

分类号: \_\_\_\_\_

密级: \_\_\_\_\_

学校代码: 10414

学号: 2012010659



江西师范大学

# 硕士研究生学位论文

## 酸性功能化离子液体的构建及其在 酯类香料合成中的应用

**Preparation of Acid Task Specific Ionic Liquids and  
its Application in the Synthesis of Ester Perfume**

吴晶

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健

学科专业: 有机化学

研究方向: 离子液体催化应用

二〇一五年六月

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：                    签字日期：    年    月    日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：                    导师签名：  
签字日期：    年    月    日            签字日期：    年    月    日

## 摘 要

合成香料作为香料工业的重要组成部分，在食品、医药、化妆品、饲料、纺织、橡胶、塑料、涂料等方面有广泛应用。而在众多类型的香料中，酯类香料又是用途最广，用量最大的一类，因而在精细化工领域具有广阔的市场前景。然而传统的香料合成工艺存在三废处理量大，产品纯度低，设备腐蚀严重，环境污染等问题，使得酯类香料在开发和应用等方面仍存在多方面的困难。因此，寻找高催化活性的新型酸性催化剂以替传统酸性催化剂是香料合成研究的难点和热点问题。离子液体由于其较好的热稳定性和化学稳定性及较低的蒸汽压等独特的性质，使其作为一种绿色反应介质，近年来已广泛应用于各类化学反应，特别是有机合成反应。因此，本论文以合成香料为研究体系，开发新型酸性功能化离子液体催化合成酯类香料，改造传统香料生产工艺，从而达到高效合成的目的和节能减排的效果。

本论文工作主要包括以下三个方面：

第一部分是磺酸功能化酸性离子液体的设计及其合成香料水杨酸异戊酯的催化性能研究。论文考察了不同酸性离子液体在酯化反应中的催化性能。研究发现，离子液体的酸性越高，其催化活性越好；其次，DFT 理论计算结果表明，[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>] 的阴阳离子之间存在较强氢键作用，是这两类离子液体具有超强酸性的本质原因。优选的反应条件为温度在 130 °C 左右，离子液体用量为反应物总质量的 20%，酸醇摩尔比 1:2，离子液体[BSmim][HSO<sub>4</sub>]在重复使用六次后其质量及催化活性并没有明显降低。

第二部分是四甲基乙二胺双阳离子型离子液体高效催化合成丙二醇单甲醚丙酸酯的研究。研究结果表明，与普通离子液体相比，双阳离子型离子液体[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>具有更佳的催化活性以及更好的稳定性，最佳反应条件是反应温度为 100 °C，催化剂用量为反应物总质量的 1.5%，酸醇摩尔比为 1:1。

第三部分是四甲基乙二胺双阳离子型离子液体应用于萜类香料乙酸香叶酯的合成。通过实验发现，在 40 °C 条件下，反应 0.5 h 后催化剂[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>对香叶醇的转化率及乙酸香叶酯的选择性就均能达到 97% 以上，比其他离子液体呈现出更优的催化性能。此外，[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>在反应后通过简单的静置可与反应体系自行分离成固液两相，经过过滤干燥即可再生循环。

**关键词：**功能化离子液体；酸性催化剂；合成香料；酯化反应

## Abstract

Aroma chemicals as an important component part in spices industry, have a wide range of applications in food, medicine, cosmetic, feed, textile, rubber, plastic, paint, etc. As the typical representative of spices, ester perfume therefore has a broad market prospect in the field of fine chemical industry. However, the traditional technology often causes many problems such as a lot of waste water, low purity of the product, serious equipment corrosion, and severe environmental pollution, which limits the development and application of ester perfume. There remains a strong need to develop novel catalyst materials with high efficiency to replace traditional acid catalyst for the synthesis of spices. Owing to the unique properties such as good thermal stability, chemical stability and low vapor pressure, ionic liquids are considered to be a green solvent and catalyst for the application of various reactions, especially in organic synthetic reactions. Therefore, in this thesis, the preparation and application of new acidic functionalized ionic liquids was studied for the synthesis of ester perfume in order to achieve the purpose of high efficiency, low energy consumption and less waste discharge. The details are summarized as follows:

The first part concerns the design of acidic ionic liquids with different cationic structures and the test of their catalytic performance on the synthesis of isoamyl salicylate. Several BAILs composed of different cations were synthesized and used as catalysts for the esterification reaction. It is found that the catalytic activity of BAIL is mainly relevant to its acidity. The stronger acidity the BAILs has, the higher catalytic activity is. Moreover, the DFT calculation results further manifest that the strong acidities of [BSmim][HSO<sub>4</sub>] and [BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>] are derived from the strong interactions between the anion with the sulfonic acid group. The optimal condition is set as follows: temperature of 130 °C, initial molar ratio of 1:2, and catalyst loading of 20% w/w. [BSmim][HSO<sub>4</sub>] also can be recovered easily and used repetitively at least six times without significant losses of activity and quantity.

The second part is the synthesis of three tetramethylenediamine-based dicationic acidic ionic liquids (DAILs) and the study of their catalytic activities for the synthesis of propylene glycol monomethyl ether propionate (PMP) from the esterification

reaction of propylene glycol methyl ether (PGME) with propionic acid. Compared with the conventional ionic liquids, [Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> exhibits the better catalytic activity and stability, the optimum reaction condition is temperature of 100 °C, catalyst dosage of 1.5% of the total mass of reactants, acid alcohol mole ratio of 1:1.

The third part is the synthesis of geranyl acetate. The results show that the conversion of geraniol and the selectivity of geranyl acetate can reach 98% and 97% respectively using [Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> as catalyst at 40 °C in 0.5 h. In addition, [Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> can be separated and recycled from reaction system through a simple filtration after reaction.

**Key words:** Functionalized ionic liquids; Acid catalysts; Aroma chemical; Esterification reaction.

# 目 录

摘 要 .....	I
Abstract.....	II
目 录 .....	IV
第一章 引言 .....	1
1.1 合成香料.....	1
1.1.1 合成香料概述.....	1
1.1.2 酯类香料的研究进展.....	2
1.2 离子液体.....	3
1.2.1 离子液体简介.....	3
1.2.2 功能化离子液体.....	6
1.3.1 酸性离子液体性质与应用.....	7
1.3 本课题研究目的和意义.....	8
第二章 磺酸功能化酸性离子液体催化合成水杨酸异戊酯 .....	10
2.1 引言.....	10
2.2 实验部分.....	11
2.2.1 试剂与仪器.....	11
2.2.2 离子液体的合成与表征.....	12
2.2.3 UV-Vis 离子液体酸度测定 .....	15
2.2.4 计算机模拟.....	16
2.2.5 酯化反应过程.....	16
2.2.6 分析.....	17
2.3 结果与讨论.....	17
2.3.1 催化剂的选择.....	17
2.3.2 酯化反应条件的优化.....	19
2.3.3 水杨酸与其他醇的酯化反应.....	21
2.3.4 离子液体[BSmim][HSO <sub>4</sub> ]重复性能考察.....	22
2.4 本章小结.....	22
第三章 四甲基乙二胺双阳离子型离子液体催化合成丙二醇单甲醚丙酸酯 .....	24
3.1 引言.....	24
3.2 实验部分.....	25
3.2.1 试剂与仪器.....	25
3.2.2 双阳离子型离子液体 DAILs 的合成 .....	26
3.2.3 丙二醇单甲醚丙酸酯的合成过程.....	28
3.2.4 分析.....	28
3.3 结果与讨论.....	29
3.3.1 不同催化剂对合成 PMP 的影响.....	29
3.3.2 反应条件的优化.....	30
3.3.3 PGME 与不同羧酸的酯化反应 .....	33
3.3.4 离子液体[Ps <sub>2</sub> TMEDA][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> 重复性能的考察.....	33
3.4 本章小结.....	34
第四章 四甲基乙二胺双阳离子型离子液体高选择性合成乙酸香叶酯 .....	35

4.1 引言.....	35
4.2 实验部分.....	37
4.2.1 试剂与仪器.....	37
4.2.2 酸性离子液体的合成.....	37
4.2.3 乙酸香叶酯的合成过程.....	38
4.2.4 分析.....	39
4.3 结果与讨论.....	39
4.3.1 不同催化剂对乙酸香叶酯合成反应的影响.....	39
4.3.2 反应条件的优化.....	41
4.3.3 离子液体[Ps <sub>2</sub> TMEDA][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> 重复性能的考察.....	44
4.4 本章小结.....	46
<b>第五章 结论与展望</b> .....	<b>47</b>
5.1 结论.....	47
5.2 展望.....	48
<b>参考文献</b> .....	<b>49</b>
<b>个人简历</b> .....	<b>58</b>
<b>在学期间公开发表论文及著作情况</b> .....	<b>59</b>
<b>致 谢</b> .....	<b>60</b>





# 第一章 引言

## 1.1 合成香料

### 1.1.1 合成香料概述

香料 (Perfume) 通常也被称为香原料, 是一种靠味觉品尝出香味或者能被嗅觉嗅出香气的物质, 香料可以作为配制香精的原料, 它可能是单体, 也有可能是混合物。按其来源来分, 香料包括天然香料和合成香料两部分。按其用途包括日用化妆品用香料、食用香料及烟草香料<sup>[1]</sup>。天然香料由于受自然条件及加工等因素的限制, 在数量及质量上往往会受到一定的影响。香料产品品种及质量的创新和提高也逐渐依赖于新的合成香料。相对于天然香料来说, 合成香料由于价格波动较小、质量稳定、且生产不受周围环境及地域条件等方面的限制, 生产规模大小可由人们自己安排, 产品的价格也要比天然来源的便宜得多。而且对于某些特殊的合成香料还可以弥补天然香料经过提取过程后气息上存在的某些缺陷, 从而使得合成香料成为调配香精的基础原料, 构成香料工业的重要组成部分, 因此, 研制和开拓发展新的合成香料也显得愈来愈重要。特别是随着近代科学研究和分析技术水平的不断提高, 已可分离和剖析天然香料中的主要发香成份及其结构, 从而更有利于通过化学合成法进行研制, 有利于合成香料的发展。随着人类文明的进步和生活的多样化, 合成香料已被广泛应用于化妆品、食品、日用品、工业产品中, 日益成为人们日常生活当中的必需品。

从广义上来看, 合成香料一般也被称为单体香料, 它包括有化学合成香料、单离香料还有近些年蓬勃发展的利用生物工程技术制取的香料; 狭义的合成香料是指以林产类加工产品、石油化工产品、煤焦油等比较易得的廉价原料, 进而通过各种化学方法而制得的香料。

合成香料按照不同的分类标准可分为以下三类: 一类是按香料合成所选用的原料不同进行分类, 有山苍籽油系统、蓖麻油系统、香茅油系统、松节油系统、黄樟油系统、石油化工系统和煤焦油系统等。二是根据香型不同进行分类, 有果香型、木香型、玫瑰型、铃兰型、茉莉型等等。三是按照有机化学中自带的官能团不同分类, 有烃类香料、醚类香料、酚类香料、杂环类香料、醇类香料、醛类

香料、酸类香料、酯类香料、内酯类香料、芳香类、酮类香料、缩羧基类香料、合成麝香香料等等。

众多香料中,酯类香料由于其合成所需的原材料廉价易得,合成工艺较为成熟,香气品种样式多而且能保持长久稳定,所以酯类香料作为食品香精,是用途最广,使用量最大的一类香料<sup>[2]</sup>,在香料领域中占有重要地位。酯类香料通过合理的配伍制成各种不同香型的香精,不但用于食品,还广泛运用于配置各种化妆品、香水以及制药工业中。

### 1.1.2 酯类香料的研究进展

酯类香料的合成通常采用大量的液态酸作为催化剂,例如硫酸、磷酸,对甲苯磺酸等为催化剂的酸醇直接酯化法<sup>[3-4]</sup>。其生产工艺如图 1.1 所示。采用浓硫酸为代表的传统液态酸作为反应催化剂,虽然价格低廉,酯化率较高,但却存在诸多问题:

- ①需较长的反应时间,并通常伴随着氧化、脱水、炭化等副反应造成选择性偏低,从而得到的产品纯度不高;
- ②液态浓硫酸会对工业生产设备造成严重腐蚀,须定期对设备进行维护更新;
- ③后处理繁杂,需经中和、水洗等多道工序,三废问题造成严重的环境污染。

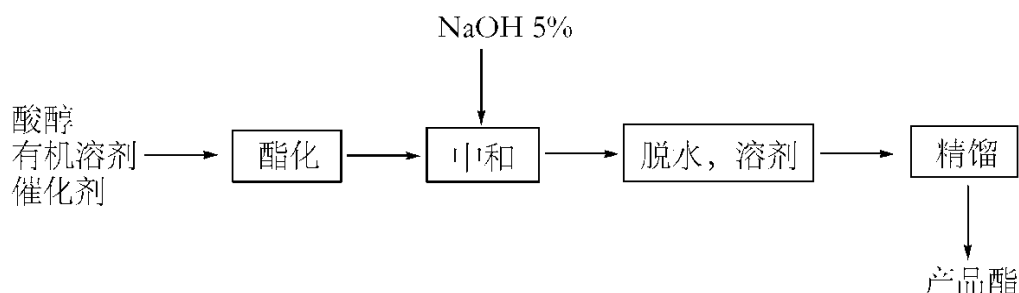


图 1.1 传统酯类合成生产工艺

鉴于上述缺点,采用高催化性能、对环境友好、经济实用的固体酸催化剂来替代浓硫酸进行催化合成香料的研究近年来也取得了较大的发展。如甘黎明<sup>[5]</sup>将负载钨的离子交换树脂作用于乙酸和异戊醇的反应体系中,合成乙酸异戊酯;任知忠<sup>[6]</sup>以固体杂多酸磷钨酸作为催化剂,在最佳条件下合成白酒主体香料己酸乙酯等。固体酸在很大程度上克服了液体酸存在的缺点,具有易与反应体系分离、后处理简单、选择性高、不腐蚀设备、环境污染少等特点,可在较宽的温度范围内使用,有较大的应用范围。但制备工艺较为繁琐,较大的传质阻力以及不均衡的酸性位点使其催化活性不高、在催化剂的重复使用上其稳定性和再生性能还有待进一步提高。

近年来,随着人们价值观、生活方式以及现在消费市场的变化,消费者在选择商品时,除了关注商品的性价比之外,商品是否美观、安全及对是否环保等也渐成为人们消费时考虑的因素。因此无论在食用香料,还是在日化香料方面崇尚天然的趋势在不断扩大,香料对皮肤的刺激及使用安全性的要求更加严格。这都对合成香料的研究及生产带来新的影响。

使用 *Candida Lipolytica* 脂肪酶在烷烃溶剂中催化合成作为白酒的主体香料己酸乙酯,反应中己酸转化率可以达到 85%<sup>[7]</sup>。用脂肪酶催化合成香料,在香味的使用的安全性、协调性上都优于传统酸催化剂合成的香料酯。作为生物催化剂,脂肪酶在有机溶剂中的催化作用提供了一种方便、高产率合成香料酯的方法,但其催化活性常常受多种因素影响,如脂肪酶的来源、底物浓度、底物链长及其取代基的位置和有机溶剂的 pH 值、极性、反应系统的温度和水含量等。因此,寻求高催化活性的绿色新型催化剂来高选择性合成香料,进而改进合成工艺、减少工艺步序、降低合成香料的价格是目前研究的重点。

## 1.2 离子液体

### 1.2.1 离子液体简介

#### 1.2.1.1 离子液体的定义和结构

离子液体 (Ionic Liquid 简称 IL),是指由有机阳离子和无机(或有机)阴离子组成的一类在室温或类室温条件下呈液态的有机熔盐。

离子液体种类繁多,通过组合不同的阴阳离子,可以设计并合成出非常多种不同类型的离子液体,理论上甚至可以达到 1 万亿种。最常见的离子液体有烷基磷酸盐、烷基铵盐、烷基硫盐、N-烷基吡啶和 N,N'-二烷基咪唑盐等。其中常用的阳离子有咪唑阳离子、吡啶阳离子、季铵盐阳离子、季磷盐阳离子、叔硫盐等(图 1.2),常见阴离为  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  等等。

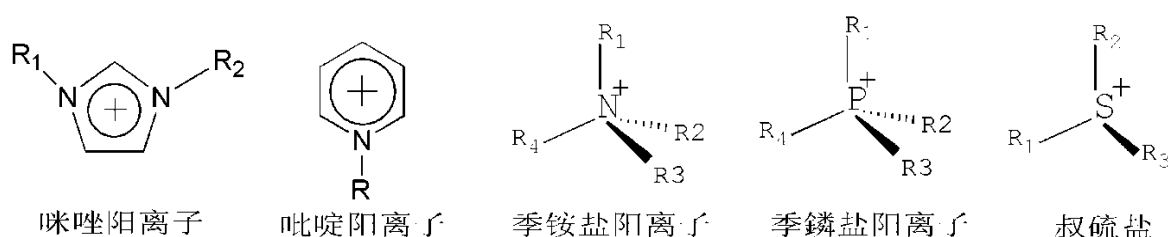


图 1.2 构成离子液体的不同阳离子

### 1.2.1.2 离子液体的发展

1914年 Wakden 发现了第一个常温液态盐：硝基乙胺，当时还没有离子液体这一名称，它由浓硝酸和乙胺制得，熔点为  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[8-9]</sup>。但由于硝酸乙基胺非常容易爆炸，所以在当时并没有受到太多关注。1948年，美国 F. H. Hurley 和 T. P. Wier 报道了 N-烷基吡啶卤盐- $\text{AlCl}_3$  型（ $[\text{Rpy}]\text{Br}\cdot\text{AlCl}_3$ ）离子液体，用于电镀领域，被称为第一代离子液体。在此后的几十年中，该类离子液体主要应用于电化学领域，但其对水和空气不稳定，容易水解，是其应用中无法回避的缺点<sup>[10]</sup>。

