

Brønsted 酸性离子液体催化 Fries 重排合成对羟基苯乙酮的研究

李萍¹, 崔颖娜¹, 张腾¹, 曹洪玉², 张殊佳³, 郑学仿², 王爱玲^{1*}

(1.大连大学环境与化学工程学院, 辽宁大连 116622;

2.大连大学辽宁省生物有机化学重点实验室, 辽宁大连 116622;

3.玉林师范学院化学与食品科学学院, 广西玉林 537000)

摘要:采用一步法合成了 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 、 $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$ 、 $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]$ 和 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$ 共4种离子液体。通过红外探针法对离子液体的酸性类型与酸性强弱进行了表征;同时对离子液体催化 Fries 重排选择性合成对羟基苯乙酮的收率进行了条件优化。结果表明,当选择 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 作催化剂兼溶剂时,在反应温度为 60°C 、 $n(\text{乙酸苯酯}) : n(\text{离子液体})$ 为1:2、反应时间为6 h的条件下,选择性生成对羟基苯乙酮最高收率达到75%;催化剂可循环利用5次不失活。通过 $^1\text{H NMR}$ 监测反应前后催化剂结构变化,推导了其可能的反应机理。

关键词:Brønsted 酸性离子液体; Fries 重排反应; 对羟基苯乙酮; 红外探针法

中图分类号: O626; O643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)04-0149-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.04.028

Synthesis of *p*-hydroxyacetophenone through Fries rearrangement catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid

LI Ping¹, CUI Ying-na¹, ZHANG Teng¹, CAO Hong-yu², ZHANG Shu-jia³,
ZHENG Xue-fang², WANG Ai-ling^{1*}

(1.College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China;

2.Liaoning Provincial Key Laboratory of Bioorganic Chemistry, Dalian University, Dalian 116622, China;

3.College of Chemistry and Food Science, Yulin Normal University, Yulin 537000, China)

Abstract: Four kinds of ionic liquids (ILs), including $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$, $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$, $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]$ and $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$, are synthesized via one-step method. The type and intensity of acidity of the ILs are characterized through FT-IR probe method. The catalytic performance of these Brønsted ILs is evaluated in selective synthesis of *p*-hydroxyacetophenone through Fries rearrangement process. It is shown that the yield of *p*-hydroxyacetophenone reaches 75%, the highest when $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ is used as catalyst and solvent, the reaction temperature is at 60°C , $n(\text{PA}) : n(\text{IL}) = 1 : 2$, and the reaction time is 6 h. $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ will not lose its activity after it has been recycled for 5 times. The changes of catalyst structure before and after the reaction are monitored by means of $^1\text{H NMR}$ and the possible reaction mechanism is deduced.

Key words: Brønsted acidic ionic liquid; Fries rearrangement; *p*-hydroxyacetophenone; FT-IR probe method

对羟基苯乙酮是一种用途广泛的医药中间体,如平喘药沙丁胺醇、镇痛剂对乙酰氨基酚等^[1]。目前对羟基苯乙酮的制备方法有很多,其中 Fries 重排是应用最广泛的一种^[2]。Fries 重排是指酚酯类化合物可在酸性条件下重排为邻位或对位酰基酚的反应,因其具有100%的原子经济性,符合绿色化学的概念^[3],具有很高的应用前景。目前用于 Fries 重排的酸催化剂有很多种,包括 Lewis 酸催化剂,如 AlCl_3 ^[4]、 TiCl_4 ^[5]、 ZnCl_2 ^[6]等; Brønsted 酸催化剂,如 $\text{Metal}-\text{OTf}$ ^[7]或 $\text{Me}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^[8]; 固体酸催化剂,如沸

石^[9]或杂多酸^[10]。这些催化剂均存在极易产生副产物、对水敏感、腐蚀性强、后处理复杂、快速失活和不可重复利用等缺点。因此,迫切需要开发一种新型绿色催化体系催化 Fries 重排。

