

微波辅助功能化离子液体的合成及应用研究进展

许胜超¹ 谢旭豪¹ 李根明¹ 赵文波^{1*} 巨少华^{2,3}

(1.昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500;2.非常规冶金省部共建教育部重点实验室,昆明 650093;
3.昆明理工大学冶金与能源工程学院,昆明 650093)

摘 要 微波对极性较大的物质具有选择性加热的作用,常见的离子液体及合成离子液体的物质均具有较大的极性,微波加热应用于离子液体的合成及利用过程成为国内外的研究热点。介绍了微波技术在功能化离子液体合成及应用过程中的新进展,重点阐述了微波对阳离子功能化离子液体和阴离子功能化离子液体合成的促进作用,并就微波技术在离子液体应用于萃取分离及催化领域进行了分析。最后指明微波能有效促进功能化离子液体的合成及应用。提出未来应主要在离子液体的黏度调节、经济性与环境友好性、微波功率与传质等方面进行研究。

关键词 微波辐射,功能化离子液体,合成,萃取分离,催化

Research progress on synthesis of functionalized ILs assisted by microwave and its application

Xu Shengchao¹ Xie Xuhao¹ Li Genming¹ Zhao Wenbo¹ Ju Shaohua^{2,3}

(1.Faculty of Chemical Engineering,Kunming University of Scienceand Technology,
Kunming 650500;2.Key Laboratory of Unconventional Metallurgy,Ministry of Education,
Kunming 650093;3.Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,Kunming University of
Scienceand Technology,Kunming 650093)

Abstract Microwave irradiation has a selective heating effect on the chemicals with great polarity.Common ionic liquids (ILs) and their synthetic chemicals have great polarity.The application of microwave heating in the synthesis and utilization of ILs become a hot research topic around the world.The progresses of microwave irradiation in the synthesis and application of functional ionic liquids was introduced.The enhancement of microwave irradiation in the synthesis of anion-functionalized and cation-functionalized ILs was focuses on respectively.Then,the application of microwave irradiation in the field of separation,extraction,catalysis of ILs were analyzed.Finally,microwave irradiation can promote the synthesis and application of functional ILs was pointed out.The viscosity of ILs,the economy and environmental friendliness,as well as microwave power and mass transfer should be investigated in the further studies.

Key words microwave irradiation,functionalized ionic liquid,synthesis,extraction,catalysis

微波是一种高能量电磁波,1986 年,Gedye 等^[1]首次发现将微波加热技术应用于有机合成领域,可以显著提高化学反应速率。自此,微波有机合成开始得以发展。微波对于化学反应的促进作用,普遍认为是微波作用于极性物质,分子产生偶极矩的偏转,微波能转化为热能,导致物质升温进行反应。微波加热具有加热效率高、反应速度快和节能环保等优点,在现代合成中具有广泛的应用。

离子液体(ionic liquids, ILs)仅由阴阳离子构

成,具有低蒸气压、不易挥发、热稳定性好、溶解能力强、不易燃烧和结构可调等^[2]许多优良性质,在有机合成、分离萃取、电化学和无机材料制备等^[3]领域均表现出优异的性能。功能化离子液体是指在普通离子液体的基础上,通过引入特定的官能团来实现特定功能的一类离子液体,通常是在加热回流状态下制备,所需时间较长,而大部分功能化离子液体及其制备原料极性较大,对微波的吸收能力强,因此学者们开发出了微波辅助功能化离子液体合成的方

基金项目:国家自然科学基金项目(21666011)

作者简介:许胜超(1994-),男,硕士,主要从事环境化工及资源化利用。

联系人:赵文波(1982-),男,博士,教授,主要从事有机碳酸酯合成及酸性气体的捕集与利用。

法^[4-5]。经过数十年的发展,微波法制备功能化离子液体已较为成熟,同时很多研究表明微波对离子液体在分离萃取和催化领域的促进作用,但有关这方面的综述性研究却非常少。笔者从阴阳离子功能化离子液体、其他类功能化离子液体的合成等方面,总结微波技术在合成离子液体方面的研究进展,并归纳总结微波辐射离子液体在分离萃取和催化中的应用,希望能为微波技术在离子液体的合成及应用提供借鉴意义。