直到 1992 年，Wilkes 博士等成功地合成了离子液体  $[\text{emim}][\text{BF}_4]$ ，这种离子液体对水和空气均十分稳定<sup>[11]</sup>，它标志着第二代离子液体的诞生，之后又不断合成出了大量由稳定阴离子构成的咪唑类离子液体<sup>[11,12]</sup>。此后，这些咪唑类离子液体成为被研究和应用得最为广泛的离子液体之一。

2005 年，Tang<sup>[13]</sup>等报道了可以用于吸收  $\text{CO}_2$  的新型离子液体，成为第三代离子液体，即功能化离子液体。目前，常见的功能化离子液体有酸性离子液体<sup>[14]</sup>、碱性离子液体<sup>[15]</sup>、氨基酸离子液体<sup>[16]</sup>、手性离子液体<sup>[17]</sup>、聚合物离子液体<sup>[18]</sup>和配位离子液体<sup>[19]</sup>等。

在 2000 年前后，绿色化学概念的提出及其兴起进一步推动了离子液体的发展，在此期间，不断有各种阴阳离子用于新型离子液体的合成<sup>[20]</sup>。离子液体的研究正在蓬勃发展，并可以预见，在不久的将来，离子液体必将在工业领域中得到更大规模的应用和发展。

### 1.2.1.2 离子液体的分类

离子液体按不同的角度可分为以下几个类别：

#### 1. 按阴阳离子的种类来分

离子液体的性质主要取决于其阴阳离子的结构，根据阳离子的不同来划分，离子液体可分为咪唑类离子液体、吡啶类离子液体、季铵盐类离子液体和胆碱类离子液体等。按照阴离子的不同又可分为氯盐类、四氟硼酸盐类、六氟磷酸盐类等。

#### 2. 按离子液体的水溶性来分

不同结构的离子液体具有不同的水溶性，根据离子液体在水中溶解度的不同，可将离子液体分为两大类：亲水性离子液体以及疏水性离子液体。一般而言都是通过改变阴离子来对离子液体的水溶性进行调控。其中能与水形成氢键作用的阴离子通常能使该离子液体具有很好的水溶性，例如以四氟硼酸根为阴离子的离子液体。另外，也可通过改变阳离子的结构来调控离子液体亲水性能的大小。

### 3. 按照酸碱性来分

由于所构成离子液体的阴阳离子种类不同,不同的离子液体可表现出不同的酸碱性。按离子液体所呈现的酸碱性不同,分为酸性离子液体、碱性离子液体以及中性离子液体。

#### 1.2.1.3 离子液体的制备

离子液体的制备方法包括一步法和两步法,其选择主要取决于所需合成的目标离子液体的组成和结构。

一步合成法包括由亲核试剂:叔胺、咪唑、吡啶或吡咯与卤代烃或其它酯类物质:羧酸酯、硫酸酯或磷酸酯进行亲核加成反应,也可利用叔胺的碱性与酸发生中和反应直接一步生成目标离子液体。

两步法合成法的路线如图 1.3 所示,第一步先由叔胺与卤代烃反应生成卤化季铵盐;第二步再利用复分解反应、络合反应、电解或离子交换法等将卤素离子替换为目标离子液体中的阴离子。

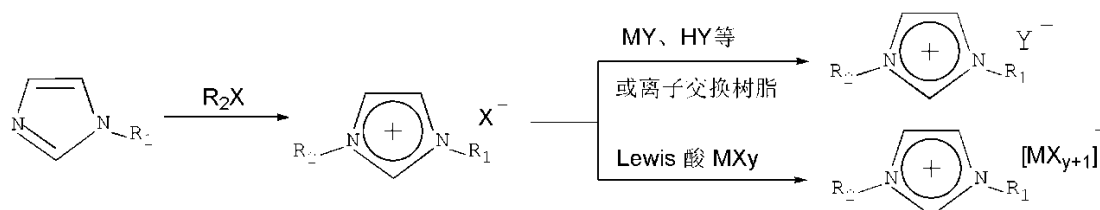


图 1.3 两步法合成离子液体

#### 1.2.1.4 离子液体的性质

离子液体作为一类新型软功能材料,与传统的电解质及有机溶剂相比具有如下优点<sup>[21-24]</sup>: 1. 从-100 °C到 300 °C范围内是稳定的流动性液体,具有良好的物理及化学稳定性,有利于动力学控制; 2. 无可测量的蒸汽压,使用过程中不会向环境挥发溶剂分子,对多种无机、有机、和高分子材料都有较好的溶解性,因此被看作是一种绿色溶剂; 3. 可以通过选择合适的阴阳离子来调整离子液体的极性与亲水性或亲油性,从而改变其结构与性能; 4. 作为电解质具有较宽的电化学窗口,高导电性使其成为良好的电化学介质材料; 5. 通过设计调节催化剂的结构获得良好的催化活性,可作为催化剂应用于有机合成反应。

基于以上优点,离子液体已被广泛地应用于有机合成反应<sup>[25]</sup>、电化学反应<sup>[26]</sup>以及化学分离<sup>[27-28]</sup>以及对酸性气体的吸收<sup>[29-30]</sup>等领域中,并显示出良好的应用效果及前景。

## 1.2.2 功能化离子液体

功能化离子液体 (Task-specific Ionic Liquid) 指的是通过在普通离子液体的阴离子或阳离子中引入特定的官能团或者其阴阳离子本身具有的特殊结构使得离子液体具备某种特殊功能, 功能化离子液体目前正广泛应用于各类化学反应中, 成为发展最为迅速的领域之一。

功能化离子液体选用带有特定官能团的物质为原料, 通过与普通离子液体相类似的合成方法, 将卤代羧酸、有机酸卤化物及其衍生物等官能团键合到普通离子液体的阳离子或阴离子上, 从而得到目标功能化离子液体。可主要分为阳离子功能化、阴离子功能化以及含双官能团功能化的离子液体。

### 1.2.2.1 阳离子功能化

由于阳离子功能化合成过程成熟, 一步即可完成, 因此大多数离子液体的功能化都集中在阳离子上, 其中比较常见的一类是在阳离子上引入带有活泼氢的酸性基团, 如磺酸基团-SO<sub>3</sub>H 或者羧酸基团-COOH 而形成的 Brønsted 酸性离子液体。其中磺酸型离子液体是具有最强酸性的离子液体。目前所报道的磺酸型离子液体大多数都是采用 Davis 等人<sup>[31]</sup>提出的制备方法, 即由亲核试剂叔胺、咪唑、吡啶、吡咯或含磷试剂与磺酸内酯进行加成反应得到具有磺酸根离子的内盐, 内盐再与强酸直接混合制备而成。其反应方程式如图 1.4。

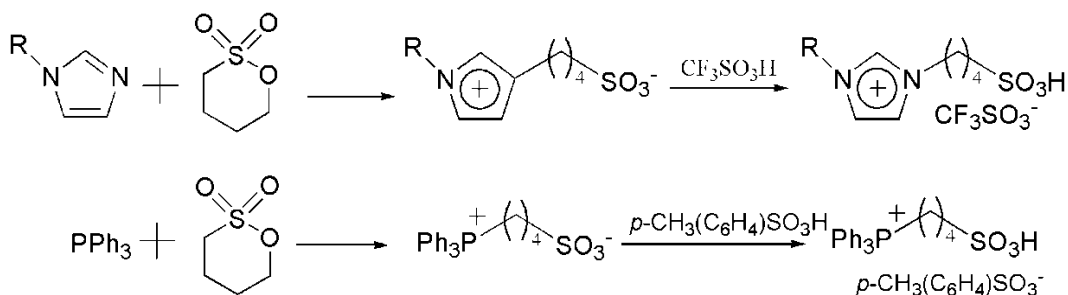
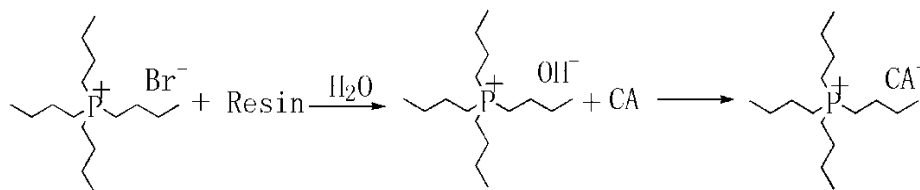


图 1.4 阳离子功能化

### 1.2.2.2 阴离子功能化

离子液体中阴离子通常为带有-1价的卤素离子, 因而阴离子功能化可进行调节的结构变化较小, 加上有机阴离子复杂的合成过程为官能团的引入带来一定的困难, 因此, 阴离子的功能化通常采用的是一价金属盐置换卤素阴离子的方法或利用离子交换树脂将卤素置换成 OH 再通过酸碱中和最终制得目标离子液体 (如

图 1.5)。例如：陶端健等人<sup>[32]</sup>通过离子交换法制得阴离子为羧酸的功能化碱性离子液体，并用于丙二醇单甲醚的催化合成。



CA=甲酸、乙酸、丙酸、丁酸

图 1.5 阴离子功能化

### 1.2.2.3 双功能化离子液体

为了得到具备更多功能和性质的离子液体，展现出更多的优势，可在同一离子液体中引入两个及其以上的特殊官能团。其合成方法与上述功能化离子液体制备方法相似。如张锁江等人<sup>[33]</sup>将氨基分别引入到离子液体的阴阳离子上，以提高对 CO<sub>2</sub> 的吸收率，其离子液体结构如图 1.6。

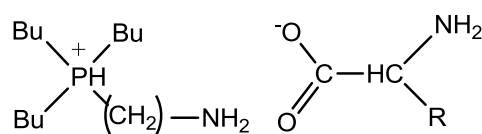


图 1.6

合成阴阳离子均含 Brønsted 酸的离子液体（图 1.7）与前述合成方法也很类似，只是将用来酸化含磺酸根阳离子的强酸改用为多元酸，得到具有更高酸密度的离子液体<sup>[34]</sup>。

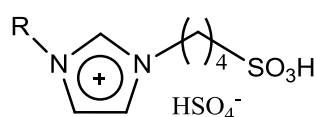


图 1.7

### 1.3.1 酸性离子液体性质与应用

离子液体由于具有结构的“可设计性”和“可调节性”，通过改变离子液体的阴阳离子组成即可以设计合成出不同性质和功能的离子液体，使之具有独特的物理或者化学性质。阴离子酸化通常是向离子液体中引入 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup> 等酸性阴离子，而在阳离子上则是引入磺酸基团-SO<sub>3</sub>H 或羧酸基团-COOH。

通过引入带有酸性基团的阴阳离子组成离子液体所得的酸性功能化离子液体已被广泛应用到烷基化、酯化、酰化、醛缩合、聚合以及贝克曼重排等各种有

机反应中,均表现出较高的催化活性、选择性和重复使用性能。

Deng 等人<sup>[35]</sup>用酸性 1-丁基吡啶/ $\text{AlCl}_3$  离子液体作为反应介质催化酯化反应,其最终转化率及选择性与传统浓硫酸作催化剂条件下所得到的相当,并且酯与离子液体、酸不相混溶,反应后产物更加容易与体系分离;但该类离子液体也与其缺点,它遇水后会失去活性,造成循环重复使用率低。Frag-Dubreull 等人<sup>[36]</sup>对酸性离子液体作为可循环反应介质来催化酯化反应进行了相关探索,采用  $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4^-$ 、 $[\text{Bmim}]\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $[\text{Hmim}]\text{HSO}_4^-$  等室温离子液体作为催化剂,最终收率和选择性两方面都表现非常好,并且离子液体催化剂和产物不相混溶,分离操作简单。

2002 年, Cole<sup>[31]</sup>首次合成了磺酸功能化的酸性离子液体,并应用于酯化反应中。由于在离子液体中引入的磺酸官能团大大增加了其酸度和水溶性,结果呈现出较高的催化活性,而且表现出了良好的循环使用性能。Sahoo 等<sup>[37]</sup>选用甲基咪唑,对甲苯磺酸以及磺酸内酯为原料,制备了阳离子带有磺酸基团 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 磺酸功能化的离子液体,并将其应用于  $\beta$ -氨基酮类物的制备中,从而提高了反应速率和产物产率。Fang<sup>[38]</sup>等通过在季铵盐中引入磺酸基,再配以不同种类的阴离子,制得季铵盐类的磺酸功能化离子液体催化酯化反应,发现催化活性的大小与离子液体酸性大小呈正相关,其中以硫酸氢根作为阴离子的酸性离子液体表现出最优的催化活性。2012 年, Mahammadpoor-Baltork<sup>[39]</sup>利用制得的双磺酸化离子液体做催化剂,催化以苯肼、苯甲醛、丁炔二酸二甲酯为原料的反应体系,通过 1,3-偶极环加成反应进行吡啶啉类化合物的合成,在无溶剂的条件下,离子液体表现出极优的催化性能,反式物的产率和选择性分别达到了 90% 和 98%。2013 年, Srivastava 等<sup>[40]</sup>通过  $\text{ZnCl}_2$  和离子液体相结合制得了特殊酸功能化离子液体,该类型的离子液体兼具布朗斯特酸和路易斯酸的特点,将这类酸性离子液体应用于贝克曼重排反应中,其反应的产率和选择性均取得了良好的效果。

### 1.3 本课题研究目的和意义

合成香料作为精细化工产品,既可解决天然香料在数量上的不足,又可以降低经济成本;通过对天然香料中特定化学基团的改造还可以弥补天然香料气息上的某些缺陷。但在目前传统工业的香料生产中通常使用的是大量有毒有害化工原料和复杂的工艺手段,三废矛盾较为突出,不断恶化的环境质量对绿色化工生产过程的要求也日益强烈,因此寻求绿色替代化合物和原材料、选择绿色高效催化剂来从源头上防止污染的发生是绿色化学的当务之急。在这这就要求在香料产品的设计、合成过程中,必须采用先进路线,简化工艺程序,反应条件温和,减少有害溶剂的使用,此外还应兼顾资源的循环使用性。



离子液体的产生和发展也是朝着这一大方向,近几年具有相关应用性质的离子液体研究获得了迅猛的发展。其中,通过对离子液体功能化制得的酸功能化的离子液体用于酸催化反应,从而解决了硫酸、盐酸等传统无机酸作催化剂毒性大、腐蚀性强以及反应后和产物难以分离的诸多问题;同时相对于在反应过程中极易失活降低反应活性的固体酸又有着较高的催化活性、稳定性及更好的重复使用性,因此在催化领域具有很大的应用前景。

但离子液体的科学基础仍然需要夯实,降低反应中离子液体的用量和提高离子液体的使用效率,是离子液体作为真正工业应用之前迫切需要解决的问题。因此,开辟新型高效的离子液体及其应用领域是不断增长的环境友好化学的需要。

因此,本论文以酯类香料的合成为研究体系,合成了系列新型酸性功能化离子液体,并开辟了简单有效绿色环保的香料有机合成方法,扩展了酸性功能化离子液体在酸催化反应中的应用范围。其研究内容主要包括以下几个方面:

首先,设计合成了阴离子为  $\text{HSO}_4^-$ , 带有不同阳离子结构的酸性离子液体,考察了系列酸性离子液体在水杨酸异戊酯合成反应中的催化性能,并对不同结构离子液体的酸性强弱进行了理论探究;

其次,通过四甲基乙二胺为母体,设计合成了一系列四甲基乙二胺双阳离子型离子液体,并用于丙二醇单甲醚丙酸酯的制备;

最后,利用合成的四甲基乙二胺双阳离子型离子液体应用于乙酸香叶酯的高选择性合成中,兼具路易斯和布朗斯特酸位点的  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  离子液体表现出极优的催化活性,此外,其反应后与反应产物所形成的固液两相体系大大简化了该萜类香料的合成工艺。

## 第二章 磺酸功能化酸性离子液体催化合成水杨酸异戊酯

### 2.1 引言

水杨酸异戊酯由于具有独特的三叶草香味，被广泛应用于食品，医药、香料和香水等领域<sup>[41]</sup>，在工业上是一种重要的中间物和精细化工原料。目前，在香料工业中大多是采用水杨酸和异戊醇在浓硫酸的催化下通过酯化反应合成，然而在浓硫酸的强氧化作用下，水杨酸的羟基与羧基易被氧化，导致副反应增多，反应酯化率降低，此外传统无机酸还会严重腐蚀设备，并对环境造成污染。尽管以介孔材料<sup>[42-43]</sup>，金属氧化物<sup>[44-45]</sup>，分子筛<sup>[46-47]</sup>等固体酸替代浓硫酸作为催化剂，能够在一定程度上克服传统液态酸存在的缺点，但其相对较低的催化活性，高传质阻力，不均衡的酸性位点以及易失活等缺点限制了它在工业上合成水杨酸异戊酯的应用。因此，迫切需要开发环境友好，高催化效率且重复使用性能良好的催化剂催化水杨酸异戊酯的合成。

