[6]; 作为辅助激光解析电离质谱中的基质, 可高效提高寡糖/糖肽的离子化率, 从而提高了仪器的检测灵敏度^[7]; 通过“嫁接”法将离子液体连接在用于混合模式高效液相色谱固定相的多孔聚合物整体柱中, 可有效改进 HPLC 的分离容量和效率^[8]; 将离子液体作为模板分子制备成表面印迹聚合物, 可对该模板分子及其结构类似物有高度的选择性识别作用, 实际应用于废水中离子液体的回收^[9]等. 直接作催化剂的离子液体可用于水相中催化二茂铁醇的类 Friedel-Crafts 反应^[10], 碱性聚合型离子液体用于催化 Claisen-Schmidt 缩合反应^[11], 以及新型固载型碱性离子液体用于催化 Henry 反应^[12]等. 由于酸催化反应在化学工业中占有十分重要的地位, 用清洁的可以再生的酸性离子液体代替强污染性的传统工业酸催化剂具有极高的节能环保价值. 作为属于酸性离子液体范畴的一个重要分支, 磺酸功能化酸性离子液体的产生, 以 2002 年由 Cole 等^[13]首次报道的基于咪唑和三苯基磷内核的磺酸功能化酸性离子液体为标志, 2007 年, 文献^[14]报道了以同一阳离子与 4 种不同阴离子组合为例, 研究了磺酸功能化离子液体的酸性与催化活性之间的关系. 文献^[15]以同一阴离子与 5 种不同阳离子的酸性离子液体为例考察了阳离子结构及 Brøsted 酸性对催化活性的影响. 两者的研究均得出了催化活性与其酸性次序相一致, 并且酸性和催化活性主要取决于阴离子的结论. 2012 年, 文献^[16]报道双磺酸基功能化酸性离子液体的酸性强于单磺酸基功能化酸性离子液体, 并且其酸性与催化活性一致. 这些研究明确了磺酸基数目与酸性及催化活性之间的关系, 增加磺酸基数目就能增强其酸性, 也增加了催化位点从而能提高催化活性. 然而, 截至目前为止, 已见报道的磺酸基功能化酸性离子液体包括基于吡啶^[17]、三烷基胺^[18]、2-吡咯烷酮^[19]和吗啉^[20]等单磺酸基, 以及基于三亚乙基二胺^[21]、咪唑^[22]、双咪唑^[23]和双吡咯^[24]、哌嗪^[16]双磺酸基功能化酸性离子液体在内, 均来源于已商品化的常见含氮杂环内核化合物的直接磺酸

功能化, 取材受限, 总体数量还相对较少. 因此, 磺酸功能化酸性离子液体的开发还有很大的发展空间.

芳醛和环烷酮之间的 Aldol 缩合反应是制备 α,β 不饱和羰基化合物的重要反应, 其产物 α,α' -二取代亚苄基环烷酮是具有潜在生物活性嘧啶衍生物的重要前体, 同时也是医药和香料等的中间体^[25]. 能够用于催化 Aldol 反应的催化剂, 从起初不可回收的强酸、强碱、包括稀土金属在内的一些金属盐、碘分子^[26], 到可回收重复使用的分子筛固载氟化钾(KF/CaY-MS)^[27]、强酸性阳离子交换树脂 Amberlyst 15^[28]、聚合物支载的硫酸(NKC-9)^[29]、活性炭固载的硫酸^[30], 及碳纳米管支载的质子酸^[31]等. 虽然种类非常多, 然而, 在这些方法中, 存在着催化剂制备方法复杂、费用时间长、成本过高、可重复使用次数较少等不足. 2003 年, 离子液体作为 FeCl₃·6H₂O^[32]和 SmI₃^[33]的溶剂, 首次用于催化 Aldol 反应. 2007 年离子液体自身首次做为溶剂和催化剂的二重角色用于该反应^[34]. 但已报道的这几种离子液体的催化活性都不高, 离子液体用量占底物摩尔百分数比较大, 能重复使用次数较少. 近年来我们课题组报道了苯并咪唑类离子液体与铅形成配位聚合物后的晶体结构及电学性质^[35], 作为新型智能超分子金属水凝胶可以选择性地识别和有效地去除水溶液中 Pb²⁺^[36], 阴离子识别方面, 可作为纯水体系中检测氟离子探针^[37]. 在此工作的基础上, 利用前面研究工作中探索出的取代咪唑环上的氢原子的实验条件^[38,39], 通过卤代烃与仲胺之间的亲核取代反应将吗啉环支载在咪唑环上, 生成了一种新的多氮杂环化合物中间体, 将其与 1,4-丁烷磺酸内酯发生反应后得到的磺酸功能化离子液体前体再与三氟甲烷磺酸、硫酸和磷酸等结合生成了一类新型异核双阳离子磺酸功能化 Brøsted 双酸性离子液体: 1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二(三氟甲烷磺酸)盐 {A, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(OTf)₂}、1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二(硫酸氢)盐 {B, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(HSO₄)₂}及 1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二(磷酸二氢)盐 {C, [(C₄SO₃H)m(C₄SO₃H)i]p(H₂PO₄)₂} (Scheme 1). 其结构经 FT-IR、MS、NMR 等确认. 选择 4-(4-磺酸丁基)吗啉三氟甲烷磺酸[D, (C₄SO₃Hnhm)OTf]和 1-甲基-3-(4-磺酸丁基)咪唑三氟甲烷磺酸 {E: [C₄SO₃Hmim]OTf}单磺酸基功能化离子液体作为对照组, 用 Hammett 方法测定了其酸性次序, 以苯甲醛与环己酮之间的交叉 Aldol 缩合反应考察了其催化活性. 研究结果表明, 这种新型离子液体具有催化活性强, 反应效果好, 能循环使用 10 次以上等优点.