1 微波辅助功能化离子液体的合成

离子液体由阴阳离子两部分组成,制备功能化离子液体分为 3 个思路:首先可以在阳离子上引入特定官能团,通常为在阳离子烷基侧链上引入;其次也可以在阴离子上引入,通常为将阴离子替换为目的阴离子;再者也有在离子液体上引入双官能团的,双官能团的引入使得离子液体具有更多独特的物理化学性能。

1.1 微波辅助阳离子功能化离子液体的合成

阳离子的功能化主要通过烷基化手段实现,通常是将官能团键合到阳离子烷基侧链中,其优点是该手段比较成熟,且可供键合的官能团种类较多,如羟基、羧基、酯基、醛基、膦酸酯基以及不饱和键等。

2009 年, Pretti 等^[6]指出,将羟基引入到咪唑阳离子烷基侧链中,能够有效降低离子液体的毒性。辽宁大学张薇等^[7]研究了微波辐射对合成羟基功能化离子液体氯盐中间体的影响,他们通过将 *N*-甲基咪唑、吡啶分别和 2-氯乙醇、3-氯-1,2-丙二醇反应得到了 4 种羟基功能化离子液体氯盐中间体,对比了常规加热和微波辐射不同条件下 4 种离子液体的产率,并研究了辐射时间与辐射方式对产率的影响。发现在合成氯化-1-甲基-3-羟乙基咪唑($[C_2(OH)Im]Cl$)和氯化-*N*-羟乙基吡啶($[C_2(OH)Py]Cl$)时,常规加热需要 24h,而微波辐射仅需 110s 和 390s(间歇辐射),且产率能提高 5%~6%。而在合成氯化-1-甲基-3-(2,3-二羟基)丙基咪唑($[C_3(OH)_2Im]Cl$)和氯化-*N*-(2,3-二羟基)丙基吡啶($[C_3(OH)_2Py]Cl$)时,常规加热时间高达 96h,在微波辐射条件下仅需 120s 和 135s(间歇辐射),产率与常规加热持平。此外,常规加热需要加入大量溶剂,采用微波辐射加热则实现了无溶剂化反应,操作简单,用时短,能耗低。

醛基是一种十分活泼的化学基团,易被还原成伯醇、氧化成羧酸,还可以用于制备亚胺。Huang 等^[8]研究了微波条件下一种苯甲醛功能化离子液体

的合成新路径,他们用含醛基的烷基化苯酚和 1,4-二溴丁烷在微波辐照和碱催化条件下得到苯甲醛官能化的烷基溴化物,再与 *N*-甲基咪唑在微波辐照条件下相互作用,以超过 93% 的收率得到 3 种苯甲醛官能化的烷基溴化咪唑鎓,其上的醛基十分活泼,可用作制备其他功能化离子液体的化学中间体。

刘维民院士等研究的有机膦酸酯离子液体是一种优秀的润滑剂,与传统氟润滑剂相比具有优异的润滑性能。后又研究证明,膦酸酯功能化离子液体可用作萃取剂实现对稀土元素的萃取。朱涛峰等^[9]采用微波辐射两步法成功合成出 5 种有机膦酸酯功能化离子液体,用于对稀土钕离子 $[Nd(III)]$ 的萃取。采用微波辐射可以将传统加热需 24h 缩短至数 10min,不易产生副产物,且总收率均大于 88%,并探究了溶液 pH、离子液体用量等因素与萃取率之间的关系,发现溶液呈中性且离子液体用量为 0.8mmol 条件下,萃取效果最佳。

宿连征等^[10]研究了微波辐射条件下,苯并咪唑离子液体的简便合成方法。反应路径为微波辐射条件下,采用相转移催化剂聚乙二醇-6000 将溴代烃的烷基转移到苯并咪唑上,得到了单烷基化的苯并咪唑,在微波条件下与溴苄反应得到苄基苯并咪唑离子液体。这类离子液体可以作为合成胶衣阻燃树脂的添加剂,在添加量为 0.2 份(5e)条件下,通用胶衣树脂的极限氧指数可提高 9%。

李静静^[11]研究了微波辐射下含硅表面活性离子液体的合成过程。采用 *N*-烷基咪唑和氯甲基三甲基硅烷在间歇微波辐射条件下,合成了一系列含硅表面活性离子液体。以氯化-1-(三甲基硅甲基)-3-辛基咪唑($[MTMSiC_8Im]Cl$)为例,优化后最佳操作条件为:240W、辐照 8min、氯甲基三甲基硅烷:*N*-辛基咪唑的摩尔配合比为 1.2:1 等条件下,4 次反应平均收率为 89.8%。而常规加热需要 28h,收率为 88.1%,可以看出微波加热极大提高了反应速率。