近些年，离子液体（ILs）由于具有良好的热稳定性，可忽略的蒸汽压，可调节的酸碱性，较优的溶解性能及良好的重复使用性等优点使其在催化领域具有广泛的应用前景，被认为是一种新型高效环境友好催化剂及反应媒介<sup>[48-51]</sup>，已广泛应用与催化烷基化、酯化、缩醛、缩酮和硝化等反应<sup>[52-55]</sup>，均展现出较高的催化活性和选择性。因此，基于离子液体的酸催化酯化反应也越来越受到重视<sup>[56-59]</sup>。邓友全等人<sup>[35]</sup>早在2001年用酸性 $\text{AlCl}_3$ 型离子液体催化羧酸和醇的酯化反应，催化剂只需通过简单的倾析即可与上层酯进行分离，表现出良好的循环性能。随后，Cole等人<sup>[31]</sup>首次制备出含 $\text{SO}_3\text{H}$ 功能化的Brønsted离子液体（BAILs）并用于催化乙醇和乙酸的酯化反应，发现这些Brønsted离子液体在酯化反应中显示出了很好的催化性能及重复使用性。随后，Yu等人<sup>[57]</sup>进一步将含 $\text{SO}_3\text{H}$ 功能化的BAILs用来催化酯类增塑剂的合成。Li等人<sup>[58]</sup>还报道了在微波条件下利用Brønsted离子液体合成水杨酸甲酯。尽管已有许多用BAILs离子液体用于酯化反应的研究，但对于水杨酸异戊酯的合成还未见报道。此外，虽然微波合成方法有较高的转化率，但也容易生成苯酚等副产物而降低水杨酸甲酯的选择性<sup>[58]</sup>。因此有必要寻求一种BAILs来高效高选择性催化合成水杨酸异戊酯。

所以，本章的工作是用简单而且原子经济的方法合成出几种BAILs，并对其

催化水杨酸异戊酯反应进行研究，详细考察了不同BAILs、反应温度、催化剂用量和反应组分配比等因素对反应的影响，同时选用了两种传统的非均相催化剂磷钨酸和酸性离子交换树脂Amberlyst-15作为对比，获得优化的反应条件，并考察了离子液体的酸度和重复使用性。另外，对BAILs的酸性及其催化性能的关系也做了进一步探讨。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 试剂与仪器

试剂：水杨酸，乙醇，正丙醇，正丁醇，异戊醇，正己醇，硫酸，磷钨酸，三乙胺，1-溴丁烷，硫酸氢钠，乙酮等试剂均为国产分析纯，使用前无需纯化直接使用；*N*-甲基咪唑（99%），1,4-丁基磺酸内酯（99%）购于上海阿拉丁试剂有限公司；Amberlyst-15（简称A-15）为干氢树脂购于罗门哈斯公司，其主要规格和性能见表2.1

仪器：气相色谱仪（GC-14CPF，日本岛津）；真空烘箱（VOS-301SD，EYELA）；电子天平（TX2202L，岛津）；真空泵（GLD-051，ULVAC）；热综合分析仪（Netzsch STA 449C）；恒温油浴锅（DF-101S，巩义市予华仪器有限责任公司）；300MHz <sup>1</sup>H NMR核磁共振（AVANCE 400，BRUKER 公司）；pH计（PHSJ-3F，上海精密科学仪器有限公司）。

表2.1 离子交换树脂Amberlyst-15的性质

名称	大孔强酸型苯乙烯系阳离子交换树脂
功能基	磺酸基
外观	灰色球状颗粒
平均颗粒	300 A
含水量	≤ 1.6%
全交换量	≥ 4.7 eq/kg
包装密度	610 g/L
表面积	53 m <sup>2</sup> /g
最高使用温度	非水体系 120 ℃
出厂形式	氢型

## 2.2.2 离子液体的合成与表征

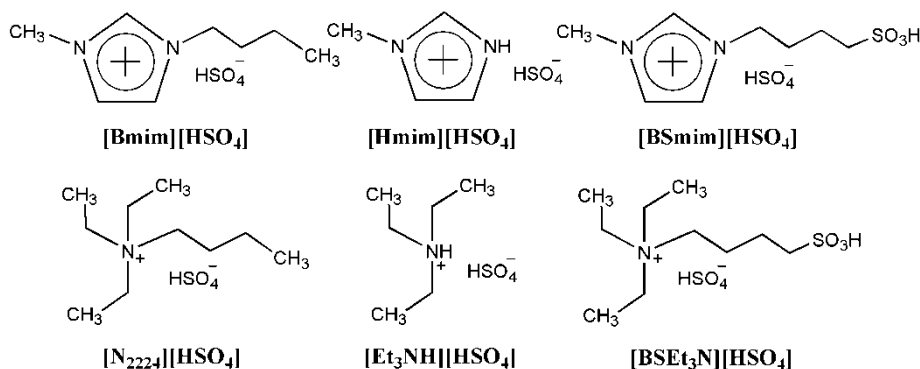


图2.1 离子液体结构

通过两步法合成以下阴离子为[HSO<sub>4</sub>], 带有不同阳离子的六种离子液体(图2.1) 合成方法参考之前工作及其它文献<sup>[60-64]</sup>, 具体合成步骤以及离子液体的<sup>1</sup>H NMR表征数据如下:

(1) 1-(4-磺酸)丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([BSmim][HSO<sub>4</sub>]) 的合成

首先, 将 1,4-丁基磺酸内酯 (0.1mol) 与甲基咪唑 (0.1mol) 置于 100 mL 的圆底烧瓶中, 在 80 °C 下将混合物搅拌 12 h。然后用乙醚洗去未完全反应的原料并置于真空烘箱中干燥得到白色内盐; 之后将与生成内盐等摩尔剂量的浓硫酸适当稀释后加入内盐中, 在 60 °C 下搅拌 6 h, 白色内盐溶解, 生成 [BSmim][HSO<sub>4</sub>], 之后再一氯甲烷和乙醚除去非离子杂质并置于真空烘箱中干燥。得到黄色粘稠状液体, 产率约为 90%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O-d<sub>2</sub>, 25 °C, TMS); δ (ppm) 1.605 (m, 2H), 1.888 (m, 2H), 2.809 (t, 2H), 3.754 (s, 3H), 4.110 (t, 2H), 7.305 (s, 1H), 7.364 (s, 1H), 8.60 (s, 1H)。

[BSmim][HSO<sub>4</sub>]合成反应方程式:

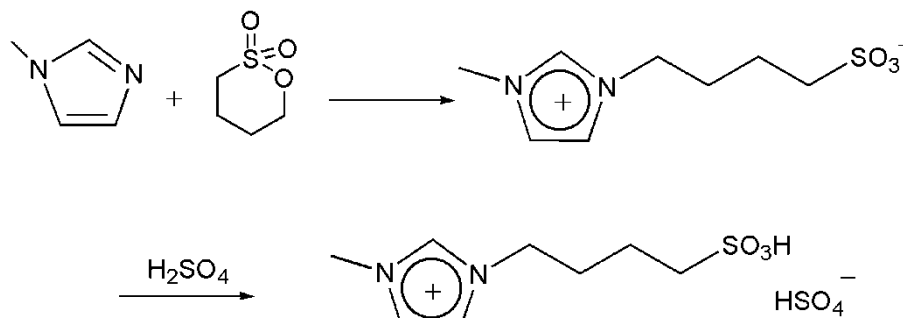


图2.2

(2) N-(4-磺酸)丁基三乙胺硫酸氢盐 ([BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]) 的合成

具体实验步骤可以参考上述 (1) 中咪唑硫酸氢盐的合成方法。得到无色粘稠状液体, 产率约为 92%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O-d<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ 1.122 (t, 9H),

1.679 (m, 4H), 2.825 (t, 2H), 3.08 (t, 2H), 3.178 (q, 6H)。

[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]的合成方程式:

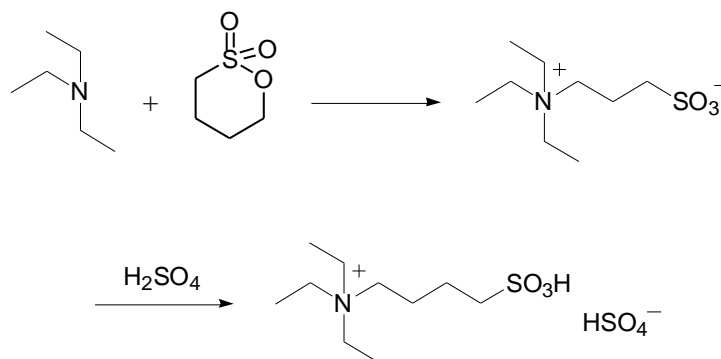


图2.3

### (3) 1-甲基咪唑硫酸氢盐 ([Hmim][HSO<sub>4</sub>]) 的合成

具体实验步骤可以参考之前文献<sup>[48]</sup>合成方法。甲基咪唑 (0.1mol) 置于 100 mL 的圆底烧瓶中, 在 0 °C 水浴搅拌条件下将浓硫酸 (0.1mol) 稀释后的水溶液缓慢滴加到烧瓶中, 反应 10 h 后, 将产物置于 95 °C 真空烘箱中干燥除水直至质量恒定, [Hmim][HSO<sub>4</sub>]产率约为 98%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O-d<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ (ppm) 3.563 (s, 3H), 7.083 (s, 2H), 8.307 (s, 1H)。

[Hmim][HSO<sub>4</sub>]合成方程式如下:



图 2.4

### (4) N-三乙胺硫酸氢盐 ([Et<sub>3</sub>NH][HSO<sub>4</sub>]) 的合成

具体实验步骤可以参考上述(3)中咪唑硫酸氢盐的合成方法, [Et<sub>3</sub>NH][HSO<sub>4</sub>]产率为 96%。<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C, TMS): δ (ppm) 1.17 (t, 9H), 3.08 (m, 6H), 8.89 (s, 1H)。

[Et<sub>3</sub>NH][HSO<sub>4</sub>]合成反应方程式:

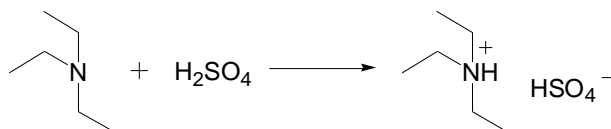


图 2.5

### (5) 1-丁基-3-甲基三咪唑硫酸氢盐 ([Bmim][HSO<sub>4</sub>]) 的合成

具体实验步骤可以参考之前文献<sup>[50]</sup>合成方法。采用两步合成法: 第一步用正溴丁烷和 1-甲基咪唑为原料反应生成[Bmim][Br], 第二步采用“一锅反应法”, 将[Bmim][Br]、稀硫酸水溶液、和氧化银加入反应器内, 直接反应制得离子液体[Bmim][HSO<sub>4</sub>], 具体的实验步骤为:

第一步：称取 41.0 g (0.5 mol) 1-甲基咪唑、68.5 g (0.5 mol) 正溴丁烷和 50 ml 乙醇于圆底烧瓶中并混合，在 82~84 °C 下冷凝回流反应 15 h；反应完成后，旋转蒸发去除介质乙醇，得到微黄油状液体，然后在 50~60 °C 下真空干燥 48 h，除去残留的乙醇和未完全反应的 1-甲基咪唑和正溴丁烷，制到产品[Bmim][Br]。

第二步：将 25.0 g 浓硫酸 (98%) 兑水稀释成稀硫酸水溶液，然后将其置于茄形瓶中，再加入 54.75 g (0.25 mol) [Bmim][Br]，搅拌均匀，逐批次加入 29.0 g Ag<sub>2</sub>O (0.125 mol)，在冰水浴条件下遮光反应 6 h，在反应结束后通过过滤除去 AgBr 沉淀，再在 70 °C 下真空干燥 24 h，制到 60.7 g 透明无色的[N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>]离子液体，产率为 95% (以三乙胺计算)。分解温度：329 °C；<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O-d<sub>2</sub>, 25 °C, TMS); δ (ppm) 1.058 (t, 3H), 1.656 (m, 2H), 1.921 (m, 2H), 3.785 (s, 3H), 4.144 (t, 2H), 7.327 (s, 1H), 7.398 (s, 1H), 8.637 (s, 1H)。

[Bmim][HSO<sub>4</sub>]合成反应方程式：

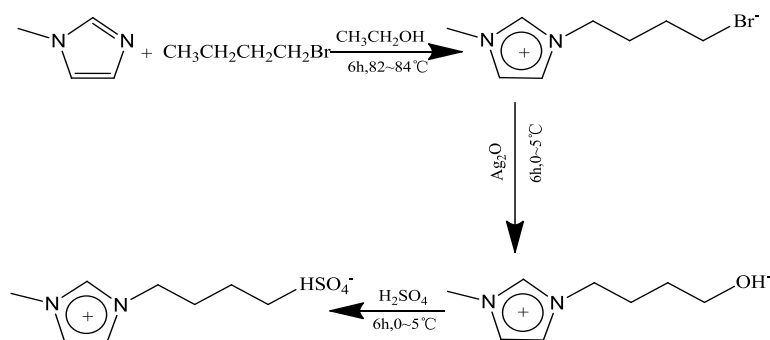


图 2.6

#### (6) 丁基三乙基季铵硫酸氢盐 ([N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>]) 的合成

采用两步法合成：第一步是将 1-溴丁烷 (13.7 g, 0.1 mol) 和三乙胺 (10.1 g, 0.1 mol) 置于 100 ml 的乙醇中，通过连续搅拌 6 h 后制得丁基三乙基季铵溴盐 [N<sub>2224</sub>][Br]，利用旋蒸仪将未反应完的原料和溶剂旋蒸掉后，将产物放在 60 °C 下真空干燥 5 h 得到白色固体 [N<sub>2224</sub>][Br]。

第二步是通过对 [N<sub>2224</sub>][Br] 进行置换反应和中和来得到 [N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>]，首先将浓硫酸 (25.0 g, 98%) 兑水稀释成为 60% 的稀硫酸溶液，再加入 [N<sub>2224</sub>][Br] 59.6 g (0.25 mol)，使用磁力搅拌均匀后加入 29.0 g Ag<sub>2</sub>O (0.125 mol)，在冰水浴条件下遮光反应 6 h，在反应结束后过滤去除沉淀物，将产物在 70 °C 下真空干燥 24 h，得到透明无色的 [N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>] 离子液体，产率为 95% (以三乙胺计算)。分解温度：286 °C；<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O-d<sub>2</sub>, 25 °C, TMS): δ (ppm) 0.81 (t, 3H), 1.09 (t, 9H), 1.26 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 3.00 (m, 2H), 3.14 (q, 6H)。

[N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>]合成反应方程式:

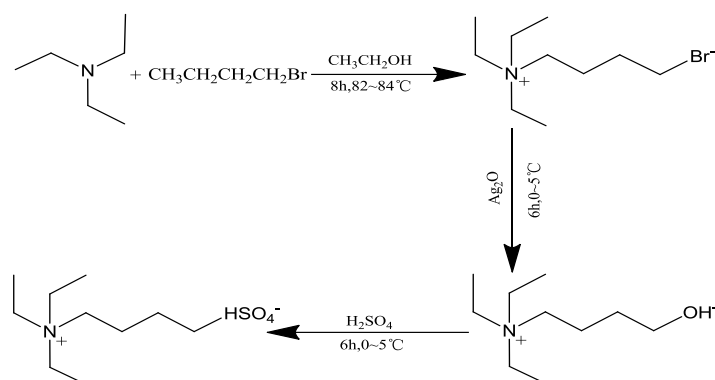


图 2.7

### 2.2.3 UV-Vis 离子液体酸度测定

酸度是 BAILs 一项重要的特性, 通过利用安捷伦 8453-UV 可见光谱仪表征出酸碱指示剂的质子浓度, 从而计算得出的哈密顿酸度函数值 ( $H_0$ ) 能有效地估算出 BAILs 在有机溶剂中的酸度大小<sup>[58,65-66]</sup>。实验过程如下: 将离子液体和乙醇配置成 80 mmol/L 的溶液, 用 4-硝基苯胺 (0.06 mmol/L) 作指示剂, 在 25 °C 下测定以上六种 BAILs 的  $H_0$  值, 其中非质子化的 4-硝基苯胺最大吸收峰在 371 nm, 其  $pK(I)_{aq}$  值为 0.99。结果列于表 2.2。其酸性大小顺序如下: [BSmim][HSO<sub>4</sub>] > [BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>] > [Hmim][HSO<sub>4</sub>] > [Et<sub>3</sub>NH][HSO<sub>4</sub>] > [Bmim][HSO<sub>4</sub>] > [N<sub>2224</sub>][HSO<sub>4</sub>]。

表 2.2 Brønsted 酸性离子液体和硫酸的哈密顿酸度函数值  $H_0$  ( $H_0 = pK(I)_{aq} + \log([I]/[IH^+])$ )