离子液体作为一种高效、环保的新型催化剂^[11],可有效避免传统酸催化剂的弊端。离子液体具有熔点低、溶解性强、结构可设计性、对环境友好、可循环使用等优点。近年来,离子液体作为溶剂和催化剂被广泛应用于各种有机合成反应,如 Beckmann 重排^[12]、Claisen 重排^[13]、Pinacol 重排^[14]

收稿日期: 2022-04-01; 修回日期: 2023-02-19

基金项目: 广西自然科学基金项目(2020GXNSFAA159126); 大连大学科研平台项目重点项目(202101ZD01)

作者简介: 李萍(1996-), 女, 硕士研究生, 研究方向为绿色有机催化, zbh@foxmail.com; 王爱玲(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为有机合成及绿色催化, 通讯联系人, walwzb@163.com。

等。本课题组^[15-16]曾报道过离子液体 $[\text{HSO}_3 - \text{pmim}][\text{OTf}]$ 和深共融溶剂 $[\text{ChCl}][\text{ZnCl}_2]_2$ 催化富电子芳烃与醛的 Friedel-Crafts 酰基化反应。Boon 等^[17]与 Qiao 等^[18]利用 Lewis 酸型离子液体催化 Fries 重排反应,如 $[\text{MeEtIm}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 与 $[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$,虽可提供足够酸度,但反应条件必须在无水环境下进行,否则遇水后易失活。

笔者利用 Brønsted 酸性离子液体催化 Fries 重排反应选择性合成对羟基苯乙酮。采用一步法合成了 4 种新型酸性离子液体,通过红外探针法对离子液体的酸性类型和酸性强弱进行表征。同时筛选了催化收率较佳的离子液体作催化剂兼溶剂,进一步优化了反应条件,考察了催化剂在反应体系中的稳定性,并推导了其催化 Fries 重排反应的可能机理。

1 仪器与试剂

核磁共振仪, BRUKER 公司生产;红外光谱仪, Nicolet USA 公司生产;真空干燥箱、旋转蒸发器、循环水式真空泵、数显控温磁力搅拌器,予华仪器厂生产;电子天平,北京赛多利斯仪器公司生产。

无水硫酸镁、氯化钠、三辛胺、三苯基膦、三氟甲磺酸、乙醚、乙腈、吡啶,均为分析纯,阿拉丁试剂公司生产;98%乙酸苯酯,麦克林试剂公司生产。

2 实验方法

2.1 一步法合成离子液体

所有酸性离子液体的制备均采用一步法。首先取一定摩尔比的三苯基膦(PPh_3)或三丁胺(TNOA),充入氮气保护,再在冰浴条件下将一定摩尔比的三氟甲磺酸(TfOH)缓慢滴加于三口烧瓶内,大约 0.5 h 滴加完毕。反应结束后的体系转移至真空干燥箱内 40℃ 干燥过夜,即可得到目标酸性离子液体。合成的 4 种离子液体的结构式如图 1 所示。

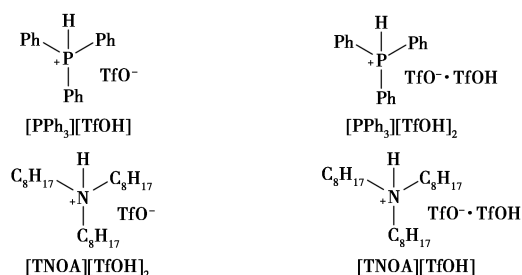


图 1 合成的离子液体结构

2.2 离子液体的表征

利用 ^1H NMR、 ^{13}C NMR (溶剂为 $\text{DMSO}-d_6$ 与

$\text{Chloroform}-d$)对离子液体的结构进行表征。

离子液体酸性表征:采用红外探针法对合成的离子液体进行酸性类型和酸性强弱表征。以乙腈(ACN)或吡啶(Py)为分子探针,与离子液体以 2:1 的体积比充分混合。将混合后液体涂于 KBr 片并进行 FT-IR 表征。