图式 1 二磺酸功能化离子液体 A~C 的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of bi-SO₃H-functionalized ionic liquids A~C

1 结果与讨论

1.1 离子液体的结构

如图 1 所示, A、B、和 C 为本文新合成的三种离子液体, D 和 E 为已见文献[40, 23]报道的两种单磺酸基功能化酸性离子液体, 因与新离子液体具有部分相同的结构, 本文将其作为对照组, 以揭示磺酸功能基的数目与酸性及催化活性之间的关系。

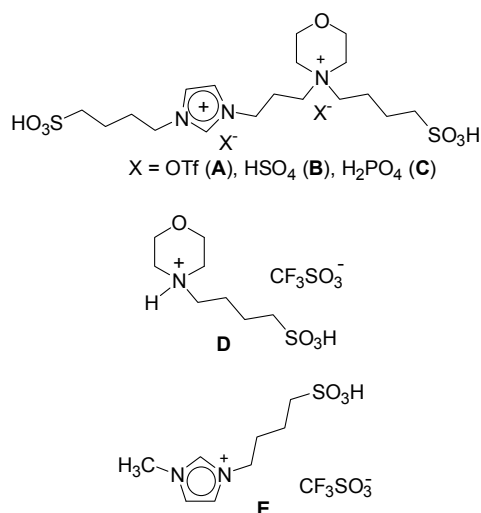


图 1 离子液体的结构示意图

Figure 1 Structure diagram of ionic liquids used in this paper

1.2 离子液体的酸性

用 Hammett 方法测定包括 2 种对照组离子液体在内的 5 种离子液体的酸性, 参考文献[41]报道的方法, 实验中选择 4-硝基苯胺为指示剂, 以蒸馏水为溶剂, 配制成 5 mg/L 浓度的溶液, 用紫外可见光谱仪测得单纯 4-硝基苯胺水溶液的最大吸收波长($\lambda_{\max}$ = 380 nm). 然后再配制离子液体浓度相当于 25 mmol/L, 4-硝基苯胺浓度相当于 5 mg/L 的指示剂与离子液体的混合溶液. 由于加入酸性离子液体后, 一部分碱性指示剂分子被质子化, 其吸收波长蓝移, 不干扰未被质子化的指示剂在 $\lambda_{\max}$ 处的吸收测定. 因此, 可通过测定加入了不同酸性

离子液体的混合液中指示剂在最大吸收波长($\lambda_{\max}$ = 380 nm)处吸光度减弱程度计算弱碱性指示剂被质子化的程度, 根据 Hammett 方程 $H_0 = \text{p}K(\text{I})_{\text{aq}} + \log([\text{I}]/[\text{IH}^+])$ 计算待测离子液体的 Hammett 函数 H_0 的近似值, 从而间接地反映出酸性离子液体给出质子的能力, 得到其酸性相对强弱差别的信息. 图 2 为 4-硝基苯胺在不同离子液体的水溶液中的紫外-可见吸收光谱. 未质子化指示剂的吸光度由大到小的次序为: E > D > C > B > A. 表 1 为不同离子液体的 Hammett 函数值, 计算结果表明 5 种离子液体的 Hammett 酸性次序为 A > B > C > D ≈ E. 同一阳离子的 A、B、C 三种离子液体对弱碱性指示剂 4-硝基苯胺的吸光度影响的差别比较明显, 但阴离子相同的离子液体 D 和 E 的水溶液对 4-硝基苯胺的吸光度影响非常接近, 这些事实说明阴离子对离子液体的酸性的影响比较大。

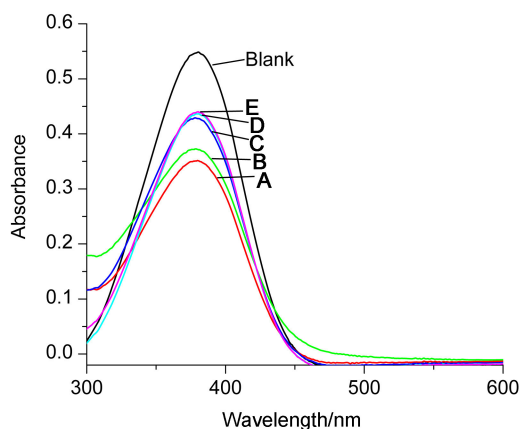


图 2 4-硝基苯胺在不同离子液体(ILs)的水溶液中的紫外可见吸收光谱

Figure 2 Absorbance spectra of 4-nitroaniline for various SO₃H-functionalized ILs in distilled water