当然也有物质对微波的吸收能力一般,在使用其作为反应物时,可以加入对微波吸收能力强的物质来增强传质过程(如水)。Roshan 等^[12]采用水浴微波辅助的方法合成 4 种氨基酸功能化离子液体。与常见的咪唑、吡啶离子液体相比,氨基酸类离子液体具有更好的环境友好性、生物相容性,且选用水浴微波加热方式受热更快更均匀,反应仅在 2min 内就可以完成。此外,该类离子液体对二氧化碳(CO_2)和环氧乙烯环加成反应具有较高的催化活性,是一种潜在的 CO_2 环氧乙烯环加成催化剂。

阳离子功能化离子液体的合成见表 1。表 1 总结了阳离子功能化离子液体的常规合成与微波合成反应时间与收率,可以看出在微波条件下,反应时间明显缩短,收率与常规合成相比有所提高。

表 1 阳离子功能化离子液体的合成

离子液体	常规合成	微波合成	参考文献
氯化-1-甲基-3-羟乙基咪唑([C ₂ (OH)Im]Cl)	24h,85% ^①	110s,91% ^②	[7]
氯化-N-羟乙基吡啶([C ₂ (OH)Py]Cl)	24h,80% ^①	390s,85% ^②	[7]
氯化-1-甲基-3-(2,3-二羟基)丙基咪唑([C ₃ (OH) ₂ Im]Cl)	96h,74% ^①	120s,80% ^②	[7]
氯化-N-(2,3-二羟基)丙基吡啶([C ₃ (OH) ₂ Py]Cl)	96h,78% ^①	135s,80% ^②	[7]
苯甲醛烷基溴化咪唑([Bmim(BA)]Br)	4h,82.2~88.6%	2h,93%~97%	[8]
1-丙基-3-(3-二苯基氧膦基)丙基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐([PImC ₃ P(O)Ph ₂][Tf ₂ N])	—	12min,89.5% ^②	[9]
1-己基-3-(3-二苯基氧膦基)丙基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐([HImC ₃ P(O)Ph ₂][Tf ₂ N])	—	12min,89.8% ^②	[9]
1-丙基-3-(3-苯基乙氧基氧膦基)丙基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐([PImC ₃ P(O)Ph(OEt)][Tf ₂ N])	—	12min,88.7% ^②	[9]
1-己基-3-(3-苯基乙氧基氧膦基)丙基咪唑双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐([HImC ₃ P(O)Ph(OEt)][Tf ₂ N])	—	12min,90.0% ^②	[9]
(3-苯基乙氧基氧膦基)丙基三乙胺双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐([TENC ₃ P(O)Ph(OEt)][Tf ₂ N])	—	12min,89.4% ^②	[9]
氯化-1-(三甲基硅甲基)-3-辛基咪唑([MTMSiC ₈ Im]Cl)	28h,88.1% ^①	8min,89.8% ^②	[11]
组氨酸-碘化氢(His-HI)	—	2min,92%	[12]

注:①为常规油浴加热;②为微波间歇辐射加热。

1.2 微波辅助阴离子功能化离子液体的合成

合成阴离子功能化离子液体的报道较少,主要是由于阳离子上咪唑等结构的相对惰性,不易破坏结构,而其上的其他官能结构相对活泼,能够用于形成新的离子液体。另外,由于研究的离子液体的阴离子多集中在已知的常见阴离子上,且很多阴离子难以像阳离子进行化学接枝,这也导致阴离子功能化离子液体较少。

阴离子能显著影响离子液体的物理性质,阴离子上引入氟原子能降低其黏度,主要是由于电荷分散性好,构象自由度高。Du 等^[13]研究了微波辐射条件下氟硼酸根阴离子咪唑离子液体的合成路径,在微波辐射条件下得到了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐。该离子液体黏度小于不含氟的同类离子液体,微波辐射仅需几十秒即可实现较高的收率。Messali 等^[14]合成了短链的功能化氟基离子液体和