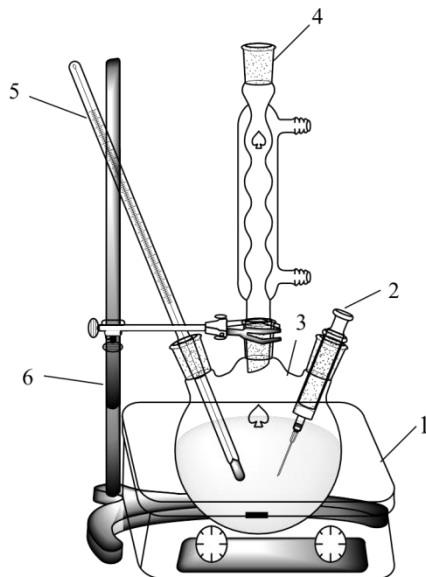
Entry	IL	$A_{max}$	[I] (%)	[IH <sup>+</sup> ] (%)	$H_0$
1	—	1.03	100	0	—
2	[BSmim][HSO <sub>4</sub> ]	0.530	51.5	48.5	1.02
3	[BSEt <sub>3</sub> N][HSO <sub>4</sub> ]	0.538	52.2	47.8	1.03
4	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	0.927	90	10	1.94
5	[Et <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ]	0.963	93.5	6.5	2.15
6	[Bmim][HSO <sub>4</sub> ]	0.976	94.8	5.2	2.25
7	[N <sub>2224</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	0.990	96.1	3.9	2.38

## 2.2.4 计算机模拟

利用密度泛函理论，在 6-31++G\*\*水平面用高斯 09 程序包构建离子液体的最优构型<sup>[67]</sup>，通过计算每个最优构型的振动频率，得到它的单点能量，确定该结构为能量最小值。

## 2.2.5 酯化反应过程

典型的酯化反应过程（实验装置如图 2.9，反应方程式如图 2.10）：在 25 ml 的三口烧瓶内分别加入一定量的水杨酸、异戊醇和催化剂（离子液体或树脂 A-15），连接好冷凝管，使用磁力搅拌，在油浴锅中加热，并加装温度探头调节控制反应的温度，使温度变化保持在  $\pm 0.1$  °C 范围内，经过一定反应时间后停止反应，静置冷却，利用分液漏斗分液，收集产物上层油相，下层的离子液体相用乙醚反复萃取 3 次，合并油相与萃取液，用气相色谱仪分析酯收率和水杨酸的转化率，离子液体在 90 °C 下通过真空干燥 5 h 后留置，保证催化剂的重复使用。



1.恒温油浴锅 2. 取样口 3. 三口烧瓶  
4. 球形冷凝管 5.温度计 6.铁架台

图 2.8 离子液体催化酯化反应装置图

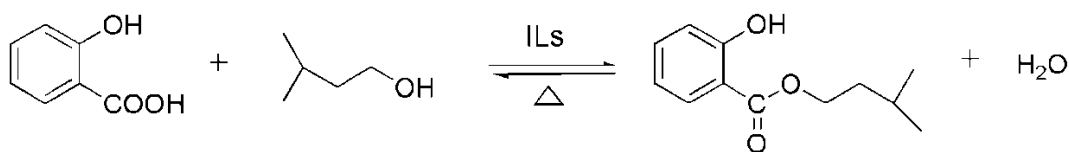


图 2.9 酯化反应方程式



## 2.2.6 分析

通过 HP 6890 (Agilent) 气相色谱定量分析测试样品中原料以及产物的组成, 色谱条件为: HP-1 毛细管色谱柱 (甲基聚硅氧烷, 30 m×0.32 mm×1 μm), 进样量为 0.2 μL, 载气为氮气 (≥ 99.99%), 流速为 3 ml/min, 气化室, 检测器和毛细管柱的温度分别为 250 °C, 250 °C, 180 °C, 使用氢火焰检测器, 并通过面积归一化法进行定量分析。并对产物进行核磁 (Bruker DPX-300) 及红外 (Thermo Nicolet 870) 的表征:  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ , 25 °C, TMS);  $\delta$  (ppm) 1.01 (d, 6H), 1.67 (q, 2H), 1.80 (m, 1H), 4.38 (t, 2H), 6.87 (t, 1H), 6.96 (d, 1H), 7.44 (t, 1H), 7.82 (d, H), 10.86 (s, 1H). IR: 3185, 2960, 2873, 1676, 1614, 1486, 1302, 1089, 756  $\text{cm}^{-1}$ , 表明成功合成了水杨酸异戊酯。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 催化剂的选择

本实验考察了由硫酸氢根为阴离子, 不同阳离子组成的六种 Brønsted 酸性离子液体对水杨酸异戊醇酯化反应的催化活性, 反应温度 130 °C, 水杨酸与异戊醇的摩尔比为 1:2, 催化剂用量为 20% (占水杨酸质量的百分比)。结合表 2.2 中催化剂不同的  $\text{H}_0$  值, 从表 2.3 中可以发现不同 Brønsted 酸性离子液体催化水杨酸的转化率不同, 而且他们的催化活性跟离子液体的  $\text{H}_0$  值有明显的对应关系, 即 BAILs 所带的酸性越强, 催化活性越高<sup>[65,68]</sup>。例如, 催化剂用量都为 20% 的  $[\text{BSmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  在反应 2 h 后, 环己酮的转化率分别高达 90.5% 和 90.8%, 而  $[\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$  在相同的反应条件下对水杨酸的转化率却仅有 25.6% 和 20.3%, 显著低于  $[\text{BSmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$ , 这是由于  $[\text{BSmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  含有强酸性的磺酸基团。同时由于  $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{N}_{2224}][\text{HSO}_4]$  的阳离子几乎不显酸性, 在反应 2 h 后也表现出极低的转化率。因此, 结果表明通过改变阳离子的结构从而调节离子液体的酸性, 酸性越大, 催化酯化活性越高。

此外, 为了探究阳离子对 BAILs 酸性的影响, 采用高斯 09 程序包进行 DFT 计算模拟, 得到 BAILs 的最优构型 (图 2.10)。从计算结果可看出, 磺酸功能化离子液体  $[\text{BSmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  比  $[\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$  存在更强的分子间氢键作用。例如, 在  $[\text{BSmim}][\text{HSO}_4]$  中, 阴离子和磺酸质子之间强的相互作用力使得  $\text{H}_{24}\cdots\text{O}_{23}$  的键长为 1.607 Å,  $\text{H}_{35}\cdots\text{O}_{25}$  键长为 1.638 Å (图 2.10-a)。同样的, 在  $[\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  中, 氢键键长  $\text{O}\cdots\text{H}$ ,  $\text{H}_{37}\cdots\text{O}_{35}$  和  $\text{H}_{45}\cdots\text{O}_{38}$  分

别为  $1.722 \text{ \AA}$  和  $1.652 \text{ \AA}$  (图 2.10-b)。由于这些强的相互作用, 使得磺酸基团中的 H-O 键长变大, 故磺酸功能化 BAILs 倾向于以类似于两性离子和硫酸的形式存在<sup>[69]</sup>。因此, 磺酸功能化离子液体由于具有两个毗邻的酸性位点, 具有有类似于硫酸的强酸性, 从而在酯化反应中展现出高催化活性。

表 2.3 不同催化剂对水杨酸异戊醇酯化反应的影响

Entry	Catalyst	Conversion of salicylic acid (%)
1	[BSmim][HSO <sub>4</sub> ]	90.8
2	[BSEt <sub>3</sub> N][HSO <sub>4</sub> ]	90.5
3	[Hmim][HSO <sub>4</sub> ]	25.6
4	[Et <sub>3</sub> NH][HSO <sub>4</sub> ]	20.3
5	[Bmim][HSO <sub>4</sub> ]	17.4
6	[N <sub>2224</sub> ][HSO <sub>4</sub> ]	18.7
7	Amberlyst-15	55.1
8	Phosphorictungs acid	87.2
9	Blank	1.2

图 2.10

作为对比, 选用了磷钨酸和 Amberlyst-15 作为催化剂对酯化反应进行了考察, 同时做了相同条件下的空白实验。从表 2.3 可以看出, 在 2 h 后未加催化剂的条件下, 其转化率只有 5%, 表明该酯化反应在无催化剂的条件下难以进行。然而磷钨酸表现出与两个磺酸功能化的离子液体几乎同样高的催化活性, 这是由于磷钨酸在酯化体系中, 既能溶解于水, 又能溶解于醇, 因此类似于均相催化。此外, 催化剂 Amberlyst-15 对环己酮的转化率比 [BSmim][HSO<sub>4</sub>] 和 [BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>] 都要低, 原因是由于跟均相催化反应相比较, 非均相催化反应有更大的传质阻力而导致转化率不高。以上结果表明 [BSmim][HSO<sub>4</sub>] 和 [BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>] 离子液体水杨酸异戊酯的合成中可作为一个较为理想催化剂来替代其他酸性催化剂, 并用于以下反应影响因素的探究。

## 2.3.2 酯化反应条件的优化

### 2.3.2.1 反应温度对酯化反应的影响

由于在水杨酸异戊酯的合成中，温度对反应影响较大，所以首先对反应温度进行考察。实验采用[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]作为催化剂，考察了温度分别为：110 ℃、120 ℃、130 ℃、140 ℃，水杨酸与异戊醇摩尔比为 1: 2，催化剂用量为 20%（占水杨酸质量的百分比）对水杨酸转化率的影响，结果如图 2.11 所示。通过图 2.11 可以看出，水杨酸的转化率随着反应温度的升高而增加，对离子液体[BSmim][HSO<sub>4</sub>]，当温度由 110 ℃ 上升到 130 ℃ 时，水杨酸的转化率由 71% 显著增加到 90%，表明较高的反应温度对水杨酸的转化率的提高有着重要作用。然而，当温度继续增加到 140 ℃ 时，受制于化学反应平衡的限制，2 h 后水杨酸的转化率变化不大，离子液体[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]也表现出相类似的现象。此外，若温度升至高于 150 ℃ 时，就可能会有苯酚等副产物的生成<sup>[42, 46]</sup>，表明过高温度更不利于水杨酸的转化率的提高。因此，选用 130 ℃ 作为磺酸功能化离子液体的最优反应温度。

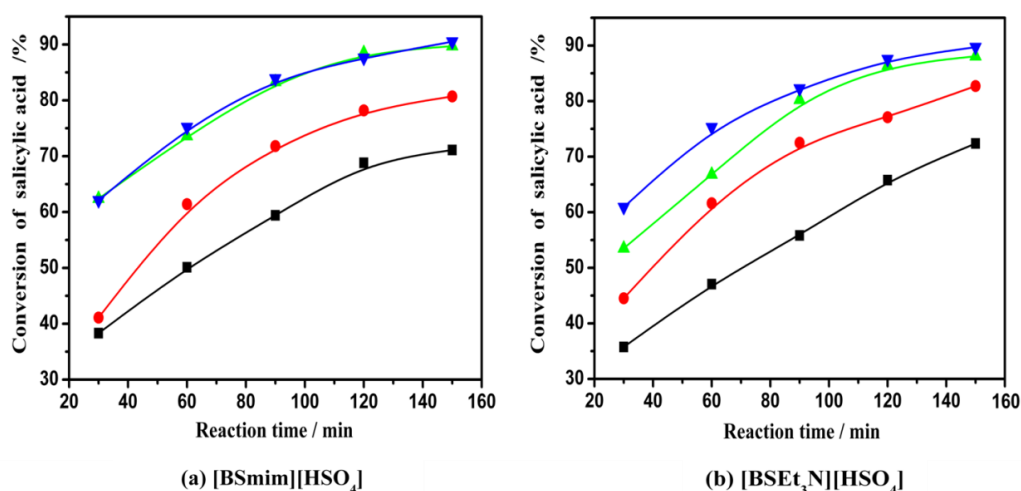


图 2.11 反应温度对水杨酸转化率的影响，催化剂分别为[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]，反应温度分别是 110 ℃ (■)，120 ℃ (●)，130 ℃ (▲) 以及 140 ℃ (▼)，水杨酸和异戊醇的摩尔比为 1:2，催化剂用量为 20% w/w。

### 2.3.2.2 催化剂用量对酯化反应的影响

实验考察了不同催化剂用量对水杨酸异戊醇酯化反应的影响，在反应温度为 130 ℃，水杨酸与异戊醇摩尔比为 1:2，将催化剂用量分别从 10% 增长到 35%（占

水杨酸质量的百分比), 结果如表 2.4 所示。从表中可以看出, 随着离子液体用量的增加, 体系中有效酸性位点增加, 反应速率也随之加快, 水杨酸转化率也随之提高。例如, 当催化剂[BSmim][HSO<sub>4</sub>]的用量从 10% 增加到 20% 时, 反应进行 2 h, 水杨酸的转化率从 77.4% 提高到 90.8%, 说明增加离子液体用量能有效提高水杨酸转化率。然而, 从图上还可以看出, 当催化剂[BSmim][HSO<sub>4</sub>]的用量从继续分别增加到 25%, 30%, 35% 时, 对水杨酸的转化率的增加有限, 说明催化剂达到一定浓度后, 酯化反应速率更多受化学反应平衡的影响, 增加离子液体用量对提高水杨酸转化率作用不大。综合考虑反应速率跟离子液体的成本, 20% 为较合适的催化剂用量, 本章多数的实验所用的催化剂均采用这个用量。

表 2.4 催化剂用量对水杨酸转化率的影响

Entry	Catalyst loading	Conversion of salicylic acid (%)	
		[BSmim][HSO <sub>4</sub> ]	[BSEt <sub>3</sub> N][HSO <sub>4</sub> ]
1	10 wt%	77.4	79.1
2	15 wt%	85.1	86.9
3	20 wt%	90.8	90.5
4	25 wt%	91.7	91.3
5	30 wt%	91.8	91.5
6	35 wt%	91.4	91.1

### 2.3.2.3 酸醇摩尔比对酯化反应的影响

图 2.12 给出了以[BSmim][HSO<sub>4</sub>]为催化剂时, 酸醇摩尔比对水杨酸转化率的影响。随着异戊醇量的增加, 水杨酸转化率也快速增加, 例如, 当水杨酸与异戊醇的摩尔比从 1:1 增加到 1:2 时, 在反应时间为 2 h 的转化率则从 76% 增加到 91%。同样, 酸醇摩尔比为 1:3 和 1:4 的转化率也比 1:1 的要高, 因此, 增加异戊醇的用量有利于水杨酸转化率的提高。这是因为水杨酸和异戊醇的酯化反应为可逆反应。此外, 从图中还发现, 当酸醇比为 1:3 和 1:4 时, 其的转化率与酸醇比为 1:2 时相当, 说明过量的异戊醇对水杨酸的酯化并无必要。可见, 较优的酸醇比为 1:2。

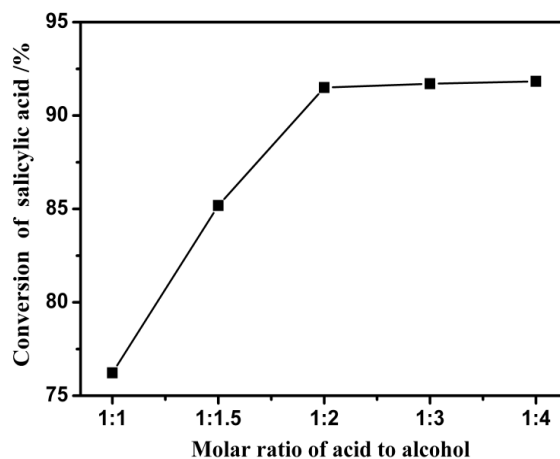


图 2.12 酸醇摩尔比对水杨酸转化率的影响，催化剂为[BSmim][HSO<sub>4</sub>]，反应温度是 130 °C，催化剂用量为 20% w/w。

### 2.3.3 水杨酸与其他醇的酯化反应

采用以上得到的优化条件，进一步探讨了在离子液体[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[Bmim][HSO<sub>4</sub>]催化下，水杨酸与其他醇的酯化反应，结果列于表 2.5。实验表明[Bmim][HSO<sub>4</sub>]在如下的其他的酯化反应中催化活性较低。然而[BSmim][HSO<sub>4</sub>]由于其较强的酸性，仍表现出良好的催化性能，例如当醇为正丁醇、正戊醇、正己醇时，水杨酸转化率分别为 89.5%，89.6%和 80.6%。

表 2.5 水杨酸与其他醇的酯化反应

Entry	Alcohol	Conversion of salicylic acid (%)	
		[BSmim][HSO <sub>4</sub> ]	[Bmim][HSO <sub>4</sub> ]
1	isopropyl alcohol	51.1	1.2
2	ethanol	63.4	4.3
3	<i>n</i> -propanol	73.5	6.8
4	<i>n</i> -butanol	89.5	10.1
5	<i>n</i> -pentanol	89.6	11.6
6	<i>n</i> -hexanol	80.6	6.5

此外，实验发现，随着所用醇碳链的增长，水杨酸的转化率也相应提高（实验 1-6），这主要是与反应中液液两相的形成变化有关，这一点在我们之前的工作中也有提到<sup>[54]</sup>。例如，对于乙醇、异丙醇和正丙醇，由于他们良好的亲水性使得他们能很好的溶解在反应物和产物的混合体系中，酯化体系难以形成液液两相导致反应转化率的下降。相反地，当醇为正丁醇，正戊醇以及正己醇时，其相对较长的碳链使它们部分难溶于 BAIL 和水中，因此，其酯化体系能够快速进行相