1.3 离子液体催化反应条件的优化

在初始的实验中, 我们以环己酮(5 mmol)和苯甲醛(12 mmol)为底物、离子液体 A 为催化剂条件下的反应

表 1 不同离子液体的 Hammett 函数值

Table 1 Hammett function values of various acidic ionic liquids in water

Ionic liquid	$A_{\max}$	[I]/%	[IH ⁺]/%	H_0
No IL	0.5485	100	0	—
A	0.3515	64.1	35.9	1.24
B	0.3725	67.9	32.1	1.31
C	0.4292	78.3	21.7	1.55
D	0.4364	79.6	20.4	1.58
E	0.4401	80.2	19.8	1.60

Indicator: 4-nitroaniline (5 mg/L, $pK(I)_{aq} = pK_a = 0.99$), IL (25 mmol/L).

作为模板, 进行反应条件的筛选, 主要考察了反应温度、催化剂种类和催化剂用量对合成 α, α' -二亚苄基环己酮收率的影响, 其实验结果见表 2.

表 2 温度及其催化剂用量对反应的影响^a

Table 2 Effect of different temperature and dose of catalyst on the reaction

Entry	Catalyst	Catalyst loading/%	Temp./°C	Time/h	Yield/%
1	A	5	80	2	90
2	B	5	80	3	78
3	C	5	80	4	70
4	D	5	80	4	65
5	E	5	80	4	61
6 ^b	—	0	80	6	Trace
7	A	10	80	2	90
8	A	15	80	2	89
9	A	20	80	2	88
10	A	6	60	2	68
11	A	6	70	2	73
12	A	6	90	2	91
13	A	6	100	2	91

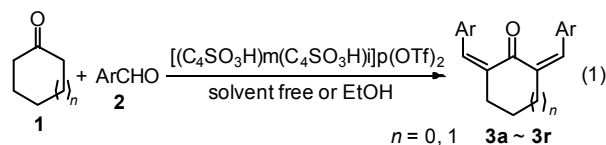
^a Reaction conditions: cyclohexanone (5 mmol), benzaldehyde (12 mmol), solvent free. ^b Catalyst free. ^c isolated yield.

首先, 我们考察了催化剂种类对反应收率的影响, 分别以三种双磺酸功能化离子液体 **A**、**B**、**C** 以及两种单磺酸功能化离子液体 **D** 和 **E** 作为催化剂, 催化环己酮和苯甲醛之间的交叉 Aldol 缩合反应(表 2, Entries 1~5), 实验结果表明, 三种双磺酸功能化离子液体的催化活性均高于两种单磺酸基功能化离子液体中的任何一种, 且配体阴离子为三氟甲烷磺酸根(OTf⁻)的 **A** 表现出更强的催化活性, 这个结果与其 Hammett 酸性次序(**A** > **B** > **C** > **D** ≈ **E**)相一致, 不仅反应时间短, 而且产率高. 当不加入任何催化剂时(表 2, Entries 6), 只有痕量的目标化合物 **3a** 产生. 接下来考察了催化剂用量对该反应的影响, 分别以 10, 15, 20 mol% **A** 为催化剂, 选择在 80 °C, 无溶剂条件下进行反应(表 2, Entries 7~9), 目标产物收率分别为 90%, 89%和 88%. 另外还考察了温度对该反应的影响, 分别在 60, 70, 90 和 100 °C, 离子液体用量 5 mol%, 反应时间都限定在 2 h 之内(表 2, Entries 10~13),

相应的产物收率分别为 76.8%, 88.0%, 90.2%和 91%. 综合以上结果, 该反应优化的条件是: 采用 **A** 为催化剂, 其用量介于 5~10 mol%之间, 温度选择在 70~80 °C 范围.

1.4 离子液体催化剂对环己酮和苯甲醛之间的交叉 Aldol 缩合反应的适应性

在最优化的条件下, 我们采用多种取代的苯甲醛和环己酮及环戊酮对该催化剂的普适性进行了研究(Eq. 1), 结果如表 3 所示. 从实验结果可以得出, 离子液体 **A** 对 9 种苯甲醛的衍生物与环己酮及环戊酮两种环烷酮之间的反应均有较好的催化作用. 各种组合之间的反应能够顺利地发生, 并以良好的收率得到目标化合物(表 3, Entries 1~18). 芳环上取代基的电子效应对反应时间的影响较大, 虽然多种含给电子基和吸电子的芳醛均能完成交叉 Aldol 缩合反应, 但相对而言, 含有吸电子基的芳醛反应较易发生, 产率也更高. 这可能是由于吸电子基团降低了苯环的电子云密度进而影响到醛基中碳原子的正电性有所增加, 从而使参与反应的酮与羰基的亲核加成反应更易进行. 这与文献[25]报道的相一致.