具有对称结构的双阳离子氟基功能化离子液体。

日本化学家 Eika 等^[15]在微波辐射条件下,合成了 6 种酸性吡啶离子液体和 2 种酸性咪唑离子液体,用于探究处理纤维素糖化的最适宜离子液体。以 1-烯丙基吡啶氯化盐为例,油浴加热 24h 仅有 48.7%的收率,而微波输出 150W 辐射 3.5min 就可实现 86.2%的收率,其余几种离子液体也均在数分钟内实现较高的收率。谢亚丽等^[16]研究了微波条件下制备碱性咪唑离子液体的过程,将过渡态离域性与活化能关联,对反应机理进行了解释。该种离子液体具有碱性催化能力,在催化领域应用前景广阔。

阴离子功能化离子液体的合成见表 2。文献中虽很少对比常规合成与微波合成的收率、反应时间等参数,但从表 2 可以明显看出,微波辐射条件下仅需要数分钟即可实现很高的收率。

表 2 阴离子功能化离子液体的合成

离子液体	常规合成	微波合成	参考文献
1-溴-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF ₄])	—	120s,86% ^②	[13]
1-溴-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF ₆])	—	120s,85% ^②	[13]
1-烯丙基吡啶氯化盐([APY]Cl)	24h,48.7% ^①	3.5min,86.2%	[15]
1-烯丙基吡啶甲磺酸盐([APY]CH ₃ SO ₃)	—	7.0min,90.3%	[15]
1-烯丙基吡啶氯磺酸盐([APY]ClSO ₃)	—	10.5min,81.2%	[15]
1-烯丙基吡啶硫酸氢盐([APY]HSO ₄)	—	10.5min,92.7%	[15]
1-烯丙基吡啶对甲苯磺酸盐([APY][TSO])	—	10.5min,73.3%	[15]

续表

离子液体	常规合成	微波合成	参考文献
1-烯丙基吡啶硝酸盐([APY]NO ₃)	—	10.5min, 79.8%	[15]
1-溴-3-甲基咪唑氯化盐([Bmim]Cl)	—	3.5min, 53.1%	[15]
1-溴-3-甲基咪唑亚硫酸氢盐([Bmim]HSO ₄)	—	10.5min, 91.2%	[15]

注:①为常规油浴加热;②为微波间歇辐射加热。

1.3 微波辅助其他类功能化离子液体的合成

除上述阳离子功能化离子液体和阴离子功能化离子液体外,还有配位离子液体、双核离子液体等功能化离子液体。

赵地顺等^[17]研究了微波作用条件下配位离子液体的合成过程,得到了最佳的工艺条件,以季铵盐和己内酰胺为原料在微波(210W 功率)条件下间歇辐射 90s,得到了含有 O—C 配位键的配位离子液体。与常规热合成方法相比,该方法反应时间短、能耗低、无需加入大量溶剂,是一种高效便捷的新方法。该系列离子液体在用作电导材料、新型溶剂和相转移催化剂等领域具有潜在应用前景。

季铵盐离子液体原料价格低廉,毒性低,且具有较广的应用领域受到科研人员的关注。Bhatt 等^[18]研究了微波辐射和常规加热条件下制备双阳离子的季铵盐类离子液体。他们以有机叔胺与二溴烷烃为原料反应得到了双阳离子的离子液体。常规加热需要数小时,250W 微波辐射条件下仅需几十分钟。该工作的创新点在采用微波辐射的方式,高效率低能耗实现了无溶剂化合成双阳离子的季铵盐离子液体。

Messali 等^[19]对比了微波加热和传统加热对制取吡嗪类离子液体的区别。他们以吡嗪和卤代烃为原料,在微波条件下制备 N-烷基吡嗪的卤化物,并用四氟硼酸钠(六氟磷酸钾)与之发生阴离子交换,最终制得氟基吡嗪类离子液体。传统加热需要 21h,而微波条件下仅需 30min,反应时间大大缩短,但收率基本相当。

其他类功能化离子液体的合成见表 3。从表 3 可知,通过对比可以看出微波合成技术不仅缩短反应时间,更提高了收率。

表 3 其他类功能化离子液体的合成

离子液体	常规合成	微波合成	参考文献
六乙基甲二胺二溴盐([2TEA-C ₁]Br ₂)	6h, 81% ^①	30min, 92% ^②	[18]
六乙基乙二胺二溴盐([2TEA-C ₂]Br ₂)	6h, 78% ^①	30min, 95% ^②	[18]
六乙基丙二胺二溴盐([2TEA-C ₃]Br ₂)	6h, 76% ^①	30min, 90% ^②	[18]

