

文章编号: 1001-3555(2018)04-0382-15

# 离子液体共价键功能化氧化石墨烯负载催化材料 催化反应研究进展

陈松丛<sup>1</sup>, 韩峰<sup>2\*</sup>, 刘建华<sup>3\*</sup>, 夏春谷<sup>3</sup>, 马建霞<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州文献情报中心, 甘肃 兰州 730000;

2. 山东农业大学 化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018;

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

**摘要:** 氧化石墨烯由于其独特的结构和性能赋予了它作为催化剂的先天优势, 功能化的氧化石墨烯为其应用领域的拓展和效果提升提供了更多的发展契机, 成为目前的研究趋势, 离子液体功能化的氧化石墨烯结合二者自身优势的基础上, 并由于协同作用具有更加优异的催化性能, 广泛应用于众多反应中. 我们针对离子液体共价键功能化的氧化石墨烯负载催化剂常见的催化反应, 包括环加成反应, 氧化反应, 偶联反应, 酯交换反应, 乌尔曼反应, 重排反应, 光催化和电催化在近年来的研究进展进行了相关综述.

**关键词:** 氧化石墨烯; 离子液体; 催化; 功能化

**中图分类号:** O643.32      **文献标志码:** A

石墨烯因其独特的结构而具备许多无以伦比的性能: 良好的导电、导热性能、超大比表面积、高机械强度、高硬度、优异的光学性能、稳定的化学性等, 在电子、能源、材料、信息等各个领域有广泛的应用<sup>[1-4]</sup>. 由于石墨烯具有强大的范德华力, 疏水性和易团聚的特点, 从而限制了其应用, 因此将功能化基团嫁接于石墨烯上<sup>[5]</sup>, 形成具有特殊功能和性质的功能化材料被广泛应用. 其中最常见的是氧化石墨烯(简称GO)<sup>[6]</sup>. 氧化石墨烯是石墨烯的氧化物, 和石墨烯一样具有典型的准二维结构(图1), 但是在由一层碳原子构成的二维空间无限延伸的基面上连接有大量含氧基团, 平面上含有-OH和C-O-C, 而在其片层边缘含有C=O和COOH, 与石墨烯相比, 氧化石墨烯具有更大的比表面积, 丰富的含氧基团, 以及局部共轭等特征使得氧化石墨烯具有更加优异的性能, 不仅具有良好的润湿性能和表面活性, 而且能被小分子或者聚合物插层后剥离, 在改善材料的热学、电学、力学等综合性能方面发挥着非常重要的作用, 此外氧化石墨烯由于分子内丰富的含氧基团和极高的活性被广泛的应用于

共价材料的制备中<sup>[7-8]</sup>.

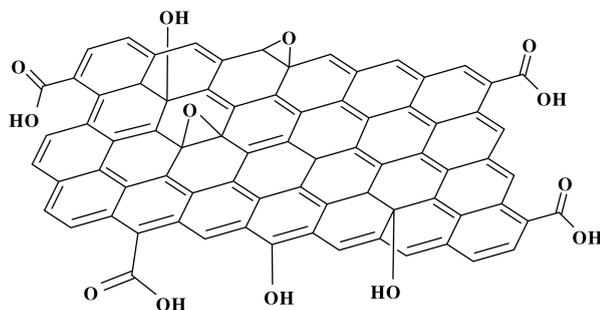


图1 氧化石墨烯可能的结构

Fig.1 A possible structure of GO

氧化石墨烯的独特结构和性能赋予了它作为催化剂的先天优势. 首先氧化石墨烯自身结构中含氧基团可以作为新型碳材料催化剂在氧化、还原、C-X键构筑、生物质转化等领域取得广泛的应用<sup>[9-12]</sup>. 除了直接作为催化剂外, 氧化石墨烯因其特有的物质结构更多的作为催化载体应用于多个领域, 并且发挥出无与伦比的功效. 这是因为氧化石墨烯作为载体材料具有的显著特点: 1) 优异的导电

收稿日期: 2018-05-15; 修回日期: 2018-06-30.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21673260; 21373248; 71373260), 甘肃省科技厅项目(17ZC1LA017)(The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21673260; 21373248; 71373260). Gansu provincial science and Technology Department Project(17ZC1LA017)).

作者简介: 陈松丛(1984-), 女, 馆员, E-mail: chensc@llas.ac.cn (Chen Song-cong (1984-), female, librarian, E-mail: chensc@llas.ac.cn).

\* 通讯联系人, E-mail: fenghan@sdau.edu.cn, jhliu@licp.cas.cn.

性; 2) 二维平面结构和高表面积易于分散和稳定催化活性位点, 表面负电性含氧基团对活性组分粒子的配位及粒子大小及形貌的调控; 3) 结构的“两亲性”影响反应体系中的分散情况和传质能力; 4) 共轭结构易于催化活性中心产生特殊的协同效应; 5) 容易回收利用, 这些独特的优势使得氧化石墨烯成为负载活性组分载体材料的新宠儿<sup>[13]</sup>.

为了进一步拓展氧化石墨烯作为载体的应用范围, 研究人员将氧化石墨烯进行改性, 合成功能化的氧化石墨烯. 功能化的方法主要是通过共价键功能化、非共价键功能化和元素掺杂功能化<sup>[11,14]</sup>. 共价键功能化是利用氧化石墨烯结构中的大量羟基、羧基和环氧键等活性基团和其他分子之间的化学反应合成具有某种功能的氧化石墨烯, 主要分为碳骨架功能化、羟基功能化、羧基功能化和环氧基功能化. 非共价键功能化是指氧化石墨烯与分子之间的非共价键的相互作用, 主要分为  $\pi$ - $\pi$  键相互作用、氢键作用、离子键作用以及静电作用几种方式. 元素掺杂功能化分为 N、B、P 等不同元素的掺杂功能化<sup>[15]</sup>.

由于离子液体所具有的独特性能, 被广泛应用于化学研究的各个领域<sup>[16-19]</sup>. 离子液体不仅可以作为一种绿色的溶剂应用于反应中, 而且作为催化剂以及催化剂的载体的研究越来越多, 已经在催化加氢、烯烃的环氧化反应、电化学合成、聚合、烷基化和胺化、酰基化、酯化、化学键的重排、支链脂肪酸的制备等反应得到广泛应用<sup>[20-26]</sup>.

鉴于氧化石墨烯和离子液体如此优异的性能, 研究人员把两者结合形成离子液体功能化的氧化石墨烯负载催化材料, 所形成的催化材料在集合离子液体和氧化石墨烯的共同优点的基础上, 还由于协同作用具有更优异的性能, 已经在多种反应中获得应用<sup>[22-25]</sup>. 我们主要对共价键离子液体功能化的氧化石墨烯负载催化材料的研究进展进行整理和总结, 从反应类型的角度出发, 主要包括环加成反应, 氧化反应, 偶联反应, 酯交换反应, 乌尔曼反应, 重排反应, 光催化和电催化等反应, 以其为同行科研人员提供参考.

## 1 主要参与反应

### 1.1 环加成反应

Lan 等<sup>[27]</sup> 通过氧化石墨烯和氯代硅烷发生硅烷化反应后, 又与叔胺发生亲核取代反应制备出

了一系列含硅醇基, 季胺盐和胺等功能化基团的氧化石墨烯催化剂, 首次应用于二氧化碳与环氧化物催化合成环状碳酸酯的反应中, 具有无金属, 可回收, 耐水和环境友好的特点. 在相同反应条件下测试不同功能化氧化石墨烯催化剂催化反应的产率和选择性, 研究表明, 催化活性最好的催化剂是 N,N-二甲基乙二胺功能化的氧化石墨烯 (GO-DMEDA-I) (图 2), 在催化二氧化碳和环氧丙烷环加成反应中

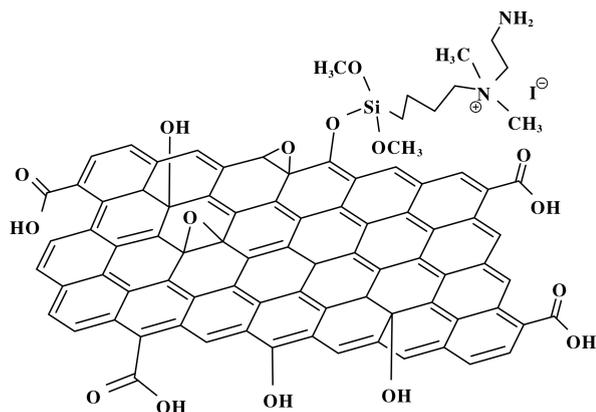


图 2 GO-DMEDA-I 的可能结构

Fig.2 A possible structure of GO-DMEDA-I

产率高达 97.8%, 选择性达到 99.2%, 并且催化剂重复使用 5 次后催化活性无明显改变. 同时, 加入适量的水可以加速催化反应, 并且转化率也受不同的胺的影响. 这项研究是第一次将功能化的氧化石墨烯作为催化剂应用于催化合成环状碳酸酯的反应中. 他们提出了可能的反应机理(图 3), 可以看出如此高的催化性能与羟基和卤化物负离子对环开环的协同作用, 以及胺对  $\text{CO}_2$  吸附和活化的作用有关.