1.5 离子液体催化剂的回收利用

以环己酮和苯甲醛之间的交叉 Aldol 缩合反应为模板, 在最佳条件下进行回收和可循环性实验. 反应结束后, 反应混合物冷却至室温时凝结为固态, 加入冷的无水乙醇洗涤, 抽滤, 回收已经结晶的产品, 滤液经蒸发浓缩后, 回收再次析出的少量固体物, 而包含离子液体在内的残留液放置在圆底烧瓶中于 90 °C 温度真空干燥 2 h 后, 直接加入原料进行下一轮反应, 可重复使用的次数见图 3 所示, 该离子液体重复使用 10 次仍具有较好的催化活性.

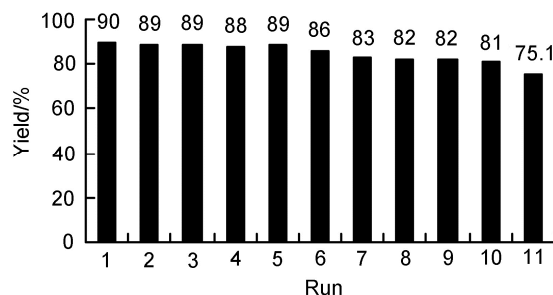


图 3 催化剂循环使用性能
Figure 3 Reusabilities of the catalyst

表 3 不同条件下 α,α' -二亚苄基环烷酮衍生物的合成^aTable 3 Synthesis of substituted α,α' -bis(benzylidene)cycloanones under different condition

Entry	Ar	n	Product 3	Time/h	Yield ^b /%	m.p./°C	
						Found	Report
1	C ₆ H ₅	1	3a	2	90	116~118	116~118 ^[25]
2	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	1	3b	6	81	164~165	160~161 ^[25]
3	4-CH ₃ C ₆ H ₄	1	3c	6	80	171~173	171~172 ^[25]
4	4-HOC ₆ H ₄	1	3d	8	83	>300	>300 ^[25]
5	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	1	3e	8	78	256~259	>250 ^[42]
6	4-NO ₂ C ₆ H ₄	1	3f	4	90	200~202	160~161 ^[42]
7	4-FC ₆ H ₄	1	3g	4	81	158~160	155~157 ^[43]
8	3-NO ₂ C ₆ H ₄	1	3h	4	85	195~197	179~181 ^[42]
9	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	1	3i	4	80	163~165	163~165 ^[42]
10	C ₆ H ₅	0	3j	4	88	197~199	188~189 ^[25]
11	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	0	3k	6	83	222~224	211~212 ^[25]
12	4-CH ₃ C ₆ H ₄	0	3l	4	81	224~226	225~226 ^[25]
13	4-HOC ₆ H ₄	0	3m	8	91	>300	>300 ^[25]
14	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	0	3n	8	80	297~299	>250 ^[42]
15	4-NO ₂ C ₆ H ₄	0	3o	4	80	261~263	248~250 ^[43]
16	4-FC ₆ H ₄	0	3p	4	89	237~239	
17	3-NO ₂ C ₆ H ₄	0	3q	4	92	229~231	225~226 ^[25]
18	2,4-Cl ₂ C ₆ H ₃	0	3r	6	81	225~227	206~208 ^[42]

^a Reaction conditions: cyclohexanone (5 mmol), benzaldehyde (12 mmol), solvent free; ^b isolated yield.

2 结论

通过卤代烃与仲胺之间的亲核取代反应将吗啉环支载在咪唑环上,生成了一种新的多氮杂环化合物中间体,由于分子结构中氮原子数量的增多,增加了可支载磺酸功能基的反应位点,由此得到了一类新型双阳离子双酸性离子液体。将其与含吗啉环及咪唑环的单磺酸基酸性离子液体同时用于催化环己酮和苯甲醛之间的交叉 Aldol 缩合反应,比较反应产物 α,α' -二亚苄基环己酮的收率,可以看出新合成的离子液体催化活性明显较高。同时,从 Hammett 方法测出的酸性次序也证实了磺酸功能化离子液体的催化活性与分子结构中磺酸基数目有密切关系。磺酸基的数目增多,相应增加了催化位点,从而增强了催化活性。与已见文献报道的用于 Aldol 缩合反应的几种离子液体相比,最大的优点是可回收重复使用多达 10 次以上,且具有原料易得、制备方法简单、反应条件温和和环境友好等优点,为 Aldol 缩合反应提供了一种新的绿色反应介质和行之有效的方法。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振波谱仪: INOVA600MHz (Agilent (Varian)), 离子阱质谱仪: Esquire6000, 付利叶变换红外光谱仪: 尼高力 360-FT-IR; 溴化钾压片, vario EL cube 元素分析仪; Shimaduz UV-2550 紫外光谱仪; FA2004 型电子分析天平; X-4 数字显微熔点仪; 北京泰克。所用试剂均购自上海国药化学有限公司和阿拉丁,市售分析纯。

