

分类号: \_\_\_\_\_

密级: \_\_\_\_\_

学校代码: 10414

学号: 2012160036



江西师范大学

# 硕士研究生学位论文

## Lewis 碱性功能化离子液体的设计合成 及绿色催化应用

Design and synthesis of Lewis basic ionic liquids  
and its application in green catalysis

欧阳凡

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健 副教授

学科专业: 化学工程

研究方向: 离子液体催化

二〇一五年五月



## 摘 要

近年来，碱性功能化离子液体作为一类新型的碱性催化材料，以其污染少、不易挥发、结构和性质可设计等优点受到了广泛的研究。碱性离子液体催化符合绿色催化要求，成为绿色化学的主要研究方向之一，有望取代传统的碱性催化体系。本论文以实现绿色催化为起点，选取了环氧丙烷醇解合成丙二醇醚，酯交换法合成碳酸二烷基酯，甘油一步法合成缩水甘油等具有潜在应用前景的绿色合成工艺，通过对离子液体结构进行设计和功能调控，实现对上述反应的高效、绿色催化。本论文研究内容主要分为以下三个部分：

1. 设计了四种以季磷为阳离子，羧酸根为阴离子的热稳定性高的 Lewis 碱性离子液。通过改变不同结构离子液体、反应温度、离子液体用量、反应物摩尔比等参数，考察了季磷羧酸离子液体对环氧丙烷与甲醇反应的影响。研究发现，碱性较强的[P<sub>4444</sub>][Buty]具有最好的催化效果，在最优化条件下，丙二醇甲醚的产率达到 94%。此外，对于环氧丙烷与丙醇、丁醇、戊醇等反应，[P<sub>4444</sub>][Buty]同样具有比较好的催化效果。离子液体回收简便，重复使用 10 次后仍保持较好的催化活性。

2. 设计合成了一系列的四乙基铵氨基酸离子液体，探讨了离子液体在碳酸二甲酯与丁醇的酯交换反应中合成碳酸二丁酯的催化性能。实验结果表明，脯氨酸为阴离子时，具有出众的催化性能。通过量子化学计算发现，脯氨酸离子液体在催化酯交换反应时具有双位点协同催化作用，能同时对底物碳酸二甲酯和丁醇进行活化，导致碳酸二甲酯的亲核性和丁醇的亲电性增强，有利于反应的进行。

3. 进一步的设计合成了四种同时含有仲胺基和羧基的双 Lewis 碱性基团的四乙基铵脯氨酸类离子液体。探究不同结构的脯氨酸离子液体对甘油一步合成缩水甘油的催化影响，实验结果表明高脯氨酸离子液体具有最好的催化效果。量子化学计算结果进一步解释了高脯氨酸离子液体具有做好的催化效果主要是因为羧基上的氧原子所带负电荷最多，负电荷越多越容易活化底物。

**关键词：**离子液体；绿色催化；协同催化；环氧丙烷；酯交换反应；一步法

## Abstract

Recently, basic task-specific ionic liquids has attracted much attention as a kind of new type alkaline catalytic materials because of their numerous interesting properties such as less pollution, negligible vapor pressure, structures and properties designability. Basic ionic liquids catalysis has become one of the most important research directions in the field of green chemistry, and expected to replace traditional non-environment benign base catalyst systems. The starting point for this thesis is to realize the green catalysis; therefore, we chose several green synthesis processes which showed potential application in industry as the study subjects such as alcoholysis reaction of propylene oxide, transesterification reaction, one-step synthesis glycidol. Then, in order to catalytic the above reactions efficiently and greenly, we designed and synthesized a series of Lewis basic ionic liquids according to the requirements of these reactions. The details are as follows:

1. Four tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids ([P<sub>4444</sub>][CA]) were prepared, characterized, and used as catalysts for the synthesis of propylene glycol methyl ether (PGME) from the alcoholysis reaction of propylene oxide (PO) with methanol. The effects of various parameters such as the kind of ILs, temperature, reaction time, catalyst loading, and molar ratio of the reactants on PGME yield and selectivity were also studied in detail. The results indicated that tetrabutylphosphonium butyrate ([P<sub>4444</sub>][Buty]) exhibited the best catalytic activity in comparison to three other carboxylate ILs, and PGME was produced in nearly 94% yield under mild conditions. In addition, [P<sub>4444</sub>][Buty] was found to exhibit good catalytic activities and selectivities in other alcoholysis reactions of epoxides with various alcohols, such as PO with *n*-propanol, PO with *n*-butanol. [P<sub>4444</sub>][Buty] could also be recovered easily and used repetitively at least 10 times without an obvious decrease in activity and quantity. Therefore, [P<sub>4444</sub>][Buty] proved to be an effective recyclable homogeneous catalyst for the synthesis of PGME and showed potential application in industry.

2. A facile, highly efficient and phosgene-free synthesis process of dimethyl

carbonate (DMC) with n-butanol (BuOH) to dibutyl carbonate (DBC) by transesterification reaction has been studied in detail using tetraethylammonium-based amino acid ionic liquids ([N<sub>2222</sub>][AA]) as homogeneous catalysts. The results indicated that tetraethylammonium proline ([N<sub>2222</sub>][Pro]) exhibited the best catalytic activity compared to other four [N<sub>2222</sub>][AA], and DBC could be obtained at a yield of 72% under optimum conditions. Furthermore, quantum-mechanical calculations manifested that such high DBC yield originated from the synergistic dual activation catalysis of [N<sub>2222</sub>][Pro]. [N<sub>2222</sub>][Pro] could activate BuOH and DMC well at the same time, which enhances the electrophilicity of BuOH and the nucleophilicity of DMC respectively, leading to the excellent catalytic performance.

3. Four tetraethylammonium amino acid ionic liquids (TAAILs) were prepared and used as catalysts for facile one-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate. The results indicate that tetraethylammonium pipercolinate ([N<sub>2222</sub>][Pipe]) exhibits the best catalytic activity compared with other three TAAILs, and catalyzes the reaction to reach a glycerol conversion of 96% and a glycidol yield of 79% under optimum conditions. Moreover, DFT calculated results further manifest that such excellent performance originates from the carboxyl group in [N<sub>2222</sub>][Pipe], which enables [N<sub>2222</sub>][Pipe] to activate the substrates effectively.

**Key words:** ionic liquids; green catalysis; synergistic catalysis; propylene oxide; transesterification; one-pot

# 目 录

摘 要 .....	II
Abstract.....	III
目 录 .....	V
第 1 章 绪论 .....	2
1.1 绿色催化.....	2
1.2 离子液体概述.....	3
1.2.1 离子液体定义.....	3
1.2.2 离子液体发展.....	3
1.2.3 离子液体分类.....	4
1.2.4 离子液体合成.....	4
1.2.5 离子液体特性.....	5
1.2.6 离子液体应用.....	6
1.3 功能化离子液体.....	8
1.3.1 功能化离子液体概念.....	8
1.3.2 功能化离子液体种类.....	8
1.4 离子液体催化应用.....	10
1.4.1 烷基化反应.....	10
1.4.2 Konevenagel 缩合反应 .....	10
1.4.3 Michael 加成反应 .....	11
1.4.4 Mannich 反应 .....	12
1.4.5 酯交换反应.....	12
1.4.6 Heck 偶联反应 .....	13
1.4.7 Aldol 缩合反应.....	13
1.5 本论文研究背景与研究内容.....	14
参考文献.....	15
第 2 章 四丁基磷酸离子液体催化环氧丙烷醇解 .....	25
2.1 前言.....	25
2.2 实验部分.....	26

2.2.1 试剂与仪器.....	26
2.2.2 四丁基磷羧酸离子液体的制备与表征.....	27
2.2.3 丙二醇甲醚的合成.....	29
2.2.4 丙二醇甲醚产率和选择性的定义.....	29
2.3 结果与讨论.....	29
2.3.1 不同催化剂的催化性能.....	29
2.3.2 反应条件的优化.....	31
2.3.3 环氧丙烷与其他醇的醇解反应.....	34
2.3.4 不同环氧化物与甲醇的醇解反应.....	35
2.3.5 离子液体[P <sub>4444</sub> ][Buty]重复使用性.....	36
2.4 本章小结.....	37
参考文献.....	38
<b>第 3 章 四乙基铵脯氨酸离子液体双位点协同催化碳酸二丁酯合成.....</b>	<b>41</b>
3.1 前言.....	41
3.2 实验部分.....	42
3.2.1 试剂与仪器.....	42
3.2.2 离子液体制备与表征.....	43
3.2.3 离子液体催化碳酸二丁酯合成.....	44
3.2.4 定义 DMC 转化率, DBC 选择性, DBC 产率.....	44
3.2.5 计算方法.....	45
3.3 结果与讨论.....	45
3.3.1 不同催化剂的催化性能比较.....	45
3.3.2 不同反应条件对反应的影响.....	47
3.3.3 NBO 分析.....	50
3.3.4 催化机理研究.....	51
3.3.5 催化剂重复使用性.....	52
3.3.6 DMC 与其他醇的酯交换反应.....	53
3.4 本章小结.....	53
参考文献.....	54
<b>第 4 章 四乙基铵氨基酸离子液体催化一步合成缩水甘油.....</b>	<b>57</b>
4.1 前言.....	57
4.2 实验部分.....	58
4.2.1 试剂与仪器.....	58
4.2.2 离子液体的合成与表征.....	59

4.2.3 热物理性质.....	60
4.2.4 一步合成缩水甘油.....	60
4.3 结果与讨论.....	61
4.3.1 热物理性质.....	61
4.3.2 催化剂性能测试.....	64
4.3.3 不同反应条件对反应的影响.....	66
4.3.4 催化机理研究.....	67
4.3.5 催化剂重复使用性.....	68
4.4 本章小结.....	69
参考文献.....	70
<b>附 录 .....</b>	<b>73</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>77</b>
<b>在读期间公开发表论文（著）及科研情况 .....</b>	<b>78</b>



# 第 1 章 绪论

## 1.1 绿色催化

随着科学技术快速发展和全球人口膨胀,资源短缺,环境污染等问题日益加剧。为了加强人们的环境保护意识,美国政府于20世纪80年代提出了“绿色化学”这个概念。绿色化学也称之为环境无害化学、清洁化学、环境友好化学。绿色化学的定义是,利用化学的技术和方法去减少或消灭那些对人类健康和生态环境有害的原料、催化剂、溶剂和试剂、产物及副产物等的使用和产生<sup>[1]</sup>。

据统计化学工业生产中90%以上都需要催化剂的参与,可以说催化是化学工业的基石<sup>[2]</sup>。新型的催化材料和催化技术的产生,大多会实现化学工业上的技术进步和重大变革。因此,研究绿色化学的主要课题是开发新的催化技术和寻找新的催化材料<sup>[3]</sup>。过去对于催化剂的研究只仅仅考虑到催化剂的催化活性、成本、寿命以及制造工艺,很少关注催化剂的对环境的影响<sup>[4]</sup>。随着绿色化学观念不断植入到人们的脑海中,以清洁生产为目的绿色催化技术开发成为如今的研究热点,比如光催化剂<sup>[5,6]</sup>、新型的酸碱催化剂<sup>[7,8]</sup>、仿酶催化剂<sup>[9,10]</sup>、沸石分子筛催化剂<sup>[11,12]</sup>和膜催化技术<sup>[13,14]</sup>都是目前典型的绿色催化剂和催化工艺。

近年来,随着绿色化学研究进程的加速,绿色催化作为绿色化学的重要部分,迎来了许多的机遇。其中绿色化学工艺的产生,绿色原料的改变,环境友好的化工产品的合成都要寻找和开发新的绿色催化作为支撑<sup>[2]</sup>。在有机合成方面,很多医药、农药中间体的合成近年来面临环境保护的挑战,因此采用绿色反应介质代替传统的有毒有害有机溶剂和催化剂也是绿色催化重要研究方向之一。近年来,离子液体作为一类绿色反应介质和催化剂在这一大背景下蓬勃发展起来,这也符合绿色化学的原则。

## 1.2 离子液体概述

### 1.2.1 离子液体定义

离子液体<sup>[15-18]</sup> (ionic liquids) 指完全由阴、阳离子组成的, 在室温 (或者稍高于室温) 下呈液态的盐, 或者说离子液体是仅有离子组成的液体。由于离子液体组成与一般意义上的盐相近, 而其熔点通常又低于室温, 所以离子液体也称为低温熔融盐 (Room-temperature molten salts, RTML)。随着对离子液体深入的研究, 研究者发现把熔点局限在室温附近太狭隘, 因此现在习惯把熔点低于 100 °C 的离子液体化合物称为离子液体<sup>[18]</sup>。

### 1.2.2 离子液体发展

离子液体最早于 1914 年由 Walden 等人合成的硝酸乙基铵盐 (熔点 12 °C), 他们简单的将硝酸与乙胺混合, 除去蒸馏水即可得到硝酸乙基铵盐。但是由于硝酸乙基铵很容易发生爆炸, 应用受到限制, 所以在当时并没有引起多少人的重视。

19 世纪 40 年代末期, Hurley 和 Wier<sup>[19-21]</sup>在寻找室温条件下电解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的方法时, 将摩尔比为 1:2 的  $\text{AlCl}_3$  和溴化乙基吡啶混合加热后, 无意间得到了一种无色透明的液体, 这是第一代离子液体。20 世纪 70 年代, 美国科罗拉多大学 Osteryoung 和 Wilkes<sup>[22]</sup>首次合成出了  $\text{AlCl}_3$  离子液体, 并对其进行了物理和化学性质的表征。不久之后, Wilkes 等<sup>[23]</sup>又开发出了性能更为稳定的氯铝酸型离子液体, 开始在有机合成中作为反应介质和催化剂以及电化学方面获得大量的应用。与此同时, Seddon 等<sup>[24]</sup>探索了过渡金属配合物在氯铝酸型离子液体中的电化学行为、化学反应和谱学性质<sup>[25]</sup>。

1992 年, Wilkes<sup>[26]</sup>合成了耐水性、稳定性好的  $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$  离子液体, 推广了离子液体作为反应介质的应用, 这标志着第二代离子液体的形成。在此之后, 大量的新型离子液体被合成出类, 极大的促进了离子液体发展。到了 20 世纪末至今, 离子液体得到空前的发展, 特别是功能化离子液体的开发及应用的得到广泛的研究, 成为热点研究课题之一。从时间发展顺序来看, 离子液体主要经历了三个发展阶段<sup>[27]</sup>: 三氯化铝体系离子液体 (20 世纪 90 年代之前), 新型耐水型离子液体 (20 世纪 90 年代), 功能化离子液体 (20 世纪末至今)。

### 1.2.3 离子液体分类

由于离子液体的阴、阳离子可以随意搭配组合,因此离子液体种类十分之多。离子液体可以通过以下几种方法进行分类。

#### (1) 根据阴、阳离子结构分类

阳离子最常见的有四类<sup>[28]</sup>: 烷基取代的吡啶离子、烷基取代的咪唑离子、季铵和季磷离子。此外还有铈盐离子<sup>[29,30]</sup>、胍类离子<sup>[31,32]</sup>、两性离子<sup>[33,34]</sup>和手性离子<sup>[35,36]</sup>。阴离子常见的有:  $X^-$  (卤素离子)、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $Ac^-$  (羧酸根离子)、 $OH^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $AlO_4^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $TfO^-$  ( $CF_3SO_3$ ) $^-$ 、 $Tf_2N^-$  ( $(CF_3SO_2)_2N$ ) $^-$ 、氨基酸负离子等。

#### (2) 根据酸、碱性分类

离子液体中阴、阳离子的改变,会引起酸、碱性的改变,分为酸性离子液体、碱性离子液体、中性离子液体和两性离子液体<sup>[37]</sup>。

质子化的咪唑鎓、吡咯鎓和铵以及含过量  $AlCl_3$  的氯铝酸型离子液体是酸性离子液体。将碱性离子,如  $OH^-$ 、 $Ac^-$ 、 $(CN)_2N^-$ 、乳酸根和氨基酸根引入到离子液体中,具有期望的碱性。极弱碱性或中性阴离子,比如  $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $Tf_2N^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $SCN^-$ 、 $(CN)_3C^-$  等阴离子与阳离子组合成的离子液体为中性离子液体。两性离子液体主要根据阴离子是接受质子还是给与质子,这类阴离子有  $HSO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 。

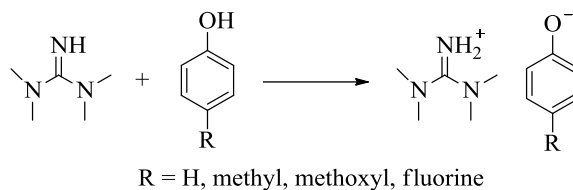
#### (3) 根据水溶性分类

根据离子液体在水中的溶解性分为水溶性离子液体与疏水性离子液体。离子液体的亲水性主要决定于阴离子与水形成氢键能力有关,例如带有  $BF_4^-$  的离子液体是水溶性离子液体,而  $PF_6^-$  和  $Tf_2N^-$  因为与水形成氢键能力弱而表现为疏水性离子液体。此外,阳离子结构也会影响离子液体的亲疏水性,碳链越长越倾向于疏水。

### 1.2.4 离子液体合成

#### (1) 一步合成法

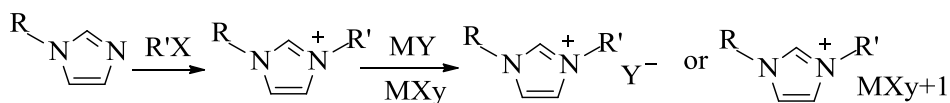
通过酸碱中和或者季铵化反应直接得到离子液体的方法叫做一步合成法,此方法具有简单经济,几乎没有副产物以及产品容易纯化等优点<sup>[38]</sup>。例如,硝酸乙胺离子液体就是通过硝酸与乙胺的酸碱中和反应得到的。我们课题组<sup>[39]</sup>合成了一系列不同阴离子的低粘度四甲基胍苯酚类离子液体 (Scheme 1.1),就是通过季铵化反应制备的。



Scheme 1.1

### (2) 两步合成法

大多数离子液体通过一步法是无法合成的，必须要采取两步合成法。此方法一般操作步骤如下：先由叔胺类物质与卤代烃合成季铵的卤化盐，再用目标阴离子  $Y^-$  置换出  $X^-$  离子或者加入 Lewis 算  $MX_y$ ，进而合成目标离子液体，下面展示的是烷基咪唑类离子液体的合成 (Scheme 1.2) [40]。



Scheme 1.2

两步合成法具有产率高，适应性广等特点。但是要特别注意的是在用目标阴离子置换  $X^-$  离子时，要确保离子交换完全，以免  $X^-$  离子残留在离子液体中影响其物化性质和使用性能。纯度较高的离子液体的合成一般采用离子交换树脂的方法来进行制备。我们课题组采用离子交换树脂的方法合成高纯度的 [Ch][AA] (胆碱氨基酸类) [41]、[P4444][AA] (季磷氨基酸类) [42]、[P4444][Ac] (季磷羧酸类) [43] 等离子液体。

## 1.2.5 离子液体特性

由于离子液体自身特性，有着传统有机溶剂无可比拟的优势 [44]。

(1) 离子液体的热稳定性高，对于大多数的离子液体，其分解温度在 300 °C 以上 [45]。

(2) 具有良好的溶解性，对许多有机物、无机物、金属有机化合物甚至是高分子化合物有很好的溶解性。

(3) 离子液体不易挥发，几乎没有蒸汽压，是有毒有害有机溶剂很到的替代品，减小对身体伤害以及环境污染。

(4) 可以在很宽的温度范围内呈现液体状态，有些离子液体的熔点甚至低至 -96 °C，液程达到 400 °C。

(5) 具有很好的可设计性，通过改变阴、阳离子组合或者引入新的官能团都能获得预期的离子液体。

(6) 具有较宽的电化学窗口，纯度高的非氯铝酸型离子液体的电化学窗口

范围基本在 4.5V~6.0V 之间<sup>[46-50]</sup>。

(7) 部分离子液体可与溶剂形成多相体系，可被用于催化、分离等体系。

(8) 离子液体易于回收再利用，这也是其作为绿色溶剂的内在要求。

## 1.2.6 离子液体应用

由于离子液体独特的性质，在许多领域表现了很好的应用前景。

### (1) 有机合成中的应用

离子液体在有机合成中有着重要的应用，由于其具有溶剂和催化剂的双重功能，可以作为很多反应的溶剂和催化剂，这方面已经受到了广泛的研究。邓友全课题组<sup>[51]</sup>报道了以[Bmim][PF<sub>6</sub>]或[Bmim][BF<sub>4</sub>]离子液体作为 Bigineli 反应合成嘧啶过程中的溶剂和催化剂。实验结果表明，在[Bmim][PF<sub>6</sub>]或[Bmim][BF<sub>4</sub>]作用下，合成所需要的时间大大缩短，产率达到 90%~99%。[Bmim]Cl · xAlCl<sub>3</sub> 组成的离子液体具有 Lewis 酸性，在催化 Fries 反应中，离子液体起着反应溶剂与催化剂的双重作用，展现出很好的应用效果。Harjani<sup>[52]</sup>研究了不同 AlCl<sub>3</sub> 的摩尔分数对反应的影响，发现当摩尔分数为 0.67 时，苯甲酸苯酯的 Fries 产率高达 97%。近年来，我们课题组也致力于酸、碱性离子液体在有机反应中的应用研究，在醇酮缩合反应<sup>[53]</sup>，酯交换反应<sup>[54]</sup>，Konevenagel<sup>[42]</sup>等反应中取得了一定的进展。

### (2) 气体吸收中的应用

CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、SO<sub>2</sub> 等温室气体和有毒有害气体排放量日益增加是人类面临的一大挑战。目前捕捉这类气体主要通过碳酸盐和胺类物质进行化学吸附<sup>[55]</sup>，这些方法存在这易腐蚀设备、能耗大、溶剂易挥发等缺点<sup>[55-58]</sup>，不太适用于浓度比较低的工业废气中。因此，开发新型的吸收这类气体的介质显得尤为迫切。功能化的离子液体在这方面表现出良好的工业应用前景。张锁江课题组报道的[P<sub>4444</sub>][AA]离子液体在常温常压下吸收 CO<sub>2</sub> 达到 8.5 wt%<sup>[59]</sup>，不久之后他们采用吸收位点更多的双氨基功能化的离子液体，其吸收 CO<sub>2</sub> 效率大于 15 wt%<sup>[60]</sup>。吴有庭课题组<sup>[61,62]</sup>报道的烷基咪唑羧酸类离子液体和双羧基功能化的离子液体分别在 H<sub>2</sub>S 和 SO<sub>2</sub> 气体吸收中有良好的吸收效果。离子液体具有吸收量大，通过加热或者减压的方法即可解吸的特点。目前，已经实现了离子液体吸收 CO<sub>2</sub> 工业化，较传统的化学溶剂吸收法更高效、清洁和节能<sup>[63]</sup>。

### (3) 萃取分离中的应用

离子液体具有高度可设计性的特点，只需要改变阴、阳离子结构就能实现离子液体对有机物的溶解性的调控，在加上离子液体密度大可以形成多相体系的特点，其在有机物和金属离子的萃取分离上得到了广泛应用。目前，离子液体在萃

取碱金属<sup>[64-66]</sup>、碱土金属<sup>[66-68]</sup>、重金属<sup>[69-71]</sup>和放射性金属<sup>[72]</sup>都有相关研究。Huddleston教授等<sup>[73]</sup>探究了一系列苯的衍生物在[Bmim][PF<sub>6</sub>]离子液体相与水相中的分配系数,并比较了离子液体在*n*-octanol-水间的分配,发现两者有对应关系。Rogers等<sup>[74,75]</sup>在咪唑阳离子离子液体上引入含有硫原子的结构,实现了对Hg<sup>2+</sup>, Cr<sup>2+</sup>的高效萃取。Luo等<sup>[76]</sup>详细的考察了不同结构的咪唑阳离子离子液体对Cs<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup>等有毒重金属离子的萃取性能。

#### (4) 生物质转化中的应用

生物质是自然界中取之不尽用之不竭的一类资源,生物质转化和综合利用是执行绿色化学的一项基础性课题。组分分离是生物质转化利用的关键技术之一。2002年,美国离子液体专家Rogers报道了离子液体具有很高的纤维素溶解性,并引起了很多人的关注,从此掀起了离子液体在生物质转化中的应用。紧接着Swatloski等人<sup>[77]</sup>研究了烷基咪唑氯盐对纤维素的溶解性,发现[Bmim]Cl对纤维素有着很好的溶解性。Zhang等人<sup>[78]</sup>报道了[Amim]Cl(1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐)具有良好的纤维素溶解能力。Ohno等人<sup>[79]</sup>采用1-乙基-3-甲基咪唑甲基膦酸酯盐溶解纤维素,在没有任何处理和加热的情况下,能溶解2~4 wt%纤维素。

#### (5) 电化学中的应用

离子液体由于其稳定的化学性质、较高的电导率、较宽的电化学窗口等特性,在电化学反应中表现出重要的应用前景。早在20世纪中叶就有人研究了氯铝酸型离子液体作为电解质电解氯化铝。张锁江等人<sup>[80]</sup>设计了一系列的含氟离子液体,结果表明,这类离子液体对金属氧化物如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO等具有一定的溶解度,存在一定的应用前景。离子液体除了可以作为镁<sup>[81]</sup>、钛<sup>[82]</sup>、铝等活泼有色金属的低温电解质外,还可以代替许多半导体和过渡金属元素电镀过程中所用到的剧毒电解液<sup>[83-85]</sup>。

#### (6) 纳米材料合成中的应用

由于离子液体具有很好的分散性和稳定性,在纳米材料合成中可以用作修饰剂、稳定剂和双功能催化剂。日本的Kimizuka和Nakashima<sup>[86]</sup>在离子液体中采用界面溶胶-凝胶法合成了尺寸可调控的TiO<sub>2</sub>纳米球,同时可以用金纳米粒子和羧酸盐分子进行修饰,[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]离子液体在其中起着溶剂与稳定剂的作用。Chujo等人<sup>[87]</sup>在咪唑阳离子中合成以及修饰了金纳米粒子,在水体系中通过粒子聚集过程,使其在阴离子的比色传感中有着特别高的消光染色。魏等<sup>[88]</sup>发现在离子液体[BMim][BF<sub>4</sub>]中合成单分散金属Ru纳米粒子时,Ru纳米粒子表面存在[BMim][BF<sub>4</sub>]液体层,两者之间会形成很强的物理吸附作用,使得[BMim][BF<sub>4</sub>]起到了修饰剂和保护剂的双重作用。

## 1.3 功能化离子液体

### 1.3.1 功能化离子液体概念

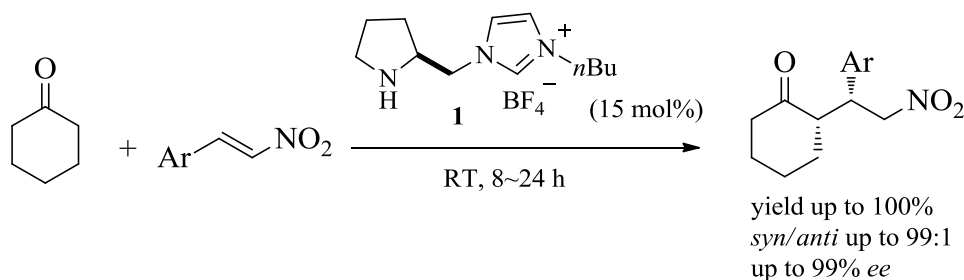
功能化离子液体<sup>[89]</sup> (task-specific ionic liquids) 是指将特定的官能团引入到离子液体中的阴/阳离子, 从而调整离子液体的化学组成, 实现离子液体物理化学性质的改变, 得到具有所需功能的离子液体。近年来, 利用离子液体的可设计性, 功能化离子液体的设计、合成和应用受到了广泛的研究, 并在催化、分离、材料和有机合成等方面有着广阔的工业应用前景, 这使得功能化离子液体的制备和应用成为近年来发展最为迅速的领域之一。