Xu 等<sup>[28]</sup> 在 2015 年利用氧化石墨烯的醇羟基与官能化的离子液体的烷氧基之间的共价缩合将不同卤化物的官能化咪唑基离子液体成功地固定在氧化石墨烯材料的表面上, 制备出咪唑基离子液体功能化的氧化石墨烯催化剂: GO-[SmIm]X (图 4, 其中 X = Cl, Br, and I), 并将其应用于二氧化碳与环氧化物的环加成反应中, 利用原子力显微镜、X 射线衍射、光电子能谱、热重分析、傅里叶变换红外光谱和元素分析等现代仪器分析方法对该催化剂进行表征, 研究表明 GO-[SmIm]I 比其它卤素的催化活性更高, 碳酸亚丙酯的产率高达 96%, 催化剂循环使用 4 次后仍能保持良好的催化活性, 并且可以广泛的应用于其它反应底物. 他们提出了可能的反应机理, 首先环氧化物吸附在催化载体表面后

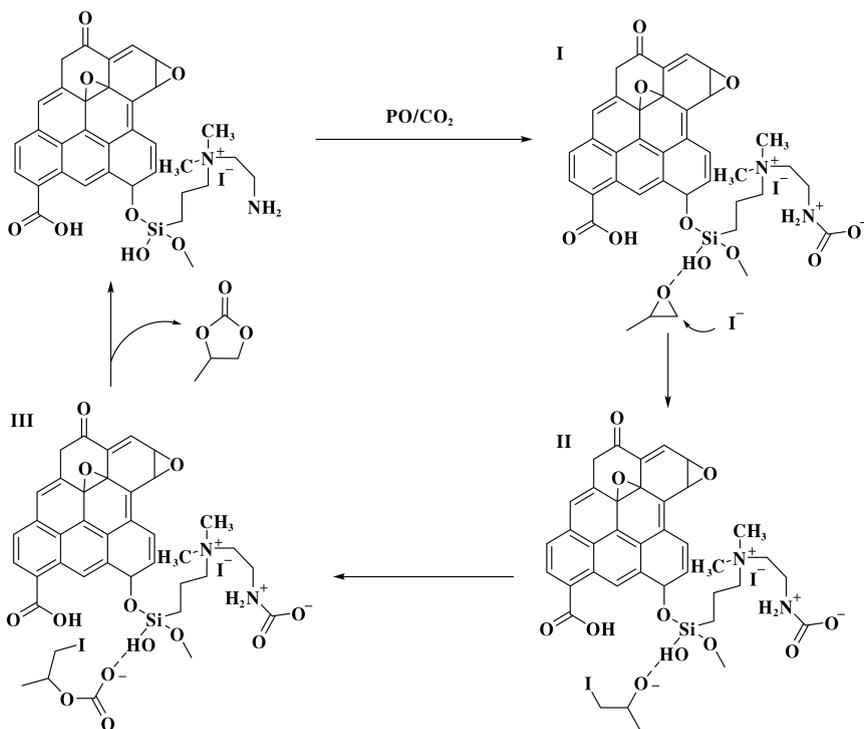


图 3 GO-DMEDA-催化环加成反应可能的反应机理

Fig.3 Possible mechanism of GO-DMEDA as a catalyst of cycloaddition reaction

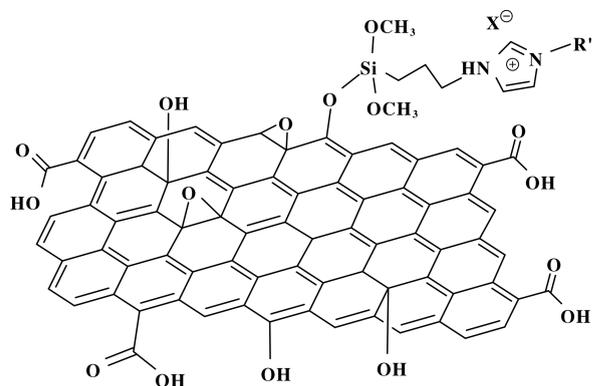


图 4 GO-[SmIm] X 的可能结构

Fig.4 A possible structure of GO-[SmIm] X

被氧化石墨烯的游离的 C-OH 基活化, 然后离子液体卤化物阴离子亲核进攻环氧化物位阻较低的碳原子, 导致环氧化物开环, 并产生卤代烷氧基阴离子, 之后阴离子进攻二氧化碳, 从而引发  $\text{CO}_2$  插入反应, 产生卤代碳酸酯中间体, 然后经历中间体闭环和环氧化物与卤素取代反应, 最终, 氢键断裂, 环氧化物脱离氧化石墨烯表面, 由于要涉及卤素的分子内取代反应, 所以具有较大体积和较高离去能力的碘阴离子与其他卤化物阴离子相比具有较好的催化活性。

2016 年该课题组<sup>[29]</sup>采用一锅法利用 2-溴乙醇与氧化石墨烯负载的 1-(2-羟基-乙基)咪唑基离子液体反应合成离子液体功能化的氧化石墨烯催化剂, 该催化剂的催化活性性能进一步提高, 在  $140^\circ\text{C}$ 、0.35% (摩尔百分比) 的催化剂含量、无溶剂条件下 4 h 内最高产率可达 99%, 并且可以重复回收利用 7 次, 并提出的可能的反应机理: 他们认为开环反应是这个反应的关键, 催化剂中羟基和羧基上的氢原子与环氧化物的氧原子之间形成氢键, 同时催化剂上的溴阴离子亲核攻击环氧化物较少空间位的碳原子, 使得环氧化物开环以产生溴代烷氧基络合物(步骤 1). 随后,  $\text{CO}_2$  插入复合物形成溴代碳酸酯复合物(步骤 2). 最后, 分子内闭环会导致环状碳酸酯的形成和催化剂的再生(步骤 3).

2017 年 Zhu 等<sup>[30]</sup>在水溶液中通过控制不同温度将咪唑和吡啶基离子液体 ([SmIm] X 和 [SPy] I) 负载在氧化石墨烯催化材料上, 应用于二氧化碳环加成反应中, 研究表明, 在温和的温度下 ( $40\sim 60^\circ\text{C}$ ) 合成的离子液体功能化氧化石墨烯催化材料表现出更优异的催化活性, 4 h 内环氧丙烷的转化率达到 93%, 远远高于无负载的咪唑基离子液体 ([SmIm] X), 他们认为氧化石墨烯分子中富含的

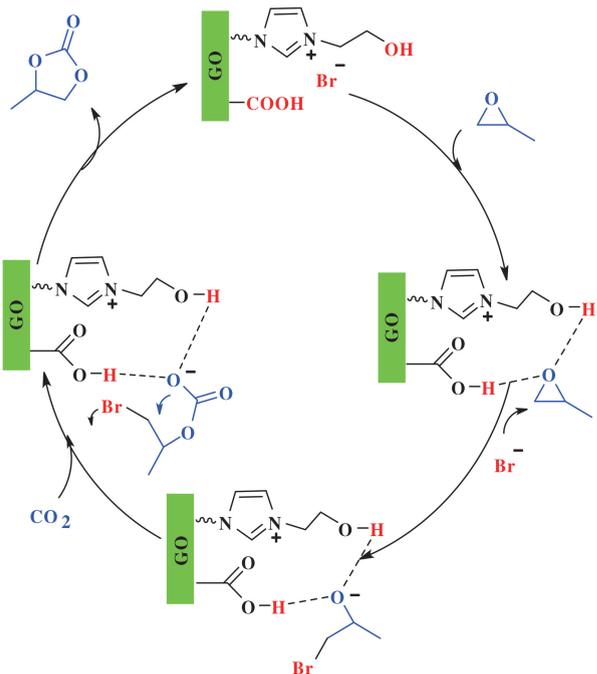


图5 GO-DMEDA-催化环加成反应可能的反应机理

Fig.5 Possible mechanism of GO-DMEDA as a catalyst of cycloaddition reaction

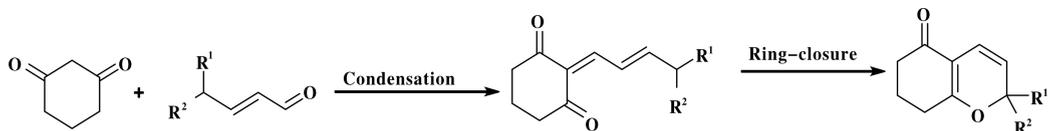
图6 1,3-环己二酮和 $\alpha, \beta$ -不饱和醛之间的[3+3]环加成反应

Fig.6 [3+3] cycloaddition reactions between 1,3-cyclohexanedione and  $\alpha, \beta$ -unsaturated aldehydes

化石墨烯上, 催化体系中含有来自 ZIF-8 的碱性咪唑基团、磺酸功能化的氧化石墨烯的  $\text{SO}_3^-$  和  $\text{CO}_2^-$  官能团以及来自 ZIF-8 中  $\text{Zn}^{2+}$  离子, 多种基团共存下的催化剂在 [3+3] 环加成反应. 他们提出了可能的反应机理, 认为氧化石墨烯载体上的  $\text{SO}_3^-$  和  $\text{CO}_2^-$  官能团以及来自 ZIF-8 中  $\text{Zn}^{2+}$  离子这些酸性基团活化  $\alpha, \beta$  不饱和醛, ZIF-8 的碱性咪唑基团进攻二酮, 随后路易斯酸和碱性部分稳定中间体, 经过 Knoevenagel 缩合和闭环反应得到吡喃基杂环化合物, 此外被还原的氧化石墨烯也可以作为催化载体应用于环加成反应中<sup>[32]</sup>.