3.2 实验方法

3.2.1 中间体 1-吗啉基-3-咪唑基丙烷(mip)的制备

参照文献[38, 39]报道的方法,在 100 mL 圆底烧瓶中加入 4.08 g (61 mmol)咪唑、8.42 g (61 mmol)无水 K₂CO₃ 后,加入 30 mL 蒸馏水作溶剂,使固体物溶解后,再依次加入 9.92 g (61 mmol)3-氯丙基吗啉, 0.06 g KI, 1.12 g PEG400。在回流条件下反应,由薄层色谱(TLC)跟踪反应进程。反应结束后,旋转蒸发除去反应混合物中的水,得到粘稠物,再加入无水甲醇洗涤、抽滤,除掉固体不溶物无机盐,滤液经旋转蒸发回收甲醇溶剂后,残留液体(粗产品)用甲醇-三氯甲烷(*V*:*V*=1:60)作淋洗剂,柱色谱分离得纯品,无色油状产物 mip, 收率 83.21%。¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.48 (s, 1H, NCH=N), 7.03 (d, *J*=4.8 Hz, 1H, NCH=CHN), 6.92 (t, *J*=3.0 Hz, 1H, NCH=CHN), 4.01~4.04 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂N), 3.70 (d, *J*=3.6 Hz, 4H, O(CH₂CH₂)₂N), 2.27 (t, *J*=4.8 Hz, 4H, O(CH₂CH₂)₂N), 2.26 (t, *J*=4.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂N=), 1.91~1.95 (m, 2H, CH₂CH₂-CH₂); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 137.1, 129.1, 118.6, 66.6, 54.4, 53.2, 44.1, 27.4; IR (KBr) ν : 3388, 3108, 2953, 2854, 2661, 2566, 1670, 1509, 1447, 1360, 1274, 1115, 1076, 753 cm⁻¹; EI-MS (70 eV) *m/z*: 195 (M⁺, 2.51)。

3.2.2 离子液体前体的合成

参照文献[13]报道的方法,向 100 mL 圆底烧瓶中加入 11.76 g (60 mmol) 1-吗啉基-3-咪唑基丙烷(mip)、30

mL 蒸馏水和 20.50 g (150.57 mmol) 1,4-丁烷磺酸内酯, 加热搅拌回流约 36 h. 减压蒸除水后, 分别用甲苯、无水乙醚及乙酸乙酯洗除未反应的有机物, 得到两性离子 1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷内盐 $[(C_4SO_3^-)m^+(C_4SO_3^-)i^+]p$. 白色固体, 收率 78%. 1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 8.77 (s, 1H, NCH=N), 7.44 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, CH=CH), 4.2 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, CH_2N-Im), 4.13 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-N-CH_2$), 3.88 (d, $J=6.0$ Hz, 4H, CH_2-N-CH_2), 3.40 (s, 8H, CH_2-O-CH_2 , $CH_2SO_3^-$), 2.76~2.82 (m, 4H, CH_2-N-CH_2), 2.25 (s, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.89 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-CH_2CH_2SO_3^-$), 1.68 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, $2CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$), 1.58 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Mo-CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$); ^{13}C NMR (150 MHz, D_2O) δ : 138.2, 125.5, 124.8, 62.5, 60.1, 58.2, 52.4, 52.1, 51.6, 48.4, 30.4, 24.4, 23.4, 23.3, 22.0; IR (KBr) ν : 3481, 3391, 3109, 2948, 2877, 2732, 2218, 1655, 1568, 1464, 1381, 1183, 1038, 603 cm^{-1} . Anal. calcd for $C_{18}H_{33}N_3O_7S_2$ C 46.24, H 7.11, N 8.99; found C 45.89, H 7.05, N 8.39.

3.2.3 离子液体 A~C 的合成通法

以 1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二(三氟甲烷磺酸)盐 {A, $[(C_4SO_3H)m-(C_4SO_3H)i]p(OTf)_2$ } 的合成例, 参照文献[20]报道的方法, 于 100 mL 圆底烧瓶中加入一定量的离子液体前体内盐前体 $[(C_4SO_3^-)m^+(C_4SO_3^-)i^+]p$, 边搅拌边滴加二倍物质的量的三氟甲烷磺酸, 滴加完毕加入 20 mL 蒸馏水, 80 $^{\circ}C$ 下搅拌 8 h, 产物减压蒸除水, 乙酸乙酯洗涤(20 mL $\times$ 3), 90 $^{\circ}C$ 真空干燥 6 h, 得到产品 A, 为黄褐色透明粘稠液体. 1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 8.80 (s, 1H, N-CH=N), 7.47 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, CH=CH), 4.23 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, CH_2N-Im), 4.17 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-N-CH_2$), 3.91 (d, $J=13.2$ Hz, 4H, CH_2-N-CH_2), 3.41 (s, 8H, CH_2-O-CH_2 , $2CH_2SO_3H$), 2.81~2.85 (m, 4H, CH_2-N-CH_2), 2.27 (t, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.92 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 1.70~1.75 (m, 4H, $2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 1.60 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Mo-CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$); ^{13}C NMR (150 MHz, D_2O) δ : 135.7, 122.9, 122.2, 59.9, 58.3, 57.6, 55.7, 49.9, 49.6, 49.1, 45.9, 27.8, 21.9, 20.9, 20.8, 19.4; IR (KBr) ν : 3436, 3154, 3117, 2951, 2881, 1654, 1567, 1464, 1377, 1277, 1178, 1033, 602 cm^{-1} . Anal. calcd for $C_{20}H_{35}F_6N_3O_{13}S_4$: C 31.29, H 4.60, N 5.47; found C 31.08, H 4.68, N 5.27.