### 1.3.2 功能化离子液体种类

#### (1) 手性功能化离子液体

在不对称合成中, 需要用到手性配体或含金属的手性配合物催化剂, 利用离子液体的高度可设计性, 近年来手性离子液体在不对称反应中的得到迅速发展。

Luo 等人<sup>[90]</sup>合成了一种新型的哌啶-咪唑类的手性离子液体, 催化不对称的 Michal 加成反应 (Scheme 1.3)。Bao 等人<sup>[91]</sup>首次以天然氨基酸为原料合成了一系列咪唑类的手性离子液体。Xia 等人<sup>[92]</sup>以廉价的 D-甘露醇为原料, 在离子液体的结构中引入高手性诱导能力的配体骨架, 合成了一系列的离子型手性磷配体, 并在对烯酰胺和  $\alpha$ -脱氢氨基酸酯的不对称氢化反应中显示了高活性和高对映选择性。



Scheme 1.3

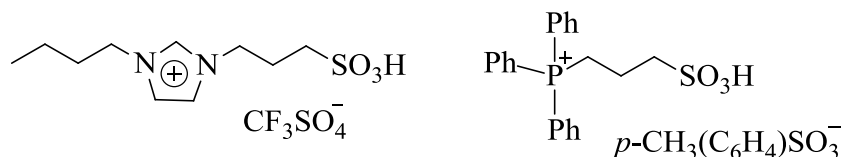
#### (2) 酸性功能化离子液体

酸性功能化离子液体分为 Lewis 酸性和 Brønsted 酸性离子液体。最为常见的 Lewis 酸性功能化离子液体是以氯铝酸根为阴离子。这类离子液体在室温下大多为液态, 由于  $\text{AlCl}_3$  对水很不稳定, 存在着操作不便和环境污染等问题, 因此最

近发展出了以  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$  等金属卤化物为阴离子前体的离子液体<sup>[93]</sup>。

Abbott 等人<sup>[94]</sup>将不同结构的季铵盐和  $\text{ZnCl}_2$  按一定的比例混合, 在加热状态下搅拌和合成出了季铵盐-氯化锌离子液体, 发现它们的凝固点与它们的组成离子的大小有关, 组成离子尺寸越大, 凝固点越低。随后, Abbott 等人<sup>[95]</sup>以  $\text{ZnCl}_2$  分别与尿素和乙酰胺混合, 得到了液态的离子液体, 并且测定了它们的粘度、电导率、密度、相特性和表面张力等物理化学性质。Dai 等人<sup>[96]</sup>报道了以盐酸三乙胺和  $\text{FeCl}_3$  合成的  $\text{EtNHCl}^- \text{FeCl}_3$  功能化酸性离子液体, 用于苯的烷基化反应的介质。结果表明, 单一的  $\text{EtNHCl}^- \text{FeCl}_3$  体系不能促进反应的进行, 随着向反应体系中通入  $\text{HCl}$  气体量的增加, 烷基化反应的产率逐渐升高。

相比于 Lewis 酸性离子液体, Brønsted 酸性离子液体的研究比较晚, 近年来以磺酸基功能化为代表的 Brønsted 酸性离子液体得到迅速发展。Cole 等人<sup>[97]</sup>于 2002 年首次报道了在阳离子中引入磺酸基团, 合成了酸性较强的 Brønsted 酸性离子液体, 其结构如 Scheme 1.4 所示。这种设计思路为寻找酸性更强的离子液体带来了启发。近年来, 我们课题组合成了一系列磺酸基功能化的酸性离子液体, 用于催化水杨酸异戊酯、苹果酯等的合成<sup>[98,99]</sup>。



Scheme 1.4

### (3) 碱性功能化离子液体

碱性功能化离子液体的起步比较晚, 但近来以 Lewis 碱性为主的离子液体大量被报道, 为发展绿色碱性催化开辟了一条新途径。碱性功能化离子液体同时具有无机碱的优势和离子液体的优势, 已经在 Henry 反应<sup>[100]</sup>、Michael 加成<sup>[101]</sup>、Heck 偶联反应<sup>[102]</sup>、Knoevenagel 缩合<sup>[103]</sup>、羰基化反应<sup>[104]</sup>、酯交换反应<sup>[105]</sup>等反应中获得应用。碱性功能化离子液体分为 Lewis 碱功能化和 Brønsted 碱功能化。

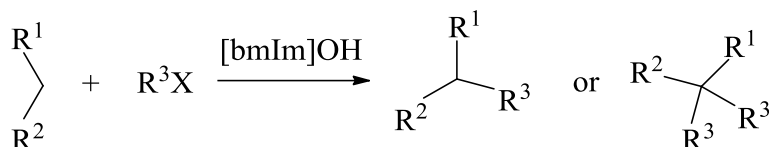
以乳酸根<sup>[106]</sup>、羧酸根<sup>[107]</sup>、氨基、二氰胺根<sup>[108]</sup>、咪唑阴离子<sup>[109]</sup>、卤素负离子<sup>[110]</sup>为阴离子的离子液体具有潜在的 Lewis 碱性。近年来, 利用 Lewis 碱性离子液体对  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等有毒有害气体的固定和转化研究得到了很大进展。以氢氧根、硫酸氢根、磷酸二氢根为阴离子的具有潜在的 Brønsted 碱性。 $[\text{Bmim}]\text{OH}$  是被研究的比较早的 Brønsted 碱性离子液体, 在很多反应中有着很好的应用。



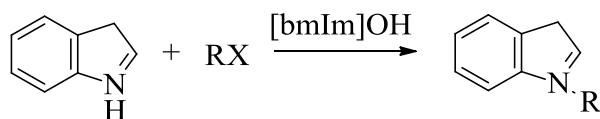
## 1.4 离子液体催化应用

### 1.4.1 烷基化反应

烷基化反应指有机物分子中 C、N、O 上的氢原子被烷基所取代。传统的催化剂往往需要强碱性的催化剂，比如氰化钠，氢氧化钾，正丁基锂，三乙胺等，并且往往要用到溶剂或者相转移催化剂，有时还需借助微波辐射等手段。这样造成了溶剂和催化剂回收难，产物和溶剂分离困难和环境污染等问题。Ranu 等人<sup>[111]</sup>以碱性离子液体[bmIm]OH（氢氧化 1-丁基-3-甲基咪唑盐）为催化剂和溶剂，探讨了它在活泼亚甲基化合物和卤代烃的烷基化反应中的应用（Scheme 1.5）。结果表明，以[bmIm]OH 为催化剂和溶剂，在短时间内能得到很高的产率，并且操作简单。Le 课题组<sup>[112]</sup>将[bmIm]OH 催化了吡咯和吲哚的 N-烷基化反应（Scheme 1.6），该方法具有产率高、反应时间短、反应条件温和操作简便等优点。



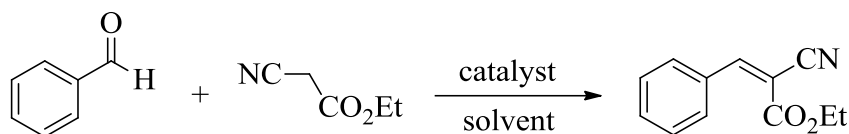
Scheme 1.5



Scheme 1.6

### 1.4.2 Konevenagel 缩合反应

Konevenagel 缩合反应是有机合成中形成 C—C 双键的重要方法，它是由含羰基的化合物与活泼亚甲基化合物脱水缩合形成  $\alpha,\beta$ -二羰基化合物。Liu 等<sup>[113]</sup>报道了 1-(2-哌啶基-乙基)-3-甲基咪唑吗啉乙基磺酸盐（[PemIm][Mes]）双位点碱性离子液体催化 Konevenagel 反应（Scheme 1.7）。研究表明，双位点碱性离子液体 [PemIm][Mes] 比单位点的碱性离子液体 [PemIm][BF<sub>4</sub>] 和 [bmIm][Mes] 对 Konevenagel 反应具有显著的协同催化作用。[PemIm][Mes] 还具有很好的底物普适性和重复使用性。

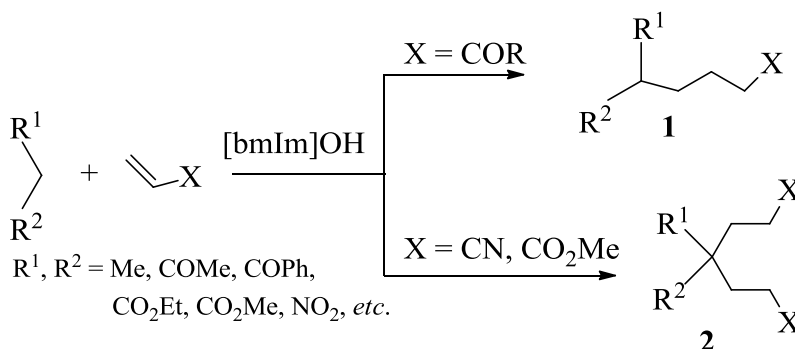


Scheme 1.7

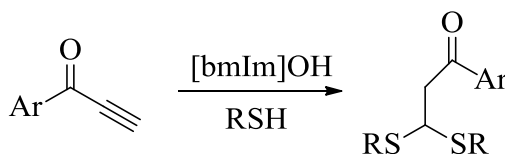
Wang 等<sup>[114]</sup>设计合成了同时含有 Brønsted 碱和 Lewis 碱的氢氧化 1-甲基-3-[2-(*N,N*-二乙基)氨基]离子液体, 并研究了它在 Knoevenagel 反应中的催化性能和机理。结果表明, 在短时间内芳香醛的收率可达 90%~99%。我们课题组<sup>[42]</sup>研究了 [P<sub>4444</sub>][AA] (四丁基磷氨基酸盐) 碱性离子液体在 Knoevenagel 缩合反应中的催化性能。结果表明 [P<sub>4444</sub>][Pro] (四丁基磷脯氨酸盐) 离子液体在催化 Knoevenagel 反应中展现较好的催化效果。在不添加溶剂条件下, 能在短时间内得到很高的产率。

### 1.4.3 Michael 加成反应

Michael 反应是形成 C—C 双键的重要方法之一。通常采用强碱催化剂, 但是容易产生副反应。Ranu 等<sup>[115]</sup>研究发现, [Bmim]OH 对羧酸酯、腈类以及共轭酮与活泼亚甲基化合物的 Michael 加成反应有很好的催化效果。研究发现, 当底物为  $\alpha,\beta$ -不饱和酮时, 得到如 Scheme 1.8 所示的产物 1, 其收率为 80%~96%; 而  $\alpha,\beta$ -不饱和酯和腈与开链的 1,3-二羰基化合物反应能一步得到对应的双加成产物 2, 收率为 80%~95%。随后, Ranu<sup>[111]</sup>又进一步研究了  $\alpha,\beta$ -炔烃与硫醇的 Michael 加成反应 (Scheme 1.9)。

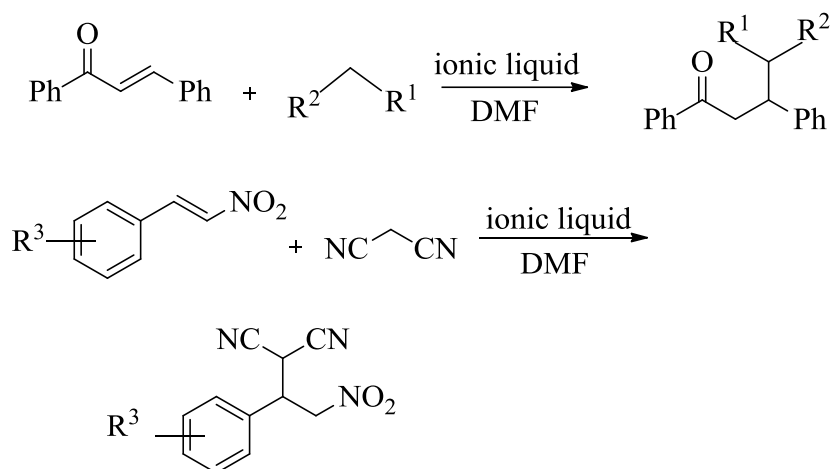


Scheme 1.8



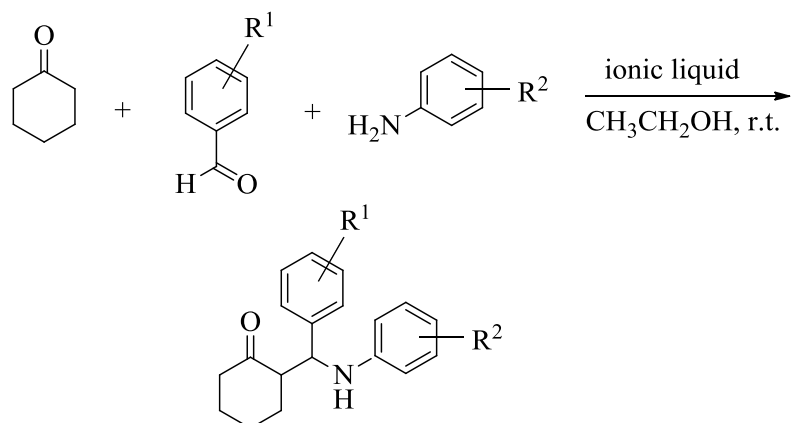
Scheme 1.9

Liu 等<sup>[116]</sup>报道了乳酸脲碱性离子液体催化活性亚甲基化合物与不饱和硝基化合物和查尔耳酮的 Michael 加成反应 (Scheme 1.10)。研究表明乳酸脲离子液体是一种高效的 Michael 加成反应催化剂, 反应条件温和, 操作简单。



#### 1.4.4 Mannich 反应

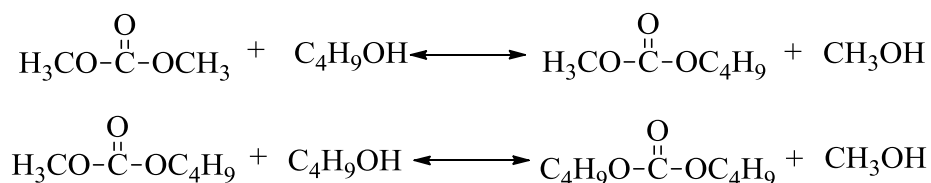
Mannich 反应是合成  $\beta$ -氨基羰基化合物常用的方法。文献中催化 Mannich 反应采用的催化剂主要有 Lewis 酸、Lewis 碱、有机金属和稀土盐。Gong<sup>[117]</sup>采用了芳香胺、芳香胺和环己酮的三组分组成的“一锅法” Mannich 反应 (Scheme 1.11), 考察了碱性离子液体[Bmim]OH 的催化性能。此外还研究了不同溶剂、不同结构的醛和胺对 Mannich 反应的影响。



#### 1.4.5 酯交换反应

近年来, 酯交换反应广泛的用于合成碳酸二烷基酯, 相比于传统的光气法合

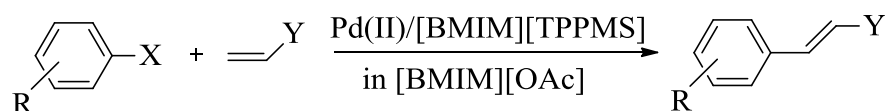
成碳酸二烷基酯，酯交换法具有高效、环保、操作简单等有点。我们课题组<sup>[54]</sup>以碱性的[N<sub>2222</sub>][AA]（四乙基铵氨基酸盐）离子液体催化正丁醇与碳酸二甲酯的酯交换反应合成碳酸二丁酯（Scheme 1.12）。研究结果发现，[N<sub>2222</sub>][Pro]（四乙基铵脯氨酸盐）离子液体在催化合成碳酸二丁酯中起着双位点协同催化作用，碳酸二丁酯产率达到 72%。同时，[N<sub>2222</sub>][Pro]在催化其它醇的酯交换具有很好的效果。Han 和 Luo<sup>[105]</sup>报道了以[Bmim]OH 为碱性催化剂催化正戊醇与碳酸二甲酯合成碳酸二戊酯，在最佳的反应条件下，碳酸二戊酯的产率达到 75.8%。



Scheme 1.12

#### 1.4.6 Heck 偶联反应

Heck 偶联反应是众多药物中间体和精细化学品的有效合成手段之一。通常 Heck 反应需要用到贵金属钯化合物、缚酸剂、膦配体和有机溶剂。钯催化剂的稳定性和活性容易受到缚酸剂等的影响，并且反应完后形成粘稠的糊状物，给后续分离造成很大的困难，还会使得钯催化剂中毒失活。因此，Liu 等<sup>[118]</sup>报道了以碱性离子液体[BMIM][OAc]（1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐）与[BMIM][TPPMS]（1-丁基-3-甲基咪唑三苯基膦单磺酸盐）离子型膦配体组成的双离子液体系统中，钯催化剂催化丙烯酸乙酯与溴苯的 Heck 交叉偶联反应（Scheme 1.13），得到的肉桂酸乙酯的产率达到 60%。在双离子液体系统中钯催化剂重复使用 11 次后仍具有比较好的催化活性。双离子液体系统与钯催化剂构成的催化体系在其它底物的 Heck 反应中也同样具有比较好的催化效果。



Scheme 1.13

#### 1.4.7 Aldol 缩合反应

Aldol 缩合反应可以用来合成具有光学活性化合物，也是最为有效的合成方法，它是通过含有  $\alpha$ -活泼氢的硝基烷烃类化合物与羰基反应，该反应的原子经济效应高，很吸引人。Zhu 等人<sup>[119]</sup>合成了以 1,1,3,3-四甲基胍为阳离子，乳酸根为

阴离子的碱性离子液体，用于催化 Aldol 反应，结果表明[TMG][Lac]催化 Aldol 反应表现出优良的区域选择性和化学选择性，且具有很好的循环使用性。



Scheme 1.14

为了探讨胍类离子液体催化 Aldol 反应机理,Zhu 等人<sup>[120]</sup>设了多种结构不同阴离子的四甲基胍离子液体，通过研究不同阴离子对反应的影响，从分子间相互作用的角度解释阴离子对 Aldol 反应的调控作用。

## 1.5 本论文研究背景与研究内容

传统的固体碱性催化剂制备复杂，催化活性不高，催化剂易失活，而传统的液体碱催化剂易被大气中的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等杂质污染，且反应完后与产物分离困难。在绿色化学这一主导原则下，开发新型的高效、环保、易回收的绿色碱性催化剂是发展绿色化学的重要课题之一。离子液体作为一类绿色反应介质受到了广泛的研究，它的可设计性给离子液体提供了广阔的应用空间。近几年来，Lewis 碱性功能化离子液体的开发逐渐的受到了大家的关注，相比传统的碱性催化剂它更为高效环保。此外，还可以根据反应和催化过程的特点，适当的改变阴、阳离子结构，设计出适合催化反应需要的碱性离子液体催化剂。

基于这样的研究背景，本文旨在开发新型，高效的绿色碱性催化剂，解决传统催化剂催化活性低，对环境污染大，对设备腐蚀严重等问题。本论文根据特定反应需要，定向设计合成了多种 Lewis 碱性功能化离子液体，并应用于催化环氧丙烷醇解制取醇醚，酯交换合成碳酸二丁酯，甘油一步法制缩水甘油等具有潜在应用前景的绿色化学反应。通过探索不同结构离子液体对反应的影响，并且采用量子化学计算，离子液体 pH 测定等辅助手段，从本质上揭示离子液体与底物的作用机制，进而提出催化机理。此外，详细的考察了反应温度，反应时间，催化剂用量，反应物摩尔比等反应参数对反应的影响，得到最优化的反应条件。

## 参考文献

- [1] 闵恩泽, 吴巍. 绿色化学于化工[M]. 化学工业出版社, 2002.
- [2] 吴延华, 朱明乔, 管雁, 万惠霖. 绿色催化在绿色化学与技术中的定位和机遇[J]. 浙江师范大学学报(自然科学版), 2002, 25(4): 380–385.
- [3] 闵恩泽. 绿色化学技术[M]. 南昌:江西科学技术出版社, 2001, 1–454.
- [4] 闵恩泽, 傅军. 绿色化工技术的进展[J]. 化工进展, 1999, 3: 5–14.
- [5] Garc ía-López E, Marc G, Megna B, Parisi F, Armelao L, Trovarelli A, Boaro M, Palmisano L. SrTiO<sub>3</sub>-based perovskites: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas–solid regime under simulated solar irradiation[J]. Journal of Catalysis, 2015, 321: 13–22.
- [6] Williams G, Seger B, Kamat P V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide[J]. 2008, 2(7): 1487–1491.
- [7] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, Tran K L T, Weaver K J, Forbes D C, Davis, Jr J H. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(21): 5962–5963.
- [8] Ying A, Ni Y, Xu S, Liu S, Yang J, Li R. Novel DABCO based ionic liquids: green and efficient catalysts with dual catalytic roles for aqueous Knoevenagel condensation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(14): 5678–5682.
- [9] Giessen T W, Altegoer F, Nebel A J, Steinbach R M, Bange G, Marahiel M A. A synthetic adenylation-domain-based tRNA-aminoacylation catalyst[J]. Angewante Chemie-International Edition, 2015, 54(8): 2492–2496.
- [10] Tian T, Ai L, Liu X, Li L, Li J, Jiang J. Synthesis of hierarchical FeWO<sub>4</sub> architectures with {100}-Faceted nanosheet assemblies as a robust biomimetic catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(4): 1171–1178.
- [11] Chethana B K, Mushrif Samir H. Brønsted and Lewis acid sites of Sn-beta zeolite, in combination with the borate salt, catalyze the epimerization of glucose: A density functional theory study[J]. Journal of Catalysis, 2015, 323: 158–164.
- [12] Rutkowska M, D áz U, Palomares A E, Chmielarz L. Cu and Fe modified

derivatives of 2D MWW-type zeolites (MCM-22, ITQ-2 and MCM-36) as new catalysts for DeNO<sub>x</sub> process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 168–169: 531–539.

[13] Yan Y, Jiang S, Zhang H, Zhang X. Preparation of novel Fe-ZSM-5 zeolite membrane catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a membrane reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 259: 243–251.

[14] Li Z-M, Zhou Y, Tao D-J, Huang W, Chen X-S, Yang Z. MOR zeolite supported Brønsted acidic ionic liquid: an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for ketalization[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(24): 12160-12167.

[15] Wilkes J S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 73–80.

[16] 邓友全. 离子液体—性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006, 1–9.

[17] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体—从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006, 1–2.

[18] 张星辰. 离子液体—从理论基础到研究进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 3–8.

[19] Hurley F H. Electrodeposition of aluminum[P]. US Patent 2446331, 1948.

[20] Wier T P, Hurley F H. Electrodeposition of aluminum[P]. US Patent 2446349, 1948.

[21] Wier T P. Electrodeposition of aluminum[P]. US Patent 2446350, 1948.

[22] Osteryoung R A, Chun H L, Koch V R, Miller L L. An electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97(11): 3264–3265.

[23] Wilkes J S, Levisky J A, Wilson R A, Hussey C L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis[J]. *Inorganic Chemistry*, 1982, 21(3): 1263–1264.

[24] Scheffler T B, Hussey C L, Seddon K R, Kear C M, Armitage P D. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-)[J]. *Inorganic Chemistry*, 1983, 22(15): 2099–2100.

[25] Appleby D, Hussey C L, Seddon K R, Turp J E. Room-temperature ionic liquids as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes[J]. *Nature*,

- 1986, 323: 614–616.
- [26] Wikes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. Journal of the Chemical Society. Chemical Communications, 1992, 1992(13): 965–967.
- [27] 杨雅立, 王晓化, 寇元, 闵恩泽. 不断壮大的离子液体家族[J]. 化学进展, 2003, 15(6): 471–476.
- [28] 王均凤, 张锁江, 陈慧萍, 李 闲, 张密林. 离子液体的性质及其在催化反应中的应用[J]. 过程工程学报, 2003, 3(2): 177–185.
- [29] Mastsumoto H, Maesuda T, Miyazaki Y. Room temperature molten salts based on trialkylsulfonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. Chemistry Letters, 2000, 29(12): 1430–1431.
- [30] Stegemann H, Rohde A, Reiche A. Room-temperature molten polyiodides. Electrochim[J]. Electrochimica Acta, 1992, 37(3): 379–383.
- [31] Mateus N M M, Branco L C, Lourenco N M T. Synthesis and properties of tetra-alkyl-dimethylguanidinium salts as a potential new generation of ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2003, 5(3): 347–352.
- [32] Xie H B, Zhang S B, Duan H F. An ionic liquid based on a cycling guanidinium cation is an efficient medium for the selective oxidation of benzyl alcohols[J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45(9): 2013–2015.
- [33] Pujol-fortin M L, Galin J C. Poly(ammonium alkoxydicyanoethenolates) as new hydrophobic and highly dipolar poly(zwitterions). 1. Synthesis [J]. Macromolecules, 1991, 24(16): 4523–4530.
- [34] Cole A C, Jensen J L, Ntai I. Novel Bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(21): 5962–5963
- [35] Baudequin C, Baudoux J, Levillain J. Ionic liquids and chirality: opportunities and challenges[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2003, 14(20): 3081–3093.
- [36] Howarth J, Hanloin K, Fayne D. Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous lewis acids in the Diels-Alder reaction[J]. Tetrahedron Letters, 1999, 38(17): 3097–3011.
- [37] MacFarlane D R, Pringle J M, Johansson K M, Forsyth S A, Forsyth M. Lewis base ionic liquids[J]. Chemical Communications, 2006, 1905–1917.
- [38] 胡德荣, 张新位, 赵景芝. 离子液体简介[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2005, 26(2): 1291–1298.



- [39] Tao D-J, Hu W-J, Chen F-F, Chen X-S, Zhang X-L, Zhou Y. Low-viscosity tetramethylguanidinium-based ionic liquids with different phenolate anions: synthesis, characterization, and physical properties[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(12): 4031–4038.
- [40] 李汝雄. 离子液体—走向工业化的绿色溶剂[J]. *现代化工*, 2003, 23(10): 17–21.
- [41] Tao D-J, Cheng Z, Chen F-F, Li Z-M, Hu N, Chen X-S. Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(6): 1542–1548.
- [42] Ouyang F, Zhou Y, Li Z-M, Hu N, Tao D-J. Tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids as efficient catalysts for solvent-free Knoevenagel condensation reactions[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(8): 1377–1388.
- [43] Tao D-J, Ouyang F, Li Z-M, Hu N, Yang Z, Chen X-S. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(48): 17111–17116.
- [44] 刘鹰. 离子液体在催化过程中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008, 1–4.
- [45] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2071–2083.
- [46] Sun J, Forsyth M, MacFarlane D R. Room-temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(44): 8858–8864.
- [47] MacFarlane D R, Meakin P, Sun J, Amini N, Forsyth M. Pyrrolidinium Imides: A New Family of Molten Salts and Conductive Plastic Crystal Phases[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(20): 4164–4170.
- [48] Matsumoto H; Yanagida M; Tanimoto K. Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide[J]. *Chemistry Letters*, 2000, 8: 922–923.
- [49] Kadish K M, Ding J Q, Malinski T. Resistance of nonaqueous solvent systems containing tetraalkylammonium salts. Evaluation of heterogeneous electron transfer rate constants for the ferrocene/ferrocenium couple[J]. 1984, 56(9): 1741–1744.
- [50] Noninski V C. Magnetic field effect on copper electrodeposition in the Tafel potential region[J]. *Electrochimica Acta*, 1997, 42(2): 251–254.

