

# 新型[bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系中的 Williamson 反应研究

周美云 李毅群\* 邝金勇 徐欣明 黄桂敏

(暨南大学化学系 广州 510632)

**摘 要** 报道了一系列的酚与烯丙基溴在室温离子液体[bmim]PF<sub>6</sub>与水组成的两相体系[bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 中的 Williamson 反应。在无相转移催化剂存在的条件下, [bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系中 Williamson 反应能顺利进行。结果表明, 该反应体系反应条件温和, 产物易于分离, 离子液体可回收重复使用, 重复使用 5 次, 效果不变, 显示了该体系对环境的友好性。

**关键词** 烯丙基芳醚 Williamson 反应 离子液体/水两相体系

## A Novel [bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O Bi-phase System for the Williamson Reactions

Zhou Meiyun, Li Yiqun\*, Kuang Jinyong,

Xu Xinming, Huang Guimin

(Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632)

**Abstract** Allyl bromide reacted with a series of phenols in a novel [bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O bi-phase system to afford the corresponding aryl allyl ether *via* the Williamson reaction without the presence of phase transfer catalyst at room temperature. The experiment results showed that the reaction performed in mild condition; the product can be isolated conveniently by simple extraction; the ionic liquid can be recovered and reused for the fifth run without the reduction of the yield, the system is benign to the environment.

**Key words** Aryl allyl ether, Williamson reaction, Ionic liquid/water bi-phase system

烯丙基芳醚是一类十分重要的有机合成中间体, 常用于保护酚羟基或作为有机合成的重要中间体。Williamson 反应是合成烯丙基芳醚的重要方法, 通常用酚钠与卤代烃在非质子极性有机溶剂中反应或在相转移催化剂存在下进行固-液或液-液两相反应, 常用的有机溶剂有 DCM、DMF、DMSO、CH<sub>3</sub>CN 等极性溶剂以及甲苯或苯等非极性溶剂<sup>[1,2]</sup>。

在传统的有机反应中, 易挥发的有机溶剂是常用的反应介质, 这主要归结于其对有机物良好的溶解力。但有机溶剂的挥发性、毒性、易燃性、难以保存和回收、巨大的使用量又使之成为对环境有害的因素, 因此人们把传统的易挥发有机溶剂列入危害最大的有机物之一。寻找对环境友好的反应介质长期以来是科学家的奋斗目标, 传统有机溶剂的替代研究是绿色化学领域的一个极其重要的部分。

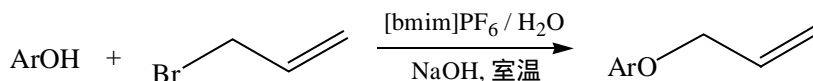
离子液体纯粹由离子组成, 具有没有可检测到的蒸汽压; 高的传热性, 热效率利用高; 化

周美云 女, 25 岁, 硕士生, 现从事分析化学工作。 \*联系人, E-mail: tlyq@jnu.edu.cn

国家自然科学基金(20272018)、广东省自然科学基金(021166)和教育部留学回国人员科研启动基金(外教司留 2001-498)资助项目  
2003-09-10 收稿, 2004-02-15 接受

学稳定性好,与大多数试剂不反应,且对大多数无机和有机试剂有良好的溶解力等优异性能,受到人们的重视,称其为“清洁生产”或“绿色化学”中有希望的溶剂<sup>[3]</sup>。使用离子液体可以避免由使用挥发的有机溶剂造成的环境和安全问题。目前已有综述<sup>[4, 5]</sup>总结了离子液体在有机合成中的应用,离子液体可作为 Diels-Alder 反应、Heck 反应、Friedel-Crafts 反应以及氢甲酰化反应等一系列反应的介质,结果表明离子液体是一种性能优异的绿色溶剂和催化剂。

本文利用与水不互溶的室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim]PF<sub>6</sub>)和水组成 [bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系,尝试用于烯丙基芳醚的合成,反应式如下:



令人惊异的是[bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系在没有相转移催化剂存在下,Williamson 反应仍然能顺利进行,其行为完全不同于有机溶剂和水组成的两相体系,有机溶剂和水组成的两相体系需相转移催化剂的催化下才能得到令人满意的结果<sup>[1,2]</sup>。该[bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系用于 Williamson 醚的合成尚未见文献报道。

## 1 实验

### 1.1 仪器与溶剂

Bruke Equinox-55 FT-IR 红外光谱仪, Thermo Finnigan Trace GC/MS 2000。

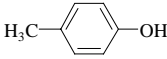
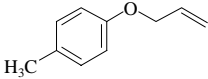
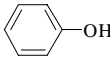
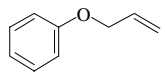
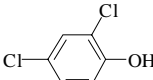
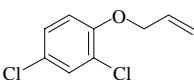
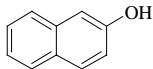
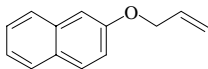
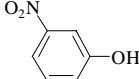
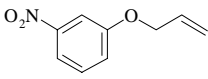
除间硝基苯酚、2,4-二氯苯酚为分析纯试剂外,其它酚均为化学纯,用前未纯化。1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([bmim]PF<sub>6</sub>)按文献[6, 7]制备。