## 1.2 氧化反应

Zheng 等<sup>[33]</sup> 利用咪唑功能化的氧化石墨烯为载体, 通过载体表面的咪唑环与氯甲基的手性 Salen-Mn(III) 配合物之间形成离子液体功能化的氧化石墨烯负载催化剂 (GO-IL-Salen-Mn(III)) 应用于烯烃

氢键有利于环氧化物的开环从而促进反应的进行, 并且催化剂可以重复使用至少五次而没有明显的活性损失, 充分表明所制备的催化剂具有超强的稳定性, 催化剂的制备经历了两个步骤, 含有硅烷偶联剂的离子液体首先在水中水解为硅醇, 然后由于活化能低而在较低的温度下发生脱水反应后有效地接枝在氧化石墨烯表面上. 可能的反应机理是在较低温下抑制了离子液体等材料之间的自缩合作用, 因此低温条件下合成的负载催化剂的催化活性更高.

Wei 等<sup>[31]</sup> 在温和条件下利用协同诱导的方法将纳米沸石咪唑骨架复合物 (ZIF-8 @  $\text{SO}_3\text{H-GO}$ ) 负载于磺酸功能化的氧化石墨烯上, 应用于催化 1,3-环己二酮和  $\alpha, \beta$ -不饱和醛 [3+3] 环加成反应中 (图 6), 不仅具有很好的催化活性, 而且催化剂可以实现至少 10 次的重复使用. 此催化体系中氧化石墨烯的官能团与 ZIF-8 前驱体的  $\text{Zn(II)}$  离子之间的相互作用促使氧化石墨烯载体上 ZIF-8 的成核和生长, 同时纳米尺寸的 ZIF-8 颗粒更均匀的分散在氧

的不对称环氧化反应中 (图 7), 表现出比均相 Salen-Mn(III) 催化剂更加优异的活性和立体选择性. 他们认为氧化石墨烯的柔性层状结构以及离子液体活性末端在次氯酸钠作为氧化剂的非官能化烯烃的对映选择性环氧化反应中起到了主要作用, 并且该催化体系有广泛的底物适应性, 苯乙烯,  $\alpha$ -甲基苯乙烯, 茚, 1,2-二氢萘, 6-氰基-2,2-二甲基苯并吡喃和 6-硝基苯等底物在此催化体系中都实现了很好的转化率, 除了苯乙烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯之外 (ee: 40%~44%), 其它底物都得到了较高的对映选择性 (ee: 73%~93%).

Miao 等<sup>[34]</sup> 利用氧化石墨烯及四氮配体金属锰配合物 GO/Mn(II) (DBP-MCP) ( $\text{OTf}$ )<sub>2</sub> (图 8), 催化烯烃的不对称环氧化反应, 实验结果表明, 氧化石墨烯与金属锰配合物催化剂不仅可以提高烯烃的不对称环氧化反应的产率, 还可以提高反应的对映

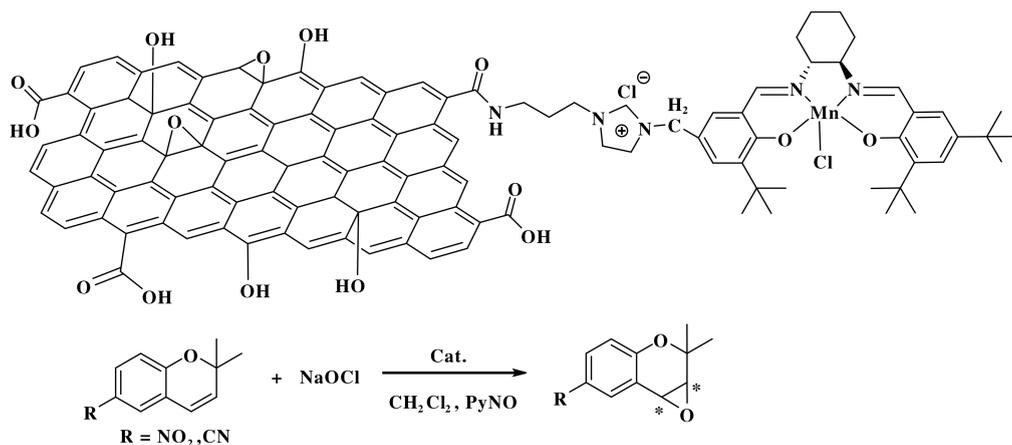
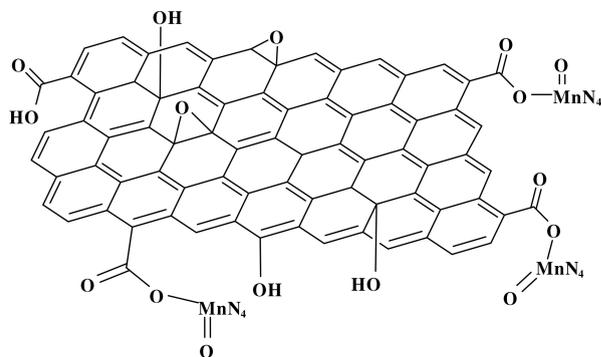


图 7 GO-IL-Salen-Mn(III) 作为烯烃的不对称环氧化反应的催化剂

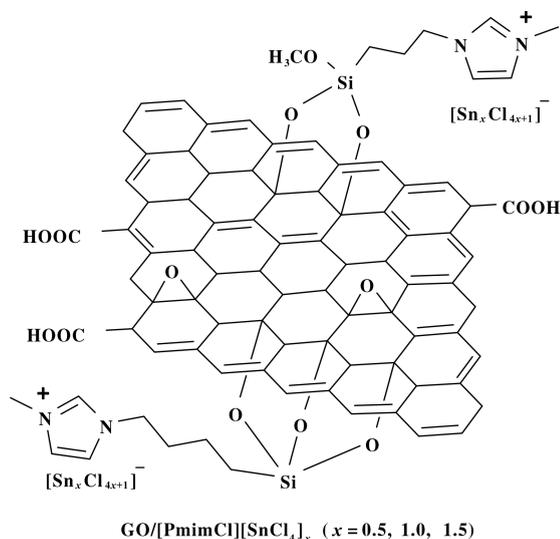
Fig.7 GO-IL-Salen-Mn(III) as a catalyst of asymmetric epoxidation of olefins

图 8 GO/Mn(II) (DBP-MCP) (OTf)<sub>2</sub> 的可能结构Fig.8 A possible structure of GO/Mn(II) (DBP-MCP) (OTf)<sub>2</sub>

选择性(对映选择性高达 99% ee), 氧化石墨烯结构中的羧基在一定程度上起到了与有机酸相同的作用, 从而避免了有机酸的加入, 简化了后处理程序.

Xing 等<sup>[35]</sup>将 Lewis 酸性氯代锡酸盐为基础的咪唑离子液体([PmimCl][SnCl<sub>4</sub>])通过甲硅烷基化过程后负载在氧化石墨烯纳米片上, 形成 Bronsted-Lewis 复合催化剂 GO/[PmimCl][SnCl<sub>4</sub>]X (图 9), 用于催化 Baeyer-Villiger 氧化反应, 该反应不需要有机溶剂在水溶液中就可以达到很好得催化效果. 该催化剂具有绿色、催化剂效率高、可循环使用的优点. 他们认为, 催化剂由于表面的含氧基团具有亲水性而使得催化体系在水溶液中具有高分散性、载体独特的层状结构提高了反应物与催化剂的接触面积有利于催化反应的进行并易于回收利用, 氧化石墨烯含有的羧基和 Bronsted-Lewis 酸活性位点之间的协同作用等特点使得催化剂的催化活性提高.

最近, Masteri-Farahani 等<sup>[36-37]</sup>制备了氧化石墨烯负载的过氧化钨酸盐纳米催化剂用于催化烯烃和

GO/[PmimCl][SnCl<sub>4</sub>]<sub>x</sub> (x = 0.5, 1.0, 1.5)图 9 GO/[PmimCl][SnCl<sub>4</sub>]<sub>x</sub> 的可能结构Fig.9 A possible structure of GO/[PmimCl][SnCl<sub>4</sub>]<sub>x</sub>

烯丙醇在双氧水作为氧化剂的环氧化反应中, 表现出很好的催化活性, 并且催化剂可以重复回收利用. 该催化剂的制备首先通过硫醇-烯烃的 Click 反应将氧化石墨烯进行改性, 随后过氧化钨酸盐阴离子与铵离子通过静电相互作用固定在氧化石墨烯表面. Allahresani<sup>[38]</sup>制备出氧化石墨烯负载的席夫碱镍基配合物应用于烯烃的环氧化反应, 均取得了很好的催化效果.