- [51] Peng J J, Deng Y Q. Ionic liquids catalyzed Biginelli reaction under solvent-free conditions[J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42: 5917–5925.
- [52] Harjani J R, Nara S J, Salunkhe M M. Fries rearrangement in ionic melts[J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42: 1979–1985.
- [53] Tao D-J, Li Z-M, Cheng Z, Hu N, Chen X-S. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using Bronsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(50): 16263–16269.
- [54] Ouyang F, Wang Z-Z, Zhou Y, Cheng Z, Lu Z-H, Yang Z, Tao D-J. Highly efficient and selective synthesis of dibutyl carbonate via the synergistic dual activation catalysis of tetraethylammonium proline ionic liquids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 492: 177–183.
- [55] IPCC special report on carbon dioxide capture and storage. New York: Cambridge University Press, 2008, 10011–4211.
- [56] Bolland O. Comparison of two CO<sub>2</sub> removal options in combined cycle power plants[J]. *Mathieu P. Energy Convers Manage*, 1988, 39: 1653–1663.
- [57] Bolland O, Undrum H. A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants[J]. *Advances in Environmental Research*, 2003, 7(4): 901–911.
- [58] Chiesa P, Consonni S. Natural gas fired combined cycles with low CO<sub>2</sub> emissions[J]. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the Asme*, 2000, 122: 429–436.
- [59] Zhang J, Zhang S, Dong K, Zhang Y, Shen Y, Lu X. Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acids ionic liquids[J]. *Chemistry A European Journal*, 2006, 12(15): 4021–4026.
- [60] Zhang Y, Zhang S, Lu X, Zhou Q, Fan W, Zhang X. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, 15(12): 3003–3011.
- [61] Huang K, Cai D-N, Chen Y-L, Wu Y-T, Hu X-B, Zhang Z-B. Thermodynamic validation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium carboxylates as task-specific ionic liquids for H<sub>2</sub>S absorption[J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(6): 2227–2235.
- [62] Huang K, Lu J-F, Wu Y-T, Hu X-B, Zhang Z-B. Absorption of SO<sub>2</sub> in aqueous solutions of mixed hydroxylammonium dicarboxylate ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215: 36–44.

- [63] Maiti A. Theoretical screening of ionic liquid solvents for carbon capture[J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(7): 628–631.
- [64] Chun S, Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether[J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73(15): 3737–3741.
- [65] Luo H, Dai S, Bonnesen P V, Buchanan A C I, Holbrey J D, Bridges N J, Rogers R D. Extraction of cesium ions from aqueous solutions using calix[4]arene-bis(*tert*-octylbenzocrown-6) in ionic liquids[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(11): 3078–3083.
- [66] Luo H, Dai S, Bonnesen P V. Solvent extraction of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Cs}^+$  based on room-temperature ionic liquids containing monoaza-substituted crown ethers[J]. *Analytical Chemistry* 2004, 76(10): 2773–2779.
- [67] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, Griffin S T, Rogers R D. Traditional extractants in nontraditional solvents: groups 1 and 2 extraction by crown ethers in roomtemperature ionic liquids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(10): 3596–3604.
- [68] Dai S, Ju Y H, Barnes C E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999, 8: 1201–1202.
- [69] Visser A E, Swatloski R P, Griffin S T, Hartman D H, Rogers R D. Liquid/liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids[J]. *Separation Science and Technology*, 2001, 36(5-6): 785–804.
- [70] Shimojo K, Goto M. Solvent extraction and stripping of silver ions in room-temperature ionic liquids containing calixarenes[J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(17): 5039–5044.
- [71] Visser A E, Swatloski R P, Reichert W M, Mayton R, Sheff S, Wierzbicki A, Davis J H Jr, Rogers R D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions[J]. *Chemical Communications*, 2001, (1): 135–136.
- [72] Nakashima K, Kubota F, Maruyama T, Goto M. Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction[J]. *Analytical Sciences*, 2003, 19(8): 1097–1098.
- [73] Huddleston J G, Willauer H D, Swatloski R P, Visser A E, Rogers R D. Room temperature ionic liquids as novel media for “clean” liquid-liquid extraction[J]. *Chemical Communications*, 1998, (16): 1765–1766.

- [74] Visser A E, Richard P, Rogers R D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of  $\text{Hg}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ : Synthesis, characterization, and extraction studies[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(11): 2523–2529.
- [75] Holbrey J D, Visser A E, Rogers R D. Mercury(II) partitioning from aqueous solutions with a new, hydrophobic ethylene-glycol functionalized bis-imidazolium ionic liquid[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(2): 129–135.
- [76] Luo H M, Dai S, Bonnesen P V, Buchanan A C. Separation of fission products based on ionic liquids: Task-specific ionic liquids containing an aza-crown ether fragment[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 418(1-2): 195–199.
- [77] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18): 4974–4975.
- [78] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J. 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(20): 8272–8277.
- [79] Fukaya Y, Hayashi K, Wada M, Ohno H. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(1): 44–46.
- [80] 张锁江, 左勇, 周清, 张香平, 李凯明. 一种冰晶石离子液体的合成方法[P]. CN 200910078228.1, 2009.
- [81] Cheek G T, O'Grady W E, Zein El Abedin S, Moustafa E M, Endres F. Studies on the electrodeposition of Magnesium in ionic liquids[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(1): D91–D95.
- [82] Andriyko Y, Nauer G E. Electrochemistry of  $\text{TiCl}_4$  in 1-butyl-2,3-dimethyl imidazolium azide[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(2): 957–962.
- [83] Gou S P, Sun I W. Electrodeposition behavior of nickel and nickel-zinc alloys from the zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride low temperature molten salt[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2538–2544.
- [84] Endres F. Electrodeposition of nanosized germanium from  $\text{GeBr}_4$  and  $\text{GeCl}_4$  in an ionic liquid[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2002, 5(3): C38–C40.
- [85] Huang Q, Bedell S W, Romankiw L T. Single-crystalline germanium thin films by electrodeposition and solid-phase epitaxy[J]. *Electrochemical and Solid State Letters*, 2007, 10(11): D124–D126.

- [86] Nakashima T, Kimizuka N. Interfacial synthesis of hollow TiO<sub>2</sub> microspheres in ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(21): 6386–6387.
- [87] Itoh H, Naka K, Chujo Y. Synthesis of gold nanoparticles modified with ionic liquid based on the imidazolium cation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(10): 3026–3027.
- [88] 魏珺芳, 王延吉, 励娟. 离子液体[Bmim]BF<sub>4</sub> 中单分散 Ru 纳米粒子的制备及选择加氢性能[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(5): 850–854.
- [89] Davis J H Jr. Task-specific ionic liquids[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(9): 1072–1077.
- [90] Luo S, Mi X, Zhang L, Liu S, Xu H, Cheng J-P. Functionalized chiral ionic liquids as highly efficient asymmetric organocatalysts for Michael addition to nitroolefins[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(19): 3093–3097.
- [91] Bao W, Wang Z, Li Y. Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2003, 68(2): 591–593.
- [92] Zhao Y, Huang H, Shao J, Xia C. Readily available and recoverable chiral ionic phosphite ligands for the highly enantioselective hydrogenation of functionalized olefins[J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2011, 22(7): 769–774.
- [93] Kumar A, Pawar S S. Converting exo-selective Diels-alder reaction to endo-Selective in chloroaluminate ionic liquids[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(4): 1419–1420.
- [94] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R. Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures[J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(11): 3447–3452.
- [95] Abbott A P, Barron J C, Ryder K S, Wilson D. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(22): 6495–6501.
- [96] Jia L-J, Wang Y-Y, Chen H, Shan Y-K, Dai L-Y. Alkylation of benzene with 1-hexene in acidic ionic liquid systems: Et<sub>3</sub>NHCl-FeCl<sub>3</sub> and Et<sub>3</sub>NHCl-AlCl<sub>3</sub> ionic liquids[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, 86(2): 267–273.
- [97] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, Tran K L T, Weaver K J, Forbes D C, Davis, Jr J H. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(21): 5962–5963.
- [98] Tao D-J, Wu J, Wang Z-Z, Chen X-S. SO<sub>3</sub>H-functionalized Brønsted acidic ionic

liquids as efficient catalysts for the synthesis of isoamyl salicylate[J]. RSC Advances, 2014, 4(1): 1–7.

[99] Liu Y, Wang Y-T, Liu T, Tao D-J. Facile synthesis of fructose from ethyl acetoacetate and ethylene glycol catalyzed by SO<sub>3</sub>H-functionalized Brønsted acidic ionic liquids[J]. RSC Advances, 2014, 4(43): 22520–22525.

[100] Jiang T, Gao H, Han B, Zhao G. Ionic liquid catalyzed Henry reactions[J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45(12): 2699–2701.

[101] Xu J-M, Qian C, Liu B-K, Lin X-F. A fast and highly efficient protocol for Michael addition of N-heterocycles to  $\alpha,\beta$ -unsaturated compound using basic ionic liquid [bmIm]OH as catalyst and green solvent[J]. Tetrahedron, 2007, 63(4): 986–990.

[102] Forsyth S A, Goodrich P, Hardacre C, Seddon K R. Functionalised ionic liquids: synthesis of ionic liquids with tethered basic groups and their use in Heck and Knoevenagel reactions[J]. New Journal of Chemistry, 2010, 34(4): 723–731.

[103] Xin X, Guo X, Duan H, Lin Y, Sun H. Efficient Knoevenagel condensation catalyzed by cyclic guanidinium lactate ionic liquid as medium[J]. Catalysis Communications, 2007, 8(2): 115–117.

[104] Yu B, Zhang H, Zhao Y, Chen S, Xu J, Hao L, Liu Z. DBU-based ionic-liquid-catalyzed carbonylation of *o*-phenylenediamines with CO<sub>2</sub> to 2-benzimidazolones under solvent-free conditions[J]. ACS Catalysis, 2013, 3(9): 2076–2082.

[105] Han S, Luo M, Zhou X, He Z, Xiong L. Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [bmIm]OH catalyst[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(15): 5433–5437.

[106] Pernak J, Goca I, Mirska I. Anti-microbial activities of protic ionic liquids with lactate anion[J]. Green Chemistry, 2004, 6(7): 323–329.

[107] Yoshizawa-Fujita M, Johansson K, Newman P, MacFarlane D R, Forsyth M. Novel Lewis-base ionic liquids replacing typical anions[J]. Tetrahedron Letters, 2006, 47(16): 2755–2758.

[108] MacFarlane D R, Forsyth S A, Golding J, Deacon G B. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium, and pyrrolidinium salts of the dicyanamide ion[J]. Green Chemistry, 2002, 4: 444–448.

[109] 陈学伟, 李雪辉, 宋红兵, 吕扬效, 王芙蓉, 胡艾希. 咪唑阴离子型碱性离子液体的合成及其催化 Knoevenagel 缩合反应[J]. 催化学报, 2008, 29(10): 957–959.

- [110] MacFarlane D R, Golding J, Forsyth S, Forsyth M, Deacon G B. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion[J]. *Chemical Communications*, 2001, 1430–1431.
- [111] Ranu B C, Banerjee S, Jana, R. Ionic liquid as catalyst and solvent: the remarkable effect of a basic ionic liquid, [bmIm]OH on Michael addition and alkylation of active methylene compounds[J]. *Tetrahedron*, 2007, 63(3): 776–782.
- [112] Le Z-G, Zhong T, Xie Z-B, Xu J-P. A simple N-Substitution of pyrrole and indole using basic ionic liquid [BmIm][OH] as catalyst and green solvent[J]. *Heterocycles*, 2009, 78(8): 2013–2020.
- [113] Liu W, Liu Y. Synergistic effect of an ionic liquid catalyst with two kinds of basic sites on Knoevenagel condensation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(8): 771–776.
- [114] 王丽冰, 高金宝, 邹婷, 陆亮, 刘晔, 高国华. Lewis-Brønsted 复合碱性离子液体的合成及其在催化 Knoevenagel 缩合反应中溶剂效应的研究[J]. *化学通报*, 2008, 8: 626–630.
- [115] Ranu B C, Banerjee S. Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmlm]OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles[J]. *Organic Letters*, 2005, 7(14): 3049–3052.
- [116] Guanidinium lactate ionic liquid: An efficient and recycling catalyst for Michael addition reaction[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2009, 25(2): 169–173.
- [117] Gong K, Fang D, Wang H-L, Liu Z-L. Basic functionalized ionic liquid catalyzed one-pot Mannich-type reaction: Three component synthesis of  $\beta$ -Amino carbonyl compounds[J]. *Monatshefte für Chemie*, 2007, 138(11): 1195–1198.
- [118] 刘晔, 李敏, 路勇, 吴海虹, 高国华. 功能离子液体复合体系中钯催化的 Heck 偶联反应[J]. *高等学校化学学报*, 2007, 28: 723–726.
- [119] Zhu A L, Jiang T, Wang D. Direct aldol reactions catalyzed by 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate without solvent[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7(7): 514–517.
- [120] Zhu A L, Jiang T, Han B X. Study on guanidine-based task-specific ionic liquids as catalysts for direct aldol reactions without solvent[J]. *New Journal of Chemistry*, 2006, 30(5): 736–740.

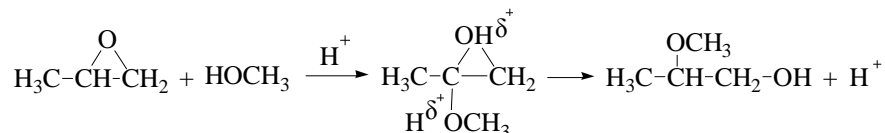
## 第 2 章 四丁基磷羧酸离子液体催化环氧丙烷醇解

### 2.1 前言

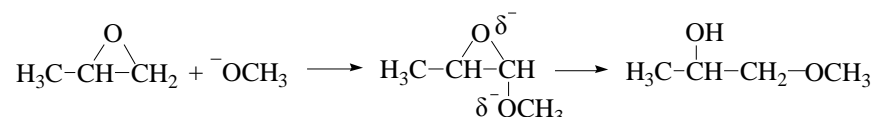
丙二醇甲醚（PGME）是合成化工用品和药物的一种重要中间体；由于它具有羟基和醚基，广泛的用于涂层材料、印刷油墨、高级清洗剂、皮革处理等领<sup>[1-2]</sup>，素有“万能溶剂”之称；并且它具有绿色和毒性低的特点，是甲苯、苯、丙酮和乙二醇等毒性溶剂很好的替代品<sup>[3]</sup>。近年来对丙二醇甲醚的需求量也因此迅速增长。

环氧丙烷醇解法具有操作简单，原子效应和节能等优点，是合成丙二醇醚较为理想的方法。环氧丙烷醇解制取丙二醇甲醚既可以以酸为催化剂也可以采用碱性催化，它们的合成机理如下所示：

Acid-catalyzed reaction:



Base-catalyzed reaction:



从上面的催化机理可知，在碱性催化剂作用下，环氧丙烷在其位阻效应最小的位置优先开环，产物以二级醇（1-甲氧基-2-丙醇）为主，反之在酸催化剂作用下，产物以一级醇（2-甲氧基-1-丙醇）为主<sup>[4-6]</sup>。由于二级醇相比一级醇毒性更低<sup>[4]</sup>，因此研究者更倾向于开发碱性催化剂催化环氧丙烷醇解合成二级醇。

目前主要采用传统的氢氧化钠、乙醇钠、三乙胺等碱性催化剂来催化环氧丙烷醇解，但这些催化剂存在着很多的缺点，例如催化剂的分离回收困难、较低的催化活性、废液处理问题以及腐蚀反应设备。胺修饰的介孔二氧化硅<sup>[7]</sup>，黏土<sup>[8,9]</sup>，金属氧化物<sup>[10]</sup>和分子筛<sup>[11,12]</sup>等催化剂虽然在一定程度上解决了传统催化剂的缺点，但它们仍存在反应活性较低，传质阻力大和催化剂不可再生的缺陷，使得它们在实际应用上受到一定的限制，因此开发更为高效，环境友好型和易回收的碱



性催化剂显得尤为必要。

离子液体作为一类优异的催化剂和绿色溶剂受到了广泛的研究,大部分的离子液体具有低熔点,低蒸汽压,良好的热稳定性以及溶解性等特点。由于这些独特的性质,离子液体广泛的应用在催化<sup>[13]</sup>、电化学<sup>[14]</sup>、液-液萃取<sup>[15]</sup>、气体分离<sup>[16]</sup>等领域。尤为一提的是,离子液体在许多反应中有着很好的催化能力<sup>[17-19]</sup>。羧酸类离子液体作为一类典型的碱性离子液体催化剂在 Knoevenagel 反应<sup>[20]</sup>, Michael 加成<sup>[21]</sup>, Henry 反应<sup>[22]</sup>中有良好的应用。除此之外,它还一类优异的 CO<sub>2</sub> 和 SO<sub>2</sub> 吸附剂<sup>[23]</sup>。据我们所知,目前并未有羧酸类离子液体在环氧丙烷醇解中的应用报道。季磷类离子液体相比铵类和咪唑类离子液体具有很好的热稳定性<sup>[24]</sup>。此外,与咪唑阳离子不同,季磷阳离子不存在质子,意味着季磷离子液体可以应用在强碱性环境下。这也表明了季磷羧酸离子液体在环氧丙烷醇解反应中可以作为潜在的高效介质。本章工作中合成了四种四丁基磷羧酸离子液体,并将它们应用在环氧丙烷醇解反应中,系统的探讨了不同反应条件下离子液体的催化性能以及重复使用性。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 试剂与仪器

试剂: Amberlite-IRA400 型和 Amberlite-IRA410 型离子交换树脂,四丁基溴化磷(纯度 $\geq 99\%$ ),三丁基磷(纯度 $\geq 98\%$ ),1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷(纯度 $\geq 99\%$ ),1,2-环氧丁烷(纯度 $\geq 99\%$ ),环氧氯丙烷(纯度 $\geq 99\%$ ),苯基环氧乙烷(纯度 $\geq 98\%$ )和氧化环己烯(纯度 $\geq 98\%$ )都购买于上海阿拉丁试剂有限公司。其它的试剂如环氧丙烷,三乙胺,氢氧化钠,甲醇,乙醇,正丙醇,正丁醇,正戊醇,甲酸,乙酸,丙酸,丁酸等试剂为国产分析纯,在使用前未进行纯化直接使用。所用到的仪器列在表 2.1 中。

表 2.1 实验所用仪器型号与生产厂家

仪器	型号	生产厂家
红外光谱仪	Nicolet 870	Thermo 公司
型核磁共振仪	AVANCE 400	BRUKER 公司
热综合分析仪	Perkin-Elmer TG/DTA	PerkinElmer 公司
pH 计	PHSJ-3F	上海精密科学仪器有限公司
气相色谱	HP 6890	Agilent 公司

电子天平	TX2202L	日本岛津公司
恒温油浴锅	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA 公司
旋转蒸发仪	RF-Z58 型	巩义市英峪予华仪器厂

### 2.2.2 四丁基磷羧酸离子液体的制备与表征

四种四丁基磷羧酸离子液体 ( $[P_{4444}][CA]$ ) 的合成步骤如图 2.1 所示。首先, 根据之前文献报道的方法<sup>[25,26]</sup>, 四丁基溴化磷 ( $[P_{4444}][Br]$ ) 与 Amberlite-IRA400 型离子交换树脂进行阴离子交换, 得到四丁基氢氧化磷 ( $[P_{4444}][OH]$ ) 水溶液, 对其浓度进行标定。然后四丁基氢氧化磷分别与稍过量的甲, 乙, 丙, 丁酸在室温下搅拌 6 h 进行中和, 中和完后旋转蒸发除去大部分的水。再将离子液体放入 80 °C 真空烘箱中, 在有  $P_2O_5$  下, 干燥 48 h 除去残余的水和过量的羧酸。四种离子液体的收率均达到 80% 以上 (以  $[P_{4444}][Br]$  的量来计算), 用  $^1H$  NMR 和 FT-IR 对离子液体结构进行表征。除此之外, 分别配制了 0.1 mol/L 的离子液体甲醇溶液和离子液体水溶液, 测量在 25 °C 下这些溶液的 pH 值, 其结果列于表 2.2。

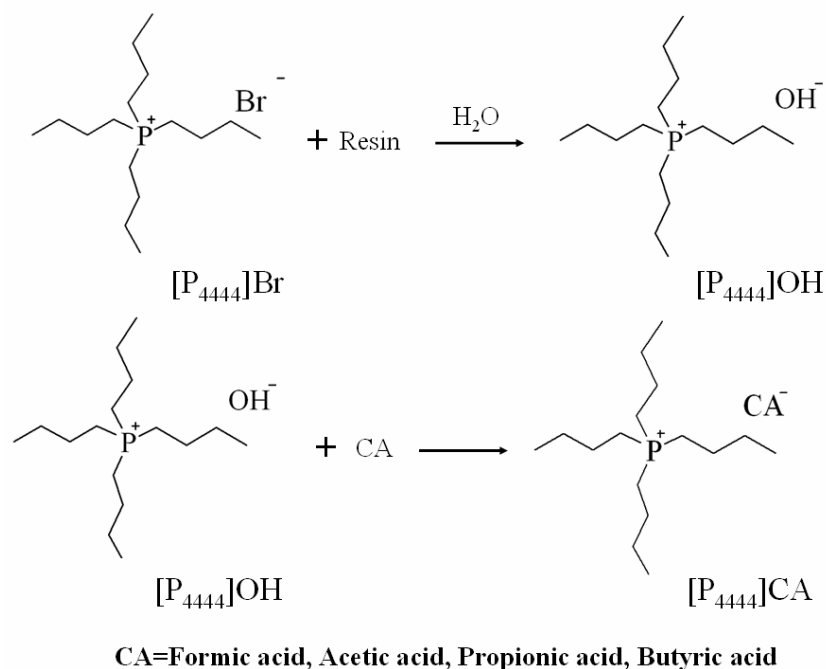


图 2.1  $[P_{4444}][CA]$  离子液体的合成步骤

Figure 2.1 General route for the synthesis of  $[P_{4444}][CA]$ .

表 2.2 不同离子液体水溶液和甲醇溶液的 pH 值<sup>a</sup>

离子液体	pH 值	
	水溶液	甲醇溶液
[P4444][Buty]	8.37	9.51
[P4444][Prop]	8.16	9.37
[P4444][Ace]	8.09	9.34
[P4444][For]	7.84	8.67
[TMG][Ace]	7.46	8.55
[N1111][Buty]	7.34	8.25
[N2224][HSO <sub>4</sub> ]	2.51	7.35
[BSEt <sub>3</sub> N][HSO <sub>4</sub> ]	0.67	6.62
[BSmim][HSO <sub>4</sub> ]	0.68	6.71

<sup>a</sup> 离子液体浓度为 0.1mol/L, 温度为 25 °C

[P4444][CA]离子液体的核磁和红外数据:

[P4444][For]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.94 (12H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 1.42-1.67 (16H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 2.40 (8H, t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 8.92 (1H, s, HCOO). (Yield 87% based on the amount of [P4444]Br).

FT-IR:  $\bar{\nu}$  = 2958, 2931, 2873, 1601, 1465, 1332, 1097, 920, 814 cm<sup>-1</sup>.

[P4444][Ace]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.97 (12H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 1.52 (16H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 2.45 (8H, t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 1.96 (3H, s, CH<sub>3</sub>COO). (Yield 86% based on the amount of [P4444]Br).

FT-IR:  $\bar{\nu}$  = 2958, 2931, 2873, 1582, 1465, 1377, 1097, 904, 811 cm<sup>-1</sup>.

[P4444][Prop]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.97 (12H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 1.52 (16H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 2.46 (8H, t, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 1.09-1.13 (3H, t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO), 2.18-2.20 (2H, q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO). (Yield 86% based on the amount of [P4444]Br).

FT-IR:  $\bar{\nu}$  = 2958, 2931, 2873, 1579, 1462, 1380, 1097, 907, 814 cm<sup>-1</sup>.

[P4444][Buty]. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 0.91-0.97 (15H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 1.52 (16H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 2.45 (8H, m, (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>P), 1.62-1.65 (2H, q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO), 2.14-2.17 (2H, t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COO). (Yield 84% based on the amount of [P4444]Br).

FT-IR:  $\bar{\nu} = 2958, 2931, 2873, 1578, 1465, 1376, 1096, 921, 816 \text{ cm}^{-1}$ .