1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二硫酸氢盐 {B, $[(C_4SO_3H)m(C_4SO_3H)i]p(HSO_4)_2$ }: 黄褐色透明粘稠液体. 1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 8.80

(s, 1H, N-CH=N), 7.47 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, CH=CH), 4.22 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, CH_2N-Im), 4.14 (t, 2H, $Im-N-CH_2$), 3.90 (d, $J=13.2$ Hz, 4H, CH_2-N-CH_2), 3.40 (s, 8H, CH_2-O-CH_2 , $2CH_2SO_3H$), 2.79~2.85 (m, $J=6.0$ Hz, 4H, CH_2-N-CH_2), 2.28 (s, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.92 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-CH_2CH_2SO_3^-$), 1.71 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, $2CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$), 1.60 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Mo-CH_2CH_2CH_2CH_2-SO_3^-$); IR (KBr) ν : 3481, 3391, 3109, 3001, 2948, 2877, 1655, 1568, 1489, 1464, 1381, 1282, 1183, 1038, 603 cm^{-1} . Anal. calcd for $C_{18}H_{37}N_3O_{15}S_4$ C 32.57, H 5.62, N 6.33; found C 32.48, H 4.79, N 6.28.

1-[4-(4-磺酸丁基)吗啉基-3-[3-(4-磺酸丁基)咪唑基]丙烷二磷酸二氢盐 {C, $[(C_4SO_3H)m(C_4SO_3H)i]p-(H_2PO_4)_2$ }: 黄褐色透明粘稠液体. 1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 8.80 (s, 1H, N-CH=N), 7.48 (d, $J=6.0$ Hz, 2H, CH=CH), 4.23 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, CH_2N-Im), 4.16 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-N-CH_2$), 3.92 (d, $J=13.2$ Hz, 4H, CH_2-N-CH_2), 3.43 (s, 8H, CH_2-O-CH_2 , $2CH_2SO_3H$), 2.81 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, CH_2-N-CH_2), 2.28 (s, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.92 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Im-CH_2CH_2SO_3^-$), 1.72 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, $2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$), 1.60 (t, $J=6.0$ Hz, 2H, $Mo-CH_2CH_2CH_2CH_2SO_3^-$); IR (KBr) ν : 3441, 3146, 3109, 2952, 2881, 1655, 1568, 1485, 1464, 1419, 1373, 1282, 1183, 1033, 603 cm^{-1} . Anal. calcd for $C_{18}H_{39}N_3O_{15}P_2S_2$: C 32.58, H 5.92, N 6.33; found C 32.16, H 5.85, N 6.14.

3.2.4 对照组离子液体 D 和 E 的合成

4-(4-磺酸丁基)吗啉三氟甲烷磺酸 [D, $(C_4SO_3Hnm)Otf$] 和 1-甲基-3-(4-磺酸丁基)咪唑三氟甲烷磺酸 [E, $(C_4SO_3Hmim)Otf$] 两种单磺酸功能化离子液体的合成参照文献[40, 23]方法.

D 前体内盐 $C_4SO_3^-nhm^+$: 1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 3.97 (s, 2H), 3.68 (s, 2H), 3.39 (s, 2H, $NCH_2CH_2CH_2$), 3.06~3.09 (m, 4H, $O(CH_2)_2$), 2.80~2.83 (m, 2H, $CH_2SO_3^-$), 1.74~1.79 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.66 (q, $J=6.6$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2$); ^{13}C NMR (150 MHz, D_2O) δ : 66.3 (2C), 59.1, 54.1 (2C), 52.5, 24.4, 23.7. Anal. calcd for $C_8H_{17}NO_4S$: C 43.03, H 7.67, N 6.27; found C 43.40, H 6.95, N 6.39.

$(C_4SO_3Hnm)Otf$ (D): 1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 3.95 (q, $J=4.2$ Hz, 2H, NCH_2), 3.63 (q, $J=2.4$ Hz, 2H, NCH_2), 3.36 (d, $J=7.2$ Hz, 2H, $NCH_2CH_2CH_2$), 3.00~3.07 (m, 4H, $O(CH_2)_2$), 2.78 (t, $J=1.8$ Hz, 2H, $CH_2SO_3^-$), 1.74~1.77 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.65~1.74 (m, 2H, $NCH_2CH_2CH_2$). Anal. calcd for $C_9H_{18}F_3NO_7S_2$: C 28.95, H

4.86, N 3.75; found C 28.33, H 4.79, N 3.68.

E 前体内盐 $\text{C}_4\text{SO}_3^- \text{mim}^{+17}$: ^1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 8.59 (s, 1H, N-CH=N), 7.35 (s, 1H, CH=CH), 7.29 (s, 1H, CH=CH), 4.10 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N-im}$), 3.74 (s, 3H, CH_3), 2.79 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 1.85~1.90 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.57~1.62 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$); ^{13}C NMR (150 MHz, D_2O) δ : 138.4, 126.1, 124.6, 52.5, 51.4, 38.1, 30.6, 23.4.