分离，相对较轻的酯在上层，相对较重的离子液体和水在下层，从而有利于平衡朝着产物生成的方向发生移动，水杨酸转化率提高<sup>[54,70]</sup>。

### 2.3.4 离子液体[BSmim][HSO<sub>4</sub>]重复性能考察

催化剂的重复使用性能是绿色化学关键性指标。因此对[BSmim][HSO<sub>4</sub>]进行了重复性能考察，了解离子液体[BSmim][HSO<sub>4</sub>]的催化活性和稳定性。离子液体的回收实验首先是将反应后的混合物进行简单的倾析，然后再用乙醚洗涤，之后放入 95 °C 的真空烘箱干燥 12 h，烘干以备下次使用。图 2.13 是[BSmim][HSO<sub>4</sub>]在重复使用六次对水杨酸和异戊醇反应转化率的影响（实验条件：反应温度 130 °C，酸醇比为 1:2，催化剂用量为 20%，反应时间为 0.5 h 和 2.0 h）。实验结果表明催化剂[BSmim][HSO<sub>4</sub>]对催化水杨酸与异戊醇的酯化反应具有良好的重复使用性能，重复使用六次后转化率仍保持在 88.3%，催化活性无明显下降，说明离子液体具有较高的稳定性且反应生成的水对离子液体的催化活性几乎无影响。水杨酸转化率少量减小的原因可能的是由于催化剂[BSmim][HSO<sub>4</sub>]在回收过程中不可避免的损失所致。

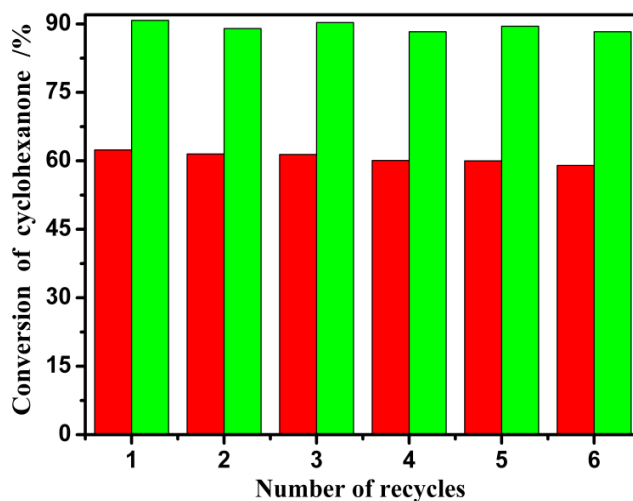


图 2.13 [BSmim][HSO<sub>4</sub>]催化剂重复利用实验（红柱子为 0.5 h，绿柱子为 2.0 h）

## 2.4 本章小结

本章成功合成了六种阴离子为硫酸氢根的 Brønsted 酸性离子液体，并应用于水杨酸异戊酯的合成，实验结果表明具有强酸性的磺酸功能化离子液体

[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]在水杨酸和异戊醇及其它醇，如正丁醇、正戊醇和正己醇的酯化反应中表现出优异的催化活性及选择性。[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]的最优构型表明它们的强酸性来源于阴离子与磺酸基团的强烈相互作用。此外，增加反应的温度，催化剂用量以及异戊醇的用量均能有效地提高水杨酸的反应转化率，其优化条件为：反应温度 130 °C，催化剂用量 20%，水杨酸与异戊醇的摩尔比 1:2。反应 2 h 水杨酸转化率达 91%，而且[BSmim][HSO<sub>4</sub>]重复使用六次以上其催化活性及其质量都没有明显降低，具有较好的回收和循环使用性能。

## 第三章 四甲基乙二胺双阳离子型离子液体催化合成丙二醇单甲醚丙酸酯

### 3.1 引言

二元醇醚是一种重要的环氧化合物工业衍生物之一，它同时具有两个强溶解功能的化学基团——醇醚和醇羟基，前者呈现亲油性，能够溶解憎水性化合物；后者呈现亲水性，能够溶解亲水性化合物，所以二元醇醚具有很强的溶解能力，具有万能溶剂的美誉。二元醇醚广泛应用于印刷、电子化学品、油漆、涂料、墨水、染料、纺织、净洗、清洁剂、润滑油等行业<sup>[71-73]</sup>。此外，二元醇醚还可用作化工原料中间体，通用性非常强，具有“万金油”的特点。二元醇醚主要由两大类构成：乙二醇醚（E 系列）和丙二醇醚（P 系列）。E 系列二元醇醚是指通过以环氧乙烷为原材料制得的乙二醇醚及其酯类，而 P 系列二元醇醚是指通过以环氧丙烷为原材料制得的丙二醇醚及其酯类<sup>[74-76]</sup>。目前，这些行业使用的溶剂大多为甲苯、二甲苯等，传统有机溶剂在使用过程中对身体健康会造成伤害，同时会污染环境。研究表明，P 系列二元醇醚相比于 E 系列二元醇醚表现为更低的毒性，几乎不会对环境和人的健康造成影响，因此 P 系列二元醇醚是一种更安全环保的绿色有机溶剂，可以作为是毒性较大的乙二醇醚类的理想替代产品<sup>[77]</sup>。P 系列每年的需求量逐渐增加，正在逐步赶超并取代毒性较高的 E 系列，成为工业界广泛使用的溶剂，其前景十分广阔<sup>[78-81]</sup>。

P 系列的品种繁多，主要包括有二丙二醇单甲醚（DPM）、三丙二醇单甲醚（TPM）、丙二醇单乙醚（PE）、丙二醇单甲醚（PM）、丙二醇单甲醚丙酸酯（PMP）、二丙二醇单甲醚醋酸酯（DPMA）、丙二醇单乙醚醋酸酯（PEA）、二丙二醇单甲醚醋酸酯（PMA）、丙二醇单丁醚（PB）、丙二醇单异丁醚（PiB）、丙二醇单叔丁醚（PtB）、三丙二醇单丁醚（TPB）、丙二醇苯基醚（PPh）、丙二醇单丙醚（PP）、二丙二醇单丁醚（DPB）、二丙二醇单丙醚（DPP）等<sup>[82]</sup>。

丙二醇甲醚丙酸酯（PMP）是 P 系列二元醇醚众多成员中的一个，其具有非常优异的溶解性能，并且其毒性在所有二元醇醚溶剂中是最低的<sup>[83]</sup>。另外不同于丙二醇单甲醚乙醚，丙二醇甲醚丙酸酯对于聚氨酯类树脂或不饱和聚酯有很



好的溶解性，而且及其涂膜的干燥性也更加优良，是一种功能更优的绿色溶剂<sup>[84]</sup>。PMP 目前一般是在酸性催化剂的条件下采用丙二醇甲醚与丙酸发生酯化反应来制得<sup>[85-87]</sup>，但是传统的无机酸催化剂一般都存在反应后与体系难以分离，以致无法实现催化剂重复使用的情况，另外还伴有副反应以及会污染环境和腐蚀设备等诸多问题，都不符合当今绿色化学的要求。虽然有报道称固体酸催化剂在一定程度上可以克服传统液态酸的缺陷<sup>[88-89]</sup>，但由于其自身较大的传质阻力造成其催化活性偏低，生产成本低，制备步骤复杂且催化剂稳定性不高，易失活等缺陷也限制了它在合成 PMP 的实际应用。此外，为了得到更高的酯化转化率而在体系中加入的带水剂或使用过量的反应物也会对环境造成污染。因此，迫切需要寻找一种环境友好，高效易循环的新型催化剂来催化合成丙二醇单甲醚丙酸酯。

近年来，离子液体由于具有优异的热稳定性，可忽略的蒸汽压，良好的溶解性能，结构可设计性以及很好的重复使用性能，受到了越来越多的关注<sup>[90-94]</sup>，并且已广泛地运用于酯化反应中<sup>[95-97]</sup>，相比于传统的催化剂在反应过程及反应后处理程序中都表现出了更优异的性能。然而还是难以达到较理想的结果，如不够高的反应物转化率及产物产率，催化剂用量较大等。随着近年来对一系列多功能双阳离子型离子液体的报道，结果表明相比于传统单阳离子型离子液体，多功能双阳离子型离子液体在酯化反应中有着更高的催化活性<sup>[98-102]</sup>。离子液体应用于酯化反应中有一个通用的规律，那就是催化剂的催化活性与它的酸性强弱成正相关，离子液体的酸性越强，其催化活性越高<sup>[103-105]</sup>。目前，离子液体运用于合成 PMP 的研究还未见报道。

因此，本研究中我们合成了三种阴离子为硫酸氢根，阳离子为带有两个丙基磺酸基的四甲基乙二胺双阳离子型离子液体 (DAILs)，分别为 N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二硫酸氢盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)、N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二四氟硼酸盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)、N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二氯盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][Cl]<sub>2</sub>) 离子液体，并将它们首次用于催化丙二醇单甲醚丙酸酯的合成。详细考察了离子液体种类，温度，反应时间，催化剂用量以及反应物摩尔比等因素对酯化反应的影响。此外，对丙二醇甲醚与其他羧酸的酯化以及催化剂 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 的重复使用性同样进行了探讨。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 试剂与仪器

试剂：四甲基乙二胺 (TMEDA)，丙二醇单甲醚 (PGME)，硫酸，乙酸，丙酸，丁酸，戊酸，己酸，三乙胺等试剂均为国产分析纯，四氟硼酸，氯化氢使用

前无需纯化直接使用；1-甲基咪唑（99%）和1,3-丁基磺酸内酯（99%）购于上海邦成化工有限公司；Amberlyst-15（简称A-15）为干氢树脂购于罗门哈斯公司，其主要规格和性能见表2.1。

仪器：气相色谱仪（GC-14CPF，日本岛津）；真空烘箱（VOS-301SD，EYELA）；电子天平（TX2202L，岛津）；真空泵（GLD-051，ULVAC）；热综合分析仪（Netzsch STA 449C）；恒温油浴锅（DF-101S，巩义市予华仪器有限责任公司）；300MHz  $^1\text{H}$  NMR 核磁共振（AVANCE 400，BRUKER 公司）；pH 计（PHSJ-3F，上海精密科学仪器有限公司）。

### 3.2.2 双阳离子型离子液体 DAILs 的合成

以下五种离子液体（图 3.1）催化剂类似于我们之前文献报道的方法合成<sup>[54]</sup>（图 3.2）。采用两步法。并对它们的结构进行了红外，核磁及分解温度的测定。

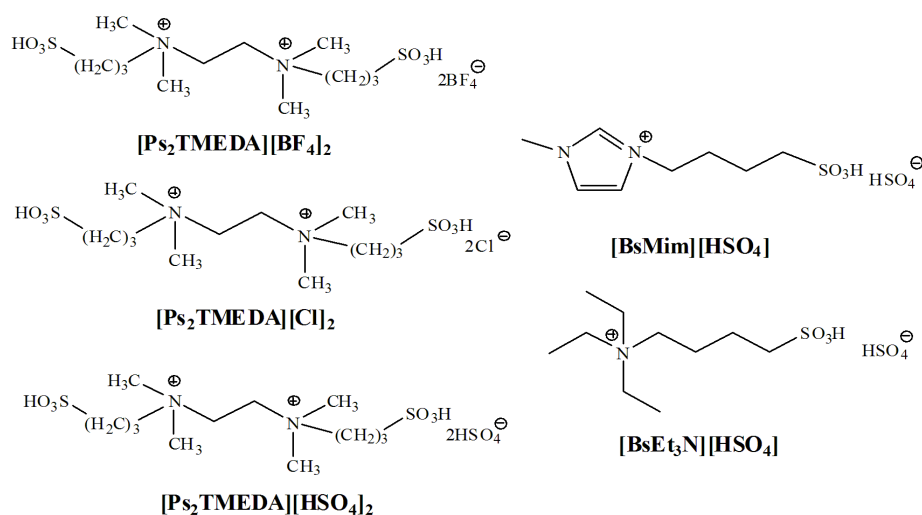


图 3.1 离子液体结构式

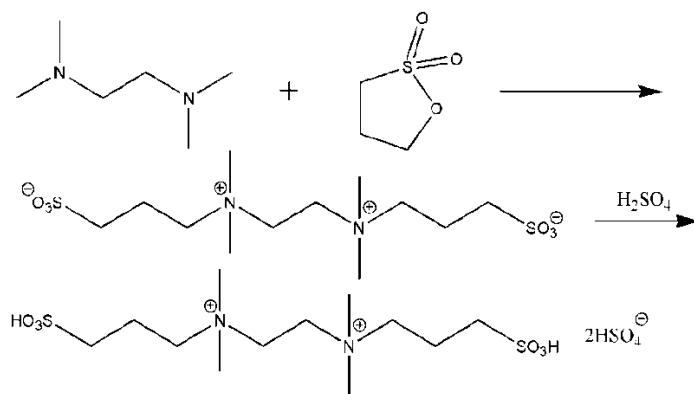


图 3.2 催化剂 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 的合成方程式

(1) N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二硫酸氢盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) 的制备:

首先,将四甲基乙二胺(6.96 g, 0.06 mol)和乙醇(60 mL)加入一个带有磁力搅拌器的250 mL圆底烧瓶中,在磁力搅拌的条件下缓慢加入1,3-丙烷磺内酯(14.64 g, 0.12 mol)。滴加完成后,将混合物搅拌至少12 h。用乙醚反复冲洗白色固体中间产物除去非离子残留,在80 °C下真空干燥8 h。然后,将所得固体(10.8 g, 0.03 mol)加入250 mL圆底烧瓶中,在75 °C下缓慢加入加水稀释过的60%的硫酸(5.88 g, 0.06 mol)。滴加完后,将混合物搅拌至少8 h。最后,将所得液体用丙酮洗涤3次以除去未反应的内盐,在80 °C下真空干燥12 h,即可得到一定量的[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>。

表征结果:淡黄色粘稠液体; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>H</sub> (ppm) 4.76 (s, 2H), 3.73 (s, 4H), 3.36 (t, 4H), 3.01 (s, 12H), 2.76 (t, 4H), 2.02 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>C</sub> (ppm) 63.32, 55.51, 51.08, 46.71, 18.06; 热分解温度: 276 °C。

(2) N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二四氟硼酸盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) 的制备:

将四甲基乙二胺(6.96 g, 0.06 mol)和乙醇(60 mL)加入一个带有磁力搅拌器的250 mL圆底烧瓶中,在磁力搅拌的条件下缓慢加入1,3-丙烷磺内酯(14.64 g, 0.12 mol)。滴加完成后,将混合物搅拌至少12 h。用乙醚反复冲洗白色固体中间产物除去非离子残留,在80 °C下真空干燥8 h。然后,将所得固体加入250 mL圆底烧瓶中,在70 °C下将滴定完的四氟硼酸溶液缓慢加到所得固体中。滴加完后,将混合物搅拌至少8 h。最后,将所得液体用丙酮洗涤3次以除去未反应的内盐,在80 °C下真空干燥12 h,即可得到一定量的[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>。

表征结果:无色晶体; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>H</sub> (ppm) 4.72 (s, 2H), 3.83 (s, 4H), 3.44 (t, 4H), 3.11 (s, 12H), 2.84 (t, 4H), 2.15 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>C</sub> (ppm) 63.42, 55.58, 51.16, 46.80, 18.15; 热分解温度: 260 °C。

(3) N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二氯盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][Cl]<sub>2</sub>) 的制备:

第一步与[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>、[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>相同,然后将所得固体加入250 mL圆底烧瓶中,在50 °C下往所得固体中缓慢加入一定量的盐酸。滴加完后,将混合物搅拌至少8 h。最后,将所得液体用丙酮洗涤3次以除去未反应的内盐,在80 °C下真空干燥12 h,即可得到一定量的[Ps<sub>2</sub>TMEDA][Cl]<sub>2</sub>。

表征结果:白色晶体; <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>H</sub> (ppm) 4.69 (s, 2H), 3.90 (s, 4H), 3.52 (t, 4H), 3.17 (s, 12H), 2.90 (t, 4H), 2.19 (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, D<sub>2</sub>O): δ<sub>C</sub> (ppm) 63.41, 55.56, 51.24, 46.81, 18.19; 热分解温度: 308 °C。

[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]和[BSMim][HSO<sub>4</sub>]的合成参考第二章。

另外，为了便于考察不同离子液体对丙二醇甲醚丙酸酯的催化影响，对催化剂的酸度进行了测量，实验过程如下：将离子液体和硫酸配置成 0.1 mol/L 的水溶液，在室温（25 ℃）下用 pH 计（pH 计使用前先校准）测定他们的 pH 值，结果列于表 3.1。

### 3.2.3 丙二醇单甲醚丙酸酯的合成过程

PMP 的合成过程（反应方程式如图 3.3）如下：在 100 ml 的三口烧瓶内分别加入一定量的丙二醇单甲醚、丙酸和催化剂（离子液体或树脂 A-15），连接好冷凝管，使用磁力搅拌，在油浴锅中加热，并加装温度探头调节控制反应的温度，使温度变化保持在  $\pm 0.1$  ℃ 范围内，经过一定反应时间后停止反应，静置冷却，利用分液漏斗分液，收集产物上层油相，下层的离子液体相用乙醚反复萃取 3 次，合并油相与萃取液，用气相色谱仪分析丙二醇单甲醚丙酸酯收率和丙二醇单甲醚的转化率，离子液体在 90 ℃ 下通过真空干燥 5 h 后留置，保证催化剂的重复使用。