### 2.2.3 丙二醇甲醚的合成

在 50 mL 三口烧瓶中按一定比例投入环氧丙烷 (PO), 甲醇和离子液体催化剂, 采用油浴的方式加热并进行磁力搅拌, 冷凝水回流。在指定温度下反应一段时间后取样, 用气相色谱分析丙二醇醚的产率和选择性, 经过分析产物只有 2-甲氧基-1-丙醇和 1-甲氧基-2-丙醇两种。反应完后, 反应液在 70 °C 下旋转蒸发除去大部分的原料与产物, 然后在真空烘箱中 80 °C 干燥 24 h 除去残存的底物以备下次重复使用。气相色谱检测条件: FID 检测器, HP-1 型毛细管色谱柱 (甲基聚硅氧烷, 30 m × 0.32 mm × 1 μm), 载气(N<sub>2</sub> 纯度 ≥ 99.99%) 流速为 3 mL/min, 内标物为正丙醇, 柱温 100 °C, 气化室温度 200 °C, 检测器温度 250 °C, 进样量 0.2 μL, 面积归一法进行定量分析。

### 2.2.4 丙二醇甲醚产率和选择性的定义

在这里要强调的是, 本文所指的丙二醇醚为 1-甲氧基-2-丙醇。丙二醇醚的产率定义为反应过程中产生的 1-甲氧基-2-丙醇的量除以反应前加入的环氧丙烷的总量, 丙二醇醚的选择性定义为反应过程中产生的 1-甲氧基-2-丙醇的量除以反应产生的 1-甲氧基-2-丙醇和 2-甲氧基-1-丙醇的总量。

$$\text{PGME yield} = \frac{\text{moles of (1-methoxy-2-propanol)}}{\text{moles of PO initially added}}$$

$$\text{PGME selectivity} = \frac{\text{moles of (1-methoxy-2-propanol)}}{\text{moles of (1-methoxy-2-propanol + 2-methoxy-1-propanol)}}$$

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 不同催化剂的催化性能

本实验比较了四种季磷羧酸离子液体和其他催化剂对环氧丙烷甲醇解的催化性能。从表2.3中可以看出, 不同的季磷羧酸离子液体表现出不同的催化性能。再结合表2.2中的pH值, 发现它们的催化性能与它们的碱度存在着一定的关系,

碱性越强的离子液体，其催化效果也相对较好。比如相比于其他三种羧酸离子液体，[P<sub>4444</sub>][Buty]的碱性更强，它催化性能也更好，在反应6 h后达到93%的PGME产率和96%的PGME选择性（序号 1-4）。随后，我们还探讨了其他离子液体对环氧丙烷醇解的催化性能，使用的离子液体有[TMG][Ace]、[N<sub>1111</sub>][Buty]、[N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>]、[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]。发现[TMG][Ace]和[N<sub>1111</sub>][Buty]作为两种其他类型的羧酸离子液体，在催化过程中表现出较好的PGME选择性和较低的PGME产率（序号 5, 6），可能是因为它们的碱性强度不够。而三种Brønsted强酸性离子液体表现出很低的PGME产率和选择性（序号 7-9）。这也印证了前沿部分介绍的酸碱催化机理，酸性离子液体不利于PGME的形成，而碱性离子液体能促进PGME的产生。此外，我们和文献报道的结果进行了比较。Han等人<sup>[27]</sup>在高压反应釜条件下，用[TMG][Ace]离子液体作为催化剂，催化环氧丙烷醇解得到88%的PGME产率（序号 10），De等人<sup>[28]</sup>采用氢氧化胆碱（[Ch]OH）作为催化剂，达到90%的PGME产率（序号 11），这也是目前文献中报道的最好的结果。相比而言，[P<sub>4444</sub>][Buty]表现出最好的催化活性。

此外，还探讨了在没有催化剂条件下的反应情况以及比较了其他均相和异相催化剂的催化性能。从表2.3中看出在没有使用催化剂条件下，检测不到产物，说明在没有催化剂下这个反应很难进行，乙酸铵对这个反应也没有催化性能（序号 12, 13）。乙酸钠和丁酸钠表现出很低的催化活性（序号 14, 15），这是因为这些盐类催化剂很难溶解在反应体系中，催化剂的活性位点不利于与底物进行有效接触，导致产率过低。传统的NaOH的三乙胺催化剂表现出很好的PGME选择性，但是PGME产率却不尽人意（序号 16, 17）。由于过大的传质阻力，造成Amberlite-IRA400型和Amberlite-IRA410型离子树脂催化活性很弱，得到的PGME产率很低（序号 18, 19）。综上所述，[P<sub>4444</sub>][Buty]在催化环氧丙烷醇解中有很好的催化性能，后续的研究均采用[P<sub>4444</sub>][Buty]作为催化剂。

表 2.3 不同催化剂催化环氧丙烷和甲醇反应<sup>a</sup>

序号	催化剂	PGME 产率 (%)	PGME 选择性 (%)
1	[P <sub>4444</sub> ][For]	74.5	90.7
2	[P <sub>4444</sub> ][Ace]	86.8	93.6
3	[P <sub>4444</sub> ][Prop]	81.5	93.7
4	[P <sub>4444</sub> ][Buty]	93.8	95.9
5	[TMG][Ace]	11.4	93.1
6	[N <sub>1111</sub> ][Buty]	47.8	82.6
7	[N <sub>2224</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	13.4	44.5

8	[BSmin][HSO <sub>4</sub> ]	7.7	33.9
9	[BSEt <sub>3</sub> N][HSO <sub>4</sub> ]	6.2	29.5
10 <sup>b</sup>	[TMG][Ace]	87.6	94.7
11 <sup>c</sup>	[Ch]OH	90.3	94.6
12	Blank	-	-
13	ammonium acetate	-	-
14	sodium acetate	22.6	91.1
15	sodium butyrate	14.1	90.6
16	NaOH	87.0	90.1
17	triethylamine	84.9	88.1
18 <sup>d</sup>	Amberlite-IRA400	6.0	80.6
19 <sup>d</sup>	Amberlite-IRA410	5.2	83.7

<sup>a</sup> 反应条件: PO (20 mmol), 甲醇 (60 mmol), 催化剂用量 (0.5 mmol), 反应温度(80 °C), 反应时间 (6 h), 50 mL 三口烧瓶; <sup>b</sup> 结果来自文献<sup>[28]</sup>; <sup>c</sup> 结果来自文献<sup>[29]</sup>; <sup>d</sup> 反应条件: PO (20 mmol), 甲醇 (60 mmol), 催化剂用量 (0.173 g), 反应温度 (80 °C), 反应时间 (6 h), 50 mL 三口烧瓶。

### 2.3.2 反应条件的优化

以[P<sub>4444</sub>][Buty]为催化剂, 考察了 40 °C 到 100 °C 范围内反应温度对 PGME 产率和选择性的影响。从图 2.2 中可见, PGME 的产率随着反应温度的增长而迅速增加, 例如在温度范围 40 °C 到 80 °C 之间, 反应 6 h PGME 的产率明显从 30% 增加到 94%。然而随着温度进一步升至 90 °C 和 100 °C, PGME 的产率又迅速降低, 选择性没有太大的变化, 反应温度为 100 °C 时, 产率降低到了 68%。这主要是因为反应温度过高, 环氧丙烷和甲醇被气化而离子液体不会被气化, 这样导致了催化剂与反应物的接触不够充分, 大大降低了反应速率, PGME 产率也因此下降。表明过高的反应温度对这个反应是不利的, 因此选择 80 °C 作为最优的反应温度, 这也比文献报道的非均相催化剂的最优反应温度低很多<sup>[29,30]</sup>。

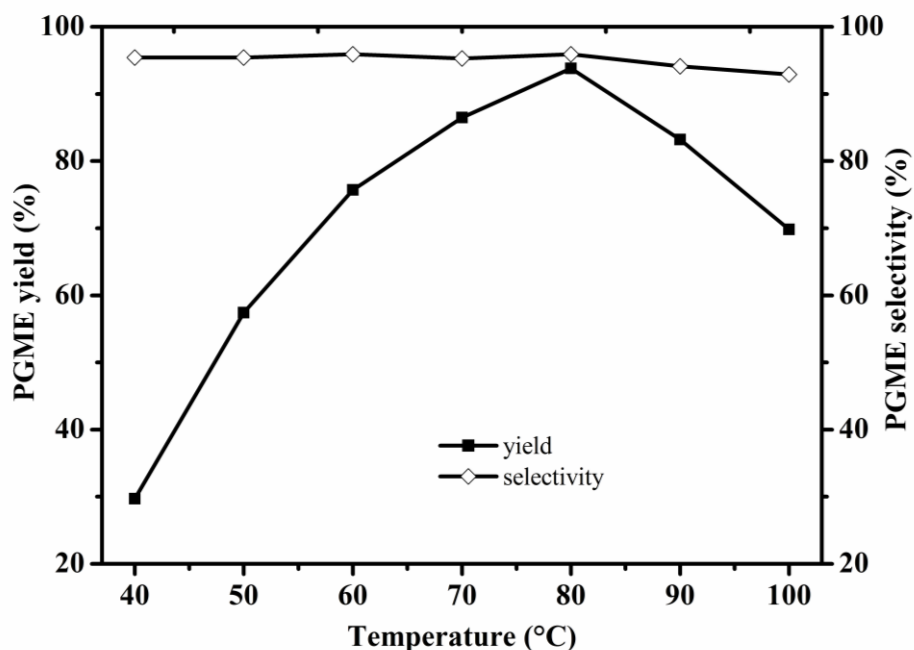


图 2.2 反应温度对环氧丙烷醇解反应的影响

Figure 2.2 Effect of reaction temperature on the alcoholysis reaction. Reaction conditions: PO (20 mmol), methanol (60 mmol), catalyst loading (0.5 mmol), reaction time (6 h).

众所周知，反应时间和催化剂用量是影响反应的重要因素。图2.3给出了反应时间对PGME产率和选择性的影响。从图中可以发现，反应时间对反应有着显著的影响，延长反应时间，PGME的产率迅速增加。然而随着反应时间进一步延长至7 h和8 h，PGME的产率基本上保持不变。这也意味着太长的反应时间是没有必要的，因此选择最佳的反应时间为6 h。除此之外，还探讨了催化剂用量对反应的影响，结果如图2.4所示。随着催化剂[P4444][Buty]用量的增加，醇解的反应速率增加，在相同反应时间内，催化剂用量越高PGME的产率越高。例如，当

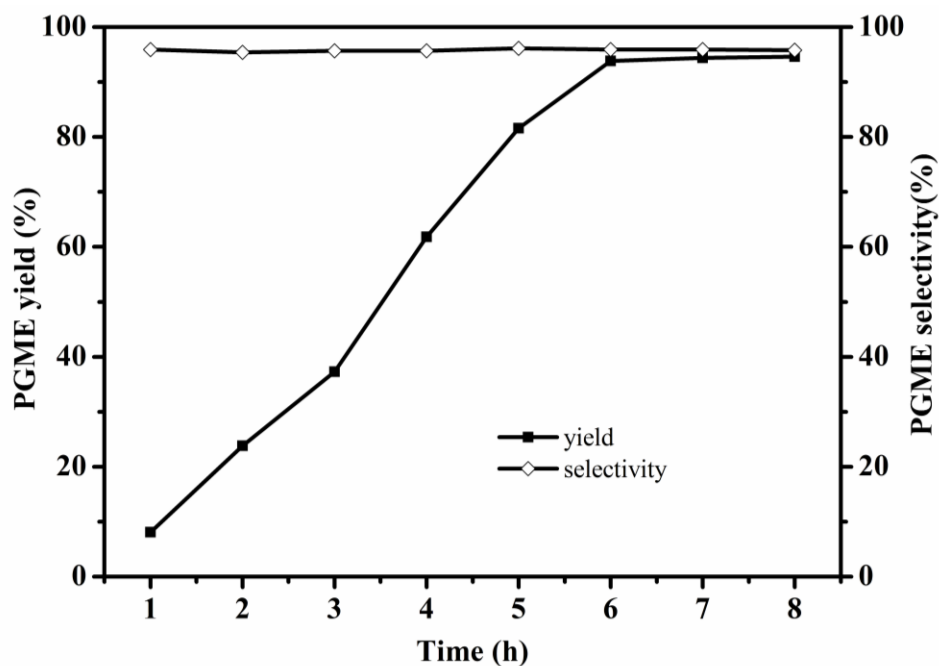


图2.3 反应时间对环氧丙烷醇解反应的影响

Figure 2.3 Effect of reaction time on the alcoholysis reaction. Reaction conditions: PO (20 mmol), methanol (60 mmol), catalyst loading (0.5 mmol), temperature (80 °C).

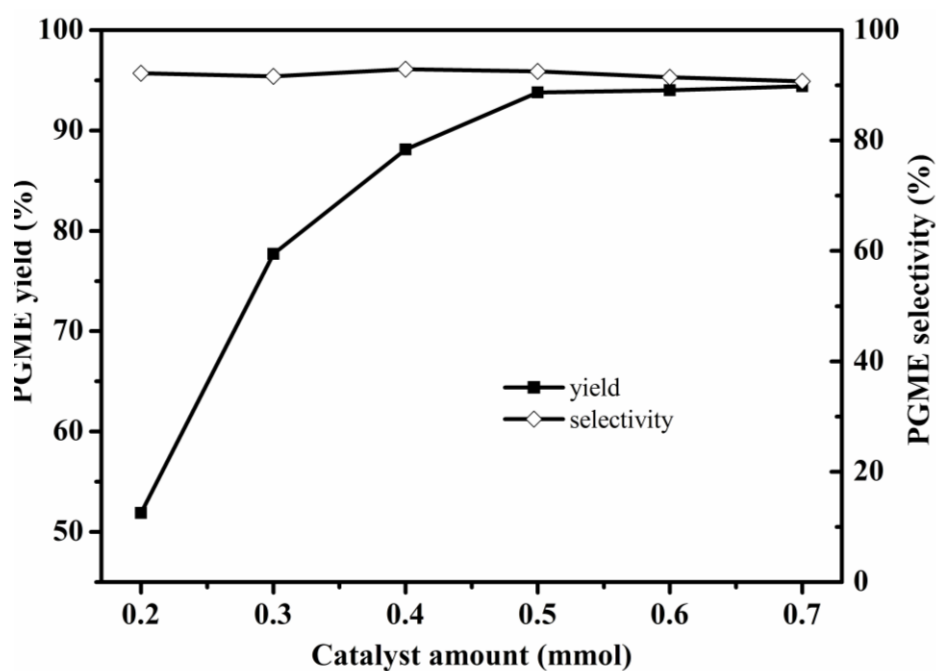


图2.4 催化剂用量对环氧丙烷醇解反应的影响

Figure 2.4 Effect of catalyst loading on the alcoholysis reaction. Reaction conditions: PO (20 mmol), methanol (60 mmol), temperature (80 °C), reaction time (6 h).

[P<sub>4444</sub>][Buty]的用量从0.2 mmol增加到0.5 mmol时, 反应6 h PGME产率迅速的从



53%增加到94%，表明增加催化剂的用量对催化性能有着显著的影响。这主要是因为增加催化剂的用量，会提高反应体系里的碱度。然而继续增加催化剂的用量，发现PGME的产率不会继续增加，反而PGME的选择性有稍微的下降，这与之前文献报道的结果一致<sup>[31]</sup>。因此考虑到反应速率和催化剂成本，0.5 mmol的催化剂用量选择为最佳的催化剂用量。

图2.5给出了不同甲醇和环氧丙烷摩尔比对醇解反应的影响。图中结果表明，增加反应物的摩尔比会促进PGME产率的增加，同时选择性保持不变。当甲醇与环氧丙烷的摩尔比为3:1时，PGME的产率达到最高值。甲醇与环氧丙烷的摩尔比为2:1时的反应效果和摩尔比为4:1时差不多。甲醇与环氧丙烷的摩尔比增加到5:1时，PGME的产率下降到87%。这也表明了过量的甲醇对PGME的产率是不利的。综上所述，最优的甲醇与环氧丙烷摩尔比为3:1。

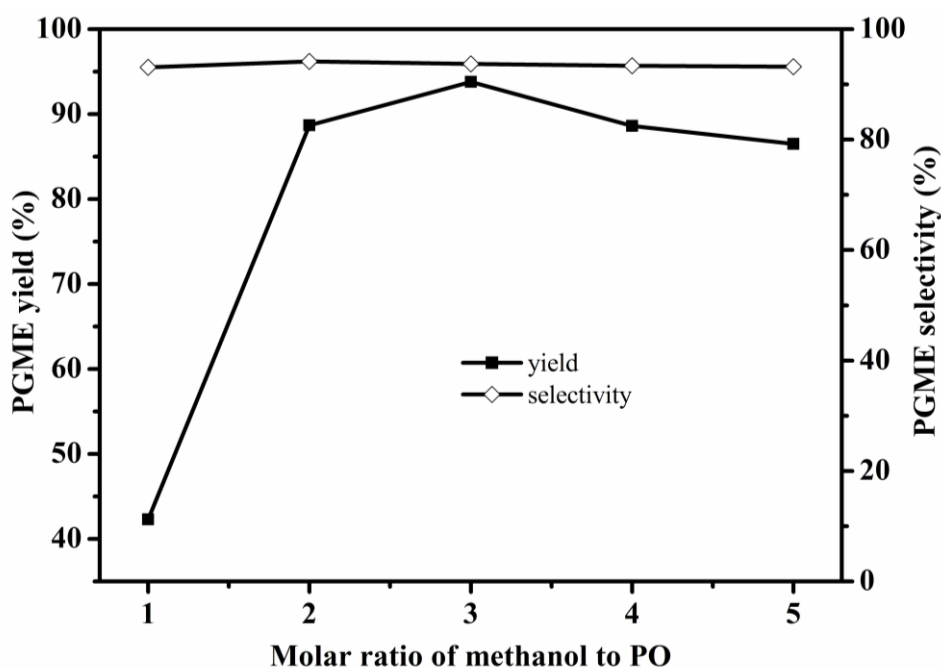


图2.5 甲醇与环氧丙烷摩尔比对环氧丙烷醇解反应的影响

Figure 2.5 Effect of initial molar ratio of methanol to PO on the alcoholysis reaction. Reaction conditions: PO (20 mmol), catalyst loading (0.5 mmol), temperature (80 °C), reaction time (6 h).

### 2.3.3 环氧丙烷与其他醇的醇解反应

除了丙二醇甲醚，其它的丙二醇醚在工业和医药行业中起着很重要的作用。因此，以[P<sub>4444</sub>][Buty]为催化剂，本文还考察了环氧丙烷与其他醇的醇解反应，结果列于表 2.4 中。从表中可看出，[P<sub>4444</sub>][Buty]在环氧丙烷与其他醇的醇解反应

也同样有着很好的催化效果，例如正丙醇，正丁醇，正戊醇，正己醇，异丙醇和异戊醇（序号 1-6）。分析数据发现丙二醇醚的产率随着相应醇的碳链的增长而降低（序号 1-4）。可以这样解释：从前言部分碱催化环氧丙烷醇解的机理知道，生成醇醚关键是要先形成醇氧负离子中间体，醇氧负离子中间体的形成是通过离子液体羧基的作用将醇羟基上的质子去除。随着醇碳链的增长，醇氧负离子的给电子能力越强，越难失去羟基上的质子，进而造成反应速率减慢，相应丙二醇醚的产率降低。体积大的醇，比如异丙醇和异戊醇相比于正丙醇和正戊醇，其对应的丙二醇醚产率有所降低（序号 5,6）。此外，环己醇和叔丁醇与环氧丙烷的醇解反应生成的丙二醇醚产率低（序号 7,8），主要是因为空间位阻效应大，与之前文献报道的结果一致。

表 2.4 不同醇与环氧丙烷的醇解反应结果

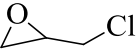

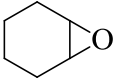
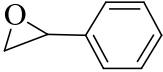
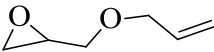
序号	醇	醇醚产率 (%)	醇醚选择性 (%)
1	<i>n</i> -propanol	93.2	95.8
2	<i>n</i> -butanol	85.7	95.5
3	<i>n</i> -pentanol	72.2	96.5
4	<i>n</i> -hexanol	71.2	96.9
5	<i>iso</i> -propanol	92.4	96.8
6	<i>iso</i> -pentanol	67.3	95.7
7	cyclohexanol	38.8	96.5
8	<i>tert</i> -butanol	6.7	43.3

<sup>a</sup> 反应条件: PO (20 mmol), 醇 (60 mmol), 催化剂用量 (0.5 mmol), 反应温度 (80 °C), 反应时间 (1 h)。

### 2.3.4 不同环氧化物与甲醇的醇解反应

为了深入研究环氧化物上取代基对醇解反应的影响，以[P<sub>4444</sub>][Buty]为催化剂，探讨了不同环氧化物与甲醇的醇解反应，结果列在表 2.5 中。从表中可以看出 1-烯丙氧基-2,3-环氧丙烷和 1,2-环氧丁烷与甲醇有比较好的反应效果，而环氧氯丙烷，氧化环己烯和苯基环氧乙烷很难与甲醇反应。主要是因为氯取代基是吸电子基团，不利于环氧化物的开环，导致产物产率很低。环己基和苯基的空间位阻效应大，降低了环氧化物的反应活性。

表 2.5 不同环氧化物与甲醇的醇解反应结果

序号	环氧化物	醇醚产率 (%)	醇醚选择性 (%)
1		13.9	87.5
2		73.8	88.5
3		28.5	47.5
4		51.7	54.3
5		83.5	86.0

<sup>a</sup> 反应条件：环氧化物 (20 mmol)，甲醇 (60 mmol)，催化剂用量 (0.5 mmol)，反应温度 (80 ℃)，反应时间 (6 h)。

### 2.3.5 离子液体[P<sub>4444</sub>][Buty]重复使用性

众所周知，催化剂的稳定性和重复使用性是实际工业应用里两个很关键的因素。在最优的反应条件下，对[P<sub>4444</sub>][Buty]重复使用了 10 次，每次使用之前放入真空烘箱中干燥以备下次使用。如图 2.6 所示，催化重复使用 10 次后，PGME 的产率和选择性有略微的下降，可能是因为在取样分析过程中损失少量的催化活性组分，导致催化活性轻微下降。由此可见，[P<sub>4444</sub>][Buty]在醇解反应中有很好的重复性。

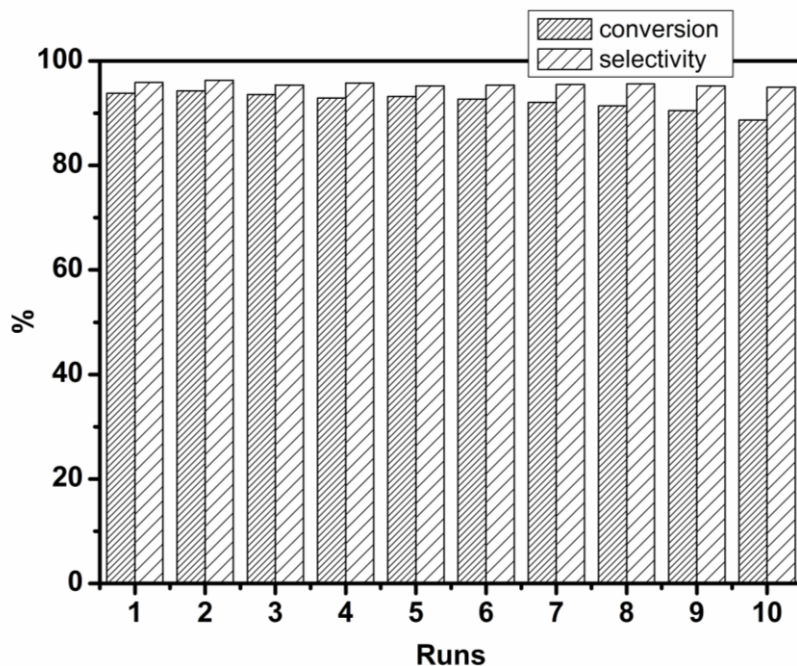
图 2.6 [P<sub>4444</sub>][Buty]重复使用性

Figure 2.6 The recycle test of [P<sub>4444</sub>][Buty] catalyst. Reaction conditions: PO (20 mmol), methanol (60 mmol), catalyst loading (0.5 mmol), reaction temperature (80 °C), reaction time (6 h).

## 2.4 本章小结

本章合成了四种四丁基磷羧酸离子液体并用于催化环氧丙烷醇解制取丙二醇醚。实验结果表明，离子液体[P<sub>4444</sub>][Buty]催化环氧丙烷与甲醇反应具有很好的催化效果，并且在催化环氧丙烷其他醇解反应中也有很好的效果，比如正丙醇，正丁醇，正戊醇和正己醇。研究发现增加反应温度，催化剂用量和甲醇与环氧丙烷的摩尔比能显著提高 PGME 的产率，得到的最有反应条件如下：反应温度（80 °C），反应时间（6 h），甲醇与环氧丙烷的摩尔比（3:1），催化剂用量（0.5 mmol）。除此之外，[P<sub>4444</sub>][Buty]重复使用 10 次后仍具有稳定良好的催化性能。因此，鉴于离子液体[P<sub>4444</sub>][Buty]在环氧丙烷醇解中催化效果优异，具有潜在的应用价值。

## 参考文献

- [1] Hootha M J, Herberta R A, Hasemana J K, Orzecha D P, Johnsonb J D, Buchera J R. Toxicology and carcinogenesis studies of dipropylene glycol in rats and mice[J]. *Toxicology*, 2004, 204(2-3): 123–140.
- [2] Atkins M P, Jones W, Chibwe M. Process for preparation of glycol ethers. U.S. Patent 5110992, 1992.
- [3] Browning R G, Curry S C. Clinical Toxicology of Ethylene Glycol Monoal Ethers[J]. *Human Experimental Toxicology*, 1994, 13: 325–335.
- [4] Zhang W Y, Wang H, Li Q B, Dong Q N, Zhao N, Wei W, Sun Y. The mechanism for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide over magnesium oxide[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 294(2): 188–196.
- [5] Wu D D, Fu X, Xiao F K, Li J P, Zhao N, Wei W, Sun Y. H. Methoxycarbonylation of ketones with dimethyl carbonate over solid base[J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(5): 680–684.
- [6] Liu Z, Zhao W B, Xia F K, Wei W, Sun Y H. One-pot synthesis of propylene glycol and dipropylene glycol over strong basic catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(8): 675–678.
- [7] Zhang X H, Zhang W Y, Li J P, Zhao N, Wei W, Sun Y H. Synthesis of propylene glycol methyl ether over amine modified porous silica by ultrasonic technique[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(3): 437–441.
- [8] Timofeeva M N, Panchenko V N, Gilb A, Chesalov Yu A, Sorokina T P, Likholobov V A. Synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide over alumina-pillared clays[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 102(3-4): 433–440.
- [9] Timofeeva M N, Panchenko V N, Matrosova M M, Andreev A S, Tsybulya S V, Gil A, Vicente M A. Factors affecting the catalytic performance of Zr,Al-pillared clays in the synthesis of propylene glycol methyl ether[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(35): 13565–13574.
- [10] Cheng W P, Wang W J, Zhao Y C, Liu L, Yang J G, He M. Y. Influence of acid-base properties of ZnMgAl-mixed oxides for the synthesis of

- 1-methoxy-2-propanol[J]. *Applied Clay Science*, 2008, 42(1-2): 111–115.
- [11] Liang S G, Zhou Y X, Liu H Z, Jiang T, Han B X. Synthesis of propylene glycol methyl ether catalyzed by MCM-41[J]. *Synthetic Communications*, 2011, 41(6): 891–897.
- [12] Timofeeva M N, Panchenko V N, Jun J W, Hasan Z, Kikhtyanin O V, Prosvirin I P, Jung S H. Effect of the acid–base properties of metal phosphate molecular sieves on the catalytic performances in synthesis of propylene glycol methyl ether from methanol and propylene oxide[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, 165: 84–91.
- [13] Chakraborti A K, Roy S R. On catalysis by ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(20): 6902–6903.
- [14] Cousens N E A, Kucernak A R. Electrochemistry of the ionic liquid vertical bar oil interface: A new water-free interface between two immiscible electrolyte solutions[J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 31: 63–66.
- [15] Meindersma G W, Hansmeier A R, de Haan A B. Ionic liquids for aromatics extraction. Present status and future outlook[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(16): 7530–7540.
- [16] Gurkan B E, de la Fuente J C, Mindrup E M, Ficke L E, Goodrich B F, Price E A, Schneider W F, Brennecke J F. Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(7): 2116–2117.
- [17] Chakraborti A K, Roy S R, Kumar D, Chopra P. Catalytic application of room temperature ionic liquids: [bmim][MeSO<sub>4</sub>] as a recyclable catalyst for synthesis of bis(indolyl)methanes. Ion-fishing by MALDI-TOF-TOF MS and MS/MS studies to probe the proposed mechanistic model of catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(10): 1111–1118.
- [18] Roy S R, Chakraborti A K. Supramolecular assemblies in ionic liquid catalysis for Aza-Michael reaction[J]. *Organic Letters*, 2010, 12(17): 3866–3869.
- [19] Sarkar A, Roy S R, Parikh N, Chakraborti A K. Nonsolvent application of ionic liquids: Organo-catalysis by 1-alkyl-3-methylimidazolium cation based room-temperature ionic liquids for chemoselective N-tert-butyloxycarbonylation of amines and the influence of the C-2 hydrogen on catalytic efficiency[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2011, 76(17): 7132–7140.
- [20] Yue C B, Mao A Q, Wei Y Y, Lu M J. Knoevenagel condensation reaction catalyzed by task-specific ionic liquid under solvent-free conditions[J]. *Catalysis*

Communications, 2008, 9(7): 1571–1574.

[21] Ying A G, Liu L, Wu G F, Chen G, Chen X Z, Ye W D. Aza–Michael addition of aliphatic or aromatic amines to  $\alpha,\beta$ -unsaturated compounds catalyzed by a DBU–derived ionic liquid under solvent-free conditions[J]. Tetrahedron Letters, 2009, 50(14): 1653–1657.

[22] Jiang T, Gao H X, Han B X, Zhao G Y, Chang Y H, Wu W Z, Gao L, Yang G Y. Ionic liquid catalyzed Henry reactions[J]. Tetrahedron Letters, 2004, 45(12): 2699–2701.

[23] Wang G N, Dai Y, Hu X B, Wu Y T, Zhang Z B, Zhou Z. Novel ionic liquid analogs formed by triethylbutylammonium carboxylate-water mixtures for CO<sub>2</sub> absorption[J]. Journal of Molecular Liquids, 2012, 168: 17–20.