$[\text{C}_4\text{SO}_3\text{Hmim}]\text{OTf}$ (**E**)^[23]: ^1H NMR (600 MHz, D_2O) δ : 8.51 (s, 1H, N-CH=N), 7.28 (s, 1H, CH=CH), 7.23 (s, 1H, CH=CH), 4.02 (t, $J=7.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{N-im}$), 3.68 (s, 3H, CH_3), 2.72 (t, $J=7.8$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$), 1.79~1.84 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.54~1.57 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$).

3.2.5 α, α' -二亚苄基环烷酮衍生物的合成通法

在 25 mL 圆底烧瓶中加入 0.49 g (5 mmol) 环己酮、1.27 g (12 mmol) 苯甲醛, 再滴加 0.24 g (约 6 mol%) $[(\text{C}_4\text{SO}_3\text{H})\text{m}(\text{C}_4\text{SO}_3\text{H})\text{i}]\text{p}(\text{OTf})_2$, 无溶剂条件下, 80 $^\circ\text{C}$ 加热搅拌, TLC 监测反应进程. 待反应完成后, 冷至室温, 反应混合物凝结为固体, 加入冷的无水乙醇洗涤、抽滤、回收已经结晶的产品, 滤液经蒸发浓缩后, 回收再次析出的少量产品. 纯品经真空干燥后得 α, α' -二亚苄基环己酮, 外观为黄色晶体, 收率 90%, m.p. 116~118 $^\circ\text{C}$. 化合物表征数据与文献[25]报道一致. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 1.71~1.73 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.90 (t, $J=6.0$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 7.38 (t, $J=7.2$ Hz, 2H, Ph-H), 7.45 (t, $J=7.2$ Hz, 4H, Ph-H), 7.54 (d, $J=6.0$ Hz, 4H, Ph-H), 7.63 (s, 2H, CH=); IR (KBr) ν : 1654, 1604, 1567, 1501, 1535, 1269, 933, 767 cm^{-1} .

辅助材料(Supporting Information) 中间体、前体、**A**~**E** 5 种离子液体的 IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Wilkes, J. S. *Green Chem.* **2002**, 4, 73.
- [2] Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3772.
- [3] Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green. Chem.* **2001**, 3, 156.
- [4] Zhang, C. Y.; Shi, R. B.; Chen, C. Y.; Jin, C. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 611 (in Chinese). (张传越, 石若冰, 陈才元, 金传明, 有机化学, **2013**, 33, 611.)
- [5] Song, C. H.; Liu, H.; Li, Y.; Ge, S.; Wang, H. W.; Zhu, W. S.; Chang, Y. H.; Han, C. R.; Li, H. M. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 434.
- [6] Wu, W. J.; Zhang, X. Y.; Hu, Y.; Jin, B.; Hua, J. L. *Chin. J. Chem.* **2013**, 31, 388.
- [7] Kuang, M.; Zhang, Y.; Yang, P. Y.; Lu, H. J. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1007 (in Chinese).
- [8] Li, Y. P.; Qi, L.; Shen, Y.; Zhang, H. Z.; Ma, H. M. *Chin. J. Chem.* **2014**, 32, 619.
- [9] Gao, X.; Fan, J.; Wang, X. L.; Zhang, Y. S. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1411 (in Chinese). (高霞, 樊静, 王小龙, 张艳树, 化学学报, **2013**, 71, 1411.)
- [10] Sheng, W. L.; Tian, F. L.; Du, Y. Y.; Wu, C. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 835 (in Chinese). (盛万里, 田福利, 杜玉英, 吴春雨, 有机化学, **2013**, 33, 835.)
- [11] Song, Y. L.; Wang, X. C.; Huang, C. P.; Liang, F. B.; Yu, Z. C.; Chen, B. H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1715 (in Chinese). (宋彦磊, 王新承, 黄崇品, 梁凤兵, 毓志超, 陈标华, 有机化学, **2013**, 33, 1715.)
- [12] Zhao, D. W.; Wu, Y. T.; Chen, T. T.; Dai, L. Y.; Wang, Y. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1791 (in Chinese). (赵东旺, 吴悦彤, 陈婷婷, 戴立益, 王媛媛, 有机化学, **2013**, 33, 1791.)
- [13] Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, L.; Tran, K. L. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5962.
- [14] Xing, H. B.; Wang, T.; Zhou, Z. H.; Dai, Y. Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 264, 53.
- [15] Huang, B. H.; Wang, Y. F.; Zhang, K.; Fang, Y. X.; Zou, B. L. *Chin. J. Catal.* **2007**, 28, 743 (in Chinese). (黄宝华, 汪艳飞, 张焜, 方岩雄, 周蓓蕾, 催化学报, **2007**, 28, 743.)
- [16] Wang, Y. Y.; Wu, Y. T.; Liu, K.; Dai, L. Y. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 1031.
- [17] Gui, J. Z.; Cong, X. H.; Liu, D.; Zhang, X. T.; Hu, Z.; Sun, Z. L. *Catal. Commun.* **2004**, 5, 473.
- [18] Fang, D.; Zhou, X. L.; Ye, Z. W.; Liu, Z. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 7982.
- [19] Huang, B. H.; Wang, Y. F.; Du, Z. Y.; Zhang, K.; Fang, Y. X.; Zou, B. L.; Li, Z. J. *J. Instrum. Anal.* **2007**, 26, 478 (in Chinese). (黄宝华, 汪艳飞, 杜志云, 张焜, 方岩雄, 周蓓蕾, 黎子进, 分析测试学报, **2007**, 26, 478.)
- [20] Huang, B. H.; Li, Z. J.; Xu, X. L.; Zhang, K.; Fang, Y. X. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, 29, 770 (in Chinese). (黄宝华, 黎子进, 史娜, 徐效陵, 张焜, 方岩雄, 有机化学, **2009**, 29, 770.)
- [21] Ling, X. Z.; Gao, S.; Yang, J. G.; He, M. Y. *Catal Lett.* **2008**, 125, 396.
- [22] Xu, D. Q.; Wu, J.; Luo, S. P.; Zhang, J. X.; Wu, J. Y.; Du, X. H.; Xu, Z. Y. *Green Chem.* **2009**, 11, 1239.
- [23] Liu, X. F.; Xiao, L. F.; Wu, H. G. J. L. T.; Li, Z.; Chen, J.; Xia, C. G. *J. Catal. Commun.* **2009**, 10, 424.
- [24] Liu, X. F.; Zhao, Y. W.; Li, Z.; Chen, J. Xia, C. G. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28, 2003.
- [25] Zeng, H. Y.; Ying, S. F.; Li, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, 27, 528 (in Chinese). (曾鸿耀, 尹述凡, 李颖, 有机化学, **2007**, 27, 528.)
- [26] Das, B.; Thirupathi, P.; Mahender, I.; Reddy, K. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 247, 182.
- [27] Yang, W. Z.; Li, H. Y.; Huang, S. S. Li, J. T.; Wang, S. X.; Cao, Y. Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, 25, 994 (in Chinese). (杨文智, 李海鹰, 黄顺升, 李记太, 王书香, 曹玉庆, 有机化学, **2005**, 25, 994.)
- [28] Kang, L. Q.; Wei, B. G. *Chemistry* **2007**, 70, 801 (in Chinese). (康丽琴, 魏邦国, 化学通报, **2007**, 70, 801.)
- [29] An, L. T.; Zou, J. P.; Zhang, L. L. *Catal. Commun.* **2008**, 9, 349.
- [30] Ma, F.; Li, L. Q.; Hao, H. E.; Su, Y.; Liu, W. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 419 (in Chinese). (马峰, 李立强, 郝海娥, 苏艳, 刘万毅, 有机化学, **2010**, 30,