2.3 离子液体催化下对羟基苯乙酮的合成

取一定量的离子液体与原料乙酸苯酯(PA),置于氮气保护下的反应釜中搅拌,缓慢升温,反应全程经 TLC 监测至反应结束。后处理时,向釜残加入水与乙酸乙酯(EA)萃取 2 次。保留有机层,用饱和碳酸氢钠(NaHCO_3)水溶液与饱和氯化钠(NaCl)水溶液洗涤,后用无水硫酸镁干燥,经柱分离[洗脱剂, $V(\text{石油醚}):V(\text{乙酸乙酯})=10:1$;梯度洗脱 = 5:1]即得到白色固体产物。具体方案如图 2 所示。

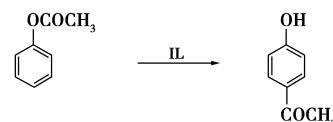


图 2 离子液体催化合成对羟基苯乙酮

3 结果与讨论

3.1 离子液体的核磁表征数据

4 种离子液体的核磁表征结果如下:

$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]$: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 10.15 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 3.13~2.95 (m, 6H), 1.58 (s, 6H), 1.27 (d, $J=11.2$ Hz, 30H), 0.87 (d, $J=4.5$ Hz, 9H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{Chloroform}-d$), δ : 125.00, 122.44, 119.88, 117.31, 52.45, 31.63, 28.93, 28.90, 26.40, 23.48, 22.53, 14.35。

$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$: ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 10.15 (s, 1H), 8.82 (s, 1H), 3.16~2.92 (m, 2H), 1.72~1.46 (m, 3H), 1.27 (d, $J=11.2$ Hz, 13H), 0.87 (d, $J=4.5$ Hz, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{Chloroform}-d$), δ : 124.99, 122.42, 119.86, 117.30, 52.44, 31.61, 28.90, 28.87, 26.37, 23.46, 22.51, 14.34。

$[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$: ^1H NMR (500 MHz, $\text{Chloroform}-d$), δ : 10.27 (s, 1H), 9.20 (s, 1H), 7.83 (t, $J=7.3$ Hz, 6H), 7.69~7.26 (m, 24H); ^{13}C NMR (125 MHz, $\text{Chloroform}-d$), δ : 136.11, 136.08, 134.01, 133.92, 130.98, 130.87, 122.50, 119.98, 117.61, 115.09, 114.99, 114.20。

$[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$: ^1H NMR (500 MHz, $\text{Chloroform}-$

d), δ : 14.61 (s, 2H), 9.40 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.84 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 7.78 ~ 7.65 (m, 24H); ^{13}C NMR (125 MHz, Chloroform- d), δ : 135.80, 135.77, 133.99, 133.90, 130.73, 130.62, 123.17, 120.64, 118.11, 155.58, 115.47, 114.77。

3.2 离子液体的酸性表征

采用分子探针法对合成的离子液体进行红外光谱表征,结果如图3所示。参照寇元课题组^[19]的研究结果,经 FT-IR 表征,ACN 在波数 $2\ 253\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 293\ \text{cm}^{-1}$ 附近有两处特征吸收峰;若具有 Lewis 酸性的离子液体与 ACN 混合后进行 FT-IR 表征,会使 $2\ 253\ \text{cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰将向更高的波数移动,并在 $2\ 330\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 1 个新的特征吸收峰;当 ACN 与 Brønsted 酸混合后进行 FT-IR 表征,位于波数 $2\ 253\ \text{cm}^{-1}$ 的特征峰形状保持不变,但会向高波数方向移动。以 Py 为探针与 Brønsted 或 Lewis 酸性离子液体混合后进行 FT-IR 表征,会分别在 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 或 $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 附近处出现新的特征吸收峰,并且酸性随着波数的增大而增强。由图 3(a) 中可以看出,ACN 与离子液体混合后,位于 $2\ 253\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰形状没有改变且稍向高波数移动,说明合成的离子液体均不具有 Lewis 酸性。由图 3(b) 中可以看出,合成的离子液体以 Py 为探针进行 FT-IR 表征后,均在 $1\ 540\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现新的特征