### 1.3 偶联反应

Shang 等<sup>[39-40]</sup>首次制备出氧化石墨烯负载的氮杂环卡宾钯催化剂 GO-NHC-Pd<sup>2+</sup> (图 10), 并利用各种表征方法对其结构进行确定, 将其应用于 Suzuki 偶联反应中, 合成了一系列联苯类化合物, 可达到产物的收率为 71%~96%, 且催化剂重复利用 6 次

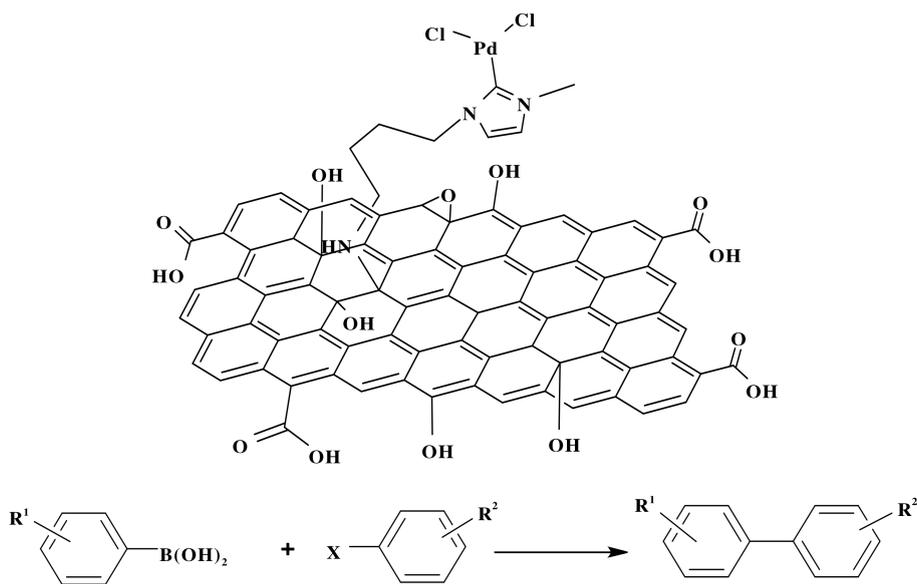


图 10 GO-NHC-Pd 催化剂催化偶联反应

Fig.10 GO-NHC-Pd catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction

后催化活性没有明显改变. 文中将氧化石墨烯负载的氮杂环卡宾钯催化剂 GO-NHC-Pd<sup>2+</sup> 和 G-NHC-Pd-N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 相比具有较高的催化活性, 他们推测是由于氧化石墨烯结构中富含的含氧官能团防止了钯纳米颗粒的聚集, 从而提高了催化效果, 并且纳米颗粒的大小也直接影响着催化反应的活性, 纳米颗粒越小, 催化剂的催化活性越高, 这可能与催化组分在载体中更好的分散有关.

Movahed 等<sup>[41]</sup> 通过甲硅烷基化反应将氧化石墨烯改性, 然后与离子液体负载合成了离子液体功能化的氧化石墨烯负载氮杂环卡宾钯配合物 NHC-Pd/GO-IL (图 11). 所制备的催化剂在乙醇和水溶

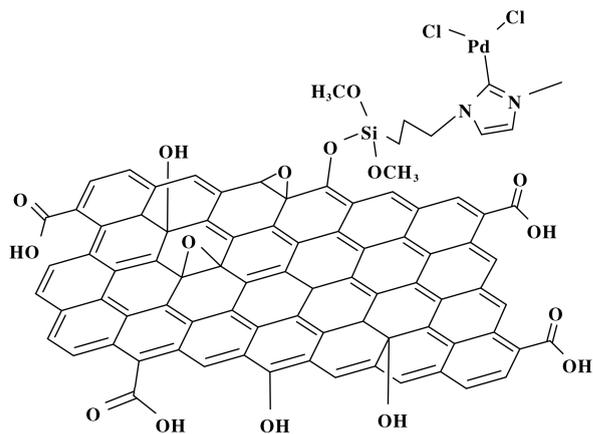


图 11 NHC-Pd/GO-IL 催化剂催化偶联反应

Fig.11 NHC-Pd/GO-IL catalyzed Suzuki-Miyaura coupling reaction

液中对芳基卤化物和芳基硼酸的 Suzuki 偶联反应有很高的催化活性, 且催化剂可以重复利用, 反应结束后回收的催化剂利用 TEM 图像显示出钯纳米颗粒均匀的分布在离子液体功能化的氧化石墨烯载体上, 催化剂没有出现任何的聚集倾向, 因此催化剂可以重复利用.

Park 等<sup>[42]</sup> 利用氮杂环卡宾配合物 (NHC) 和咪唑溴化物 (3-(3-氨基丙基)-1-甲基咪唑溴化物 [APMIIm] [Br]) 将氧化石墨烯功能化, 然后与 Pd(OAc)<sub>2</sub> 形成了功能化的氧化石墨烯负载氮杂环卡宾钯催化剂 GO-NHC-Pd (图 12), 在温和的条件下,

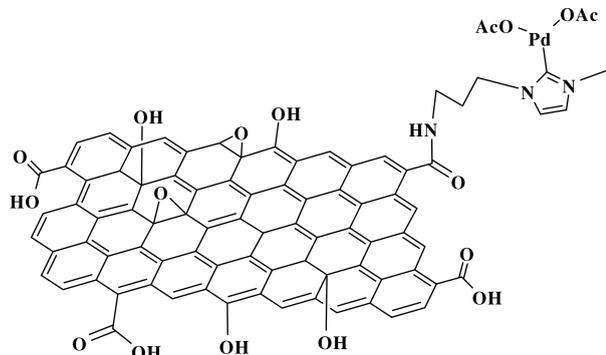


图 12 (GO-NHC-Pd) 催化剂的结构

Fig.12 Structure of (GO-NHC-Pd) catalyst

应用于芳基溴的水相 Suzuki 催化反应中, 在 50 °C, 1 h 内实现了高达 99% 的产率, 并且催化剂可以循环再利用, 他们认为氧化石墨烯负载的氮杂环卡宾

配合物对钯的强亲和力是非均相催化剂稳定性的关键. 此外, 此催化体系有很强的底物适应性, 芳基碘化物在偶联反应中的产率.

Kim 团队利用离子液体功能化氧化石墨烯负载金纳米颗粒催化剂实现了苄基醇的氧化偶联反应<sup>[43]</sup>, 这是第一次在 A3 偶联反应中使用醇代替醛的反应报道(图 13). 这种新型的氧化石墨烯骨架纳

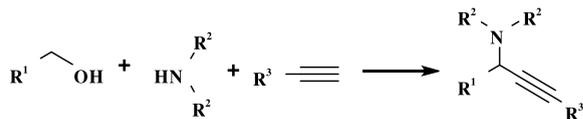


图 13 苄基醇的氧化偶联反应

Fig.13 Oxidative three-component reaction of various benzyl alcohols, secondary amines and acetylenes

米催化材料使得苄基醇, 末端炔和仲胺在水溶液中仅使用非常低的催化剂含量就可以得到非常高的选择性和转化率, 当以硝基苯甲醇为底物时, 可以达到 98% 的产率, 此外, 他们还发现溶液的极性和温度均影响着反应的转化率, 以苯甲醇、吗啉和苯乙炔作为反应底物分别在水、甲醇、乙腈、甲苯, 氯仿溶剂中, 60 和 100 °C 下进行测试, 发现在水溶下环境下, 100 °C 时的反应产率可以达到 90%, 而在 60 °C、甲苯溶剂下仅仅有 15% 的产率.

Liu 等<sup>[44]</sup>将钯纳米颗粒负载于还原氧化石墨烯和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体载体上, 用于催化 Heck 反应, 可以达到 95% 的产率, 重复 10 次以后仍可以达到 91% 的产率. 他们认为, 高催化活性与钯纳米颗粒在催化载体上高的分散性和稳

定性以及离子液体在氧化石墨烯上的均匀分散度有关.

Pourjavadi 等<sup>[45]</sup>制备了咪唑功能化的氧化石墨烯钯纳米颗粒催化剂应用于偶联反应反应在水溶液中就可以表现出很好的催化活性, 且催化剂可以充分回收利用, 该催化体系还可以作为硝基芳烃的还原反应.

最近, 越来越多的氧化石墨烯或还原氧化石墨烯负载的金属聚合物作为催化材料应用于偶联反应中<sup>[46-51]</sup>.

#### 1.4 氢转移反应

Blanco 等<sup>[52]</sup>在 2015 年分别将氧化石墨烯和部分还原氧化石墨烯与对硝基苯基酯反应生成氧化石墨烯和还原氧化石墨烯负载的硝基苯基碳酸酯, 并且与咪唑盐通过置换反应生成新的咪唑功能化的氧化石墨烯和咪唑功能化的还原氧化石墨烯催化载体, 再与铱配合物反应最终制备出氧化石墨烯和还原氧化石墨烯负载的氮杂环卡宾铱金属配合物, 并应用于环己酮与异丙醇的氢转移反应中. 该催化剂相比均相的乙酰基功能化的氮杂环卡宾铱配合物的催化活性有明显提高, 并且部分还原的氧化石墨烯相比氧化石墨烯的催化性能更好, 他们推测增强的催化性能可能是由于部分还原的氧化石墨烯中的 Csp<sup>2</sup>结构所起的作用.

2016 年, 该课题组<sup>[53]</sup>又进一步拓展了不同氧化石墨烯载体负载的氮杂环卡宾铱配合物催化剂催化环己酮与异丙醇的氢转移反应, 均取得了很好催化效果(图 14).