- 419.)
- [31] Lin, P.; Li, B. L.; Li, J. T.; Wang, H. C.; Bian, X. B.; Wang, X. M. *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 459.
- [32] Zhang, X. Y.; Fan, X. S.; Niu, H. Y.; Wang, J. J. *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 1005.
- [33] Zheng, X. L.; Zhang, Y. M. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 161.
- [34] Liu, B. Y.; Zhao, D. S.; Xu, D. Q.; Xu, Z. Y. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2007**, *23*, 549.
- [35] Liu, Y.; Zhang, Y. M.; Hua, M. T.; Liu, M. X.; Wei, T. B. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2011**, *27*, 1569 (in Chinese).
(刘勇, 张有明, 华茂堂, 刘明霞, 魏太保, 无机化学学报, **2011**, *27*, 1569.)
- [36] Wei, T. B.; Dang, J. P.; Lin, Q.; Yao, H.; Liu, Y.; Zhang, W. Q.; Ming, J. J.; Zhang, Y. M. *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 2554.
- [37] Zhang, Y. M.; Liu, Y.; Lin, Q.; Hua, M. T.; Wang, W. F.; Ma, Y. J.; Wei, T. B. *Sci. China Chem.* **2011**, *41*, 869 (in Chinese).
(张有明, 刘勇, 林奇, 华茂堂, 王伟峰, 马永钧, 魏太保, 中国科学: 化学, **2011**, *41*, 869.)
- [38] Zhang, Y. M.; Cui, W. H.; Wai, T. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 893 (in Chinese).
(张有明, 崔文辉, 魏太保, 有机化学, **2007**, *27*, 893.)
- [39] Wai, T. B.; Shi, H. X.; Zhang, Z. R.; Cui, W. H.; Zang, Y. M. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 1116 (in Chinese).
(魏太保, 师海雄, 张治仁, 崔文辉, 张有明, 有机化学, **2007**, *27*, 1116.)
- [40] Liu, X. F.; Chen, J.; Xia, C. G. *J. Mol. Catal.* **2008**, *22*, 392 (in Chinese).
(刘晓飞, 陈静, 夏春谷, 分子催化, **2008**, *22*, 392.)
- [41] Kore, R.; Srivastava, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, *345*, 117.
- [42] Yang, L.; Lu, J.; Bai, Y. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 659 (in Chinese).
(杨玲, 路军, 白银娟, 有机化学, **2003**, *23*, 659.)
- [43] Mohammadi ziarani, G.; Badiei, A.; Abbasi, A.; Farahani, Z. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 1537.

(Cheng, F.)