### 1.2 烯丙基芳醚的制备

在 25mL 圆底烧瓶中,加入 0.40g NaOH(10.0 mmol)、3mL [bmim]PF<sub>6</sub>及 3mL H<sub>2</sub>O,然后加入酚(5.0 mmol),室温搅拌,30min 后再加入 0.52mL 烯丙基溴(6.0mmol)。用 GC 跟踪反应,反应时间一般为 4~24h。反应完毕后,向混合物中加入 5mL 水,分为离子液体相和水相,然后用乙醚(5mL × 3)萃取,有机层用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥,过滤,真空旋转蒸发即得粗产物。产物用 TLC 制备板纯化。分出水相后的离子液体无需进一步处理,即可重复使用,对反应无任何不利影响。

表 1 常温下[bmim]PF<sub>6</sub>或[bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系中酚与烯丙基溴的反应

Tab.1 The reaction of phenols with allyl bromide in [bmim]PF<sub>6</sub> or in [bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O at the ambient temperature

序号	ArOH	产物 <sup>a</sup>	时间/h	产率/% <sup>b</sup>
1			3	89(87°)
2			3	76
3			3	96
4			3	71
5			12	80

6			12	31
7			12	36
8			24	5
9			6	52 <sup>d</sup>

<sup>a</sup> 所有产物均与已知样品对比并经 IR 和 GC/MS 确证；<sup>b</sup> 分离产率；<sup>c</sup> 括号数据为离子液体重复使用第 5 次的产率；<sup>d</sup> 投料比为 NaOH(10mmol), H<sub>2</sub>O (3.0mL), 对甲酚(5mmol)和烯丙基溴(6mmol)

## 2 结果与讨论

在[bmim]PF<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O 两相体系中, 芳环上的取代基对反应有影响。含吸电子基团的酚活性较低, 反应时间较长, 产率较低。对于含卤素原子的底物(序号 3), 由于卤素处于邻、对位, 存在着诱导效应和 p-π共扼效应, 但 p-π共扼效应强于诱导效应, 因此产率较高。对于含一个硝基的底物, 产率与硝基和酚羟基的相对位置有关(序号 5, 6, 7), 硝基处于邻、对位时, 存在着诱导效应和共扼效应; 而硝基处于间位时, 只存在诱导效应, 因此硝基处于邻、对位的底物产率较硝基处间位的底物产率低。含二硝基的底物, 即使反应 24h, 产率也极低, 为 5%左右(序号 7)。这一结果为选择性地对酚烯丙醚化提供了可能。

值得一提的是在没有室温离子液体[bmim]PF<sub>6</sub> 存在的情况下, 仅用烯丙基溴和水组成两相体系, 对甲酚钠为底物反应, GC/MS 确认除主产物外还出现 3 个含量较高的杂质峰, 反应产率仅为 52%。

该反应机理尚未清楚, 由于烯丙基溴处于离子液体相, 酚钠处于水相, 有可能是界面反应; 也可能是界面的相转移反应, 因离子液体是季铵盐, 在界面中与酚钠形成离子对从而把酚氧阴离子带入离子液体相进行反应。

反应的后处理简单方便, 反应体系加水后, 产物可用乙醚萃取分离。由于[bmim]PF<sub>6</sub> 与水 and 乙醚不互溶, 因此反应副产物无机盐、未反应的酚钠和氢氧化钠溶于水相而分离。分离得到的离子液体无须进一步处理即可重复循环使用, 重复使用 5 次, 催化效果不变(序号 1)显示出离子液体的绿色性。

## 参考文献

- [1] 刘增勋. 相转移催化剂在有机化学和农药合成中的应用. 北京: 科学出版社, 1987: 208~253.
- [2] R C Larock. Comprehensive Organic Transformations, A Guide to Functional Group Preparations. New York: VCH Publishers, Inc., 1989: 445~453.
- [3] H Olivier. J. Mol. Catal. A: Chem. 1999, 146: 285~289.
- [4] P Wasserscheid, W Keim. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3772~3789.
- [5] R Sheldon. Chem. Commun., 2001, 2399~2407.
- [6] P Bonhôte, A P Dias, N Papageorgiou et al. Inorg. Chem., 1996, 35: 1168~1178.
- [7] P A Z Suarez, J E L Dullius, S Einloft et al. Polyhedron, 1996, 15: 1217~1219.