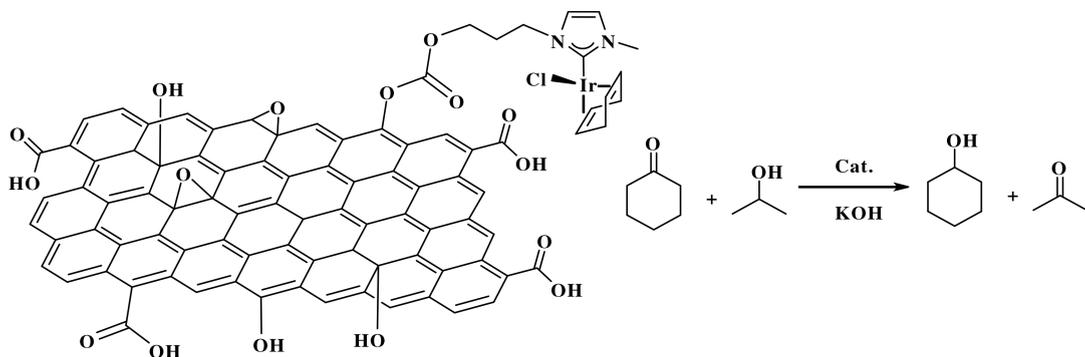


图 14 石墨烯载体负载的氮杂环卡宾铱配合物催化剂催化环己酮与异丙醇的氢转移反应

Fig.14 Hydrogen transfer reaction of cyclohexanone with isopropanol catalyzed by heterocyclic carbene Iridium complexes supported on graphene support

#### 1.5 酯交换反应

Xue 等<sup>[54]</sup>将碱性离子液体固载于氧化石墨烯

载体上催化酯交换反应(图 15), 取得了很好的催化效果并且催化剂可以重复回收利用, 高催化活性

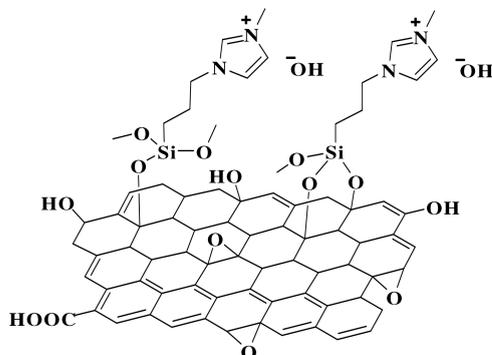
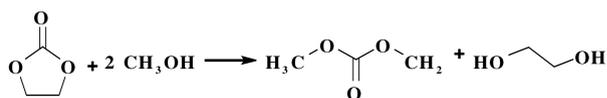


图 15 离子液体功能化的氧化石墨烯催化酯交换反应

Fig.15 Ionic liquid functionalized graphene oxide for transesterification catalyst

与具有高比表面积和电导率的氧化石墨烯表面负载大量的离子液体有密切关系, 并且文中采用室温下在水溶液中将离子液体固定在氧化石墨烯载体表面, 这是目前为止报道的固定离子液体最有效, 绿色和简单的方法。

Xue 等<sup>[55]</sup>利用氧化石墨烯为载体, 以氢氧化钠为溶剂, 在 0~20 °C 的温度下实现碱性离子液体在氧化石墨烯表面的固载, 制备离子液体功能化氧化石墨烯负载催化材料应用于碳酸二甲酯和碳酸二乙

酯的酯交换催化反应中. Li 等<sup>[56]</sup>则将离子液体功能化的氧化石墨烯催化材料应用于碳酸亚乙酯和甲醇酯交换反应中。

### 1.6 Beckmann 重排反应

Zhang 等<sup>[57]</sup>制备了用于 Beckmann 重排反应的离子液体功能化氧化石墨烯负载锌催化剂, 首先通过咪唑或吡啶盐与 3-氯丙基三烷氧基硅烷、锌盐经两步反应制备出硅烷改性的路易斯酸性离子液体, 然后再把此离子液体嫁接在氧化石墨烯上, 催化剂的制备过程简单且环境友好, 在 Beckmann 重排反应中表现出优异的催化活性和选择性, 并且催化剂可以实现循环再利用. 将锌盐离子液体负载于氧化石墨烯的表面, 不仅增加了催化剂在反应体系的分散度, 而且减少了环境中空气和湿度对复合催化材料影响, 从而有效地提高了催化剂的活性。

Zhu 等<sup>[58]</sup>人将酸性离子液体 1-(4-磺酸基)丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐负载在氧化石墨烯催化材料上用于催化环己酮肟己内酰胺 Beckmann 重排反应, 取得了良好的活性和选择性。

### 1.7 其他相似反应

Sobhani 等<sup>[59]</sup>制备出一种氧化石墨烯负载的吡啶酸碱双功能催化剂用于催化 Knoevenagel-phospha Michael 加成反应(图 16). 他们认为该反应过程经历了催化剂的酸碱双重激活的反应机理. 在催化循

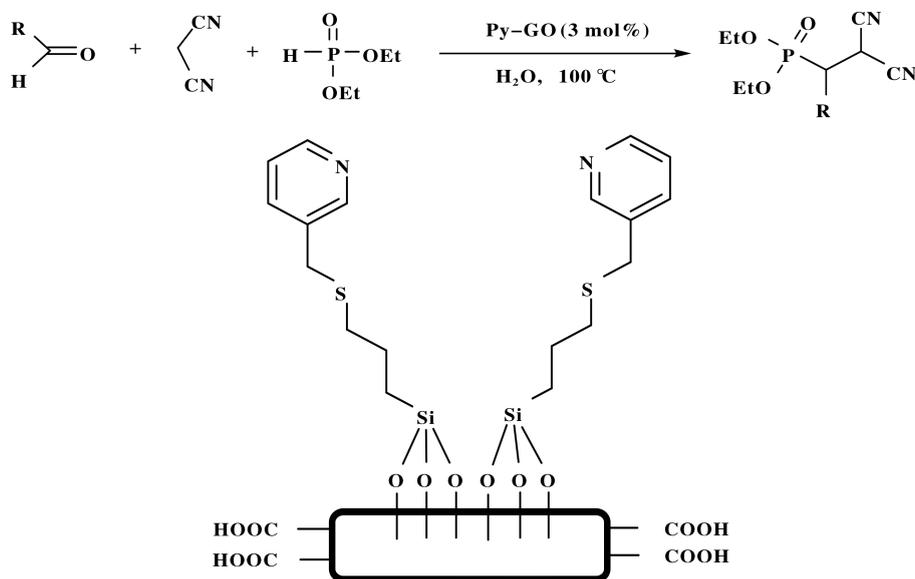


图 16 氧化石墨烯负载的吡啶酸碱双功能催化剂催化 Knoevenagel-phospha Michael 反应

Fig.16 Graphene oxide-supported pyridine acid base bifunctional catalyst for catalytic Knoevenagel-phospha Michael reaction

环的初始阶段, 氧化石墨烯中存在的酸性位点激活醛中的羰基, 碱性位点激活丙二腈从而形成缩合产物. 在第二步中, 缩合产物中的氰基团被催化剂中的酸位点激活, 亚磷酸二乙酯通过催化剂的碱性位点去质子化. 活化的  $\alpha, \beta$ -不饱和丙二酸酯通过亲核

试剂进行迈克尔加成反应, 最终生成相应的  $\beta$ -磷酸丙二酸酯化合物.

Kumar 等<sup>[60]</sup> 将铱配合物固载于氧化石墨烯载体上, 作为二氧化碳固化成二甲基甲酰胺的优良非均相催化剂 (图 17).

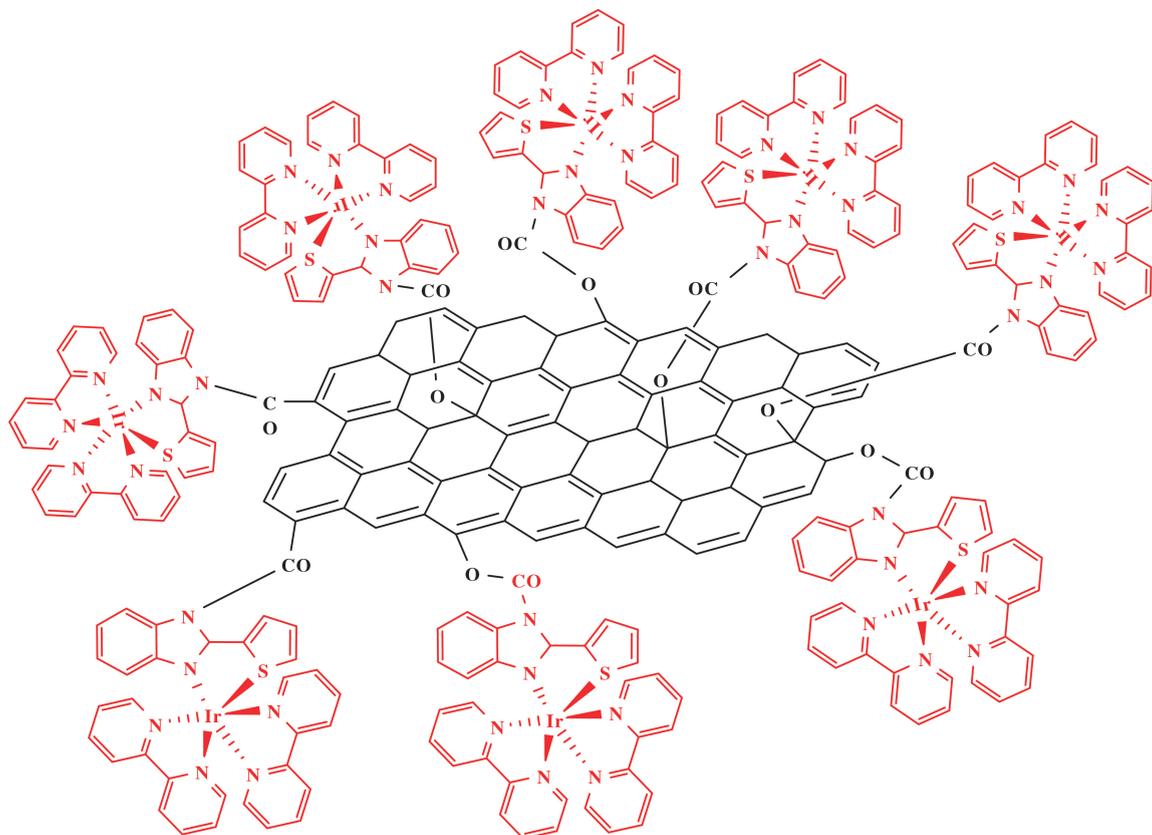


图 17 (GO-Ir) 催化剂的结构

Fig.17 Structure of (GO-Ir) catalyst

Pourjavadi 等<sup>[45]</sup> 制备了咪唑功能化的氧化石墨烯钯纳米颗粒催化剂应用于还原硝基芳烃反应. Cheng 等<sup>[61]</sup> 利用氧化石墨烯负载的钯纳米颗粒催化剂在离子液体超临界二氧化碳条件下催化芳基氯向联芳基的还原性乌尔曼反应. Lyu 等<sup>[62]</sup> 利用咪唑离子液体改性氧化石墨烯作为增强填料和环氧树脂中的催化剂.