续表

离子液体	常规合成	微波合成	参考文献
六辛基甲二胺二溴盐([2TOA-C ₁]Br ₂)	48h, 85% ^①	40min, 96% ^②	[18]
六辛基乙二胺二溴盐([2TOA-C ₂]Br ₂)	48h, 83% ^①	40min, 93% ^②	[18]
六辛基丙二胺二溴盐([2TOA-C ₃]Br ₂)	48h, 80% ^①	40min, 91% ^②	[18]
异丙基吡啶四氟硼酸盐([Py-C ₃]BF ₄)	21h, 98% ^①	30min, 95% ^②	[19]
异丙基吡啶六氟磷酸盐([Py-C ₃]PF ₆)	21h, 97% ^①	30min, 93% ^②	[19]
叔丁基吡啶四氟硼酸盐([Py-C ₄]BF ₄)	21h, 98% ^①	30min, 94% ^②	[19]
叔丁基吡啶六氟磷酸盐([Py-C ₄]PF ₆)	21h, 98% ^①	30min, 94% ^②	[19]

注:①为常规油浴加热;②为微波间歇辐射加热。

2 微波促进离子液体在分离萃取及催化领域的应用

离子液体溶解能力强,在分离萃取领域具有得天独厚的优势。大部分离子液体不易挥发、热稳定性好,且功能化离子液体可以设计键合特定的官能团,因此在催化等领域应用广泛。同时其极性较大,能够有效地吸收微波能量转化为热能升高自身温度,因此微波对有离子液体参与的反应具有明显的促进作用。

2.1 微波促进离子液体在分离萃取中的应用

纤维素存在植物细胞壁中,是一种常见的多糖,其分子间存在多种氢键作用难以分离。而离子液体具有强溶解能力,在提取纤维素的过程应用广泛。

2002 年,美国 Alabama 大学 Swatloski 等^[20]发现氯化咪唑离子液体能有效溶解纤维素,加热条件下比其他咪唑离子液体的溶解能力强,而且在微波辐射条件下溶解能力更佳。不同离子液体对纤维素的溶解情况见表 4。从表 4 可知,采用微波辐射作为加热方式,离子液体对纤维素的溶解能力明显高于其他加热方式。

2014 年, Pan 等^[21]研究了 29 种离子液体对于木质素中苄基苯基醚(BPe)和愈创木酚的降解过程。其中离子液体既是溶剂又是催化剂,而选用微波辐射则大大缩短了反应时间,提高了收率。2015 年,

表 4 不同离子液体对纤维素的溶解情况

离子液体	实验方法	溶解度/ %(wt, 质量分数)
1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐([C ₄ mim]Cl)	油浴(100℃)	10
1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐([C ₄ mim]Cl)	油浴(70℃)	3
1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐([C ₄ mim]Cl)	油浴(80℃), 超声	5
1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐([C ₄ mim]Cl)	微波加热 间歇 3~5s	25% 黏稠液
1-丁基-3-甲基咪唑溴化盐([C ₄ mim]Br)	微波加热	5~7
1-丁基-3-甲基咪唑硫氰酸盐([C ₄ mim][SCN])	微波加热	5~7
1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C ₄ mim][BF ₄])	微波加热	不溶
1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C ₄ mim][PF ₆])	微波加热	不溶
1-己基-3-甲基咪唑氯化盐([C ₆ mim]Cl)	油浴(100℃)	5
1-辛基-3-甲基咪唑氯化盐([C ₈ mim]Cl)	油浴(100℃)	微溶

Darji 等^[22]在微波输出功率为 200W 条件下,采用 4 种咪唑基离子液体处理橡胶树生物质,发现 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐与 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐等在微波条件下,对橡胶树生物质的预处理性能良好。2017 年,Cao 等^[23]在咪唑基离子液体用于纤维素预处理的研究进展中指出,离子液体对纤维素溶解性能优异,能有效吸收微波能量促进对纤维素的预处理。同年,Rigual 等^[24]研究了微波条件下 1-乙基-3-甲基咪唑乙酸盐离子液体对木质素自水解的促进作用。结果表明,微波条件下,每 100g 未经处理的木材(AH175IL80)可以处理得到 39.6g 葡萄糖,具有极高的水解率。