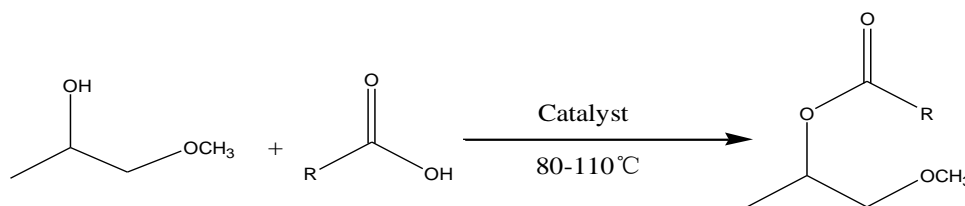


图 3.3 PMP 的合成过程

### 3.2.4 分析

通过 HP 6890 (Agilent) 气相色谱定量分析测试样品中原料以及产物的组成，色谱条件为：HP-1 毛细管色谱柱（甲基聚硅氧烷，30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 1  $\mu$ m），进样量为 0.2  $\mu$ L，载气为氮气（ $\geq 99.99\%$ ），流速为 3 ml/min，气化室和检测器的温度分别为 250 ℃ 和 250 ℃，毛细管柱的温度采用程序升温的方式以每分钟 10 ℃ 的速率从 40 ℃ 上升到 150 ℃，采用氢火焰检测器，采用面积归一化法进行定量分析。

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 不同催化剂对合成 PMP 的影响

在寻找反应的最优催化剂之前,先对各离子液体及硫酸的酸度进行了测定,其 PH 值列于表 3.1。测得的酸度顺序如下:  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2 > \text{H}_2\text{SO}_4 > [\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4] > [\text{BSMim}][\text{HSO}_4] > [\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2 > [\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{Cl}]_2$ 。

表 3.1 不同催化剂 PH 值测定

Catalyst	pH Values
$[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$	1.23
$[\text{BSEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$	1.49
$[\text{BSMim}][\text{HSO}_4]$	1.51
$[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$	1.54
$[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{Cl}]_2$	3.64
$\text{H}_2\text{SO}_4$	1.47

<sup>a</sup>Solution in water at 25 °C

之后将这五种包含不同阴阳离子的酸性离子液体,浓硫酸,还有树脂 A-15 应用于丙二醇单甲醚和丙酸的酯化体系中合成丙二醇甲醚丙酸酯,测定它们的催化活性。酯化条件:反应温度为 100 °C,催化剂用量为 1.5% w/wt (占 PGME 和丙酸总质量),丙二醇甲醚和丙酸等摩尔反应,结果如图 3.4 所示。

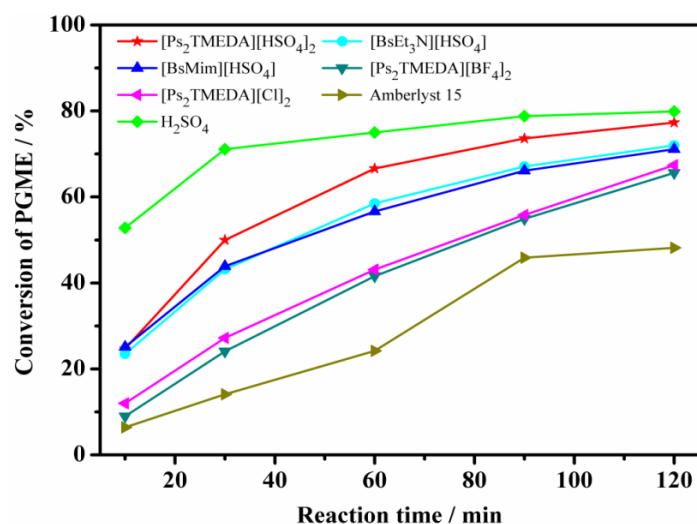


图 3.4 不同催化剂对 PGME 与丙酸酯化反应的影响。反应条件为: PGME (20mmol),丙酸 (20mmol),反应温度为 100 °C,催化剂用量为 1.5% w/wt。

结果表明离子液体催化活性不断上升并且无副产物生成。在  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  催化下, 反应 2 h 后丙二醇甲醚的转化率就达到了 77.3%, 然而催化剂  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  和  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{Cl}]_2$  以及  $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{BsMim}][\text{HSO}_4]$  转化率分别为 72.0%, 71.1%, 65.6% 和 67.4%。对比于表 3.1 测得的催化剂 PH 酸度值, 表明催化剂酸性大小对于催化剂催化活性具有重大影响。带有两个丙基磺酸基的  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  相比于带有同种阴离子, 阳离子为一个丁基磺酸基的  $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  和  $[\text{BsMim}][\text{HSO}_4]$  具有更强的酸性, 同样地, 相比于  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  和  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{Cl}]_2$  而言,  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  带有的硫酸氢根阴离子使得后者酸性更强。因此  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  在同等条件下展现出比其它离子液体都更优异的催化性能。表现出离子液体酸性越强, 其对酯化反应的催化活性越强的一般规律。值得注意的是, 对于  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  离子液体的强酸性很可能归因于  $[\text{BF}_4]$  在水中发生水解生成的 HF 所致。此外, 我们同时考察了浓硫酸和树脂 A-15 在反应 2 h 后对 PGME 和丙酸酯化反应的催化活性。发现浓硫酸由于具有极强的酸性在所用催化剂中所得的 PGME 的转化率最高, 但同时生成较多的副产物。相比于均相离子液体催化剂, 树脂 A-15 由于存在较大的传质阻力, 对反应物 PGME 表现出较低的转化率。因此  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  被选为最优催化剂进行对丙二醇甲醚丙酸酯的合成, 并用于之后的进一步研究。

### 3.3.2 反应条件的优化

#### 3.3.2.1 反应温度对合成 PMP 反应的影响

以  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  为催化剂, 考察反应温度对 PGME 的转化率影响, 催化剂用量为 1.5% w/wt, 丙二醇甲醚与丙酸等摩尔比反应, 反应温度分别设定为 80 °C, 90 °C, 100 °C 和 110 °C。其转化率随着时间的变化曲线如图 3.5。结果表明在一定范围内, PGME 的转化率随着反应温度的增加而快速加大, 当温度从 80 °C 到 100 °C, 转化率由 48.4% 升高到 77.3%。但当温度继续升高超过 100 °C 之后, 其对 PGME 转化率不再有显著提高, 只从 77.3% 上升到 80.4%。结果表明过高的反应温度并不适合该反应酯化效率的提高, 从能源经济及 PGME 转化率的角度, 选择 100 °C 为最优反应温度。

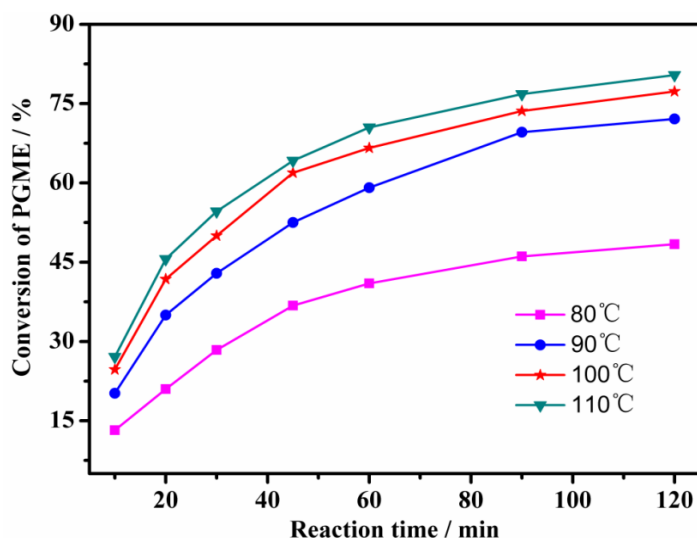


图 3.5 不同反应温度对 PGME 与丙酸酯化反应的影响。反应条件为：以  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  为催化剂，PGME (20mmol)，丙酸 (20mmol)，催化剂用量为 1.5% w/wt。

### 3.3.2.2 催化剂用量对合成 PMP 反应的影响

判断一个催化剂催化活性的强弱，其对于反应所需的催化剂用量是一个很重要的参考因素。本工作在温度为 100 °C，丙二醇单甲醚与丙酸等摩尔比，以  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  为催化剂的条件下，分别考察了催化剂用量为 0.5%，1.0%，1.5% 和 2.0% w/wt 时对反应转化率的影响（图 3.6）。

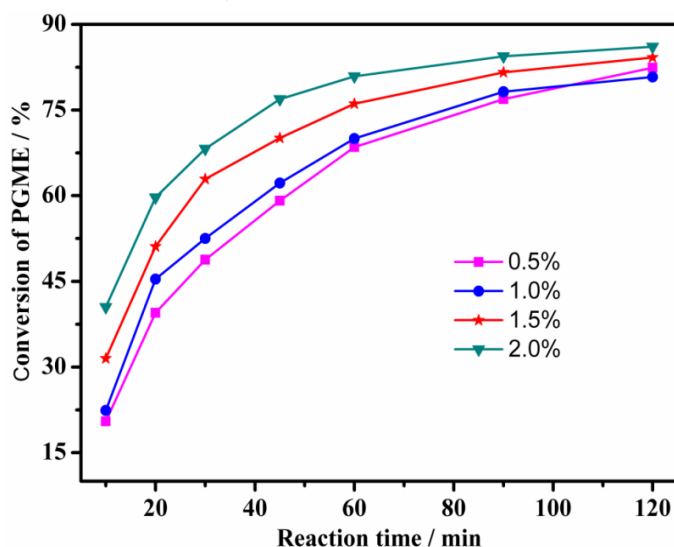


图 3.6 不同催化剂用量对 PGME 与丙酸酯化反应的影响。反应条件为：催化剂为  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ ，PGME (20mmol)，丙酸 (20mmol)，反应温度为 100 °C。

结果表明，随着催化剂用量的增加，反应速率也在不断加快。当催化剂  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  用量从 0.5% 增加到 1.5% w/wt 时，PGME 在 1 h 的转化率

由 68.5% 上升到 76.1%。这主要是因为随着催化剂用量增加, 体系中酸浓度加大, 从而加快反应速率, 这点对于酯化反应尤为明显。然而, 当催化剂用量有 1.5% 增加到 2.0% 时, PGME 在 1 h 的转化率仅从 76.1% 上升到 80.9%。这主要是受到酯化这一可逆反应化学平衡的限制, 其所用催化剂酸浓度不会影响反应的化学平衡常数。综合考虑, 催化剂  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  用量为 1.5% w/wt 为反应的最佳用量。

### 3.3.2.3 反应物摩尔比对合成 PMP 反应的影响

酯化反应是一个可逆反应, 其反应速率及 PGME 的平衡转化率均会受到反应物之间摩尔比的影响。在反应温度为 100 °C,  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  催化剂的用量为 1.5% w/wt 条件下, 将丙酸与丙二醇单甲醚初始摩尔比从 1:1 变化至 4:1。考察其对反应转化率的影响 (图 3.7)。结果表明随着丙酸与 PGME 的摩尔比逐渐加大, PGME 在 1 h 的转化率无明显区别, 均保持同等水平, 在 2 h 随着化学平衡的打破, PGME 的转化率在 2 h 时由 77.3% 略增加至 82.4%。因此该反应在  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$  作为催化剂的条件下较易进行, 在反应物等摩尔比的条件下即可较快的进行。丙酸与丙二醇单甲醚的摩尔比变化只对反应最终平衡转化率起到一定的影响。处于反应经济高效的原则将丙酸与丙二醇单甲醚的摩尔比为 1:1 定为最适摩尔比。

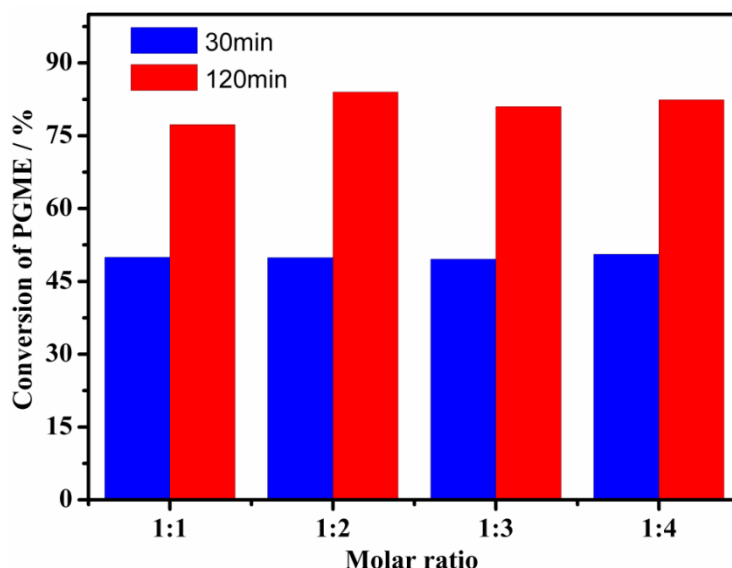


图 3.7 不同反应物摩尔比 (PGME:丙酸) 对酯化反应的影响。反应条件为: 催化剂为  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ , 反应温度为 100 °C, 催化剂用量为 1.5% w/wt。



### 3.3.3 PGME 与不同羧酸的酯化反应

为了考察离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 对于丙二醇单甲醚的酯化反应适用性,以 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 为催化剂,酯化温度控制在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,酸醇等摩尔比,催化剂用量为 $1.5\%$  w/wt,进一步探究了丙二醇甲醚与其他羧酸的酯化,如甲酸,乙酸,丁酸,戊酸,己酸,并将实验结果列表于 3.2。从表中可以看出,随着这些短碳链羧酸碳链的不断增长,反应转化率也逐渐增大。以甲酸,丙酸,己酸与丙二醇单甲醚酯化反应为例,PGME 在 2 h 的转化率分别为 $41.8\%$ , $77.3\%$ , $91.3\%$ (实验 1, 3, 6)。这可能是由于在短碳链的羧酸条件下,受到的反应位阻影响较小;而另一方面,随着羧酸碳链的增长,其与 PGME 酯化过程中形成的羧基碳正离子稳定性增大,转化率提高。综上结果表明,双阳离子型离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 在 PMP 以及其他二元醇醚酯的合成中都有较好的催化活性。

表 3.2 以 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 为催化剂,考察不同羧酸与 PGME 的酯化反应

Entry	Acid	Conversion of PGME (%)	
		1 h	2 h
1	HCOOH	40.8	41.8
2	CH <sub>3</sub> COOH	60.6	74.7
3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	66.6	77.3
4	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	68.7	81.2
5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	71.4	84.2
6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	83.6	91.3

<sup>a</sup>Equimolar reaction of PGME with carboxylic acid with time at 373.15 K, and catalyst loading of 1.5% wt.

### 3.3.4 离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 重复性能的考察

任何催化合成体系能否规模化应用很大程度上取决于操作的稳定性与所用催化剂的重复使用性能。为了考察离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 的重复使用性,将反应在最优条件下(实验条件:反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ,PGME与丙酸摩尔比为 $1:1$ ,催化剂用量为 $1.5\%$  w/wt,反应时间为 $0.5\text{ h}$ 和 $2.0\text{ h}$ ),循环进行五次。离子液体的回收实验首先是将反应后的混合物进行简单的倾析,然后再用乙醚洗涤,之后放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的真空烘箱干燥 $5\text{ h}$ ,烘干以备下次使用。图 3.8 是 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 在重复使用五次对丙二醇甲醚与丙酸反应转化率的影响。结果显示随着反应循环次数的增加,酯的产率只呈现出轻微的下降,PGME 转化率少量减小的原因可能是由于催化剂在回收过程中不可避免的损失所致。因此,双阳离子型离子液体

[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 具有较强的稳定性，可多次重复使用于 PMP 的酯化合成体系中。

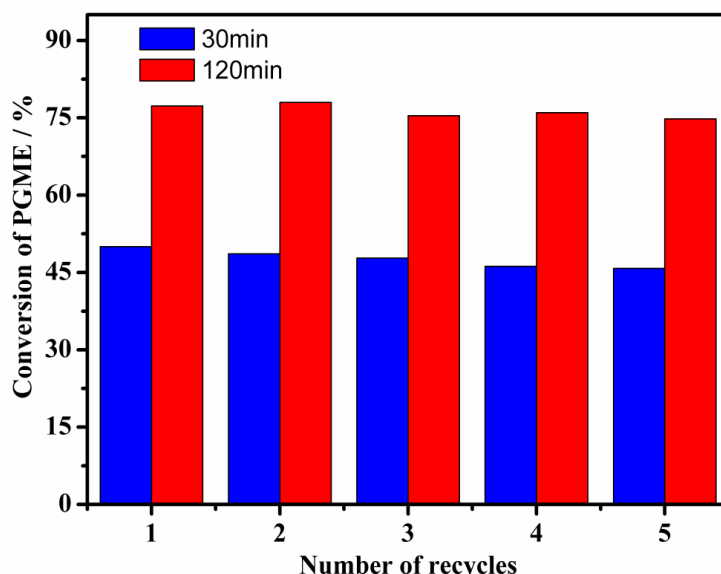


图 3.8 催化剂[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 的重复使用性能考察，反应温度 100 °C，PGME 与丙酸摩尔比为 1:1，催化剂用量为 1.5% w/wt。

### 3.4 本章小结

本章通过两步法成功合成了三种阴离子不同，阳离子均为带有两个丙基磺酸基的四甲基乙二胺双阳离子型离子液体 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>，[PS<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>，[PS<sub>2</sub>TMEDA][Cl]<sub>2</sub>，并将第二部分合成的两个酸性较强的离子液体[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]和[BSMim][HSO<sub>4</sub>]一起应用于丙二醇单甲醚（PGME）和丙酸的酯化反应中合成丙二醇单甲醚丙酸酯（PMP）。