吸收峰,说明均具有 Brønsted 酸性。按照波数大小可明显得到其中 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 波数最大为 $1\ 550.51\ \text{cm}^{-1}$, 说明其酸性最强。

3.3 离子液体的选择

在 PA 与 IL 的摩尔比为 1:1、固定反应温度为 60°C 、反应时间为 6 h 的条件下,以不同的 Brønsted 酸性离子液体 (BAILs) 作溶剂兼催化剂,分别考察其对催化 Fries 重排反应合成对羟基苯乙酮收率的影响,结果如表 1 所示。设计合成得到离子液体均能成功催化 Fries 重排反应生成相应产物。其中 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$ 为白色固体无法充当溶剂,溶解能力下降致使收率较低。Brønsted 酸性离子液体催化反应得到的产物经 TLC 监测与核磁表征发现,没有邻羟基苯乙酮的生成且几乎没有其他副产物生成。离子液体的催化反应收率与其酸性强弱相结合,显示两者成正相关。合成的 4 种离子液体中, $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 与 $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$ 催化效果最佳,在相同条件下,催化反应收率分别可达 53%、46%。

表 1 不同离子液体对催化收率的影响

序号	BAILs	收率/%
1	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]$	40
2	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$	46
3	$[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$	19
4	$[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$	53

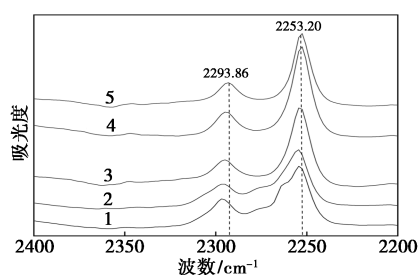
3.4 反应条件的优化

3.4.1 投料摩尔比的选择

在温度为 60°C 、反应时间为 6 h 的条件下,以 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 与 $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$ 作溶剂兼催化剂,考察投料摩尔比对催化 Fries 重排反应合成对羟基苯乙酮的收率影响,结果如表 2、表 3 所示。由表 2、表 3 中可以看出,随着底物量的增加,反应收率明显下降。其中以 $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$ 作催化剂兼溶剂,反应底物与离子液体摩尔比为 3:1 时,离子液体已不能成功催化反应。底物量的增多使离子液体不能很好地使其完全溶解,故对催化反应收率造成一定影响。随着离子液体量的增加,体系中催化活性位增多,催化反应收率显著上升。当底物与离子液体

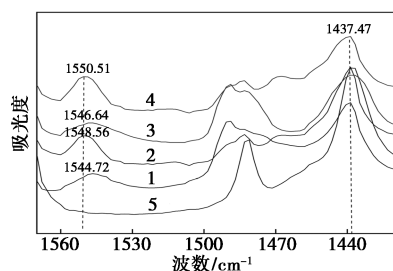
表 2 投料摩尔比对 $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$ 催化收率的影响

序号	BAILs	n (反应底物): n (BILs)	收率/%
1	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$	1:1	46
2	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$	2:1	18
3	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$	3:1	0
4	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$	1:2	53
5	$[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$	1:3	45



1— $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]$; 2— $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$;
3— $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$; 4— $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$; 5—ACN