2.2 微波促进离子液体在催化中的应用

1,3-二磺酸咪唑氯化盐([Dsim]Cl)具有 Bronsted 酸性,常作为许多反应的催化剂,Dinparast 等^[25]将其在微波辐射条件下催化贝克曼重排反应,由酮肟制取酰胺,取得较高的收率,是一个十分便捷高效的途径。3-甲基-1-磺酸咪唑硫酸氢盐属于一种 Bronsted 酸,Khaligh 等^[26]利用其强极性和具有催化效应等特点,开发了该种离子液体与微波的协同效应,促进 5-氨基苯并三唑和 5,5-二甲基-1,3-二酮环己烷以及芳香醛的转化,该方法不仅产率高、用时短,而且催化剂可回收利用。

纳米金属颗粒在许多催化领域起着较为重要的作用,Azeredo 等^[27]在微波辐射条件下,采用纳米氧化铜颗粒和离子液体作为催化剂来制备硫醇酯的新

方法。其先,采用对甲苯磺酰氯和二苯二硫醚作为反应物,探究了 4 种离子液体 1-溴-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆)、1-溴-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄)、1-溴-3-甲基咪唑溴化盐([Bmim]Br)、对甲基苯甲酰溴([Pmim]Br)分别与纳米氧化铜共同作用的催化效果,发现[Pmim]Br 的催化效应最佳,该离子液体在微波输出功率为 100W 条件下仅用 3min 即可实现 96% 的产率,常规条件下 24h 仅有 24% 的产率。并且还探究了离子液体的用量、辐照时间和微波功率等对其的影响,并进行扩大研究,将对甲苯磺酰氯换为其他酰氯结构的物质,将二苯二硫醚换为其他二硫键结构的物质,在微波辐照条件下采用纳米氧化铜颗粒和离子液体作为催化剂均取得了较好的效果。

1-丁基-3-甲基氢氧化盐([Bmim]OH)^[28]是马氏加成、克诺文格尔缩合以及其他反应的催化剂。Siddiqui 等^[29]采用碱性[Bmim]OH 离子液体在微波辐照条件下,由吡喃并哌啶化合物合成了取代的哌啶并吡喃并嘧啶酮类衍生物。

磺酸功能化咪唑类离子液体可催化费舍尔吡啶合成,Li 等^[30]采用盐酸苯肼和环己酮在水浴微波条件下,以双磺酸咪唑酸性离子液体作为催化剂合成吡啶(也称苯并吡咯),该方法在 100℃,微波辐射 15min 条件下,可以得到 96% 的收率,而在常规油浴加热 60min 条件下仅能得到 80% 收率。

2.3 微波促进离子液体的其他应用

除分离萃取和催化领域外,微波技术与离子液体相结合还有广泛的应用,如高聚物的降解^[31]、有机合成^[32]、纳米材料的合成^[33-34]、合成生物柴油^[35]等,随着科学研究的不断深入,微波技术将进一步拓宽离子液体的应用领域。

3 结语

在制备离子液体的过程中,选用微波辐射的方式可以显著提高反应速率,能在较短的时间内合成较多的目标离子液体。离子液体作为萃取剂和催化剂,选用微波辐射方式能够促进反应进行,提高收率,减少溶剂的使用,且几乎均能够经过再生实现重复利用。

但是,微波技术应用离子液体仅局限在实验室规模,距离工业化应用还有一定的差距,应在以下方面进一步研究。

(1)离子液体的黏度离子液体中存在强相互作用的离子键,黏度大,易导致传质问题,对如何调节

离子液体的黏度还不清晰,这将直接影响离子液体的实际应用。

(2)离子液体的经济性与环境友好性。当前研究的功能化离子液体通常为咪唑、吡啶、哌啶、胍类等离子液体,其价格较昂贵,且有一定的毒性。相对而言,氨基酸类功能化离子液体则成本低廉,且毒性小。因此,应该开发更加经济环保的功能化离子液体。

(3)离子液体对微波的吸收能力很强,连续微波输出可能会造成离子液体局部过热,造成传质不均匀,体系各部分反应不均匀。因此,如何实现体系的均匀受热,将微波均匀分散在体系内部需要进一步研究。