结果表明具有强酸性的阴离子为硫酸氢根，阳离子带有两个磺酸功能化双阳离子型离子液体[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 在 PGME 和丙酸及其它羧酸酯化反应中较单核离子液体表现出更优异的催化活性及选择性，通过对多个反应影响因素的考察，得出其优化条件为：反应温度 100 °C，催化剂用量 1.5% w/wt（PGME 与丙酸的总质量），PGME 与丙酸的摩尔比 1:1。反应 2 h PGME 的转化率为 77.3%，而且[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 重复使用五次以上其催化活性及其质量都没有明显降低，具有较好的回收和循环使用性能。可见，催化剂[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 在合成 PMP 反应中表现出较高的催化活性，对催化合成 PMP 反应具有很好的应用前景。

## 第四章 四甲基乙二胺双阳离子型离子液体高选择性合成乙 酸香叶酯

### 4.1 引言

合成香料在上世纪60-80年代开始进入发展的黄金时期,以松节油和石油为原料合成的萜类香料及其衍生物如香叶醇、二氢月桂烯醇、香茅醇、芳樟醇、橙花醇等产品的成功,彻底改变了香料工业的原料结构,也是在那一时期,一大批香气独特、价格实惠、产量大的香料被制造出来,并迅速成为了明星产品,极大地拓宽了香料工业的原料来源,促使合成香料的开发水平得到了极高的提高<sup>[106]</sup>。

萜类化合物是一类广泛存在于植物体内的天然来源碳氢化合物,其分子式为异戊二烯单位的倍数的烃类及其含氧衍生物,广泛应用于香料香精和医药行业。然而,研究发现,很多香精油中主要存在的是松油醇、芳樟醇、香叶醇、冰片、香茅醇、橙花醇、香芹醇、二氢月桂烯醇等萜烯醇类,其相应的萜烯酯含量却较低。相比于萜烯醇,萜烯酯的香气更加幽雅、扩散力强、留香持久、经济附加值大,因而市场需要量巨大,前景十分看好。

乙酸香叶酯是萜烯酯香料中非常重要的一种,其香气比香叶醇更加温和,具有熏衣草和玫瑰一般的甜润香气,可作为配制玫瑰、橙花、桂花等型香精的原料,在清香型、果香型、花香型香精配方中广泛使用,极大地增加了香料品种,并广泛应用于香水、化妆品、食品、医药等领域。目前,用于合成乙酸香叶酯的催化剂的种类已经非常多样化,总体来说包括:液体酸催化剂、固体酸催化剂、碱催化剂、生物酶等。

(1) 在传统香料工业中,要制得乙酸香叶酯是使用传统酸催化剂直接酯化。常见的传统酸性催化剂主要包括对甲苯磺酸、硫酸、磷酸、固体酸、强酸性树脂等,但是这种方法还存在许多缺点有待改良。比如说,使用硫酸等无机液体酸作为催化剂,会发生诸如脱水、异构化等副反应,并且需要中和、水洗等繁琐的后处理工序,会严重腐蚀设备,产生大量废酸水,破坏环境,另外,对产品进行精制和原料的回收都比较困难,难以实现催化剂循环使用,将产品香料用于食品加

工时不能符合相关的卫生标准。

(2) 随着固体酸催化剂的兴起,越来越多的报道开始关注有关于固体酸催化运用于合成香叶酯,目前,用于合成乙酸香叶酯的固体酸催化剂主要包括:固体超强酸催化剂,杂多酸及其盐类等。固体酸的催化活性和选择性都优于传统液体酸,且后处理简单,可以做到循环使用,废弃物少不污染环境等。尹显洪等<sup>[107]</sup>对两类固体酸催化合成乙酸香叶酯反应的过程和结果进行了研究和对比,两类固体酸催化活性都比较高。然而,虽然固体酸催化剂在一定程度上克服了传统酸催化剂的一些缺点,但该类催化剂有其自身的缺陷,固体酸催化剂与反应物之间存在着较大的传质阻力,并且容易因结碳而失活,稳定性不高,造成重复使用性能不佳,对催化机理的研究也有待进一步的探索。

(3) 碱性催化剂一般包括无水乙酸钠、碳酸盐、高沸点胺、甲氨基吡啶等,其催化作用机理是,醇与羧酸酐反应生成羧酸和酯,羧酸与胺等碱性催化剂发生中和反应,乙酸被消耗掉来打破平衡,以促进酰化反应朝正向进行,同时避免因酸催化而引起的副反应。如中国专利 CN101573323A 公开了一种制备萜烯酯的方法,其采用的碱性催化剂是三正己基胺、三正辛基胺等高沸点胺。此方法存在的最大问题是催化剂参与到反应中去,乙酸不断地将高沸点胺催化剂消耗,产生乙酸三烷基铵盐等废弃物,催化剂损失较重,副产物乙酸也无法做到资源化利用,因而在大规模应用上举步不前。

(4) 随着现代社会消费观念中的安全意识进步,人们对于香料用品成分的安全性要求更加严格,酶催化开始逐渐受到广泛关注。目前国内外有许多对酶催化反应的报道,酶催化反应具有副产物少、产物天然等优点,其合成的香料可用于调配食品级香精,在香味的协调性、使用的安全性上都表现优良。Ricardo Couto 等<sup>[108]</sup>报道了在填充床反应器中于超临界 CO<sub>2</sub> 和超临界乙烷气氛下采用脂肪酶催化合成乙酸香叶酯。Pedro Lozano<sup>[109]</sup>等人报道了在可转换的离子液体液相/固相中脂肪酶催化的芳香醇酯化反应。Paramita Mahapatra<sup>[111]</sup>等人报道了在无溶剂条件下运用固定在交联硅上的脂肪酶来合成乙酸香叶酯。A. Gupta<sup>[111]</sup>等人通过静电纺聚丙烯腈纳米纤维膜固定嗜热真菌脂肪酶催化合成乙酸香叶酯,反应的转化率能达到 90% 以上。尽管这些脂肪酶催化效果很好,但同时它也还存在许多问题,如酶培养周期长,易失活、反应成本昂贵等,这些成为了生物法催化合成的发展瓶颈。

离子液体是一种新型环境友好型溶剂,具有极低的蒸汽压,物化性质十分稳定,可操作温度宽,易分离,可循环使用。采用离子液体为溶剂,利用生物酶催化合成乙酸香叶酯的研究已经有所报道<sup>[110]</sup>,但直接使用离子液体催化合成乙酸香叶酯的还未见报道。

因此，本研究中我们选用了上述工作中合成的三种离子液体，分别为 N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二四氟硼酸盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)、N,N-(3-磺酸基)二丙基四甲基乙二胺二硫酸氢盐 ([Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)、N-(4-磺酸基)三乙胺硫酸氢盐 ([BsEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]) 离子液体。另外，合成 N,N-二丙基四甲基乙二胺二四氟硼酸盐 ([P<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>)、N-(3-磺酸基)丙基三乙胺氯盐 ([PsEt<sub>3</sub>N][Cl])、N-(3-磺酸基)丙基三乙胺硝酸盐 ([PsEt<sub>3</sub>N][NO<sub>3</sub>]) 三种离子液体作为对比，并将它们首次用于催化乙酸酐和香叶醇合成乙酸香叶酯，对其催化活性进行考察，找出催化合成乙酸香叶酯的最佳催化剂和反应条件。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 试剂与仪器

试剂：四甲基乙二胺，氯丙烷，三乙胺，氟硼酸钠，乙醇，乙醚，丙酮，香叶醇，乙酸酐，硫酸，硝酸，四氟硼酸，盐酸等试剂均为国产分析纯，使用前无需纯化直接使用。1,3-丙基磺酸内酯 (99%) 购于上海邦成化工有限公司；

仪器：气相色谱仪 (GC-14CPF, 日本岛津)；真空烘箱 (VOS-301SD, EYELA)；电子天平 (TX2202L, 岛津)；真空泵 (GLD-051, ULVAC)；热综合分析仪 (Netzsch STA 449C)；恒温油浴锅 (DF-101S, 巩义市予华仪器有限责任公司)；300MHz <sup>1</sup>H NMR 核磁共振 (AVANCE 400, BRUKER 公司)；pH 计 (PHSJ-3F, 上海精密科学仪器有限公司)。

### 4.2.2 酸性离子液体的合成

以下六种离子液体 (图 4.1) 催化剂，其中有三种离子液体的合成方法在前两篇工作中都有详细叙述，不再重复。另三种离子液体合成方法均是采取类似的两步合成法，合成步骤分别如下：

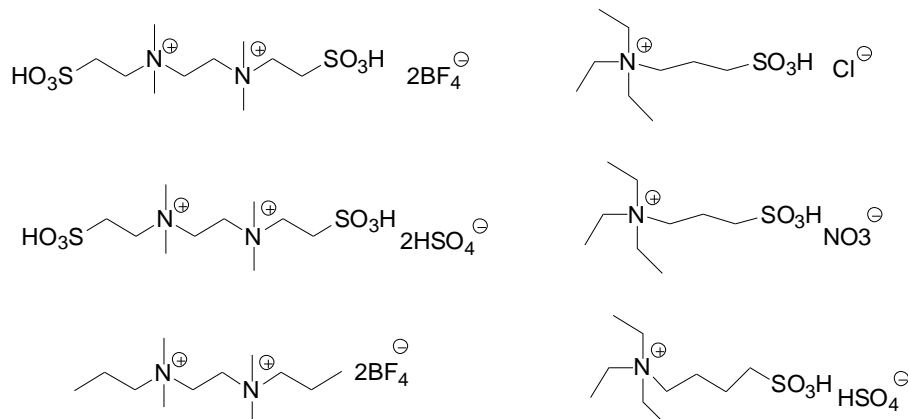


图 4.1 离子液体结构式

(1) N-(3-磺酸基)丙基三乙胺氯盐 ([PsEt<sub>3</sub>N][Cl]) 的制备:

首先, 将三乙胺 (6.06 g, 0.06 mol) 和乙醇 (60 mL) 加入一个带有磁力搅拌器的 250 mL 圆底烧瓶中, 在磁力搅拌的条件下缓慢加入 1,3-丙烷磺内酯 (14.64 g, 0.12 mol)。滴加完成后, 将混合物搅拌至少 12 h。用乙醚反复冲洗白色固体中间产物除去非离子残留, 在 80 °C 下真空干燥 8 h。然后, 将所得固体加入 250 mL 圆底烧瓶中, 在 75 °C 下缓慢加入一定量的盐酸。滴加完后, 将混合物搅拌至少 8 h。最后, 将所得液体用丙酮洗涤 3 次以除去未反应的内盐, 在 80 °C 下真空干燥 12 h, 即可得到一定量的 [PsEt<sub>3</sub>N][Cl]。

(2) N-(3-磺酸基)丙基三乙胺硝酸盐 ([PsEt<sub>3</sub>N][NO<sub>3</sub>]) 的制备:

合成方法参照步骤 (1), 只需把滴加的盐酸改为定量的硝酸稀释后加入, 通过同样的操作后制得 [PsEt<sub>3</sub>N][NO<sub>3</sub>]。

(3) N,N-二丙基四甲基乙二胺二四氟硼酸盐 ([P<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>) 的制备:

称取四甲基乙二胺 (9.28 g, 0.08 mol) 和 80 mL 乙醇于 250 mL 圆底烧瓶中, 通入 N<sub>2</sub> 保护, 在 60 °C、搅拌的条件下缓慢滴加氯丙烷 (12.48 g, 0.16 mol), 反应 12 h。然后用旋转蒸发仪除去乙醇, 将所得粘稠状液体用乙醚洗涤 3 次除去其中的未反应物, 在 70 °C 下真空干燥 12 h。称取该内盐 (8.16 g, 0.03 mol) 和四氟硼酸钠 (7.25 g, 0.066 mol) (按此摩尔比投料), 以丙酮 (20-30 mL) 为溶剂, 置于 100 mL 圆底烧瓶中, 在室温下搅拌 3 天, 生成的 NaCl 通过过滤除去, 母液中的丙酮通过旋转蒸发仪蒸发除去, 所得产物在 50 °C 下真空干燥 12 h, 即可得到一定量的 [P<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>。

另外, [BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>] 的合成方法参考第二章, 而双阳离子型离子液体 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 和 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 的合成参考第三章。

### 4.2.3 乙酸香叶酯的合成过程

乙酸香叶酯的合成过程 (反应方程式如图 4.3) 如下: 在 100 ml 的三口烧瓶内分别加入一定量的香叶醇、乙酸酐和离子液体催化剂, 连接好冷凝管, 使用磁力搅拌, 在油浴锅中加热, 并加装温度探头调节控制反应的温度, 使温度变化保持在 ±0.1 °C 范围内, 经过一定反应时间后停止反应, 静置冷却, 利用分液漏斗分液, 收集产物上层油相, 下层的离子液体相用乙醚反复萃取 3 次, 合并油相与萃取液, 用气相色谱仪分析乙酸香叶酯收率和香叶醇的转化率, 离子液体在 90 °C 下通过真空干燥 5 h 后留置, 保证催化剂的重复使用。

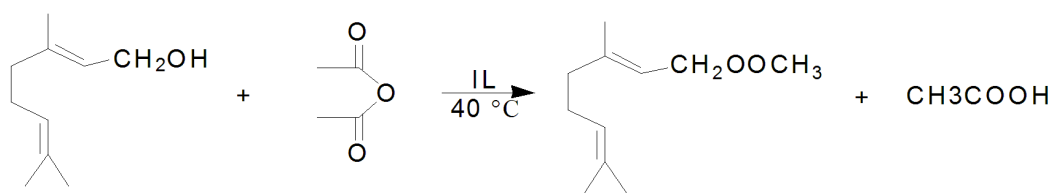


图 4.3 乙酸香叶酯的合成过程

## 4.2.4 分析

通过 HP 6890 (Agilent) 气相色谱定量分析测试样品中原料以及产物的组成, 色谱条件为: HP-1 毛细管色谱柱 (甲基聚硅氧烷, 30 m×0.32 mm×1 μm), 进样量为 0.2 μL, 载气为氮气 (≥ 99.99%), 流速为 3 ml/min, 气化室和检测器的温度分别为 250 °C 和 250 °C, 毛细管柱的温度采用程序升温的方式以每分钟 20 °C 的速率从 120 °C 上升到 180 °C, 停留 2 min。采用氢火焰检测器, 用面积归一化法进行定量分析。

## 4.3 结果与讨论

### 4.3.1 不同催化剂对乙酸香叶酯合成反应的影响

将这六种包含不同阴阳离子的酸性离子液体, 分别应用于香叶醇和乙酸酐的酯化体系中合成乙酸香叶酯, 测定它们的催化活性。酯化条件: 反应温度为 40 °C, 催化剂用量为 0.75% w/wt (占香叶醇和乙酸酐的总质量), 香叶醇和乙酸酐的摩尔比为 1:2, 结果如表 4.1 及图 4.4 所示。

表 4.1 不同催化剂对香叶醇与乙酸酐合成乙酸香叶酯的影响

Run	IL	Conversion of geraniol (%)		Selectivity of geranyl acetate (%)	
		0.5	1.0	0.5	1.0
	Time (h)				
1	[BsEt <sub>3</sub> N][HSO <sub>4</sub> ]	97	98	62	58
2	[Ps <sub>2</sub> TMEDA][HSO <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	98	99	84	85
3	[Ps <sub>2</sub> TMEDA][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	96	98	97	96
4	[PsEt <sub>3</sub> N][Cl]	30	41	84	89
5	[PsEt <sub>3</sub> N][NO <sub>3</sub> ]	38	62	82	85
6	[P <sub>2</sub> TMEDA][BF <sub>4</sub> ] <sub>2</sub>	37	45	97	96

结果表明在同时带有 Brønsted 酸性 (B 酸) 和 Lewis 酸性 (L 酸) 位点的双阳离子型离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 催化下, 反应 0.5 h 后香叶醇的转化率就高达 96%, 选择性也高达 97%, 几乎无副产物生成, 短时间内达到化学平衡状态, 相比而言, 催化剂 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{HSO}_4]_2$ 和 $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$ 也表现出分别为 97% 和 98% 的极高转化率, 但对比于表 2.1 及表 3.1 测得的催化剂酸度值, 由于该类阴阳离子均带有的 Brønsted 酸性基团共同作用后使其带有的强酸性, 使得其对乙酸香叶酯的选择性分别只有 84% 和 62%,  $[\text{BsEt}_3\text{N}][\text{HSO}_4]$  由于其与反应的互溶性更好, 反应产生的副产物相对更多。同样地, 相比于 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 而言,  $[\text{PsEt}_3\text{N}][\text{Cl}]$  和 $[\text{PsEt}_3\text{N}][\text{NO}_3]$  以及 $[\text{P}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  这三种离子液体, 前两者均只是阳离子带有 Brønsted 酸性位点, 第三者阴离子带有一 Lewis 酸性基团, 结果表明, 由于三者酸性较弱, 反应都表现出较低的催化活性, 在 0.5 h 对香叶醇的转化率分别为 30%, 38%, 37%。但值得注意的是,  $[\text{P}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  在反应中同时表现出对乙酸香叶酯高达 97% 的选择性。