(a) 乙腈分子探针红外表征

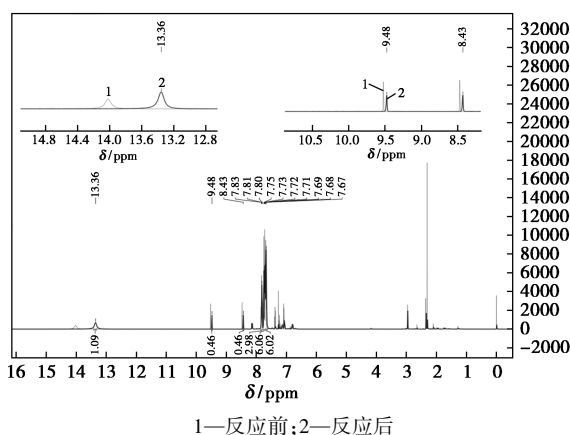


1— $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$; 2— $[\text{TNOA}][\text{TfOH}]_2$;
3— $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]$; 4— $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$; 5—Py

(b) 吡啶分子探针红外表征

图 3 各离子液体的红外探针表征图

得到 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 的化学位移及与 PPh_3 的氢面积比都没有出现明显的变化。即 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 在参与反应后的结构没有发生改变,稳定性高。可在该体系内即作溶剂又作催化剂,具有双功能性。



1—反应前;2—反应后

图5 反应前后体系 ^1H NMR的变化

3.6 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 催化 Fries 重排反应机理推导

$[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 催化 Fries 重排反应机理如图6所示。PA上的羰基氧受到 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 中处于游离状态的TfOH上质子氢的进攻,使羰基碳上的电子云向羰基氧方向移动。与羰基氧原子配位的 TfO^- 会重排到酚氧上,羰基碳与酚氧间的电子云向酚氧方向转移,使得羰基碳与酚氧之间相连键的作用力减弱,异裂成酚基负离子和乙酰基正离子。乙酰基正离子作为亲电试剂只进攻苯环的对位发生亲电取代反应,得到分子内重排产物,碳氢键断裂,质子氢与酚氧上的氧原子结合生成产物对羟基苯乙酮。在 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 催化作用下进行的 Fries 重

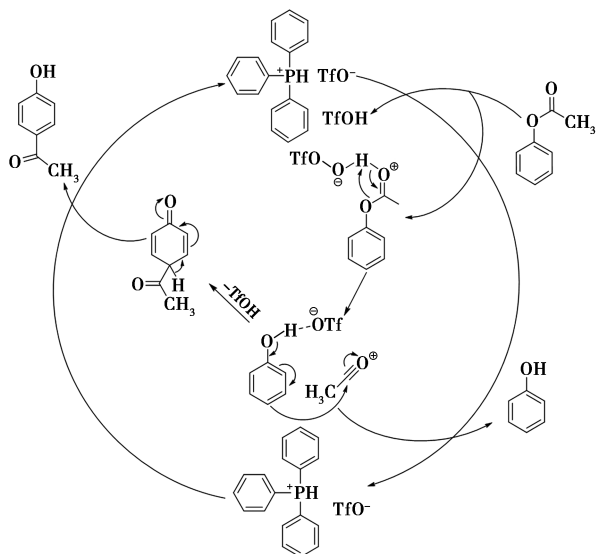


图6 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 催化 Fries 重排反应机理

排反应可选择性生成对位产物和微量副产物苯酚。

4 结论

采用一步法合成了4种新型酸性离子液体,利用红外探针法对其酸性类型及酸性强弱进行了表征;考察了其对于 Fries 重排反应的催化效率,选择了最优离子液体催化剂并对反应条件进行了优化,结论如下:

(1)4种离子液体均具有 Brønsted 酸性,其中 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 酸性最强。

(2)选择 $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 作催化剂兼溶剂, Fries 重排的最佳反应条件为:反应温度为 60°C 、离子液体与反应底物摩尔比为2:1、反应时间为6 h,此时,目标产物收率最高达到75%,该催化剂可循环使用5次。

(3) $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 参与反应前后,其结构没有发生明显变化,说明具有较强稳定性。可在反应中作催化剂兼溶剂,具有双功能性。