[24] Fraser K J, MacFarlane D R. Phosphonium-based ionic liquids: An overview[J]. Australian Journal of Chemistry, 2009, 62(4): 309–321.

[25] Wang C M, Luo H M, Li H R, Zhu X, Yu B, Dai S. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO<sub>2</sub> capture by the substituent on the anion[J]. Chemistry A European Journal, 2012, 18(7): 2153–2160.

[26] Zhang Y Q, Zhang S J, Lu X M, Zhou Q, Fan W, Zhang X P. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemistry A European Journal, 2009, 15(12): 3003–3011.

[27] Liang S G, Liu H Z, Zhou Y X, Jiang T, Han B X. The tetramethylguanidine-based ionic liquid-catalyzed synthesis of propylene glycol methyl ether[J]. New Journal of Chemistry, 2010, 34(11): 2534–2536.

[28] De C Y, Cai Q H, Wang X G, Zhao J X, Lu B. Highly selective synthesis of propylene glycol ether from methanol and propylene oxide catalyzed by basic ionic liquid[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011, 86(1): 105–108.

[29] Zhang Y B, Lu B, Wang X G, Zhao J X, Cai Q H. An atom-economic reaction for synthesis of 1-phenoxy-2-propanol over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 408(1-2): 125–129.

[30] Zeng H Y, Wang Y J, Feng Z, You K Y, Zhao C, Sun J W, Liu P L. Synthesis of propylene glycol monomethyl ether over Mg/Al hydrotalcite catalyst[J]. Catalysis Letters, 2010, 137(1-2): 94–103.

[31] Tao D J, Lu X M, Huang K, Zhou Z, Wu Y T, Zhang Z B. Noncorrosive ionic liquids composed of [HSO<sub>4</sub>] as esterification catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3): 1333–1339.





## 第 3 章 四乙基铵脯氨酸离子液体双位点协同催化碳酸二丁酯合成

### 3.1 前言

碳酸二丁酯 (DBC) 是石油化工里一种非常重要的长碳链烷基碳酸酯, 它广泛的用于合成各种有机物和高分子材料, 尤其是用于合成聚碳酸酯<sup>[1-5]</sup>。由于碳酸二丁酯的具有很好的润滑性和耐磨性, 抗腐蚀性, 抗氧化性和溶解性, 因此它被认为是一种环保型的润滑基质材料<sup>[1-4]</sup>。近年来, 市场对碳酸二丁酯的需求不断增加, 吸引了很多研究者探究如何高效清洁的制备碳酸二丁酯。

传统的方法, 主要是通过光气法生产碳酸二丁酯。然而光气法存在着很多固有的缺点, 包括使用剧毒的光气作为原料, 容易腐蚀金属设备, 产生大量的有毒副产物 HCl。因此, 采用更为环保的非光气法生产碳酸二丁酯持续的受到很多人的关注<sup>[6,7]</sup>。近年来, 通过碳酸二甲酯 (DMC) 与丁醇酯交换反应制取碳酸二丁酯得到很大的关注。酯交换法具有污染小, 腐蚀性低, 原料绿色环保, 反应条件温和以及操作简单的优点<sup>[8,9]</sup>。通常酯交换反应被认为是一个连串反应, 包含两步反应。第一步是碳酸二甲酯与丁醇酯交换形成碳酸甲丁酯 (MBC) (Eq. (1)), 第二步是碳酸甲丁酯继续与丁醇发生酯交换反应最终形成碳酸二丁酯 (Eq. (2))。



目前, 已经有相关文献报道了采用酯交换法合成长碳链碳酸二烷基酯, 例如合成碳酸二乙酯, 碳酸二丙酯, 碳酸二丁酯, 碳酸二戊酯和碳酸二苯酯。例如 Murugan 和 Bajaj 等人<sup>[10]</sup>报道了以  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  为催化剂, 催化碳酸二甲酯与乙醇制备碳酸二乙酯, 产率达到 61.6%。Ma 等人<sup>[11]</sup>采用含 La 的 Mg-Al 氧化物为催化剂, 得到 70% 的碳酸二丙酯产率。Shaikh 和 Sivaram<sup>[12]</sup>报道了采用  $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$  为催化剂, 催化碳酸二甲酯与丁醇反应, 反应 12 h 碳酸二丁酯的产率为 72%。Tang 等人<sup>[13]</sup>将核壳结构的  $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$  应用到苯酚与碳酸二甲酯的酯交换反应中, 反

应 9 h 碳酸二苯酯的产率仅为 24.1%。虽然这些研究已经取得了一定的进展，但是还有很多缺点要去解决，比如反应活性低，产率低，反应条件相对苛刻，传质阻力大以及催化剂易失活。因此，开发高效催化剂应用于酯交换反应制取长碳链二烷基酯是很有意义的。

近年来，离子液体作为一类型新的绿色溶剂和高效催化剂受到了工业领域和学术领域的广泛关注。由于离子液体具有特殊的化学性质，在很多方面存在着潜在的应用前景，尤其大量的应用在催化领域<sup>[14-17]</sup>。目前，离子液体已经成功的应用在烷基化，酯交换，酯化和缩酮等许多反应中<sup>[18-24]</sup>，并且表现出很好的催化活性和选择性。然而，据我们所知，目前还没有离子液体应用在酯交换反应中制备碳酸二丁酯的相关研究。此外，大多数离子液体的催化应用研究仅仅是探究其催化效果。而关于离子液体如何与底物进行作用，如何影响其催化活性，其最本质的反应机制的研究还鲜有文献报道。因此，为了高效合成碳酸二丁酯，有必要探究离子液体的活化机理，从而为工业生产设计高活性的离子液体催化剂提供理论基础。

本章合成了一系列的四乙基铵氨基酸离子液体（[N<sub>2222</sub>][AA]），并且探讨了它们在催化碳酸二丁酯合成中的催化性能。系统的研究了反应时间，反应温度，催化剂用量和反应物摩尔比对反应的影响。此外，通过探究离子液体的几何结构与催化活性之间的关系，进而提出了双位点协同催化的反应机制。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 试剂与仪器

试剂：四乙基氢氧化铵（[N<sub>2222</sub>][OH]）（25 wt% 水溶液）购买于上海阿拉丁试剂有限公司。其它的试剂如碳酸二甲酯，氨基酸，醇，三乙胺，碳酸钾，氢氧化钠等试剂为国产分析纯，在使用前未进行纯化直接使用。所用到的仪器列在表 3.1 中。

表 3.1 实验所用仪器型号与生产厂家

仪器	型号	生产厂家
红外光谱仪	Nicolet 870	Thermo 公司
型核磁共振仪	AVANCE 400	BRUKER 公司
元素分析仪	EA3000	意大利欧维特公司
pH 计	PHSJ-3F	上海精密科学仪器有限公司

气相色谱质谱联用仪	1300 GC-ISQ	Thermo 公司
气相色谱	7890B	Agilent 公司
电子天平	TX2202L	日本岛津公司
恒温油浴锅	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA 公司
旋转蒸发器	RF-Z58 型	巩义市英峪予华仪器厂

### 3.2.2 离子液体制备与表征

五种四乙基铵氨基酸离子液体的合成步骤如下：稍过量的氨基酸（甘氨酸，缬氨酸，丙氨酸，丝氨酸和脯氨酸）与[N<sub>2222</sub>]OH 水溶液中和。在室温下搅拌反应 2 h，60 °C 旋转蒸发出去水，再加入乙醇，过滤除去多余的氨基酸，再次旋转蒸发除去乙醇，最后放入 80 °C 真空烘箱干燥 12 h。五种离子液体的结构通过 <sup>1</sup>H NMR，元素分析和 FT-IR 进行表征，核磁表明合成的离子液体没有杂质。五种离子液体的结构如图 3.1 所示。以下是五种四乙基铵氨基酸离子液体的表征数据：

**[N<sub>2222</sub>][Pro]:** <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) 1.23 (12H, CH<sub>3</sub>), 1.68 (3H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 2.06 (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 2.71 (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 3.00 (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 3.22 (8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.43 (1H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH) ppm.

Elemental analyses: found values, C; 64.10; H; 11.32; N; 11.61%, calculated values, C; 63.93; H; 11.48; N; 11.48%. Yield: 87%.

**[N<sub>2222</sub>][Gly]:** <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) 1.23 (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.14 (2H, NCH<sub>2</sub>COO), 3.22 (8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm.

Elemental analyses: found values, C; 59.92; H; 11.59; N; 13.93%, calculated values, C; 58.82; H; 11.76; N; 13.72%. Yield: 84%.

**[N<sub>2222</sub>][Ala]:** <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) 1.19 (3H, CH<sub>3</sub>CH), 1.23 (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.22 (8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.29 (1H, CH<sub>3</sub>CH) ppm.

Elemental analyses: found values, C; 58.02; H; 11.22; N; 12.43%, calculated values, C; 57.78; H; 11.40; N; 12.28%. Yield: 88%.

**[N<sub>2222</sub>][Val]:** <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) 0.85 (3H, CH<sub>3</sub>CH), 0.92 (3H, CH<sub>3</sub>CH), 1.23 (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.92 (1H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.05 (1H, CHNH<sub>2</sub>), 3.24 (8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N) ppm.

Elemental analyses: found values, C; 63.76; H; 12.02; N; 11.53%, calculated values, C; 63.41; H; 12.19; N; 11.38%. Yield: 85%.

**[N<sub>2222</sub>][Ser]:** <sup>1</sup>H NMR (D<sub>2</sub>O) 1.23 (12H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.24 (8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 3.35 (1H, HOCH<sub>2</sub>CHCOO), 3.72 (2H, HOCH<sub>2</sub>CHCOO) ppm.

Elemental analyses: found values, C; 56.65; H; 10.89; N; 12.12%, calculated values, C; 56.41; H; 11.11; N; 11.97%. Yield: 89%.

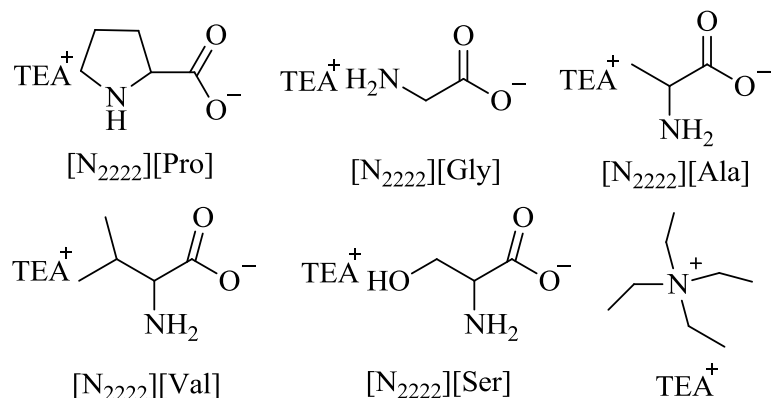


图 3.1 五种[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体结构

Figure 3.1 Structures of five [N<sub>2222</sub>][AA] ILs.

### 3.2.3 离子液体催化碳酸二丁酯合成

在装有磁力搅拌和冷凝器的 50 mL 三口烧瓶中按一定比例加入离子液体催化剂，碳酸二甲酯和正丁醇。油浴锅升至指定的温度反应 1-6 h，反应结束后，快速冷却至室温，取大约 0.2 mL 的样品进行气相色谱分析。随后，反应液用去离子水萃取（10 mL×3），形成液-液两相，上层为有机相，下层为离子液体水相。把分离的水相进行旋转蒸发，再放入 90 °C 真空烘箱中干燥 12 h 除去残余的水以及少量的有机物，回收得到的离子液体进行重复性考察。用 GC-MS 以及 GC 对产物进行定性分析和定量分析。具体 GC 分析条件如下：气化室和检测器的温度都是 250 °C；柱温在 80 °C 下保留 2 min，再以 40 °C/min 升至 200 °C。以联苯为内标物，根据面积归一法计算转化率和选择性。

### 3.2.4 定义 DMC 转化率，DBC 选择性，DBC 产率

GC-MS 分析结果显示，产物只含有甲醇，碳酸甲丁酯和碳酸二丁酯。因此，DMC 转化率可以定义为生成 DBC 和 MBC 总摩尔数除以反应前加入的 DMC 总摩尔数。DBC 的选择性定义为反应生成 DBC 的摩尔数除以生成 DBC 和 MBC 总摩尔数。DBC 的产率定义为 DMC 转化率和 DBC 选择性的乘积。

$$\text{DMC conversion} = \frac{\text{moles of (DBC + MBC) produced}}{\text{moles of DMC initially added}}$$

$$\text{DBC selectivity} = \frac{\text{moles of DBC}}{\text{moles of (DBC + MBC)}}$$

### 3.2.5 计算方法

离子液体的最优化几何结构和自然建轨道电荷 (NBO) 通过密度泛函理论 (DFT) 计算, 使用 Gaussian 09 软件<sup>[25]</sup>, B3LYP/6-31++G(d,p)的方法计算。在相应水平下进行多次计算, 得到的结构均为最优化结构。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 不同催化剂的催化性能比较

合成的五种[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体用于催化剂, 测试它们在碳酸二甲酯与正丁醇 (BuOH) 酯交换反应中的催化性能, 结果列在表 3.2 中。从表中很直接的看出五种离子液体在酯交换反应中催化性能不同。其中[N<sub>2222</sub>][Pro]的催化性能最好, DMC 的转化率达到 96%, DBC 选择性为 75%。为了解释[N<sub>2222</sub>][Pro]潜在的催化机制, 本章在 B3LYP/6-31++G(d,p)水平下计算了自由状态下 DMC, BuOH 与[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体复合物和 DMC 与[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体复合物的几何结构, 得到了 BuOH-[N<sub>2222</sub>][AA]以及 DMC-[N<sub>2222</sub>][AA]之间的结合能并列于表 3.3 中, 它们相应的 O-H 键长度在图 3.2 中给出。从表 3.3 中可见, BuOH-[N<sub>2222</sub>][AA]的结合能都大于-50kJ/mol, 并且所有复合物里 O-H 的长度相比自由状态下丁醇的 O-H 长度都被拉长了。这说明丁醇和离子液体之间的分子间作用力很强, 导致 O-H 键拉长。计算结果表明, 在五种离子液体中, BuOH-[N<sub>2222</sub>][Pro]之间的结合能最大, 因此丁醇的 O-H 键在[N<sub>2222</sub>][Pro]作用下被拉的最长。此外, DMC-[N<sub>2222</sub>][Pro]的结合能也是最大的。表明[N<sub>2222</sub>][Pro]离子液体能同时很好的活化丁醇和碳酸二甲酯, 双位点的协同催化保证酯交换反应的高效进行。

接下来, 还选取了几种典型的羧酸和脯氨酸碱性离子液体催化丁醇与碳酸二甲酯的酯交换反应, 例如[N<sub>2222</sub>][Ace], [P<sub>4444</sub>][Ace], [P<sub>4444</sub>][Pro]和[N<sub>1111</sub>][Pro]。

表 3.2 不同催化剂催化丁醇与碳酸二甲酯酯交换的催化性能<sup>a</sup>

序号	催化剂	DMC 转化率 (%)	DBC 选择性 (%)
----	-----	-------------	-------------

1	[N <sub>2222</sub> ][Pro]	96	75
2	[N <sub>2222</sub> ][Gly]	94	31
3	[N <sub>2222</sub> ][Ala]	92	24
4	[N <sub>2222</sub> ][Val]	89	22
5	[N <sub>2222</sub> ][Ser]	37	7
6	[N <sub>2222</sub> ][Ace]	93	42
7	[P <sub>4444</sub> ][Pro]	95	65
8	[P <sub>4444</sub> ][Ace]	88	36
9	[N <sub>1111</sub> ][Pro]	90	45
10	NaOH	94	30
11	Et <sub>3</sub> N	94	37
12	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	95	42
13	Amberlite-IRA400	92	35
14	Proline	46	9

<sup>a</sup> 反应条件: DMC (20 mmol), BuOH (80 mmol), 催化剂 (0.5 wt%), 反应温度 (110 °C), 反应时间 (4 h)。

表 3.3 碳酸二甲酯, 丁醇与离子液体的结合能

序号	离子液体	结合能 $E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	
		DMC	BuOH
1	[N <sub>2222</sub> ][Pro]	-36.87	-77.04
2	[N <sub>2222</sub> ][Gly]	-31.95	-59.42
3	[N <sub>2222</sub> ][Ala]	-30.85	-56.03
4	[N <sub>2222</sub> ][Val]	-27.59	-56.60
5	[N <sub>2222</sub> ][Ser]	-23.66	-55.05

结果表明, 在相同反应条件下, 相对于[N<sub>2222</sub>][Pro], 这几种离子液体表现出比较好的 DMC 转化率以及较低的 DBC 选择性。除此之外, 还与工业中常用的 NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 三乙胺和 Amberlite-IRA400 型碱性催化剂进行了对比。它们虽然表现出不错的 DMC 转化率, 但是 DBC 选择性不高。这说明这些催化能顺利的催化酯交换反应的第一步, 却不易催化第二步反应。原料脯氨酸对酯交换反应没有多大的催化性能, 可能是因为脯氨酸难溶于反应体系, 造成反应物与活性位点接触不充分。综上所述, [N<sub>2222</sub>][Pro]离子液体在催化碳酸二甲酯与丁醇的酯交换反应中催化效果优异, 因此本章选择[N<sub>2222</sub>][Pro]为催化剂进行深入的研究。

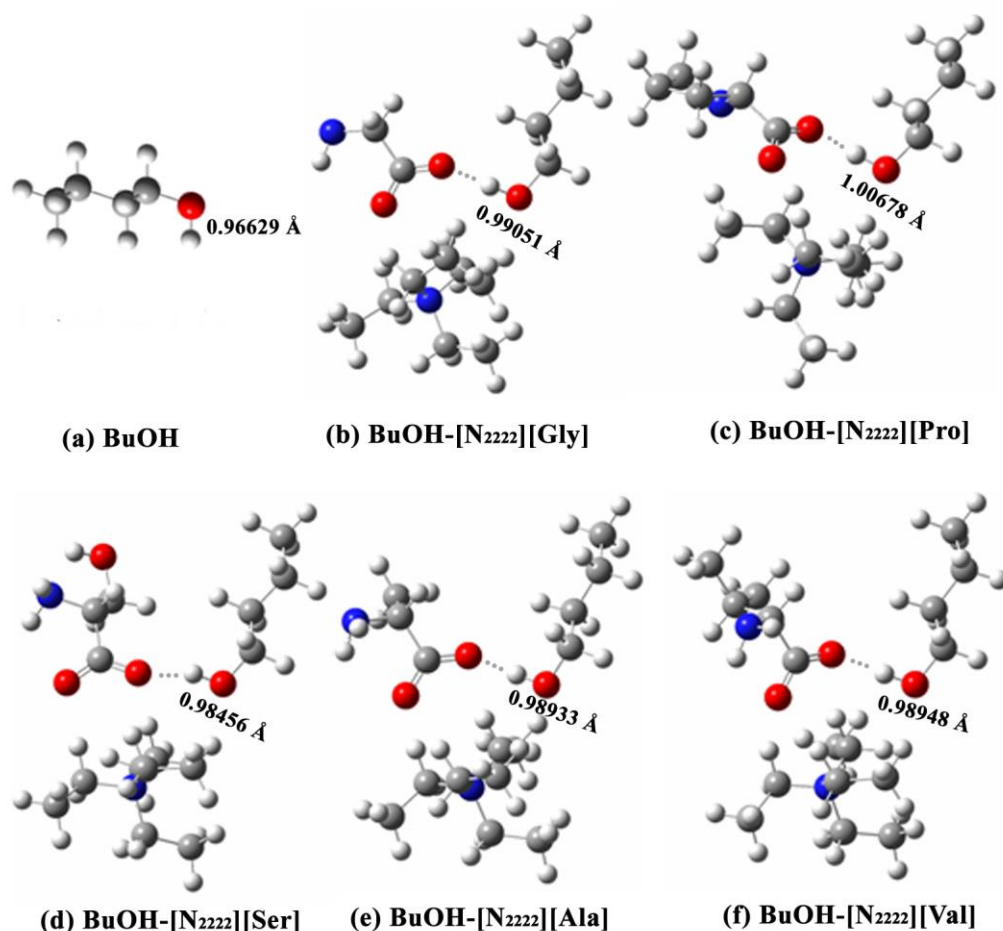


图 3.2 自由状态下的丁醇 O-H 键的长度和与[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体作用后 O-H 键的长度

Figure 3.2 The O-H bond length of BuOH in the free BuOH and the complexes of BuOH with [N<sub>2222</sub>][AA].

### 3.3.2 不同反应条件对反应的影响

选取催化效果最好的[N<sub>2222</sub>][Pro]离子液体用于催化碳酸二甲酯与丁醇的酯交换反应，详细的考察了反应温度，催化剂用量等反应参数对反应的影响，以获得最佳的反应条件。图 3.3 给出了在丁醇与碳酸二甲酯摩尔比为 4:1，催化剂用量为 0.5 wt%（反应物总质量）和反应 4 h 条件下，反应温度 90 °C 到 130 °C 范围内对反应的影响。结果表明温度对反应有显著的影响，反应温度在 90 °C 到 110 °C 内，随着温度的升高，DMC 转化率和 DBC 选择性都明显的增长，DMC 转化率从 42% 增长到 95%，并且 DBC 的选择性从 4% 快速的的增长到 75%。然而，随着温度进一步升高到 120 °C 和 130 °C 时，DBC 的选择性急剧的下降，分别下降到 65% 和 60%。因为碳酸二甲酯与丁醇的酯交换反应是放热反应，随着反应

温度升高，平衡常数降低。高温能促进酯交换反应的逆反应，使得 DBC 选择性下降。这说明反应温度过高对这个反应是不利的，因此选择 110 °C 为最佳的反应温度用于合成 DBC。

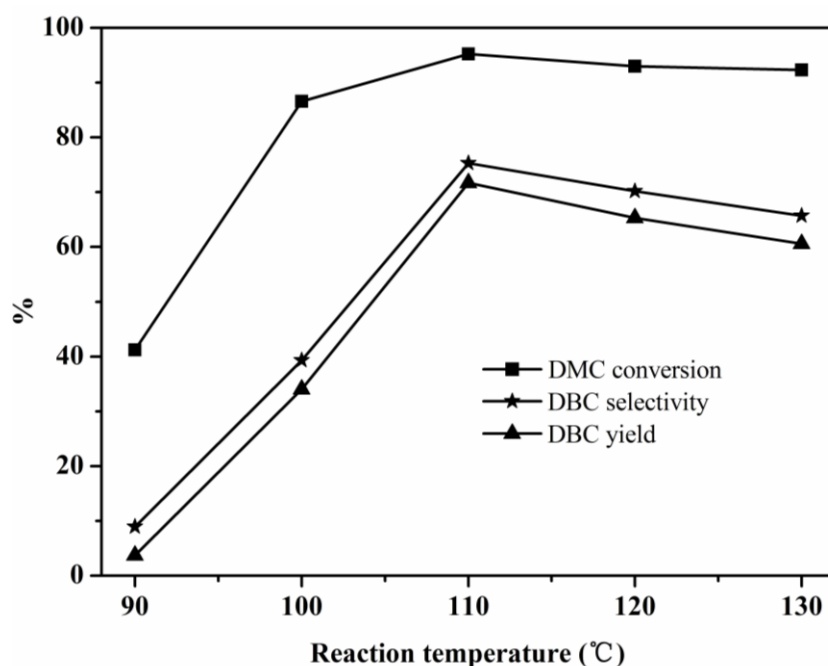


图 3.3 反应温度对酯交换反应的影响

Figure 3.3 Effect of reaction temperature on the reaction. Reaction conditions: DMC (20 mmol), BuOH (80 mmol), catalyst (0.5 wt%), reaction time (4 h).

接下来，在温度为 110 °C、摩尔比 BuOH/DMC 为 4:1、反应 4 h 条件下，考察了不同催化用量对反应的影响，结果如图 3.4 所示。结果表明离子液体用量的增加，使得反应体系内碱性位点增加，从而加快酯交换反应速率。例如，催化剂用量从 0.1 wt% 增加到 0.5 wt%，DBC 的选择性从 35% 增加到 72%。继续增加催化剂用量，发现 DBC 选择性明显的下降，对 DMC 转化率没有太大的影响。说明催化剂过量对 DBC 的选择性是不利的。综上所述，考虑到反应速率和离子液体成本，选择 0.5% 的催化剂用量为最优的用量，并用于后续的探讨。

还探索了反应时间对 DMC 转化率和 DBC 选择性的影响，结果如 3.4 所示。其他反应条件如下：反应温度 110 °C，催化剂用量 0.5 wt%，丁醇与 DMC 的摩尔比为 4:1。从图中可见，反应时间对酯交换反应有明显的影响。反应初始阶段，DMC 转化率和 DBC 选择性随着反应时间延长而增加。进行到 4-5 h 时，DMC 转化率和 DBC 选择性基本上保持不变。然而，反应到 6 h 时，DMC 转化率和 DBC 选择性出现了下降。这可能是由于，反应产生体系内产生的甲醇过多，导致逆反应加强。由此可见，反应时间过长对酯交换反应是不利的，因此反应时间为 4 h 最合适。图 3.5 给出了在 110 °C，催化剂用量为 0.5wt% 以及反应 4 h 下，



丁醇与 DMC 摩尔比对反应的影响。结果表明，丁醇与 DMC 摩尔比由 2:1 增加到 4:1 时，DMC 转化率和 DBC 选择性大幅增加。摩尔比继续增加，转化率和选择性并没有多大的增加，因此，选择最佳的丁醇与 DMC 摩尔比为 4:1。

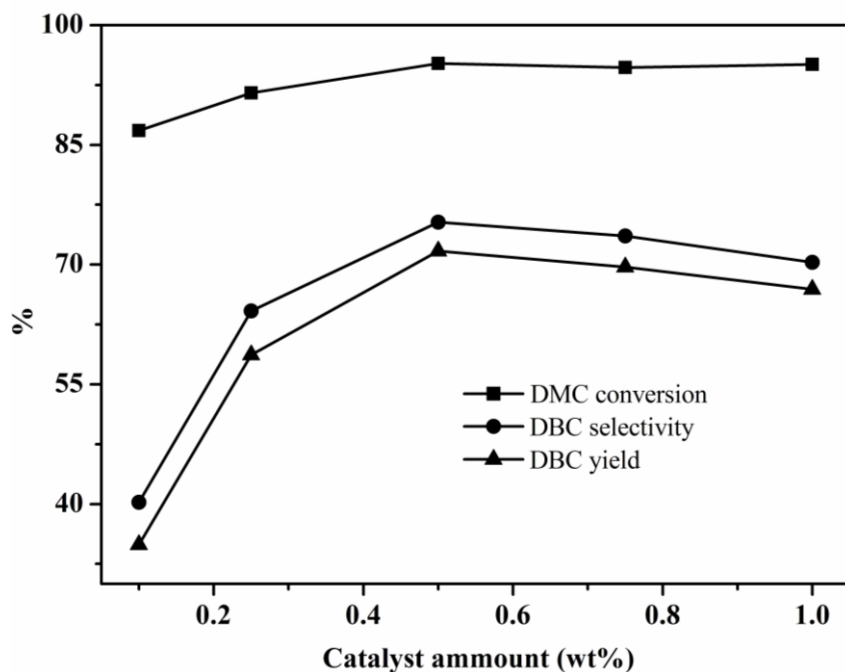


图 3.4 反应时间对酯交换反应的影响

Figure 3.4 Effect of reaction time on the reaction. Reaction conditions: DMC (20 mmol), BuOH (80 mmol), catalyst (0.5 wt%), reaction temperature (110 °C).