参考文献

- [1] Gedye R, Smith F, Westaway K, et al. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis [J]. *Tetrahedron Letters*, 1986, 27(3): 279-282.
- [2] Giernoth R. Task-specific ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(16): 2834-2839.
- [3] Zeindlhofer V, Berger M, Steinhäuser O, et al. A shell-resolved analysis of preferential solvation of coffee ingredients in aqueous mixtures of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2018, 148(19): 3495-3504.
- [4] Shen Y, Sun J K, Yi Y X, et al. One-pot synthesis of levulinic acid from cellulose in ionic liquids [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 812-816.
- [5] Otaibi A A, McCluskey A. Ionic liquids, microwave irradiation, and the synthesis of aryl Weinreb amides [J]. *Monatsh für Chemie-Chemical Monthly*, 2018, 149(3): 519-525.
- [6] Pretti C, Chiappe C, Baldetti I, et al. Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: pseudokirchneriella subcapitata, daphnia magna and danio rerio [J]. *Ecotoxicology & Environmental Safety*, 2009, 72(4): 1170-1176.
- [7] 张薇, 马建华, 王雨, 等. 微波辐照合成羟基功能化离子液体氯盐中间体 [J]. *化学通报*, 2012, 75(4): 357-360.
- [8] Huang Q, Zheng B. Facile synthesis of benzaldehyde-functionalized ionic liquids and their flexible functional group transformations [J]. *Organic Chemistry International*, 2012, 2012: 1-5.
- [9] 朱涛峰, 郭苗, 王邃, 等. 微波辅助合成有机膦功能化离子液体及对稀土离子的萃取 [J]. *应用化学*, 2014, 31(5): 529-535.
- [10] 宿连征, 金诚, 张仕丽, 等. 1-苄基-3-烷基苯并咪唑离子液体的微波辅助合成、表征与应用 [J]. *化工时刊*, 2015, 29(1): 6-10.
- [11] 李静静. 含硅表面活性离子液体的合成及性能研究 [D]. 石家庄: 河北科技大学, 2016.
- [12] Roshan Kuruppathparambil Roshith, Tharun Jose, Dongwoo Kim, et al. Microwave-assisted one pot-synthesis of amino acid ionic liquids in water; simple catalysts for styrene carbonate synthesis under atmospheric pressure of CO₂ [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(4): 963-970.
- [13] Du X G, Du J P, Zhang J, et al. Synthesis of ionic liquids [BMIM]BF₄ and [BMIM]PF₆ under microwave irradiation by one-pot [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 496: 84-87.
- [14] Messali M, Moussa Z, Alzahrani A Y, et al. Synthesis, characterization and the antimicrobial activity of new eco-friendly ionic liquids [J]. *Chemosphere*, 2013, 91(11): 1627-1634.
- [15] Eika Qian W, Tominaga H, Chen T L, et al. Synthesis of functional ionic liquids and their application for the direct saccharification of cellulose [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2016, 49(5): 466-474.
- [16] 谢亚丽, 李学琴, 曹玲, 等. 微波辅助合成碱性离子液体 [Bmim]OH 机理探讨 [J]. *山东化工*, 2017, 46(1): 1-4.
- [17] 赵地顺, 鲍晓磊, 闪俊杰, 等. 微波合成配位离子液体 [J]. *河北科技大学学报*, 2010, 31(2): 128-131.
- [18] Bhatt D, Maheria K C, Parikh J A. Microwave assisted one pot synthesis of novel ammonium based dicationic ionic liquids [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(16): 12139-12143.
- [19] Messali M, Ahmed S A. A green microwave-assisted synthesis of new pyridinium-based ionic liquids as an environmentally friendly alternative [J]. *Green & Sustainable Chemistry*, 2011, 1(3): 70-75.
- [20] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [21] Pan J, Jie F, Deng S, et al. Microwave-assisted degradation of lignin model compounds in imidazolium-based ionic liquids [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(2): 1380-1386.
- [22] Darji D, Alias Y, Som F M, et al. Microwave heating and hydrolysis of rubber wood biomass in ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(11): 2050-2056.
- [23] Cao Y, Zhang R, Cheng T, et al. Imidazolium-based ionic liquids for cellulose pretreatment: recent progresses and future perspectives [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2017, 101(2): 1-12.
- [24] Rigual V, Santos T M, Domínguez J C, et al. Combining autohydrolysis and ionic liquid microwave treatment to enhance enzymatic hydrolysis of eucalyptus globulus wood [J]. *Bioresour Technology*, 2017, 251: 197-203.
- [25] Dinparast L, Vaghefi Moghaddam S, Valizadeh H. Microwave-assisted rapid Beckmann rearrangement of ketoximes using two acidic functional groups containing ionic liquids, 2015, 7: 1441-1446.
- [26] Khaligh N G. Synthesis of tetrahydrotriazoloacridines; synergistic effect of microwave irradiation and Brønsted acidic ionic liquids [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2017, 54(6): 3350-3357.