(4) $[\text{PPh}_3][\text{TfOH}]_2$ 催化 Fries 重排反应可选择性生成对羟基苯乙酮,可作为一种新型绿色催化体系有效避免传统酸催化剂的弊端,具有良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Rehdorf J, Zimmer C L, Bornscheuer U T. Cloning, expression, characterization, and biocatalytic investigation of the 4-hydroxyacetophenone monooxygenase from pseudomonas putida JD1[J]. Applied Society for Microbiology, 2009, 75(10): 3106-3114.
- [2] Venkatachalapathy C, Pitchumani K. Fries rearrangement of esters in montmorillonite clays; Steric control on selectivity[J]. Tetrahedron, 1997, 53(50): 17171-17176.
- [3] Poliakov M, Licence P. Sustainable manufacturing: Green chemistry[J]. Nature, 2007, 450: 810-812.
- [4] Gingerich W J, Peterson L T. Effectiveness of solution-focused brief therapy: A systematic qualitative review of controlled outcome studies[J]. Research on Social Work Practice, 2013, 23(3): 266-283.
- [5] Magauer T, Martin H J, Mulzer J. Total synthesis of the antibiotic kendomycin by macrocyclization using photo-Fries rearrangement and ring-closing metathesis[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 48(33): 6032-6036.
- [6] Hocking M B. 2-Hydroxyacetophenone via Fries rearrangement and related reactions; A comparative applied study[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1980, 30(1): 626-641.
- [7] Mouhtady O, Gaspard-Iloughmane H, Roques N, et al. Metal triflates-methanesulfonic acid as new catalytic systems; Application to the Fries rearrangement[J]. Tetrahedron Letters, 2003, 44(34): 6379-6382.

(下转第160页)

- [5] Zhang Y M, Chen Z, Wu P P, *et al.* Design of a novel and efficient electro-Fenton cathode with skeleton of melamine foams [J]. *Materials Letters*, 2019, 239: 196–199.
- [6] Adimi M, Pour M M, Jirandehi H F. Treatment of petrochemical wastewater by modified electro-fenton method with nano porous aluminum electrode [J]. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2017, 2(3): 186–194.
- [7] 邱珊, 高伟杰, 邓凤霞, 等. 3D 打印气体扩散电极产 H₂O₂ 及其对焦化废水的处理研究 [J]. *中国环境科学*, 2018, 38(11): 4075–4084.
- [8] Zhang Y, Zhang D, Zhou L, *et al.* Polypyrrole/reduced graphene oxide aerogel particle electrodes for high efficiency electro-catalytic synergistic removal of Cr(VI) and bisphenol A [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 690–700.
- [9] Panizza M, Oturan M A. Degradation of alizarin red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(20): 7084–7087.
- [10] Oturan N, Hamza M, Ammar S, *et al.* Oxidation/mineralization of 2-Nitrophenol in aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using Pt/carbon-felt and BDD/carbon-felt cells [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2011, 661(1): 66–71.
- [11] Le T X H, Bechelany M, Cretin M. Carbon felt based-electrodes for energy and environmental applications: A review [J]. *Carbon*, 2017, 122: 564–591.
- [12] Zhou L, Zhou M H, Hu Z X, *et al.* Chemically modified graphite felt as an efficient cathode in electro-Fenton for p-nitrophenol degradation [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 140: 376–383.
- [13] Xu H, Guo H K, Chai C S, *et al.* Anodized graphite felt as an efficient cathode for in-situ hydrogen peroxide production and Electro-Fenton degradation of rhodamine B [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131936.
- [14] Cheng W, Yang M, Xie Y, *et al.* Enhancement of mineralization of metronidazole by the electro-Fenton process with a Ce/SnO₂-Sb coated titanium anode [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 220: 214–220.
- [15] Ou B, Wang J X, Wu Y, *et al.* A highly efficient cathode based on modified graphite felt for aniline degradation by electro-Fenton [J]. *Chemosphere*, 2019, 235: 49–57.
- [16] He H H, Jiang B, Yuan J J, *et al.* Cost-effective electrogeneration of H₂O₂ utilizing HNO₃ modified graphite/polytetrafluoroethylene cathode with exterior hydrophobic film [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 533: 471–480.
- [17] 阮焜, 刘长军, 岳海荣, 等. 聚吡咯改性石墨毡电极的氧还原性能及应用 [J]. *精细化工*, 2020, 37(9): 1896–1903, 1917.
- [18] Song D B, Li J F, Wang Z Y, *et al.* Performance of graphite felt as anodes in the electro-Fenton oxidation systems; Changes in catalysis, conductivity and adsorption properties [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 532: 147450.
- [19] Xu H, Zhang Z, Guo H K, *et al.* Electrogeneration of hydrogen peroxide by oxygen reduction using anodized graphite felt [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 125: 387–393.
- [20] Liu J M, Ji Z Y, Shi Y B, *et al.* Effective treatment of levofloxacin wastewater by an electro-Fenton process with hydrothermal-activated graphite felt as cathode [J]. *Environmental Pollution*, 2020, 266: 115348.
- [21] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理 [J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981–999.
- [22] Huang A Q, Zhi D, Zhou Y Y. A novel modified Fe-Mn binary oxide graphite felt (FMBO-GF) cathode in a neutral electro-Fenton system for ciprofloxacin degradation [J]. *Environmental Pollution*, 2021, 286: 117310.
- [23] 周蕾, 周明华. 电芬顿技术的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2013, 39(10): 6–11, 17.
- [24] Lu Z, Chen G, Siahrostami S, *et al.* High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials [J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 156–162. ■