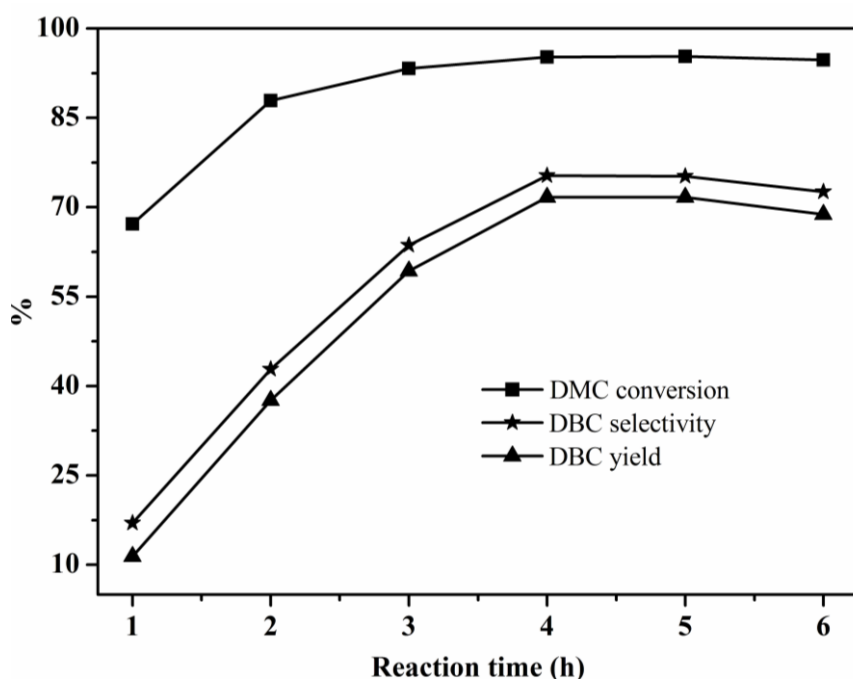


图 3.5 丁醇与 DMC 摩尔比对酯交换反应的影响

Figure 3.5 Effect of molar ratio of BuOH to DMC on the reaction. Reaction conditions: DMC (20 mmol), catalyst (0.5 wt%), reaction temperature (110 °C), reaction time (4 h).

### 3.3.3 NBO 分析

为了深入探究 $[\text{N}_{2222}][\text{Pro}]$ 催化合成碳酸二丁酯的双位点协同作用，我们进一步计算了分别计算了自由状态下丁醇和 DMC 以及丁醇和 DMC 与 $[\text{N}_{2222}][\text{Pro}]$ 所形成复合物中 C, H, O 原子的自然建轨道 (NBO) 原子电荷，计算结果如图 3.6 所示。从图 3.6 (a) 可以看出，相比自由状态下的丁醇，复合物中丁醇 O 原子的 NBO 电荷由-0.542 增加到-0.603，这主要是因为 $[\text{Pro}]^-$ 羧基的给电子效应。另一方面，羟基受羧基上 O 原子负电荷的影响，导致羟基被拉长，因此丁醇的亲核性增强。图 3.6 (b) 给出了自由状态下 DMC 以及形成复合物中 C(1), O(2), O(3)的 NBO 电荷。从图中很明显可以发现，C(1)原子的 NBO 正电荷和 O(2), O(3)原子的 NBO 负电荷都增强了，意味着 $[\text{Pro}]^-$ 上的仲胺基与 DMC 作用后，DMC 的亲电性增强，更有利于丁醇的亲核进攻。结合表 3.2 和 3.3，充分的证明了 $[\text{N}_{2222}][\text{Pro}]$ 在催化酯交换反应合成碳酸二丁酯的双位点协同作用。

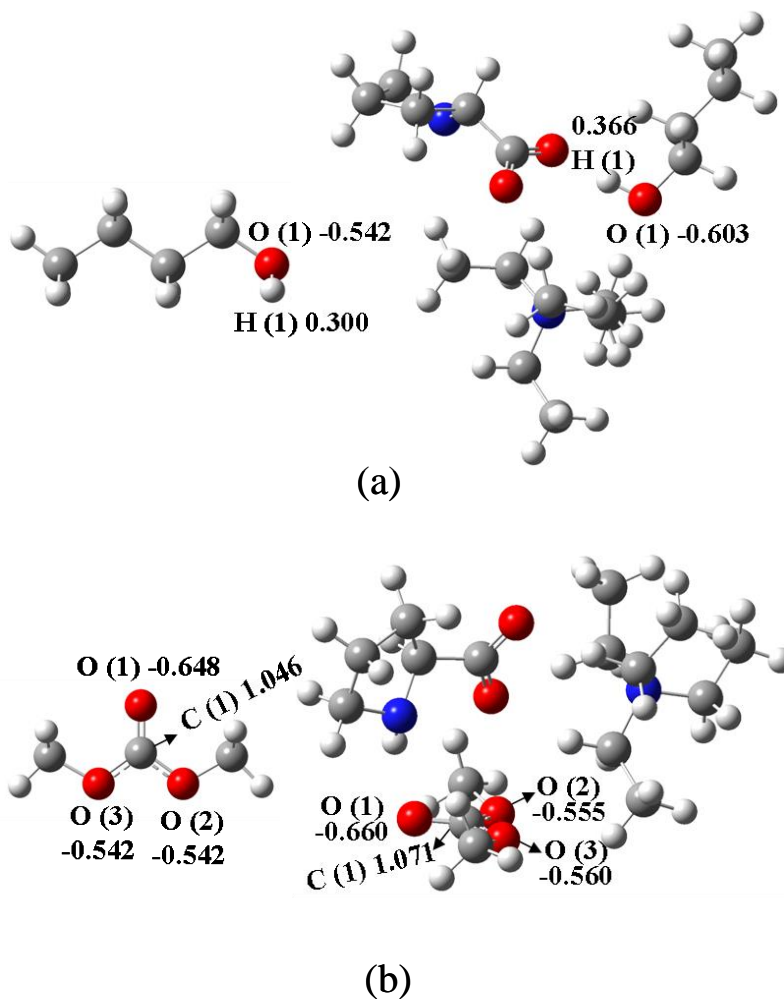


图 3.6 (a) 自由状态下 BuOH 和 BuOH-[N<sub>2222</sub>][Pro], (b) 自由状态下 DMC 与 DMC-[N<sub>2222</sub>][Pro]的最优化结构和 NBO 原子电荷

Figure 3.6 Optimized structures and NBO charge analysis of (a) free BuOH and the complex of BuOH with [N<sub>2222</sub>][Pro] and (b) free DMC and the complex of DMC with [N<sub>2222</sub>][Pro].

### 3.3.4 催化机理研究

根据研究得到的结果结合之前文献报道<sup>[26-28]</sup>, 我们提出了可能的催化机制, 结果如图 3.7 所示。首先, DMC 的 C=O 和丁醇的 O-H 分别被[N<sub>2222</sub>][Pro]的仲胺基和羧基活化, 形成 N-H···O 氢键和 O-H···O 氢键, 得到活化状态下的丁醇和 DMC。随后, 活化的丁醇亲核进攻 DMC 羰基上的碳原子形成 MBC 和甲醇。之后, MBC 继续与催化剂[N<sub>2222</sub>][Pro]作用, 丁醇亲核进攻活化了了的 MBC, 最终生成目标产物 DBC。因此, 从催化机理可以明显的看出[N<sub>2222</sub>][Pro]双位点协同作用高效催化酯交换反应。

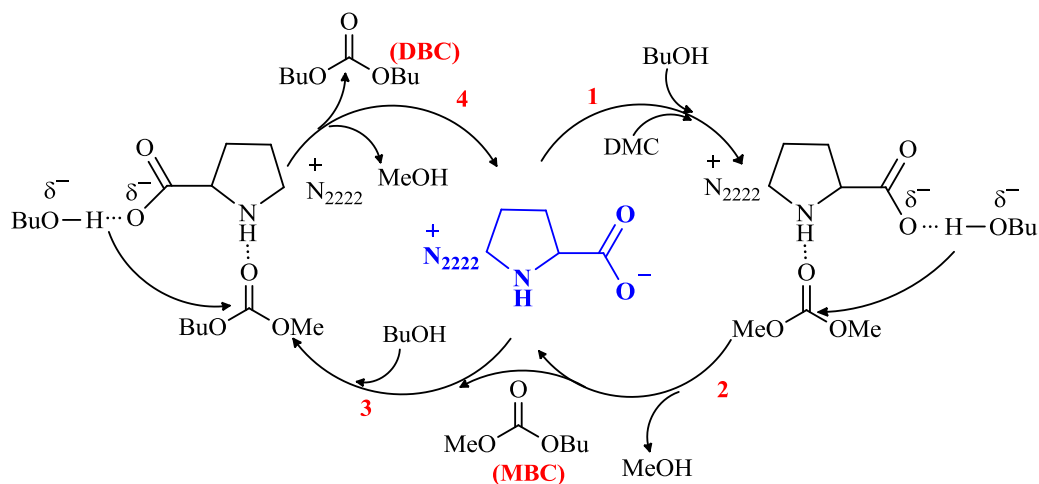


图 3.7 [N<sub>2222</sub>][Pro]催化酯交换反应机理

Figure 3.7 The plausible reaction mechanism for [N<sub>2222</sub>][Pro] promoted transesterification.

### 3.3.5 催化剂重复使用性

采用最佳的反应条件，研究了[N<sub>2222</sub>][Pro]催化丁醇与 DMC 酯交换反应的重复使用性能。如图 3.8 所示，[N<sub>2222</sub>][Pro]循环使用 5 次后，DMC 转化率和 DBC 选择性没有明显的下降。IR 表征显示，使用 5 次后催化剂的红外特征峰与使用前没有变化，表明催化剂在重复使用中有比较好的稳定性。此外，对使用 5 次后回收得到的催化剂进行称重，在重复使用过程中大约损失了 7% 质量的催化剂，这是造成催化性能有所降低的主要原因。

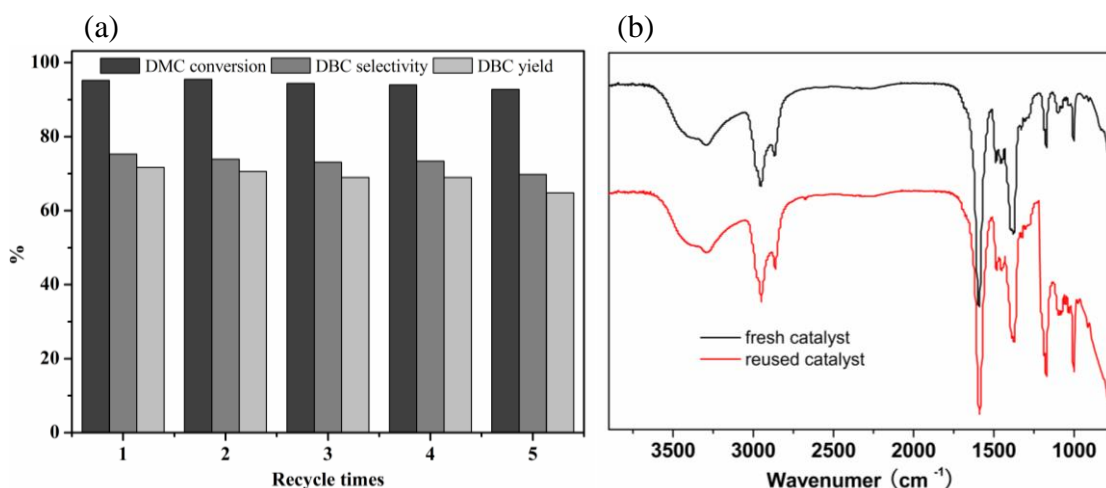


图 3.8 (a) 催化剂[N<sub>2222</sub>][Pro]重复使用性能, (b) 催化剂[N<sub>2222</sub>][Pro]使用前与使用 5 次后红外图谱

Figure 3.8 (a) The recycle test of [N<sub>2222</sub>][Pro] catalyst, (b) FT-IR spectra of fresh

catalyst and reused catalyst.

### 3.3.6 DMC 与其他醇的酯交换反应

为了考察催化剂[N<sub>2222</sub>][Pro]在催化其它醇与 DMC 酯交换反应的适用性，我们选取了乙醇、丙醇、戊醇和苯酚作为考察对象，结果列在表 3.4 中。从表中的结果可知，随着醇碳链的增长，DMC 转化率和烷基碳酸酯的选择性增高。这是因为随着脂肪醇碳链增长，其亲核进攻能力越强，越容易生成相应的碳酸二烷基酯。除此之外，DMC 与苯酚反应，反应 4 h 后未检测到产物。这主要是因为这个反应的平衡常数极低 ( $K_p = 3 \times 10^{-4}$  at 453 K)，几乎不发生反应<sup>[29]</sup>。

表 3.4 DMC 与其它醇的酯交换反应<sup>a</sup>

序号	醇	DMC 转化率 (%)	碳酸二烷基酯选择性 (%)
1	ethanol	89	44
2	<i>n</i> -propanol	94	63
3	<i>n</i> -pentanol	97	81
4	phenol	-	-

<sup>a</sup> 反应条件：DMC (20 mmol)，醇 (80 mmol)，催化剂用量 (0.5 wt%)，反应温度 (110 °C)，反应时间 (4 h)。

## 3.4 本章小结

本章合成了五种[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体用于催化 DMC 和丁醇的酯交换反应。五种离子液体中，[N<sub>2222</sub>][Pro]催化效果最好，DMC 的转化率达到 96%，DBC 的选择性为 75%。得到的最优化条件如下：反应温度 110 °C，反应时间 4 h，丁醇与 DMC 的摩尔比 4:1，催化剂用量 0.5 wt%。量子力学计算进一步验证[N<sub>2222</sub>][Pro]具有很好的催化效果主要是因为双位点协同催化作用。结果表明，[N<sub>2222</sub>][Pro]与丁醇作用后拉长了丁醇的 O-H 的长度，与 DMC 作用后羰基上碳原子的 NBO 电荷增加了，这样使得丁醇的亲电性和 DMC 的亲核性同时得到增加，协同催化作用保证酯交换反应的高效进行。另外，催化剂回收简单，重复使用 5 次后仍具有很好的催化活性。因此，[N<sub>2222</sub>][Pro]在非光气法高效合成 DBC 具有潜在的工业应用前景。

## 参考文献

- [1] Shaikh A G, Sivaram S. Organic Carbonates[J]. Chemical Reviews, 1996, 96(3): 951–976.
- [2] Gross S M, Bunyard W C, Erford K, Roberts G W, Kiserow D J, Desimone J M. Determination of the equilibrium constant for the reaction between bisphenol A and diphenyl carbonate[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(1): 171–178.
- [3] Fukuoka S, Kawamura M, Komiya K, Tojo M, Hachiya H, Hasegawa K, Aminaka M, Okamoto H, Fukawa I, Konno S. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO<sub>2</sub> as starting material[J]. Green Chemistry, 2003, 5(5): 497–507.
- [4] Veldurthy B, Clacens J M, Figueras F. New highly active and selective heterogeneous catalytic system for the synthesis of unsymmetrical organic carbonates: A green protocol[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2005, (10): 1972–1976.
- [5] Gryglewicz S, Oko F A, Gryglewicz G. Synthesis of modern synthetic oils based on dialkyl carbonates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(21): 5007–5010.
- [6] Sakakura T, Kohno K. The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide[J]. Chemical Communications, 2009, (11): 1312–1330.
- [7] Ono Y. Dimethyl carbonate for environmentally benign reactions[J]. Catalysis Today, 1997, 35(1-2): 15–25.
- [8] Zhang X G, Ke X B, Zheng Z F, Liu H E, Zhu H Y. TiO<sub>2</sub> nanofibers of different crystal phases for transesterification of alcohols with dimethyl carbonate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 150–151: 330–337.
- [9] Zhang B, Ding G Q, Zheng H Y, Zhu Y L. Transesterification of dimethyl carbonate with tetrahydrofurfuryl alcohol on the K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst—Function of the surface carboxylate species[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152–153: 226–232.
- [10] Murugan C, Bajaj H C. Synthesis of diethyl carbonate from dimethyl carbonate

- and ethanol using  $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$  as an efficient solid base catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(1): 77–82.
- [11] Ma Q X, Zhao T S, Wang D, Niu W Q, Lv P, Tsubaki N. Synthesis of dipropyl carbonate over calcined hydrotalcite-like compounds containing La[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 464–465: 142–148.
- [12] Shaikh A-A G, Sivaram S. Dialkyl and diaryl carbonates by carbonate interchange reaction with dimethyl carbonate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1992, 31(4): 1167–1170.
- [13] Tang R Z, Chen T, Chen Y, Zhang Y Z, Wang G Y. Core-shell  $\text{TiO}_2@/\text{SiO}_2$  catalyst for transesterification of dimethyl carbonate and phenol to diphenyl carbonate[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(4): 457–461.
- [14] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2071–2083.
- [15] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids—New “solutions” for transition metal catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(21): 3772–3789.
- [16] Brown R A, Pollet P, Mckoon E, Eckert C A, Liotta C L, Jessop P G. Asymmetric hydrogenation and catalyst recycling using ionic liquid and supercritical carbon dioxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(6): 1254–1255.
- [17] Leitner W. Catalysis - A greener solution[J]. *Nature*, 2003, 423(6943): 930–931.
- [18] Titze-Frech K, Ignatiev N, Uerdingen M, Schulz P S, Wasserscheid P. Highly selective aromatic alkylation of phenol and anisole by using recyclable bronsted acidic ionic liquid systems[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2013 2013(30): 6961–6966.
- [19] Xing H B, Wang T, Zhou Z H, Dai Y Y. Novel bronsted-acidic ionic liquids for esterifications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(11): 4147–4150.
- [20] Han S, Luo M, Zhou X L, He Z, Xiong L P. Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [bmIm]OH catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(15): 5433–5437.
- [21] Li D M, Shi F, Peng J J, Guo S, Deng Y Q. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(10): 3582–3585.
- [22] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, Hu N, Chen X S. Kinetics Study of the Ketalization Reaction of Cyclohexanone with Glycol Using Bronsted Acidic Ionic Liquids as

Catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(50): 16263–16269.

[25] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson G A, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian H P, Izmaylov A F, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg J L, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery J A, E. Peralta Jr. J, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd J J, Brothers E, Kudin K N, Staroverov V N, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant J C, Iyengar S S, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam J M, Klene M, Knox J E, Cross J B, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Martin R L, Morokuma K, Zakrzewski V G, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Dapprich S, Daniels A D, Farkas O, Foresman J B, Ortiz J V, Cioslowski J, Fox D J. GAUSSIAN 09 (Revision. C.01), Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.

[26] Kumar S, Jain S L. L-Proline-TBAB-catalyzed phosgene free synthesis of methyl carbamates from amines and dimethyl carbonate[J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37(9): 2935–2938.

[27] List B. The ying and yang of asymmetric aminocatalysis[J]. *Chemical Communications* 2006 (8): 819–824.

[28] Kishore Babu P N, Rama Devi B, Dubey P K. Synthesis of  $\alpha$ -cyanostyrylbenzimidazoles under solvent-free conditions using L-proline as catalyst: A green approach[J]. *Der Chemica Sinica*, 2013, 4(2): 107–113.

[29] Tundo P, Trotta F, Molaglio G, Ligorati F. Continuous-flow processes under gas-liquid phase-transfer catalysis (GL-PTC) conditions: the reaction of dialkyl carbonates with phenols, alcohols, and mercaptans[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(9): 1565–1571.



## 第 4 章 四乙基铵氨基酸离子液体催化一步合成缩水甘油

### 4.1 前言

近年来,随着全球温室效应和化石燃料消耗速度加剧,生物柴油的产量日益增加,造成了副产物甘油严重过量而又廉价。因此,为了避免甘油的累积和促进生物柴油产业的可持续发展,以甘油为原料开发附加值更高的产品很有必要。值得庆幸的是,将甘油转化成各种各样的化工品已经得到了广泛的研究,其中包括甘油脱水制丙烯醛,氢解制 1,2-丙二醇,气化制合成气,聚合成聚甘油和聚甘油酯以及将甘油转化成氢,醇,甲烷等小分子燃料<sup>[1-4]</sup>。其中,把甘油转化成缩水甘油研究的尤为广泛。缩水甘油作为原料广泛应用在聚甘油,缩水甘油醚,聚氨酯,药物和精细化学品合成中<sup>[5,6]</sup>。

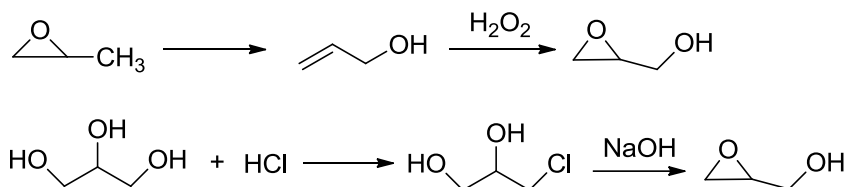
如图 4.1 所示,传统合成缩水甘油主要有两种方法<sup>[7]</sup>。第一种方法是以钨或钒构成的均相催化剂,在过氧化氢和溶剂下环氧化烯丙醇。另一种工业生产缩水甘油的方法是在碱性条件下通过表氯醇转化制得。然而,这些合成方法都具有很多明显的缺点,比如生产成本低,造成大量废液和盐,所用到的生产原料来源于石油化学品,易腐蚀设备等。为了克服上述的缺点,使用碳酸二甲酯作为原料制备缩水甘油受到广泛的关注。众所周知,碳酸二甲酯是一种毒性低,生物累积性少,易降解的环境友好型化学中间体<sup>[8]</sup>。因此,通过甘油和碳酸二甲酯生产缩水甘油被认为是绿色、环保、可持续化工过程。

两步合成法采用的是甘油和碳酸二甲酯为原料,通过酯交换反应生成碳酸甘油酯,再将碳酸甘油酯在高温条件下发生脱羧反应,得到缩水甘油。目前,这两步反应已经有大量文献报道<sup>[9-16]</sup>。例如, Malkemus 和 Currier<sup>[9]</sup>首次在专利中采用金属盐为催化剂,在高温(175~225 °C)和低压(1~100 mm Hg 柱)反应条件下催化碳酸甘油酯进行脱羧反应,得到缩水甘油的产率为 80~90%。最近, Choi<sup>[12]</sup>和 Bolívar-Díaz<sup>[13]</sup>分别报道了以离子液体和金属氧化物修饰的 ZSM-5 分子筛催化剂用于碳酸甘油酯的脱羧反应。然而,两步合成法需要用到两种不同的催化剂,并且文献报道碳酸甘油酯脱羧反应往往需要的反应条件较为苛刻,一定程度上降低了此方法的优势。因此,在碱性条件下催化甘油和 DMC 一步合成缩水甘油开

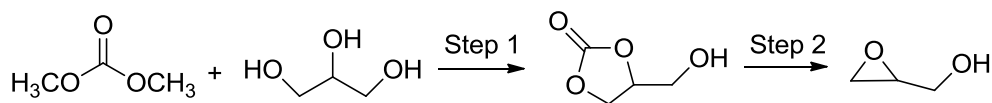
始受到人们的关注与研究<sup>[17-20]</sup>。Kelkar 等人<sup>[17]</sup>首次报道了离子液体[TMA][OH]催化甘油一步合成缩水甘油。由于[TMA][OH]在水中不稳定且热稳定性不高，其催化效果不太理想。随后，Li<sup>[18]</sup>以 NaAlO<sub>2</sub> 为催化剂催化甘油一步合成缩水甘油，获得 76%的产率。虽然 NaAlO<sub>2</sub> 具有比较好的催化效果，但 NaAlO<sub>2</sub> 易水解的特性使其只能稳定的存在无水的反应体系，大大降低了它的实用性。因此开发稳定，高效，易回收的催化剂用于一步合成缩水甘油显得尤为必要。

近年来，氨基酸离子液体具有成本相对较低和环保的特点而受到很高的关注<sup>[21,22]</sup>。此外，氨基酸离子液体还具有一定的碱性，在一步合成缩水甘油中具有潜在的应用价值。本章合成了四种阴离子同时含有仲胺基和羧基的双 Lewis 位点的脯氨酸类离子液体，并且详细的探讨了它们在一歩法合成缩水甘油的催化性能。

(a) Industrial processes



(b) Two-step



(c) One-pot

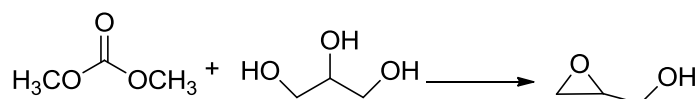


图 4.1 合成缩水甘油的路径

Figure 4.1 Various routes for the synthesis of glycidol.

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 试剂与仪器

试剂：四乙基氢氧化铵（25 wt%水溶液）购买于上海阿拉丁试剂有限公司。氨基酸，甘油，DMC 等试剂为分析纯。实验所用到的仪器列于表 4.1 中。

表 4.1 实验所用仪器型号与生产厂家

仪器	型号	生产厂家
红外光谱仪	Nicolet 870	Thermo 公司
型核磁共振仪	AVANCE 400	BRUKER 公司
元素分析仪	EA3000	意大利欧维特公司
pH 计	PHSJ-3F	上海精密科学仪器有限公司
气相色谱质谱联用 仪	1300 GC-ISQ	Thermo 公司
气相色谱	7890B	Agilent 公司
密度分析仪	Anton paar DMA4500	奥地利安东帕公司
粘度仪	Brookfield DV II+ Pro	美国 Brookfield 公司
电子天平	TX2202L	日本岛津公司
恒温油浴锅	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA 公司
旋转蒸发器	RF-Z58 型	巩义市英峪予华仪器厂

#### 4.2.2 离子液体的合成与表征

本章合成了四种四乙基铵氨基酸离子液体（ $[\text{N}_{2222}][\text{Pipe}]$ ， $[\text{N}_{2222}][\text{Pro}]$ ， $[\text{N}_{2222}][\text{H-pyr}]$ ， $[\text{N}_{2222}][\text{Thio}]$ ），它们的结构如图 4.2 所示。离子液体的合成方法与第三章所述的方法一致。离子液体采用  $^1\text{H}$  NMR， $^{13}\text{C}$  NMR 和元素分析进行结构表征，表征数据如下：

**$[\text{N}_{2222}][\text{Pipe}]$ :**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  3.18 (dd,  $J = 45.2, 6.9$  Hz, 8H), 3.02 (d,  $J = 12.2$  Hz, 1H), 2.60 (t,  $J = 11.2$  Hz, 1H), 1.92 (d,  $J = 10.4$  Hz, 1H), 1.76 (s, 1H), 1.57 (s, 1H), 1.44 (d,  $J = 25.1$  Hz, 4H), 1.25 (s, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  180.82 (s), 60.40 (s), 52.01 (s), 44.61 (s), 29.23 (s), 24.73 (s), 23.71 (s), 6.64 (s). Elemental analyses: found values, C; 64.90.39; H; 11.57; N; 10.97%, calculated values, C; 65.12; H; 11.63; N; 10.85%.

**$[\text{N}_{2222}][\text{H-pyr}]$ :**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  4.21 (s, 1H), 3.25 (s, 8H), 2.50 (d,  $J = 6.1$  Hz, 1H), 2.40 (s, 2H), 2.06 (s, 1H), 1.25 (s, 12H).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  181.82 (s), 179.54 (s), 58.00 (s), 51.99 (s), 29.70 (s), 25.26 (s), 6.64 (s). Elemental analyses: found values, C; 60.39; H; 10.01; N; 11.04%, calculated values, C; 60.47; H; 10.08; N; 10.85%.