Sobhani 等<sup>[63]</sup> 利用三(羟甲基)亚甲基乙酸铵离子液体功能化氧化石墨烯在非均相无金属催化剂, 室温和无溶剂条件下以高收率合成不同的六氰喹啉. 他们认为该催化剂的优异催化活性可能是由于氧化石墨烯的酸性改善了离子液体的催化活性, 并为离子液体提供了异质性. 这是在多

功能非均相催化剂存在下合成六氰喹啉的首次报道.

Hanoon 等<sup>[64]</sup> 制备了酸性离子液体功能化还原氧化石墨烯催化材料应用于苯并咪唑衍生物中的催化反应 (图 18). 该反应条件温和, 后处理方法简单, 收率高, 在苯并咪唑衍生物合成领域发挥了重大贡献.

Han 等<sup>[65]</sup> 采用一步水热法合成了以还原石墨烯氧化物为载体的三氧化钨酸性催化剂, 在离子液体环境下将果糖转化为 5-羟甲基糠醛, 产率可达 84.2%, 催化剂重复使用 5 次后活性略有下降. 此催化体系还可以催化纤维素, 葡萄糖和蔗糖转化为 5-羟甲基糠醛的反应 (图 19).

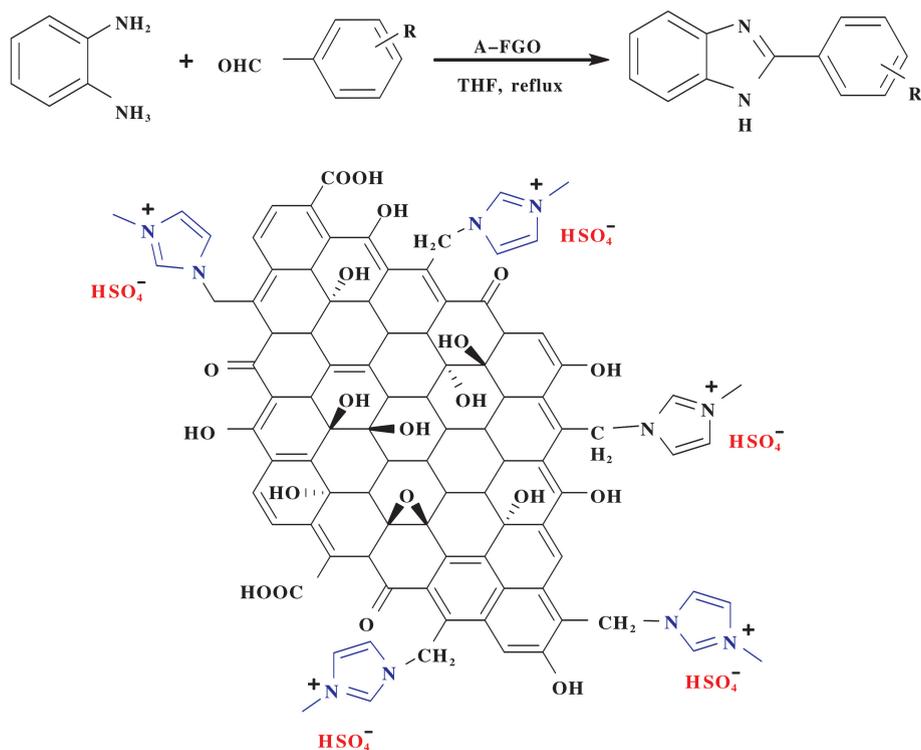


图 18 离子液体功能化还原氧化石墨烯催化材料应用于苯并咪唑衍生物中的催化反应  
Fig.18 Ionic Liquids Functionalized ReducedGraphene Oxide Catalytic Materials for the  
Catalytic Reaction in Benzimidazole Derivatives

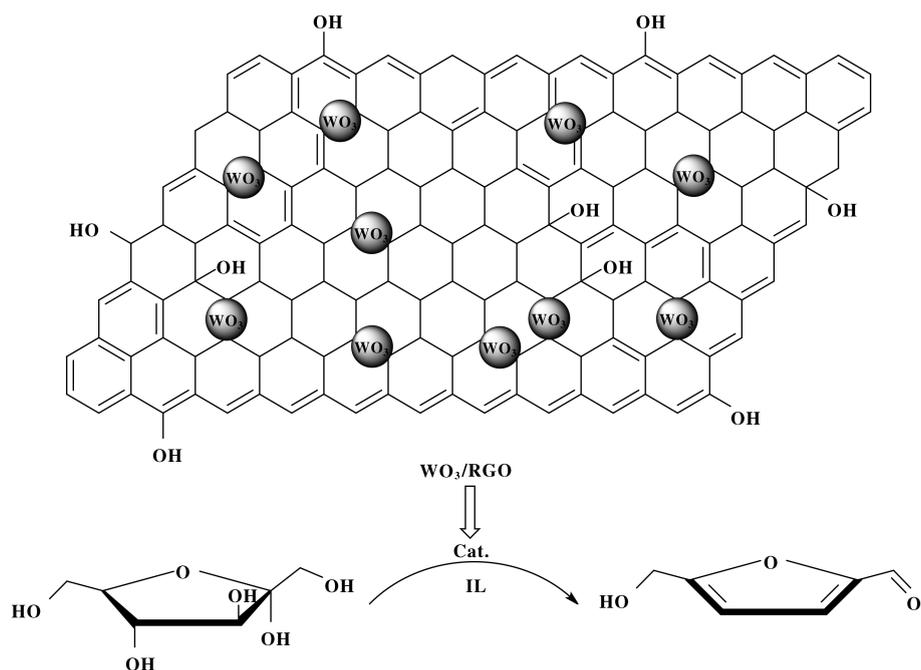


图 19 还原石墨烯氧化物负载三氧化钨酸性再离子液体环境下催化果糖转化为 5-羟甲基糠醛  
Fig.19 Reducedgraphene oxide supported Tungsten Trioxide catalyzed conversion of  
fructose to 5-hydroxymethylfurfural under acidic ionic liquids

此外, 众多离子液体非共价键改性氧化石墨烯负载复合催化材料被应用于光催化<sup>[66-73]</sup>和电化学<sup>[74-77]</sup>催化反应中, 具有增强光电流和电压的作用, 并表现出优异的催化活性. 这是由于离子液体改性的氧化石墨烯复合材料的加入促使了光生电子-空穴对的电子转移, 并且由于还原氧化石墨烯的结构更有利于电子的转移而具有更高的催化活性. 除了具有催化活性外, 载体本身的比表面积以及特有性质使得离子液体改性的氧化石墨烯复合材料在气体储存和分离, 光电器件, 传感, 催化和能量转换等领域有更广泛的应用.

Shim 等<sup>[68]</sup>制备出离子液体功能化的氧化石墨烯负载氧化钛纳米复合催化剂用于光催化反应. Sun 等<sup>[69]</sup>合成了离子液体功能化的还原氧化石墨烯负载铈催化剂对双对氯苯基三氯乙烷 (DDT) 脱氯反应有很好的光催化活性, 在可见光照射下 1 h 就可以达到 78% 的转化率, 进一步的研究表明, 功能化还原氧化石墨烯催化材料在其中同时起到电子转移和脱氯催化剂的作用, 因此催化活性相比同类光催化剂较高. Lu 等<sup>[70]</sup>制备出离子液体功能化的还原氧化石墨烯负载钨酸铋复合材料用于催化罗丹明 B 的降解反应并表现出很好的光催化活性, 他们分析光催化活性是和复合材料中光电子和空穴的数量和表面积、光的吸收和分离效率等因素有关. 他们还发现离子液体在催化体系中发挥重要的作用, 添加离子液体后的复合材料的光催化活性是没有添加离子液体复合材料的光催化活性的 1.9 倍. Huo 等<sup>[71]</sup>制备了 1-己基-3-甲基碘化咪唑鎓离子液体功能化的还原氧化石墨烯负载金属铋催化材料用于光催化反应中. Shen 等<sup>[72]</sup>制备出离子液体功能化的还原氧化石墨烯负载的 ZnCdS 纳米复合材料对有机染料的光降解有表现出很好的光催化活性. Tang 等<sup>[73]</sup>制备出离子液体功能化的还原氧化石墨烯负载的二氧化锡纳米复合材料在紫外光照射下降解亚甲基蓝表现出优异的光催化活性, 远远高于二氧化锡单独的光催化效果.