(上接第 153 页)

- [8] Freese U, Heinrich F, Roessner F. Acylation of aromatic compounds on H-Beta zeolites [J]. *Catalysis Today*, 1999, 49(1–3): 237–244.
- [9] Ghiaci M, Abbaspur A, Arshadi M, *et al.* Internal versus external surface active sites in ZSM-5 zeolite; Part 2; Toluene alkylation with methanol and 2-propanol catalyzed by modified and unmodified H₃PO₄/ZSM-5 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 316(1): 32–46.
- [10] Kozhevnikova E F, Quartararo J, Kozhevnikov I V. Fries rearrangement of aryl esters catalysed by heteropoly acid [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 245(1): 69–78.
- [11] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 1997, 68(4): 351–356.
- [12] Shin J Y, Jung D J, Lee S. A multifunction Pd/Sc(OTf)₃/ionic liquid catalyst system for the tandem one-pot conversion of phenol to ϵ -caprolactam [J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(4): 525–528.
- [13] Cao T, Linton E C, Deitch J, *et al.* Copper(II)- and palladium(II)-catalyzed enantioselective Claisen rearrangement of allyloxy and propargyloxy-indoles to quaternary oxindoles and spirocyclic lactones [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2012, 77(24): 11034–11055.
- [14] Henderson L C, Byrne N. Rapid and efficient protic ionic liquid-mediated pinacol rearrangements under microwave irradiation [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(4): 813–816.
- [15] Wang A, Zheng X, Zhao Z, *et al.* Brønsted acid ionic liquids catalyzed Friedel-Crafts Alkylations of electron-rich arenes with aldehydes [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 482: 198–204.
- [16] Wang A, Xing P, Zheng X, *et al.* Deep eutectic solvent catalyzed Friedel-Crafts alkylation of electron-rich arenes with aldehydes [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(73): 59022–59026.
- [17] Harjani J R, Nara S J, Salunkhe M M. Fries rearrangement in ionic melts [J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42(10): 1979–1981.
- [18] Katkevica S, Zicmanis A, Mekss P. Imidazolium and pyridinium salts-solvents influencing the rate and direction of the Fries, Beckmann, and Claisen rearrangements [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2010, 46(2): 158–169.
- [19] 王晓化, 陶国宏, 吴晓牧, 等. 离子液体酸性的红外光谱探针法研究 [J]. *物理化学学报*, 2005, 21(5): 528–533. ■