**[N<sub>2222</sub>][Pro]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 3.60 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 3.19 (t, *J* = 28.4 Hz, 8H), 2.86 (s, 1H), 2.13 (s, 1H), 1.77 (s, 4H), 1.23 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 180.36 (s), 61.58 (s), 51.98 (s), 46.09 (s), 30.38 (s), 24.86 (s), 6.64 (s). Elemental analyses: found values, C; 63.81; H; 11.22; N; 11.54%, calculated values, C; 63.93; H; 11.48; N; 11.48%.

**[N<sub>2222</sub>][Thio]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 4.49 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 4.14 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 3.82 (s, 1H), 3.36 (d, *J* = 5.8 Hz, 9H), 2.97 (s, 1H), 1.37 (s, 12H). <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, D<sub>2</sub>O) δ 177.29 (s), 67.15 (s), 52.15 (d, *J* = 27.2 Hz), 51.25 – 51.12 (m), 36.15 (s), 6.64 (s). Elemental analyses: found values, C; 54.76; H; 10.02; N; 10.73, S; 12.24%, calculated values, C; 54.96; H; 9.92; N; 10.69, S; 12.21%.

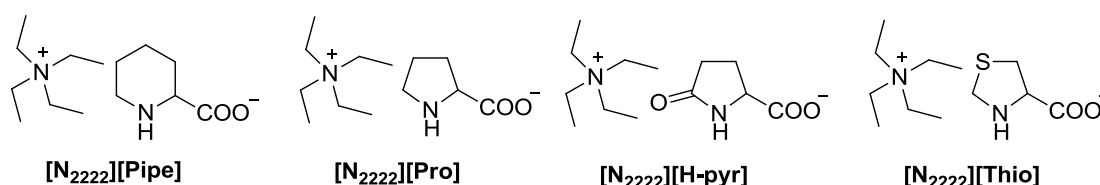


图 4.2 四种氨基酸离子液体结构

Figure 4.2 Structures of four [N<sub>2222</sub>][AA] ILs.

### 4.2.3 热物理性质

测定密度和粘度前，先将离子液体在 80 °C 真空烘箱中干燥 24 h。根据文献所述，密度仪和粘度仪在使用前用超纯水清洗和校准。采用 Anton Paar DMA 4500 型密度仪和 Brookfield DV II+ Pro 型粘度仪进行测量，从 20 °C 到 80 °C 内每 5 °C 测一个数值，温度误差控制在 0.05 °C 之内。该密度仪精度为 10<sup>-5</sup>g/cm<sup>3</sup>，并且在每次测量之前用干燥空气进行校正。[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体的热稳定性通过 Perkin-Elmer Diamod TG/DTA 热重分析仪进行测定。样品置于铝坩埚中，在 N<sub>2</sub> 氛围保护下，以 10 °C/min 的升温速度进行准确测量。分解温度是指质量损失的起始温度，准确位置是分解前的基线与质量损失后切线的交叉点。此外，玻璃转化温度采用 Netzsch DSC 200F3 型差热分析仪进行测定，升温速率为 10 °C/min，然后样品冷却至 -80 °C。DCS 仪的校准用钢和锌样品作为参考标准，误差在 ±0.1 °C 范围内。

### 4.2.4 一步合成缩水甘油

在 25 mL 的三口烧瓶内加入一定量的甘油，DMC 和催化剂，在磁力搅拌下

冷凝回流，采用油浴锅加热，使其在指定温度下反应。每隔一段时间取样分析，用 GC-MS (Thermo Trace 1300 GC-ISQ) 和 GC (Agilent 7890B) 对产物进行定性和定量分析。气相色谱分析条件：HP-5 (30 m × 0.32 mm × 1 μm) 毛细管柱，四甘醇为内标物，载气 (N<sub>2</sub>) 流速为 1.55 mL/min，柱温为 250 °C，气化室温度为 270 °C，检测器温度为 300 °C。反应结束后，反应液静置冷却，用去离子水萃取 (10 mL × 3)，上层为有机物相，下层为离子液体相，收集下层液体真空干燥除去水和残余的有机物，得到的离子液体以备重复使用。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 热物理性质

图 3.4 和 3.5 分别给出了四种离子液体密度和粘度随温度变化的关系。从图中结果可知，密度和粘度都随着温度的升高呈直线下降的关系。四种离子液体的密度大小顺序为：[N<sub>2222</sub>][Thio] > [N<sub>2222</sub>][H-pyr] > [N<sub>2222</sub>][Pro] > [N<sub>2222</sub>][Pipe]。[N<sub>2222</sub>][Pipe] 密度最小，主要是因为阴离子为六元环结构，相比于其它阴离子结构具有更大的体积。因为硫原子的存在使得 [N<sub>2222</sub>][Thio] 离子液体密度比其它离子液体大。图 3.5 结果表明，阴离子结构对粘度有很大的影响。一般来说，阴离子体积越大粘度越大，原因可能是具有更强的范德华和氢键作用力。例如，[Pro] 负离子相对于其它阴离子，结构简单体积最小，导致 [N<sub>2222</sub>][Pro] 的粘度明显小于其它三种离子液体。[N<sub>2222</sub>][H-pyr] 粘度最大，是由于羰基与阳离子形成很强的氢键作用力。

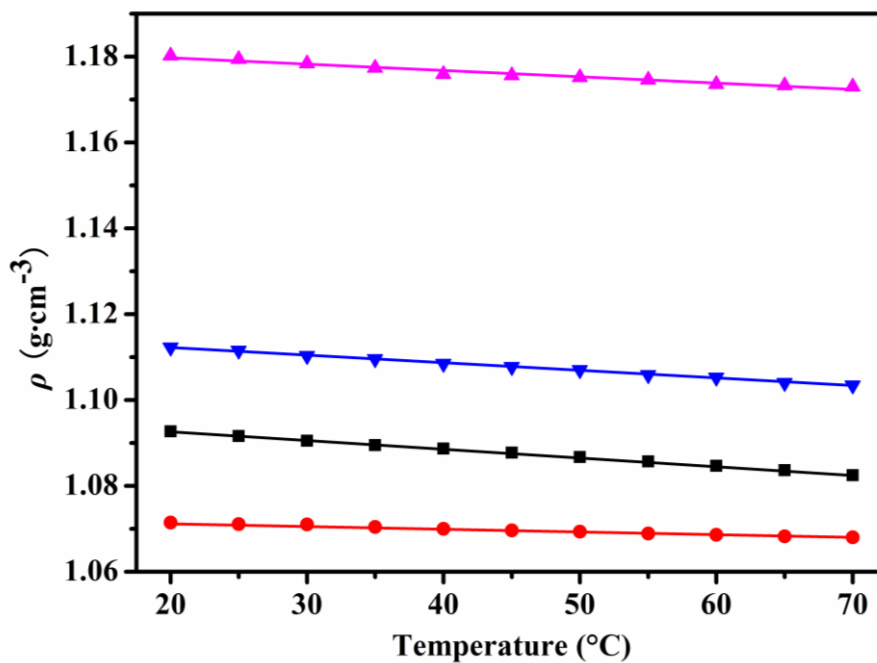


图 4.3 离子液体密度随粘度的变化

Figure 4.3 Densities  $\rho$  as a function of temperature: [N2222][Thio] (▲), [N2222][H-pyr] (▼), [N2222][Pro] (■), [N2222][Pipe] (●).

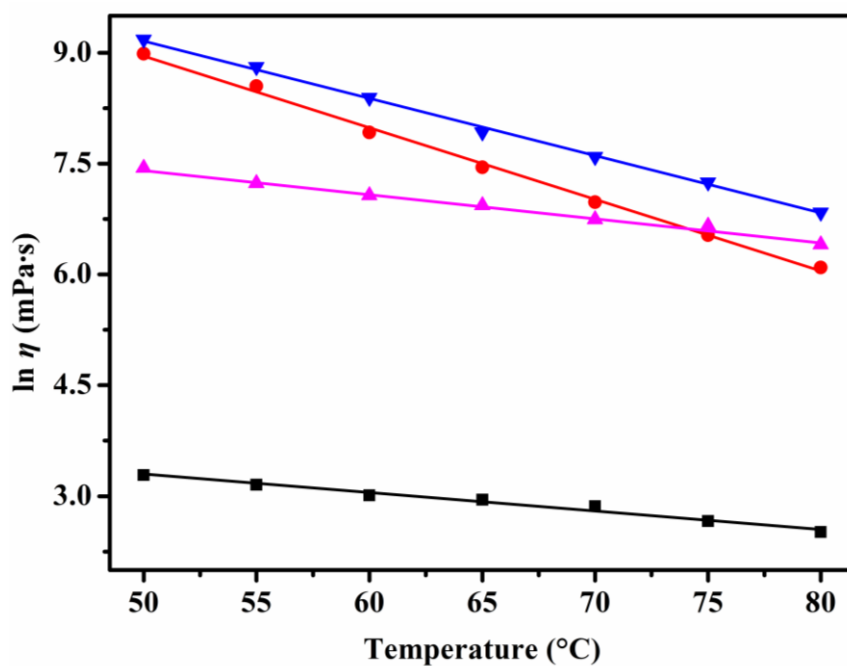


图 4.4 离子液体粘度随温度的变化

Figure 4.4 Viscosities  $\eta$  as a function of temperature: [N2222][Thio] (▲), [N2222][H-pyr] (▼), [N2222][Pro] (■), [N2222][Pipe] (●).

图 4.5 给出了离子液体的热重分析结果，从结果来看它们都是一步分解。四

种离子液体的分解温度都在 200 至 250 °C 之间，比之前文献报道的氨基酸类离子液体具有更好的热稳定性。分解温度的不同与它们的阴离子结构不同有关。[N<sub>2222</sub>][Pro] 由于它的阴离子结构最简单，所以其分解温度最低。由于 [N<sub>2222</sub>][H-pyr] 含有羰基，分子间存在很强的作用力，因此分解温度最高。此外，玻璃转化温度测定结果如图 4.6 所示，从图可知，在测试温度范围内没有发现熔点，四种离子液体在室温下都是液体状态。由图分析可知（表 4.2），除了 [N<sub>2222</sub>][Thio] 没有检测到玻璃转化温度外，其余三种离子液体的玻璃转化温度都在 -15 到 -48 °C 之间。通常，玻璃转化温度与阴离子的结构有关，氨基酸阴离子的尺寸越大，其玻璃转化温度也相对较高。

表 4.2 氨基酸离子液体热分析

序号	离子液体	热分解温度 (°C)	玻璃转化温度 (°C)
1	[N <sub>2222</sub> ][Pipe]	-37	209
2	[N <sub>2222</sub> ][H-pyr]	-15	245
3	[N <sub>2222</sub> ][Pro]	-48	203
4	[N <sub>2222</sub> ][Thio]	-	221

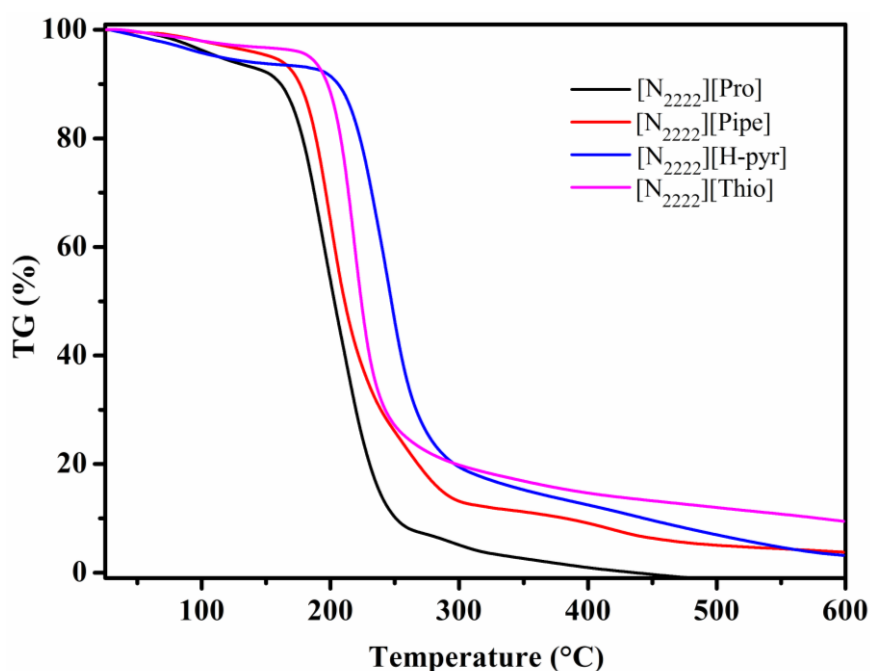


图 4.5 离子液体热重分析测试

Figure 4.5 TGA curves for four TAAILs.

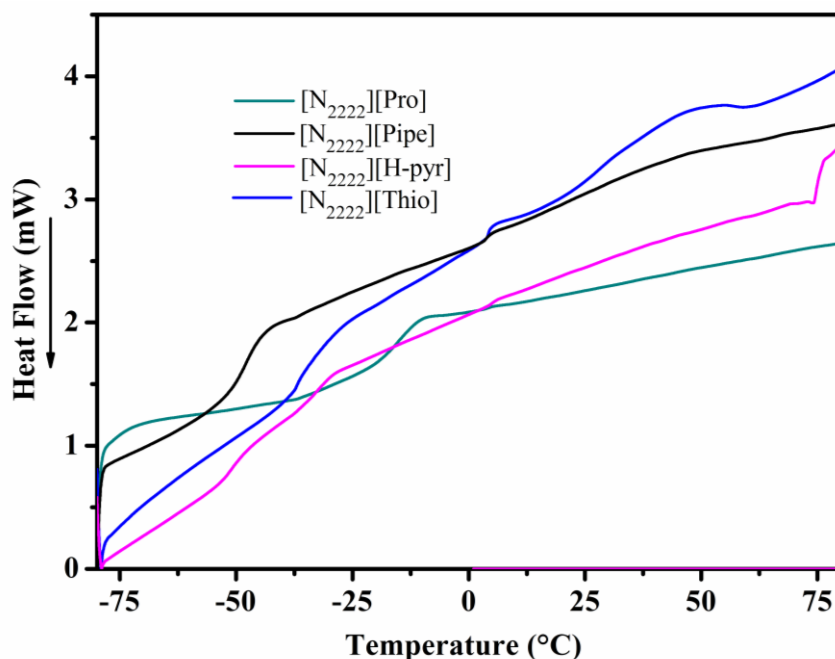


图 4.6 离子液体玻璃转化温度测试

Figure 4.6 DSC curves for four TAILs.

### 4.3.2 催化剂性能测试

表 4.3 列出了不同催化剂催化一步合成缩水甘油的催化性能。如结果所示，四种氨基酸离子液体催化性能差异较大，催化性能顺序为  $[N_{2222}][Pipe] > [N_{2222}][Pro] > [N_{2222}][Thio] > [N_{2222}][H-Pyr]$ 。离子液体  $[N_{2222}][Pipe]$  在一步合成缩水甘油中催化效果最好，甘油转化率为 96%，缩水甘油的选择性达到 82%。为了深入了解催化性能差异的原因，我们理论计算了四种离子液体羧基上氧原子的 NBO 电荷，结果如图 4.7 所示。计算方法与本文第三章所采用的方法相同。从计算结果中发现，羧基上氧原子上的负电荷与它的催化性能相吻合，带的负电荷越多，催化效果越好。与  $[N_{2222}][Pipe]$  和  $[N_{2222}][Pro]$  相比， $[N_{2222}][Thio]$  和  $[N_{2222}][H-Pyr]$  氧原子负电荷明显更少，因此它们的催化活性也明显较弱。这说明了，氨基酸离子液体羧基上氧原子负电荷越多越容易活化甘油和碳酸甘油酯，其催化效果也更优越。

接下来与传统的离子交换树脂催化剂进行了比较，从表中可知离子交换树脂得到比较低的缩水甘油选择性。同样地，脯氨酸钠催化这个反应得到的选择性也不高，主要是因为脯氨酸钠盐在反应过程中不溶于反应体系，因此催化剂不能充分的与反应物接触。随后，测试了碱性离子液体  $[N_{2222}][Ace]$  的催化性能，相比与之有相同阳离子的  $[N_{2222}][Pipe]$  离子液体，它得到的甘油转化率和缩水甘油选择



性都比较低。此外，我们序号 8 列出的是文献报道的结果<sup>[18]</sup>。然而，在文献中并没有研究 NaAlO<sub>2</sub> 在有水反应体系中的稳定性。因此，我们以 NaAlO<sub>2</sub> 为催化剂，人为的在反应体系中加入原料 1% 质量的水以探讨其稳定性。结果表明，在有水存在下，NaAlO<sub>2</sub> 得到的缩水甘油选择性下滑到 45%。而 [N<sub>2222</sub>][Pipe] 在有水反应体系中，它的催化性能依然保持不变。这说明了 NaAlO<sub>2</sub> 在水反应体系下易水解，导致其催化性能不稳定。

表 4.3 不同催化剂催化性能比较<sup>a</sup>

序号	催化剂	甘油转化率(%)	选择性 (%)	
			缩水甘油	碳酸甘油酯
1	[N <sub>2222</sub> ][Pipe]	96	82	18
2	[N <sub>2222</sub> ][Pro]	94	68	32
3	[N <sub>2222</sub> ][H-pyr]	12	25	75
4	[N <sub>2222</sub> ][Thio]	11	10	90
5	Amberlite-IRA400	87	52	48
6	Sodium proline	86	50	50
7	[N <sub>2222</sub> ][Ace]	88	58	42
8 <sup>b</sup>	NaAlO <sub>2</sub>	95	81	19
9 <sup>c</sup>	NaAlO <sub>2</sub>	85	45	55
10 <sup>c</sup>	[N <sub>2222</sub> ][Pipe]	94	81	19

<sup>a</sup> 反应条件：催化剂 (3 wt%)，甘油 (20 mmol)，DMC (40 mmol)，130 °C，2 h。

<sup>b</sup> 结果来自文献[18]。

<sup>c</sup> 在反应体系中加入反应物总质量 1 wt% 的去离子水。

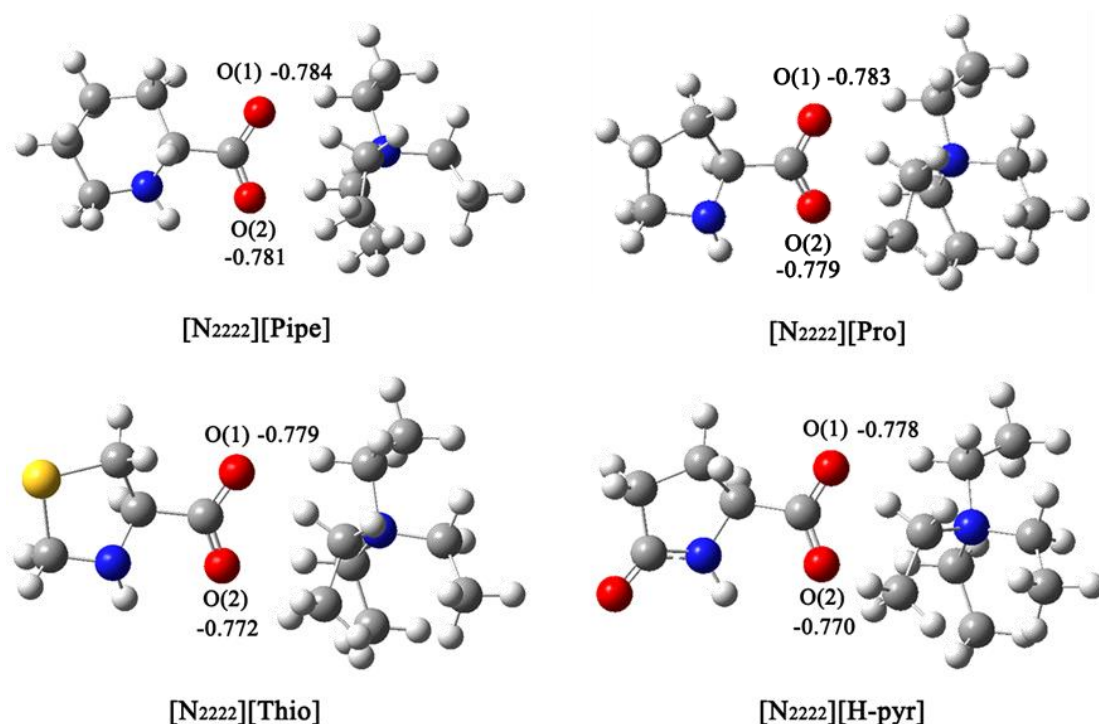


图 4.7 离子液体羧基上氧原子 NBO 电荷

Figure 4.7 NBO charges of the oxygen atom in carboxyl for four TAAILs.

### 4.3.3 不同反应条件对反应的影响

图 4.8 给出了反应温度，催化剂用量，反应时间和 DMC 与甘油摩尔比对一部合成缩水甘油反应的影响。图 4.8a 可以看出，随着反应温度从 90 升至 130 ℃，甘油转化率和缩水甘油选择性快速增加。进一步升高反应温度，转化率和选择性没有太大变化。因此，选择 130 ℃ 为最佳的反应温度。催化剂用量对反应的影响如图 4.8b 所示，催化剂用量超过 3 wt%（以原料总质量计算）后，转化率和选择性基本保持不变。从图 4.8c 可以看出，反应进行到 2 h 时，缩水甘油选择性和产率大幅增加。反应进行到 3 h 和 4 h 时，反应达到平衡，甘油转化率和缩水甘油的产率没有进一步增加。图 4.8d 显示，稍过量的 DMC 对反应是有利的。当 DMC 与甘油摩尔比为 2:1 时，甘油转化率达到 96%，缩水甘油产率为 79%。摩尔比为 3:1 和 4:1 时，转化率和选择性没有明显的增加。因此，合适的 DMC 与甘油摩尔比为 2:1。因此，上述结果表明化学平衡以及不同反应条件下反应会趋于稳定的原因，一部合成缩水甘油很难完全反应掉，这种现象与之前的文献报道一致<sup>[18,19]</sup>。综上所述，最优化的反应条件如下：反应温度为 130 ℃，反应时间为 2 h，DMC 与甘油摩尔比为 2:1，催化剂用量为 3 wt%。

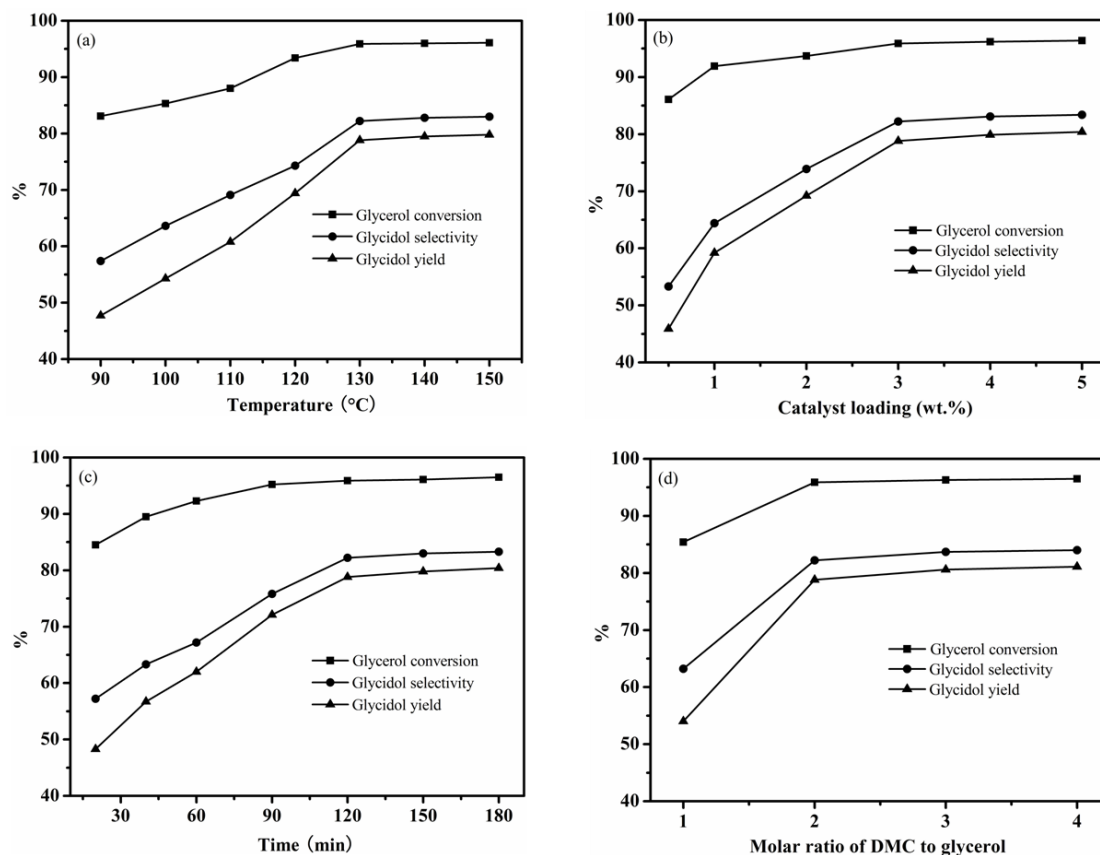


图 4.8 (a) 反应温度, (b) 催化剂用量, (c) 反应时间, (d) DMC 与甘油摩尔比对反应的影响

Figure 4.8 (a) Effect of reaction temperature, (b) catalyst loading, (c) reaction time, (d) molar ratio on the reaction. Typical reaction conditions: 20 mmol glycerol, 40 mmol DMC, 3 wt% of  $[N_{2222}][\text{pipe}]$ , 130 °C, 2 h.