## 2 总 结

离子液体共价键功能化的氧化石墨烯负载催化材料在众多反应中表现出优异的催化活性和重复使用性能, 关键是由于氧化石墨烯载体本身的特点决定: 超大的比表面积有利于提高催化活性中心的分散性, 载体本身的“两亲性”有利于催化活性中心在

反应体系中的分散和反应的传质, 载体本身的特殊局部共轭体系有利于催化活性物质的协同效应. 离子液体共价键功能化的氧化石墨烯负载催化材料聚集了离子液体和氧化石墨烯的优点, 同时还由于二者协同作用所体现出的优异性能, 广泛应用于环加成反应、氧化反应、偶联反应、酯交换反应、乌尔曼反应、重排反应、光催化和电催化等各类反应中. 离子液体功能化的氧化石墨烯负载材料作为环加成反应的催化剂表现出优异的催化活性, 这可能由于氧化石墨烯上富含的羟基和卤化物负离子对环开环的协同作用, 以及离子液体中功能化基团对 CO<sub>2</sub> 吸附和活化的作用有关. 离子液体功能化的氧化石墨烯负载催化材料中富含的羧基对于氧化反应起到了促进作用, 同时特有的层状结构和高水分散性都有利于催化反应的进行. 离子液体功能化的氧化石墨烯金属钯聚合物是偶联反应应用较为广泛的催化剂, 其在反应中表现出的高的催化活性可能与钯纳米颗粒在催化载体上均匀分散有关. 还原氧化石墨烯负载的催化材料被更多的应用于氢转移反应中, 因为大部分还原氧化石墨烯是氧化石墨烯的部分还原产物, 不仅具有氧化石墨烯的性质, 促使负载在载体表面的金属催化剂更好的催化反应进行, 而且分子内的 Csp<sup>2</sup> 结构对氢转移反应起到的重要作用.

## 参考文献:

- [1] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. *Science*, 2009, **324**(5934): 1530-1534.
- [2] Dreyer D R, Ruoff R S, Bielawski C W. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2010, **49**(49): 9336-9344.
- [3] Novoselov K S, Fal'ko V I, Colombo L, *et al.* A roadmap for graphene[J]. *Nature*, 2012, **490**(7419): 192-200.
- [4] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, **6**: 183-191.
- [5] Li Y, Barløse C, Jørgensen J, *et al.* Cover picture: Asymmetric catalytic aza-diels-alder/ring-closing cascade reaction forming bicyclic azaheterocycles by trienamine catalysis (Chem. Eur. J. 1/2017)[J]. *Chem- A Eur J*, 2017, **23**(1): 1-33.
- [6] Zhu Y, Murali S, Cai W, *et al.* Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications[J]. *Adv Mater*, 2010, **22**(35): 3906-3924.
- [7] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, *et al.* The chemistry of graphene oxide[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, **39**(1):

- 228–240.
- [8] Loh K P, Bao Q L, Ang P K, *et al.* The chemistry of graphene[J]. *J Mater Chem*, 2010, **20**(12): 2277–2289.
- [9] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, *et al.* Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the suzuki-miyaura coupling reaction[J]. *J Amer Chem Soc*, 2009, **131**(23): 8262–8270.
- [10] Cheng Y, Fan Y Q, Pei Y, *et al.* Graphene-supported metal/metal oxide nanohybrids: synthesis and applications in heterogeneous catalysis[J]. *Catal Sci & Technol*, 2015, **5**(8): 3903–3916.
- [11] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, *et al.* Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications[J]. *Chem Rev*, 2016, **116**(9): 5464–5519.
- [12] Luo W, Zafeirotas S. A brief review of the synthesis and catalytic applications of graphene-coated oxides [J]. *Chemcatchem*, 2017, **9**(13): 2432–2442.
- [13] Mohammadi O, Golestanzadeh M, Abdouss M. Recent advances in organic reactions catalyzed by graphene oxide and sulfonated graphene as heterogeneous nanocatalysts: a review[J]. *New J Chem*, 2017, **41**(20): 11471–11497.
- [14] Sabater S, Mata J A. In non-covalent interactions in the synthesis and design of new compounds[M]. John Wiley & Sons, 2016.
- [15] Huang Guo-jia(黄国家), Chen Zhi-gang(陈志刚); Li Mao-dong(李茂东), *et al.* Surface functional modification of graphene and graphene oxide(石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性) [J]. *Acta Chim Sin*(化学学报), 2016, **2016**(10): 789–799.
- [16] Pârvulescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**(6): 2615–2665.
- [17] Giernoth R. Task-specific ionic liquids[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2010, **49**(16): 2834–2839.
- [18] Wilkes J S. Introduction in ionic liquids in synthesis [M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2003.
- [19] Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids--solvents of the future? [J]. *Sci*, 2003, **302**(5646): 792–793.
- [20] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids--new “solutions” for transition metal catalysis[J]. *Angew Chem Inter Edit*, 2000, **39**(21): 3772–3789.
- [21] Wang Y, Wang X C, Antonietti M. Polymeric graphitic carbon nitride as a heterogeneous organocatalyst: From photochemistry to multipurpose catalysis to sustainable chemistry[J]. *Angew Chem-Inter Edit*, 2012, **51**(1): 68–89.
- [22] Tunckol M, Durand J, Serp P. Carbon nanomaterial-ionic liquid hybrids[J]. *Carbon*, 2012, **50**(12): 4303–4334.
- [23] Abo-Hamad A, AlSaadi M A, Hayyan M, *et al.* Ionic liquid-carbon nanomaterial hybrids for electrochemical sensor applications: A review [J]. *Electrochim Acta*, 2016, **193**: 321–343.
- [24] Lee J S, Lee T, Song H K, *et al.* Ionic liquid modified graphene nanosheets anchoring manganese oxide nanoparticles as efficient electrocatalysts for Zn-air batteries[J]. *Ener& Environ Sci*, 2011, **4**(10): 4148–4154.
- [25] Paraknowitsch J P, Thomas A. Functional carbon materials from ionic liquid precursors[J]. *Macro Chem Phys*, 2012, **213**(10/11): 1132–1145.
- [26] Peng R G, Wang Y Z, Tang W, *et al.* Progress in imidazolium ionic liquids assisted fabrication of carbon nanotube and graphene polymer composites [J]. *Polym*, 2013, **5**(2): 847–872.
- [27] Lan D H, Chen L, Au C T, *et al.* One-pot synthesized multi-functional graphene oxide as a water-tolerant and efficient metal-free heterogeneous catalyst for cycloaddition reaction[J]. *Carbon*, 2015, **93**: 22–31.
- [28] Xu J, Xu M, Wu J, *et al.* Graphene oxide immobilized with ionic liquids: facile preparation and efficient catalysis for solvent-free cycloaddition of CO<sub>2</sub> to propylene carbonate[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(88): 72361–72368.
- [29] Zhang W H, He P P, Wu S, *et al.* Graphene oxide grafted hydroxyl-functionalized ionic liquid: A highly efficient catalyst for cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides[J]. *Appl Catal Gener*, 2016, **509**: 111–117.
- [30] Zhu J, Gu Y K, Wu J, *et al.* Aqueous grafting ionic liquid on graphene oxide for CO<sub>2</sub> cycloaddition[J]. *Catal Lett*, 2017, **147**(2): 335–344.
- [31] Wei Y Y, Hao Z K, Zhang F, *et al.* A functionalized graphene oxide and nano-zeolitic imidazolate framework composite as a highly active and reusable catalyst for 3+3 formal cycloaddition reactions [J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(28): 14779–14785.
- [32] Wang A, Yu W, Xiao Z, *et al.* A 1,3-dipolar cycloaddition protocol to porphyrin-functionalized reduced graphene oxide with a push-pull motif[J]. *Nano Res*, 2015, **8**(3): 870–886.
- [33] Zheng W G, Tan R, Yin S F, *et al.* Ionic liquid-functionalized graphene oxide as an efficient support for the