#### 4.3.4 催化机理研究

根据以上研究得到的结果结合之前的文献报道<sup>[23-25]</sup>, 我们提出了一个形成缩水甘油的机理, 结果如图 4.9 所示。首先, DMC 的 C=O 和甘油的 O-H 分别能被  $[N_{2222}][\text{Pipe}]$  的仲胺基和羧基活化, 形成 N-H $\cdots$ O 氢键和 O-H $\cdots$ O 氢键, 得到活化状态的 DMC 和甘油。随后, 活化的甘油亲核进攻 DMC 上的羧基碳原子, 形成烷基碳酸酯中间体和甲醇。形成的中间体与催化剂作用, 进行一个分子内的亲核进攻, 得到碳酸甘油酯。此外,  $[\text{Pipe}]$  阴离子与碳酸甘油酯上  $sp^3$  杂化的亚烷基碳原子形成作用, 行成了开环的中间体。之后, 发生分子内的亲核取代反应, 开环的中间体发生脱羧反应, 释放  $\text{CO}_2$  最终得到形成缩水甘油。

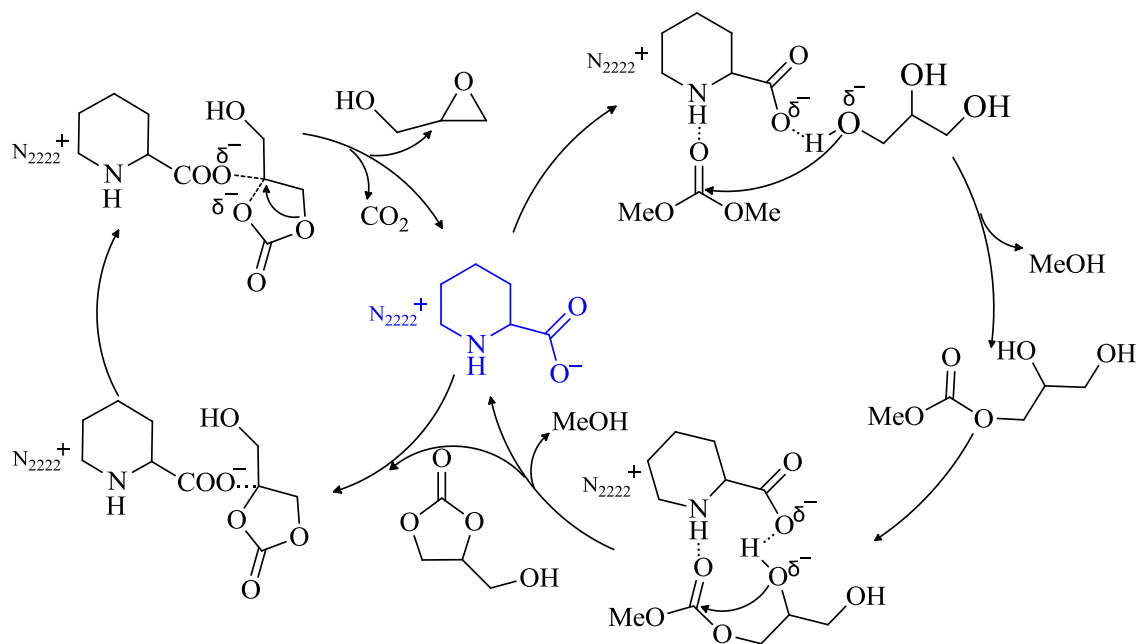
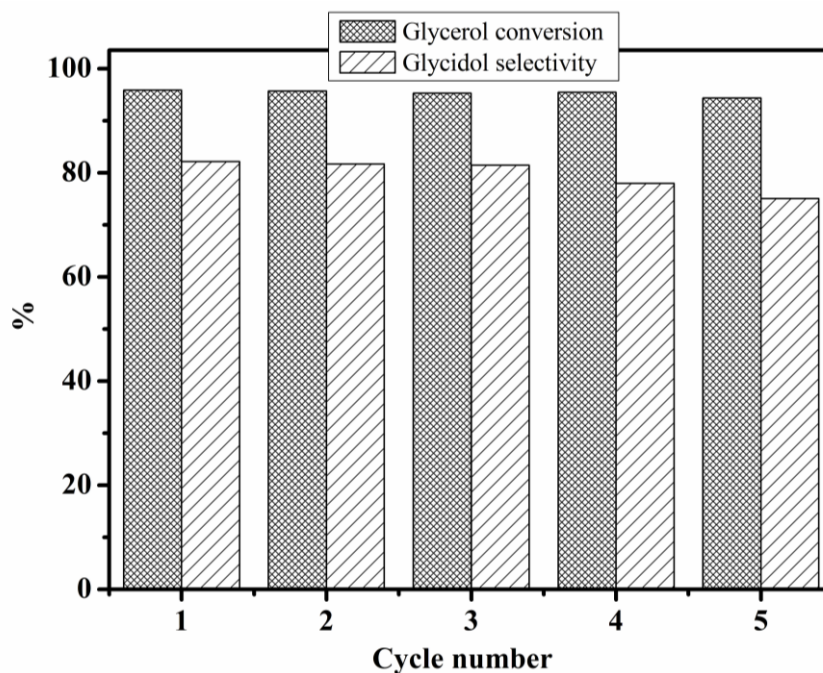


图 4.9 离子液体 $[N_{2222}][Pipe]$ 催化一步合成缩水甘油机理

Figure 4.9 The plausible reaction mechanism for  $[N_{2222}][Pipe]$  in the process of one-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate.

#### 4.3.5 催化剂重复使用性

催化剂 $[N_{2222}][Pipe]$ 的重复性在间歇反应釜中进行了五次，结果如图 3.10。循环五次后的结果表明，缩水甘油选择性有轻微的降低，甘油转化率基本维持在 96%。选择性下降的原因可能是催化剂的量在回收过程中不可避免的造成了一定的损失。总体来说， $[N_{2222}][Pipe]$ 在一步合成缩水甘油中具有稳定的重复性。

图 4.10 [N<sub>2222</sub>][Pipe]重复使用性Figure 4.10 The recycle test of [N<sub>2222</sub>][Pipe] catalyst.

#### 4.4 本章小结

本章合成了四种氨基酸离子液体，测试了它们的物理性质和热力学性质，并且用于催化一步合成缩水甘油。相比于其它三种离子液体，[N<sub>2222</sub>][Pipe]展示优异的催化性能，催化缩水甘油合成得到 96%的甘油转化率和 82%的缩水甘油选择性。最优的反应条件如下：反应温度为 130 °C，反应时间为 2 h，DMC 与甘油摩尔比为 2:1，催化剂用量为 3 wt%。DFT 计算表明，催化性能与氨基酸离子液体活性位点羧基上氧原子的负电荷有关。负电荷越多越容易活化底物，因此具有更好的催化效果。

## 参考文献

- [1] Dasari M A, Kiatsimkul P P, Sutterlin WR, Suppes G J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 281(1-2): 225–231.
- [2] Yoon S J, Choi Y C, Son Y I, Lee S H, Lee J G. Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(4): 1227–1232.
- [3] Choi W, Hartono M, Chan W, Yeo S. Ethanol production from biodiesel-derived crude glycerol by newly isolated *Kluyvera cryocrescens*[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2011, 89(4): 1255–1264.
- [4] Konaka A, Tago T, Yoshikawa T, Nakamura A, Masuda T. Conversion of glycerol into allyl alcohol over potassium-supported zirconia-iron oxide catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 267–273.
- [5] Wu P, Tatsumi T. A novel titanosilicate with MWW structure III. Highly efficient and selective production of glycidol through epoxidation of allyl alcohol with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 214(2): 317–326.
- [6] Zheng Y, Chen X, Shen Y. Commodity Chemicals Derived from Glycerol, an Important Biorefinery Feedstock[J]. *Chemical Reviews*, 2008, 108(12): 5253–5277.
- [7] Hanson R M. The synthetic methodology of nonracemic glycidol and related 2,3-epoxy alcohols[J]. *Chemical Reviews*, 1991, 91(4): 437–475.
- [8] Tundo P, Aricò F, Rosamilia A E, Grego S, Rossi L. *Green Chemical Reactions*, Springer, Netherlands, 2008, 213–232.
- [9] Malkemus J D, Currier V A. US28516413, 1958.
- [10] Kim S C, Kim Y H, Lee H, Yoon D Y, Song B K. Immobilization of  $\alpha$ -amylase from mung beans (*Vigna radiata*) on Amberlite MB 150 and chitosan beads: A comparative study[J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2007, 49(1-4): 75–78.
- [11] Naik P U, Petitjean L, Refes K, Picquet M, Plasseraud L. Imidazolium-2-carboxylate as an efficient, expeditious and eco-Friendly

- organocatalyst for glycerol carbonate synthesis[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351(11-12): 1753–1756.
- [12] Choi J S, Simanjuntaka F S H, Oh J Y, Lee K I, Cheong M, Kim H S, Lee H. Ionic-liquid-catalyzed decarboxylation of glycerol carbonate to glycidol[J]. *Journal of Catalysis* 2013, 297: 248–255.
- [13] Bolivar-Diaz C L, Calvino-Casilda V, Rubio-Marcos F, Fernandez J F, Banares M A. New concepts for process intensification in the conversion of glycerol carbonate to glycidol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 575–579.
- [14] Lu P, Wang H, Hu K. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate over the extruded CaO-based catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 147–154.
- [15] Liu P, Derchi M., Hensen E J M. Promotional effect of transition metal doping on the basicity and activity of calcined hydrotalcite catalysts for glycerol carbonate synthesis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 135–143.
- [16] Munshi M K, Gade S M, Mane M V, Mishra D, Pal S, Vanka K, Rane V H, Kelkar A A. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU): A highly efficient catalyst in glycerol carbonate synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 391: 144–149.
- [17] Gade S K, Munshi M K, Chherawalla B M, Rane V H, Kelkar A A. Synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate using ionic liquid as a catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 27: 184–188.
- [18] Bai R, Zhang H, Mei F, Wang S, Li T, Gu Y, Li G. One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over a highly efficient and easily available solid catalyst NaAlO<sub>2</sub>[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2929–2934.
- [19] Algoufi Y T, Akpan U G, Asif M, Hameed B H. One-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate over KF/sepiolite catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 487: 181–188.
- [20] Munshi M K, Gade S M, Rane V H, Kelkar A A. Role of cation-anion cooperation in the selective synthesis of glycidol from glycerol using DABCO-DMC ionic liquid as catalyst[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(61): 32127–32133.
- [21] Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(8): 2398–2399.
- [22] McDonald J L, Sykora R E, Hixon P, Mirjafari A, Davis Jr J H. Impact of water

on CO<sub>2</sub> capture by amino acid ionic liquids[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2014, 12(1): 201–208.

[23] Bai R, Wang Y, Wang S, Mei F, Li T, Li G. Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 209–214.

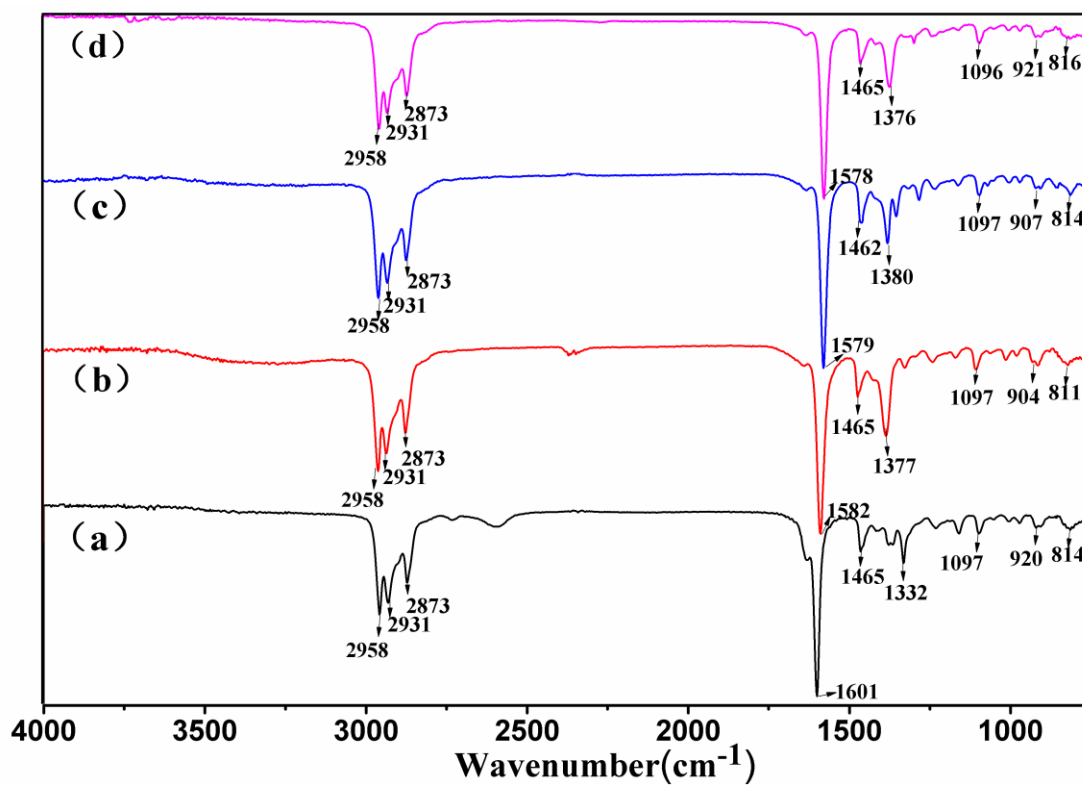
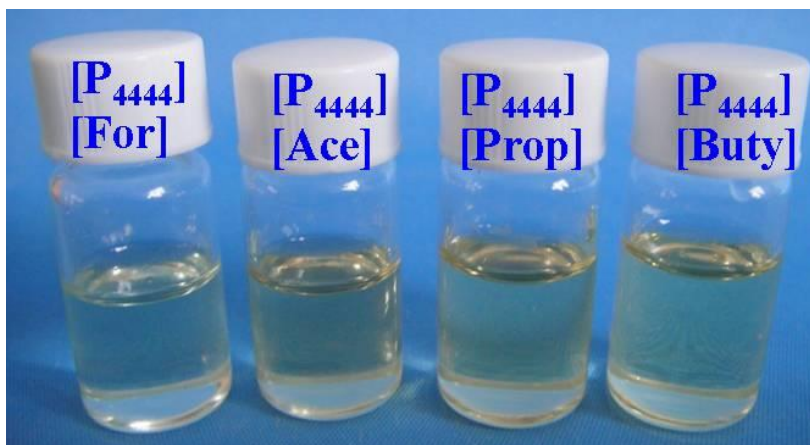
[24] Hervert B, McCarthy P D, Palencia H. Room temperature synthesis of glycerol carbonate catalyzed by N-heterocyclic carbenes[J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(1): 133–136.

[25] Darensbourg D J, Yeung A D. Kinetics and thermodynamics of the decarboxylation of 1,2-glycerol carbonate to produce glycidol: computational insights[J]. *Green Chem.* 2014, 16(1): 247–252.

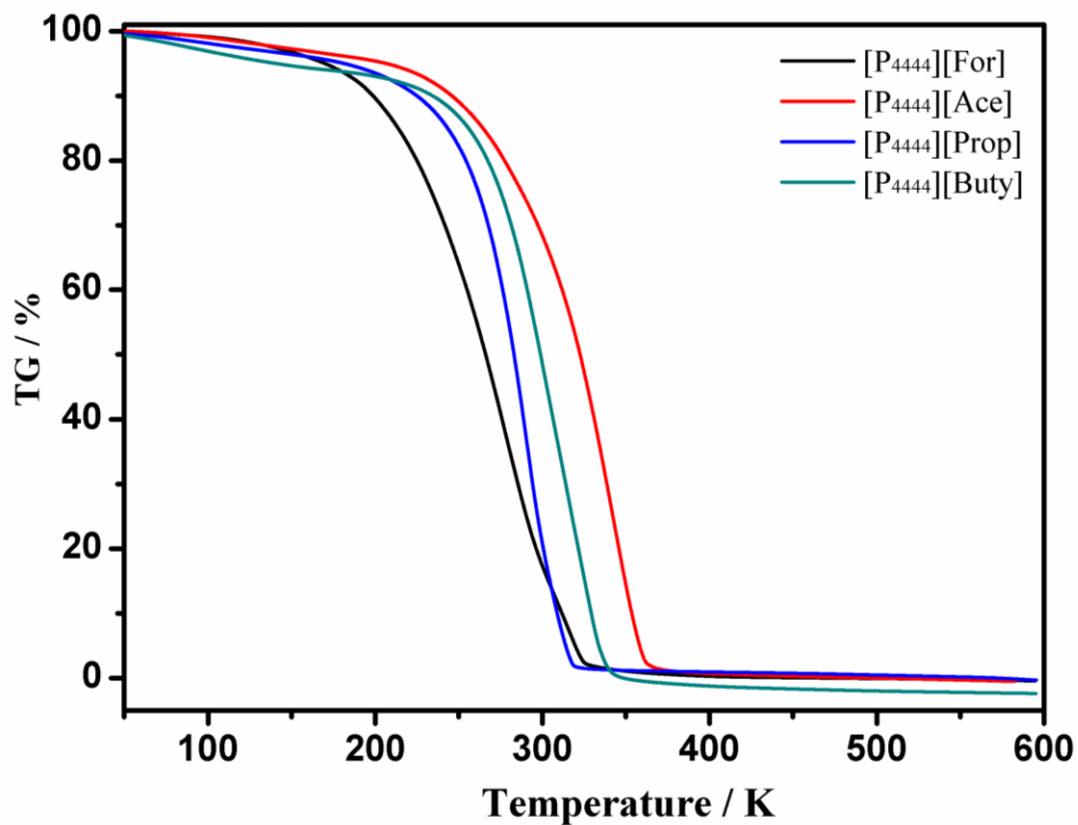


## 附录

[P<sub>4444</sub>][CA]离子液体成品图，红外谱图以及热重分析图：

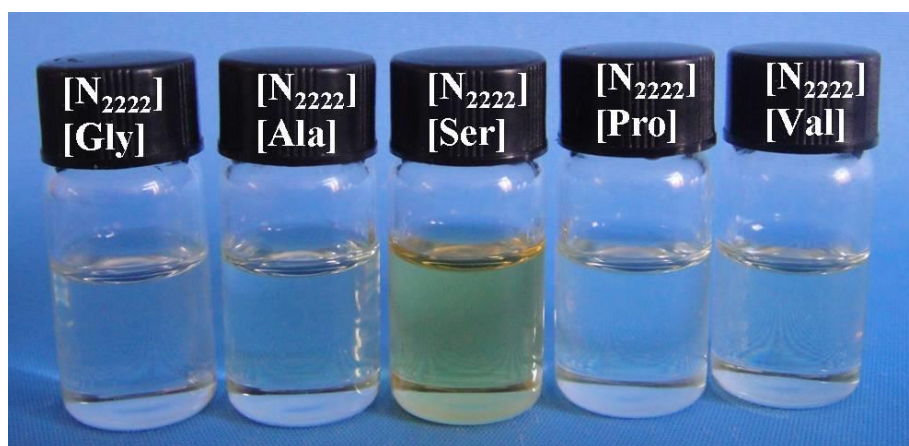


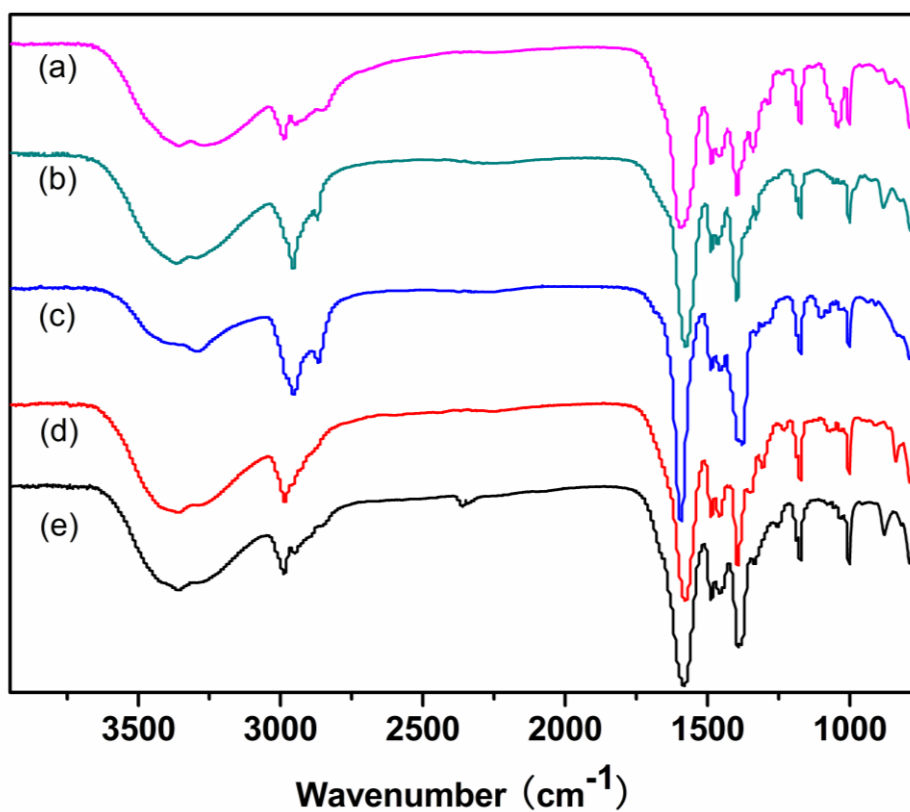
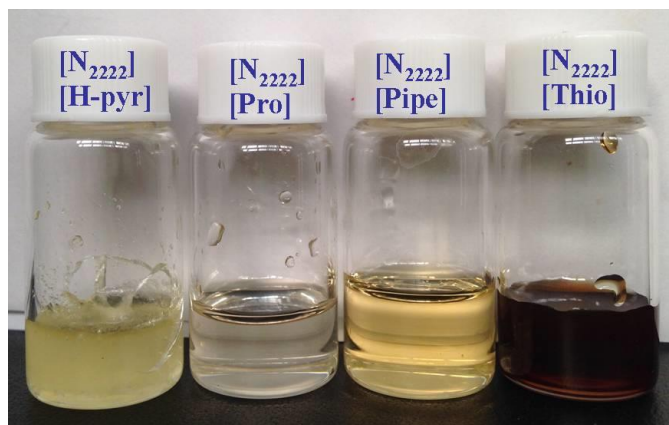
[P<sub>4444</sub>][CA]红外谱图：(a) [P<sub>4444</sub>][For]，(b) [P<sub>4444</sub>][Ace]，(c) [P<sub>4444</sub>][Pro]，(d) [P<sub>4444</sub>][Buty]



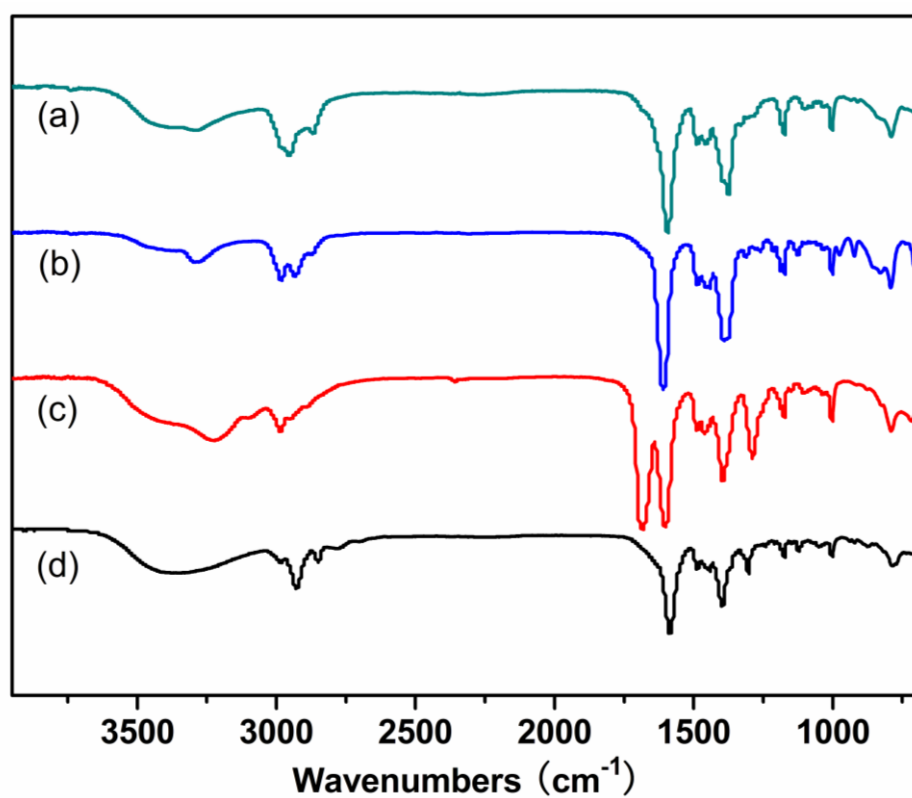
[P4444][CA]热重分析图

[N<sub>2222</sub>][AA]离子液体成品图，红外谱图：





[N<sub>2222</sub>][AA]红外谱图: (a) [N<sub>2222</sub>][Ser], (b) [N<sub>2222</sub>][Val], (c) [N<sub>2222</sub>][Pro], (d) [N<sub>2222</sub>][Ala], (e) [N<sub>2222</sub>][Gly]



[N<sub>2222</sub>][AA]红外谱图: (a) [N<sub>2222</sub>][Pro], (b) [N<sub>2222</sub>][Thio], (c) [N<sub>2222</sub>][Pro],  
(d) [N<sub>2222</sub>][Pipe]

## 致 谢

光阴似箭，不知不觉已经在江西师范大学度过快七年，师大的每个角落遍布着我的足迹和欢笑，人生最美的青春年华也将定格于此。回首这七年，每一天过的充实和快乐，感谢那些曾经陪伴我一起疯狂，一起欢笑，一起学习，一起成长的同学和老师。不久就要踏入社会了，心中百感交集，在憧憬未来的同时，夹杂着对学生时代的留恋和对母校、同学、老师的不舍。

本论文是在我的导师陶端健老师的悉心指导下完成的，在三年的学习和生活中，陶老师渊博的知识和灵活的思维给了我很多启发，以其严谨的治学态度和孜孜不倦的敬业精神言传身教，令我在很多方面都有所收获，对我来说这是人生中最宝贵的一笔财富，在此谨向恩师表示衷心的感谢！

衷心感谢江西省无机膜材料工程中心陈祥树、卢章辉、杨振、张小亮、朱美华、贾玉帅、刘鑫、胡娜、张飞、桂田老师在读研期间给与的支持和帮助。感谢江西师范大学化学化工学院的彭以元、钟声亮、黄振钟、刘勇军、李平华、韦丽、黄海老师在日常学习和工作中给我提供的关心和帮助。感谢分析测试中心周言、李金江、周日辉、朱咏梅、陈朴青、袁建军等老师给我的帮助！

感谢那些曾经与我朝夕相处的师兄师姐和师弟师妹以及同届同学在这三年来给我的帮助，因为有你们，我的生活更加充实和快乐，由于人数众多，不便一一列举。感谢江西师范大学 2012 级化学化工学院研究生班的所有同学三年来给我生活中带来的快乐，我会把与你们相处的快乐时光留作美好的记忆，永远珍藏在心里。

特别感谢我的父母和家人为我倾注的汗水，我的每一次成长和进步都离不开你们的默默付出。感谢五年多来陪伴我的那个她，一起走过人生旅途的风风雨雨，在学业和生活中相互扶持，相互鼓励。感谢我的朋友在我迷茫和无助的时候给予我无微不至的关怀和支持，你们的厚爱和鼓励是我人生道路上前进的动力！感谢你们！希望大家一切都好！

欧阳凡

2015 年 5 月

## 在读期间公开发表论文（著）及科研情况

1. Duan-JianTao\*, **Fan Ouyang**, Zhang-Min Li, Na Hu, Zhen Yang, Xiang-Shu Chen\*. Synthesis of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids and its catalytic activities for the alcoholysis reaction of propylene oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(48): 17111~17116.
2. **Fan Ouyang**, Zhen-Zhen Wang, Yan Zhou, Zheng Cheng, Zhang-Hui Lu, Zhen Yang, Duan-Jian Tao\*. Highly efficient and selective synthesis of dibutyl carbonate via the synergistic dual activation catalysis of tetraethylammonium proline ionic liquids. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 492: 177~183.
3. **Fan Ouyang**, Yan Zhou, Zhang-Min Li, Na Hu, Duan-Jian Tao\*. Tetrabutyl-phosphonium amino acid ionic liquids as efficient catalysts for solvent-free Knoevenagel condensation reactions. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(8): 1377~1383.
4. Yan, Zhou, **Fan Ouyang**, Zhi-Bin Song,\* Zhen Yang, Duan-Jian Tao\*. Facile one-pot synthesis of glycidol from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by tetraethylammonium amino acid ionic liquids. *Catalysis Communications*, 2015, 66: 25~29.
5. 陶端健, 杨振, **欧阳凡**, 许姝, 李章敏. 一种脯氨酸类离子液体催化合成碳酸二丁酯的制备方法. 专利号: 201310729268.4, 2014年4月.