- chiral salen Mn(III) complex in asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins [J]. *Catal Sci & Technol*, 2015, **5**(4): 2092–2102.
- [34] Miao C, Yan X, Xu D, *et al.* Bioinspired manganese complexes and graphene oxide synergistically catalyzed asymmetric epoxidation of olefins with aqueous hydrogen peroxide[J]. *Adv Syn & Catal*, 2017, **359**(3): 476–484.
- [35] Xing C, Tan R, Hao P B, *et al.* Graphene oxide supported chlorostannate (IV) ionic liquid: Bronsted-Lewis acidic combined catalyst for highly efficient Baeyer-Villiger oxidation in water[J]. *Mol Catal*, 2017, **433**: 37–47.
- [36] Masteri-Farahani M, Modarres M. Clicked graphene oxide supported venturolo catalyst: A new hybrid nanomaterial as catalyst for the selective epoxidation of olefins [J]. *Mater Chem Phys*, 2017, **199**: 522–527.
- [37] Masteri-Farahani M, Modarres M. Clicked graphene oxide as new support for the immobilization of peroxophosphotungstate: Efficient catalysts for the epoxidation of olefins[J]. *Coll Surf -Physicochem Engineer Asp*, 2017, **529**: 886–892.
- [38] Allahresani A. Ni (II) schiff base complex immobilized on graphene oxide nano-sheets catalyzed epoxidation of alkenes[J]. *J Iran Chem Soc*, 2017, **14**(5): 1051–1057.
- [39] Shang N Z, Gao S T, Feng C, *et al.* Graphene oxide supported N-heterocyclic carbene-palladium as a novel catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction [J]. *RSC Adv*, 2013, **3**(44): 21863–21868.
- [40] Shang N Z, Feng C, Zhang H Y, *et al.* Suzuki-Miyaura reaction catalyzed by graphene oxide supported palladium nanoparticles[J]. *Catal Commun*, 2013, **40**: 111–115.
- [41] Movahed S K, Esmatpoursalmani R, Bazgir A. N-Heterocyclic carbene palladium complex supported on ionic liquid-modified graphene oxide as an efficient and recyclable catalyst for Suzuki reaction [J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(28): 14586–14591.
- [42] Park J H, Raza F, Jeon S J, *et al.* Recyclable N-heterocyclic carbene/palladium catalyst on graphene oxide for the aqueous-phase Suzuki reaction[J]. *Tetra Lett*, 2014, **55**(23): 3426–3430.
- [43] Movahed S K, Lehi N F, Dabiri M. Gold nanoparticle supported on ionic liquid-modified graphene oxide as an efficient and recyclable catalyst for one-pot oxidative A (3)-coupling reaction of benzyl alcohols[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(79): 42155–42158.
- [44] Liu D, Zhang C J, Wang F, *et al.* In situ preparation of graphene oxide supported Pd nanoparticles in an ionic liquid and the long-term catalytic stability for the Heck reaction[J]. *J Mater Chem A*, 2015, **3**(32): 16583–16589.
- [45] Pourjavadi A, Safaie N, Hosseini S H, *et al.* Graphene oxide/poly(imidazole/imidazolium) nanocomposite: An effective support for immobilization of large amounts of Pd nanoparticles [J]. *J Indust Engineer Chem*, 2016, **38**: 82–92.
- [46] Thomas M, Sheikh M U D, Ahirwar D, *et al.* Gold nanoparticle and graphene oxide incorporated strontium crosslinked alginate/carboxymethyl cellulose composites for o-nitroaniline reduction and Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions [J]. *J Coll Inter Sci*, 2017, **505**: 115–129.
- [47] Ni X J, Wu Z F, Gu X D, *et al.* In situ growth of clean Pd nanoparticles on polystyrene microspheres assisted by functional reduced graphene oxide and their excellent catalytic properties[J]. *Langmuir*, 2017, **33**(33): 8157–8164.
- [48] Ji J, Li Y L, Fu W Z, *et al.* Self-assembled three-dimensional Pd/MoS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide nanocatalyst: A case for homogeneous leaching mechanism[J]. *J Coll Inter Sci*, 2017, **505**: 983–994.
- [49] Hoseini S J, Agahi B H, Fard Z S, *et al.* Modification of palladium-copper thin film by reduced graphene oxide or platinum as catalyst for Suzuki-Miyaura reactions[J]. *Appl Org Chem*, 2017, **31**(5): 1–8.
- [50] Gomez-Martinez M, Baeza A, Alonso D A. Graphene oxide-supported oxime palladacycles as efficient catalysts for the suzuki-miyaura cross-coupling reaction of aryl bromides at room temperature under aqueous conditions[J]. *Catal*, 2017, **7**(3): 94–110.
- [51] Fu W Z, Zhang Z Q, Zhuang P Y, *et al.* One-pot hydrothermal synthesis of magnetically recoverable palladium/reduced graphene oxide nanocomposites and its catalytic applications in cross-coupling reactions[J]. *J Coll Inter Sci*, 2017, **497**: 83–92.
- [52] Blanco M, Alvarez P, Blanco C, *et al.* Graphene-NHC-iridium hybrid catalysts built through -OH covalent linkage [J]. *Carbon*, 2015, **83**: 21–31.
- [53] Blanco M, Alvarez P, Blanco C, *et al.* Effect of structural differences of carbon nanotubes and graphene based iridium-NHC materials on the hydrogen transfer catalytic activity[J]. *Carbon*, 2016, **96**: 66–74.
- [54] Xue B, Wu J, Liu N, *et al.* Facile immobilization of base ionic liquids onto graphene oxide in water at room

- temperature as heterogeneous catalysts for transesterification[J]. *Mol Catal*, 2017, **428**: 1–8.
- [55] Xue Bing(薛冰); Wang Shao-qing(王少卿); Liu Na(柳娜), *et al.* CN106582813A [P], 2017.
- [56] Li Yong-xin(李永昕), Zhu Xing-xing(朱星兴), Liu Na(柳娜), *et al.* CN104646055A [P], 2015.
- [57] Zhang Wei-hong(张卫红), Liu Shan-shan(刘珊珊), Liu Ping(刘平), *et al.* CN105289746A [P], 2016.
- [58] Zhu Ming-qiao(朱明乔), Zhou Yun(周云), Chen Xiang-quan(陈亨权), *et al.* CN105597819A [P], 2015.
- [59] Sobhani S, Zarifi F. Pyridine-grafted graphene oxide: a reusable acid-base bifunctional catalyst for the one-pot synthesis of beta-phosphonomalonates via a cascade Knoevenagel-phospha Michael addition reaction in water[J]. *RSC Adv*, 2015, **5**(117): 96532–96538.
- [60] Kumar S, Kumar P, Deb A, *et al.* Graphene oxide grafted with iridium complex as a superior heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to dimethylformamide[J]. *Carbon*, 2016, **100**: 632–640.
- [61] Cheng J S, Zhang G C, Du J H, *et al.* New role of graphene oxide as active hydrogen donor in the recyclable palladium nanoparticles catalyzed ullmann reaction in environmental friendly ionic liquid/supercritical carbon dioxide system[J]. *J Mater Chem*, 2011, **21**(10): 3485–3494.
- [62] Lyu Q, Yan H X, Li L, *et al.* Imidazolium ionic liquid modified graphene oxide: As a reinforcing filler and catalyst in epoxy resin[J]. *Polymers*, 2017, **9**(9): 1–15.
- [63] Sobhani S, Zarifi F, Skibsted J. Ionic liquids grafted onto graphene oxide as a new multifunctional heterogeneous catalyst and its application in the one-pot multi-component synthesis of hexahydroquinolines[J]. *New J Chem*, 2017, **41**(14): 6219–6225.
- [64] Hanoon H D, Kowsari E, Abdouss M, *et al.* Efficient preparation of acidic ionic liquid-functionalized reduced graphene oxide and its catalytic performance in synthesis of benzimidazole derivatives[J]. *Res Chem Inter*, 2017, **43**(3): 1751–1766.
- [65] Han H T, Zhao H Y, Liu Y, *et al.* Efficient conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural over  $WO_3$ /reduced graphene oxide catalysts[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(7): 3790–3795.
- [66] Zhang Y, Zhang Y, Pei Q, *et al.* Ionic liquid-modified metal sulfides/graphene oxide nanocomposites for photoelectric conversion[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **346**: 194–200.
- [67] Narayanan R, Deepa M, Srivastava A K. Nanoscale connectivity in a  $TiO_2$ /CdSe quantum dots/functionalized graphene oxide nanosheets/Au nanoparticles composite for enhanced photoelectrochemical solar cell performance [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, **14**(2): 767–778.
- [68] Shim J J, Van Hoa. KR2016031219A [P], 2016.
- [69] Sun Y, Zhang W, Tong J, *et al.* Significant enhancement of visible light photocatalytic activity of the hybrid B-12-PIL/rGO in the presence of Ru(bpy)(3)(2+) for DDT dehalogenation[J]. *RSC Adv*, 2017, **7**(31): 19197–19204.
- [70] Lu H, Liu Y M, Hu J Y, *et al.* Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of  $Bi_2WO_6$ -reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity[J]. *RSC Adv*, 2014, **4**(108): 63238–63245.
- [71] Huo Yu-ning(霍宇凝), Yi Hai-bo(尹海波), Luo Liulin(罗柳林), *et al.* CN106040269A [P], 2016.
- [72] Shen J F, Huang W S, Li N, *et al.* Highly efficient degradation of dyes by reduced graphene oxide-ZnCdS supramolecular photocatalyst under visible light[J]. *Cera Inter*, 2015, **41**(1): 761–767.
- [73] Tang L L, Nguyen V H, Lee Y R, *et al.* Photocatalytic activity of reduced graphene oxide/ $SnO_2$  nanocomposites prepared in ionic liquid[J]. *Synth Met*, 2015, **201**: 54–60.

## Progress in Catalysis of Ionic Liquid Covalently Functionalized Graphene Oxide Supported Catalysts

CHEN Song-cong<sup>1</sup>, HAN Feng<sup>2\*</sup>, LIU Jian-hua<sup>3\*</sup>, XIA Chun-gu<sup>3</sup>, MA Jian-xia<sup>1</sup>

(1. Lanzhou Library, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China;

3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** The unique structure and properties of graphene oxide give it inherent advantages as a catalyst. The functionalized graphene oxide provides more opportunities for development and improvement of its application fields. It has become the current research trend. The ionic liquids functionalized graphene oxide combines both its own advantages with graphene oxide and ionic liquid and has more excellent catalytic performance due to synergistic effect. This review summarizes the common catalytic reactions of ionic liquid functionalized graphene oxide supported catalysts, including cycloaddition reaction, oxidation reaction, coupling reaction, transesterification reaction, Ullmann reaction, rearrangement reaction, photocatalysis and electrocatalysis reaction, etc.

**Key words:** graphene oxide; ionic liquid; catalysis; functionalization