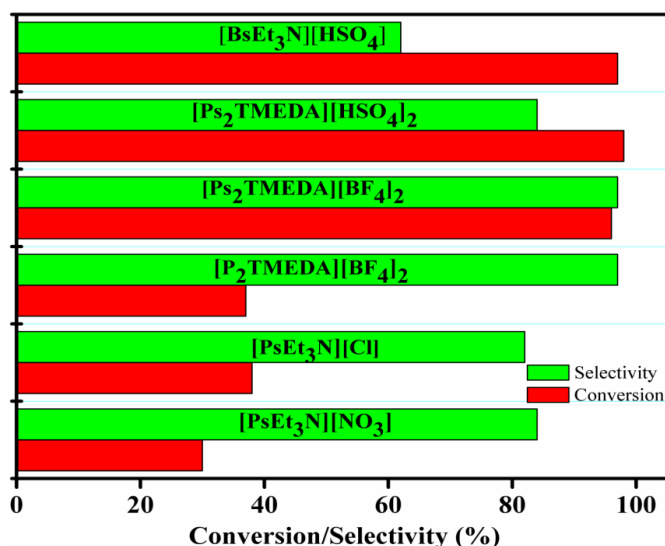


图 4.4 不同催化剂对香叶酯与乙酸酐酯化反应的影响。反应条件为: 香叶醇: 乙酸酐=1:2, 反应温度为 40 °C, 催化剂用量为 0.75% w/wt, 反应时间为 0.5 h。

综上实验结果可以看出, 随着离子液体酸性增强, 反应表现出的转化率越高。但高酸度的 Brønsted 酸性离子液体对反应的选择性却有很大影响, 酸性越强, 乙酸香叶酯的选择性越低, 而 Lewis 酸性离子液体能保证对产物的高选择性, 其共同组合而构成的 B-L 双位点酸性离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 则在转化率和选择性上均表现出最优的催化性能, 其结果和文献<sup>[112]</sup>中用乙酸酐和芳樟醇合成乙酸芳樟酯所述的 B/L 酸催化机理相一致 (图 4.5), 即 B 酸活化的是反应物香叶醇产生碳正离子, 易与自身双键异构化生成副产物, 选择性降低; 而 L 酸活化的是乙酸酐, 产生羰基碳正离子, 进攻香叶醇的羟基, 最终制得乙酸香叶酯, 该



历程几乎不存在异构化过程，因而产物选择性高。兼具 B 酸和 L 酸的双阳离子型离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ ，由于两类酸的协同作用，使得在高转化率的前提下，仍然保持着高的选择性。因此， $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  被选为最优催化剂进行对丙二醇甲醚丙酸酯的高转化率高选择性合成，并用于之后的进一步研究。

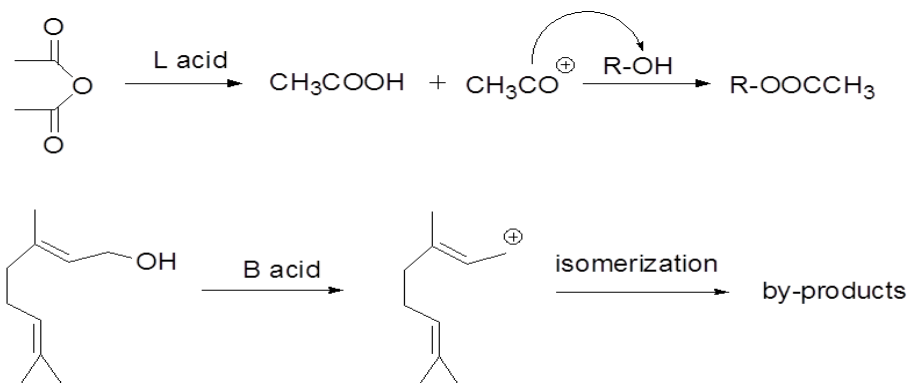


图 4.5 B 酸和 L 酸对香叶醇与乙酸酐酯化反应的不同催化历程

## 4.3.2 反应条件的优化

### 4.3.2.1 反应时间对乙酸香叶酯合成反应的影响

在温度为 40 °C，香叶醇与乙酸酐的摩尔比为 1:2，以 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  为催化剂的条件下，考察不同反应时间下香叶醇的转化率，其转化率随着时间的变化曲线如图 4.6。

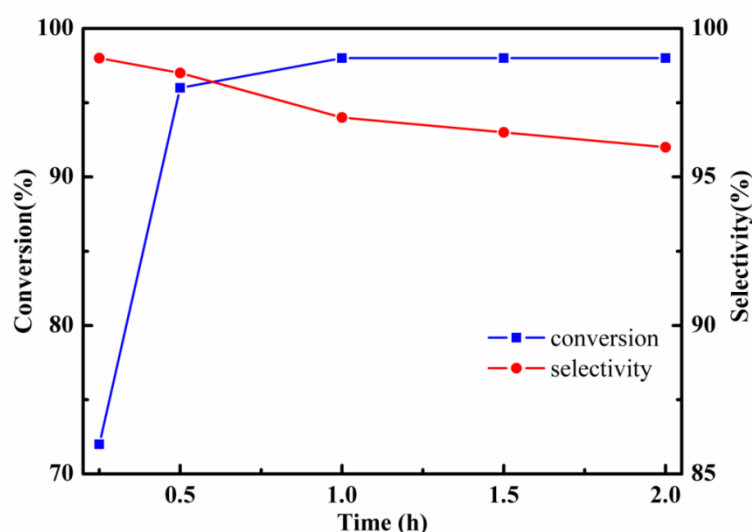


图 4.6 反应时间对合成乙酸香叶酯反应的影响。反应条件为：香叶醇：乙酸酐=1:2，催化剂用量为 0.75% w/wt，温度为 40 °C。

结果表明，反应在 0.5 h 后就达到 96% 的转化率，且随着时间的延长，转化率几乎不再变化，呈现平衡状态。此外，较长的反应时间反而会有利于副反应的进行，使得乙酸香叶酯的转化率选择性下降，如反应时间由 0.5 h 延长到 2.0 h，反应选择性由 97% 下降到 93%。因此选择 0.5 h 为最优反应时间来高效节能的合成乙酸香叶酯。

#### 4.3.2.2 反应温度对乙酸香叶酯合成反应的影响

以  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  为催化剂，考察反应温度对香叶醇的转化率影响，催化剂用量为 0.75% w/wt，香叶醇与乙酸酐的摩尔比为 1:2 反应，反应温度分别设定为 25 °C，30 °C，40 °C，50 °C 和 60 °C。其转化率随着时间的变化曲线如图 4.7。

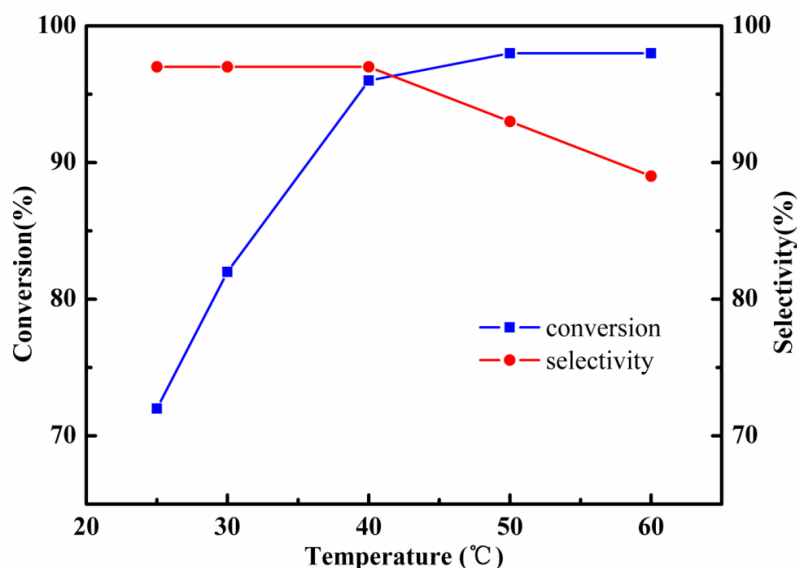


图 4.7 反应温度对合成乙酸香叶酯反应的影响。反应条件为：香叶醇：乙酸酐 = 1:2，催化剂用量为 0.75% w/wt，反应时间为 0.5 h。

可以看出，在反应 0.5 h 后，25 °C 常温下，转化率就达到 74%，当温度上升到 40 °C，香叶醇的转化率高达 96%，接近平衡状态。随着反应温度的继续升高至 60 °C，其对香叶醇的转化率不再有显著提高，只从 96% 上升到 98%。而此时，反应温度超过反应 40 °C 后，催化剂对乙酸香叶酯的选择性开始下降，可见较高反应温度反而会使得乙酸香叶酯的产率下降，因此选择 40 °C 为最优反应温度。

### 4.3.2.3 催化剂用量对乙酸香叶酯合成反应的影响

在温度为 40 °C，香叶醇与乙酸酐的摩尔比为 1:2，以 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 为催化剂的条件下，分别考察了催化剂用量为 0.3%，0.45%，0.6%，0.75% 0.9%，1.05% w/wt 时对反应的影响（图 4.8）。结果表明，随着催化剂用量的增加，反应速率也在不断加快。当催化剂 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 用量从 0.3%增加到 0.75% w/wt 时，随着体系中酸浓度加大，反应速率加快，香叶醇在 0.5 h 的转化率由 48%上升到 96%。然而，当催化剂用量由 0.75%增加到 1.05%时，反应转化率不再明显变化。同时随着酸浓度加大，反应产生的副产物也逐渐增加，选择性下降，综合考虑，催化剂 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 用量为 0.75% w/wt 为反应的最佳用量。

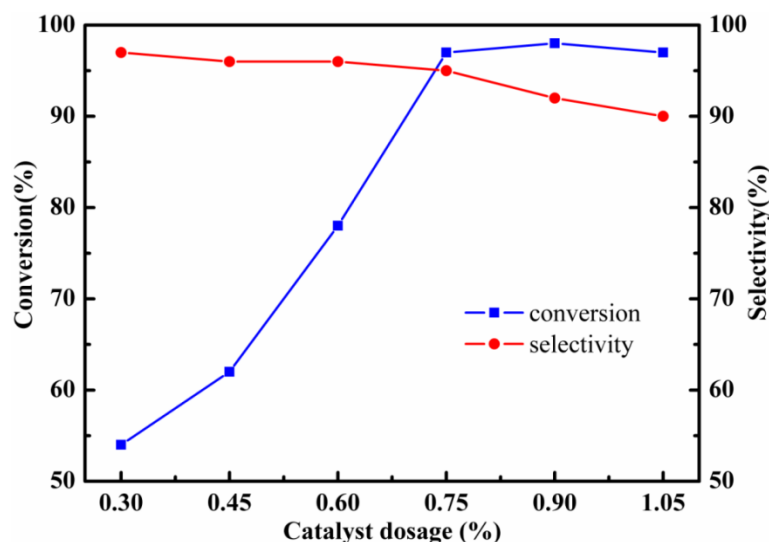


图 4.8 不同催化剂用量对合成乙酸香叶酯反应的影响。反应条件为：催化剂为 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ ，香叶醇：乙酸酐=1:2，反应时间为 0.5 h。

### 4.3.2.3 反应物摩尔比对乙酸香叶酯合成反应的影响

反应物之间不同摩尔比用量会对酯化反应的速率及转化率产生不同程度的影响。在反应温度为 40 °C， $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 催化剂的用量为 0.75% w/wt 条件下，设置乙酸酐与香叶醇初始摩尔比分别为 1:2，1:1，1:1.5 逐步变化至 2:1。考察其对反应的影响（图 4.9）。

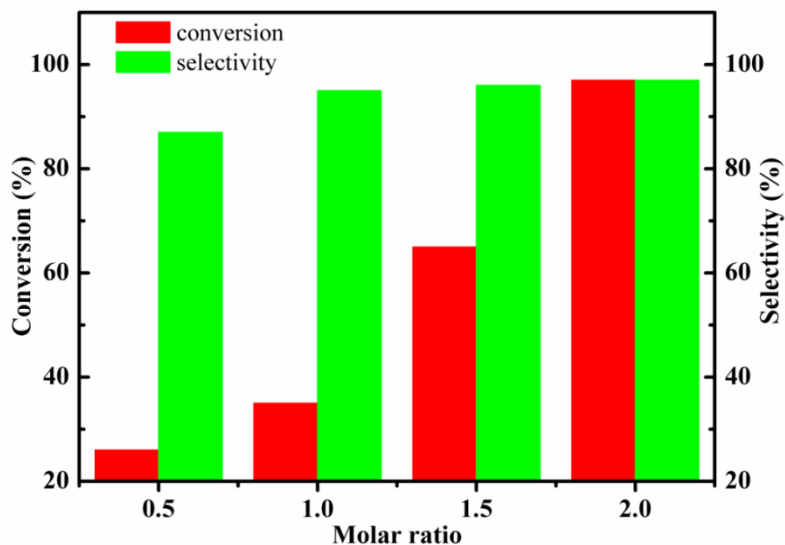


图 4.9 反应物摩尔比对合成乙酸香叶酯反应的影响。反应条件为：温度为 40 ℃，催化剂用量为 0.75% w/wt，反应时间为 0.5 h。

结果表明随着乙酸酐与香叶醇摩尔比由 1:2 增加到 2:1，香叶醇在 0.5 h 的转化率由 27%显著增加到 96%。同时反应对乙酸香叶酯的选择性也随乙酸酐的增多呈逐渐上升的趋势。因此将反应物乙酸酐与香叶醇的摩尔比定为 2:1 为最适摩尔比。

### 4.3.3 离子液体[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 重复性能的考察

使用离子液体[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 催化香叶醇和乙酸酐不但能高转化率高选择性地合成乙酸香叶酯，此外，该体系最大的特点在于反应结束后离子液体催化剂可自动沉淀析出，均相反应体系转变为固液两相，经简单过滤即可实现离子液体的循环使用（图 4.10），催化剂回收套用十分方便；

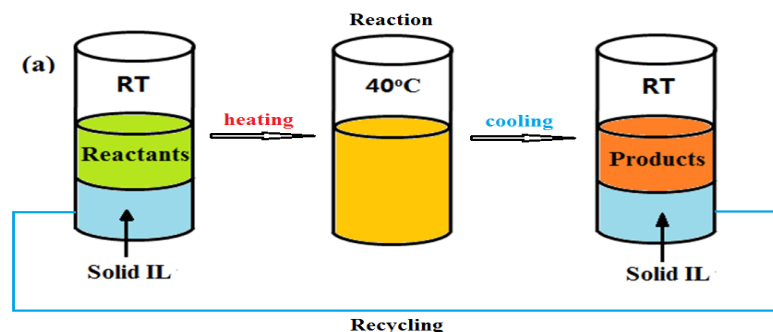


图 4.10 催化剂[Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 的反应循环操作示意图

为了考察离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 的重复使用性,将反应在最优条件下(实验条件:反应温度  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,香叶醇与乙酸酐摩尔比为 1:2,催化剂用量为 0.75% w/wt,反应时间为 0.5 h),循环进行五次。离子液体的回收实验首先是将反应后形成的固液两相简单过滤,固相离子液体之后放入  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的真空烘箱干燥 5 h,烘干即可用于下次使用。图 4.11 是 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 在重复使用五次对香叶醇和乙酸酐反应转化率的影响。结果显示随着反应循环次数的增加,酯的产率只呈现出轻微的下降,选择性也无明显变化。其呈现的略微变化可能是由于催化剂在回收过程中不可避免的损失所致。因此,双阳离子型离子液体  $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 具有较强的稳定性,循环操作简单,重复使用性能好,其合成工艺如图 4.12,相比于传统的酯类合成工艺(图 1.1),大大简化了工艺程序,无论从催化性能还是其工艺程序上都是合成乙酸香叶酯的理想催化剂。

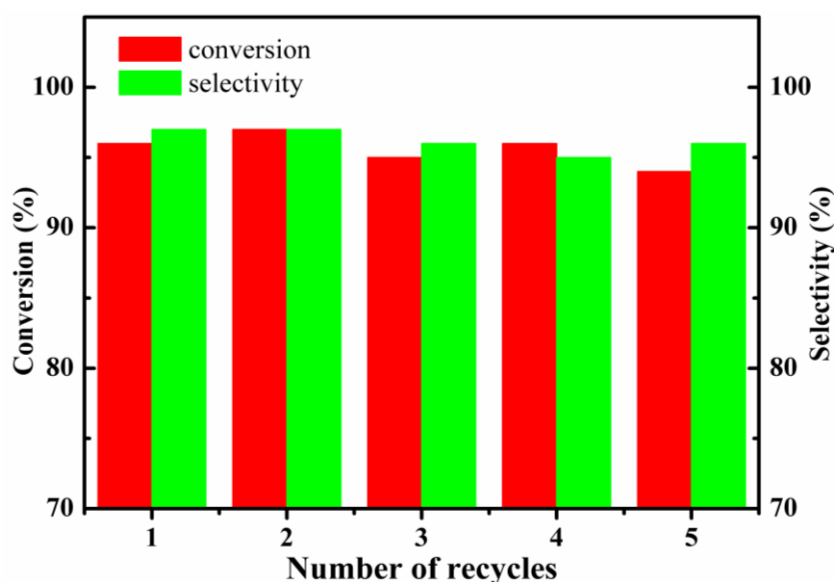


图 4.11 离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 的重复使用性。反应条件为:温度为  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ,催化剂用量为 0.75% w/wt,反应时间为 0.5 h,香叶醇:乙酸酐=1:2。

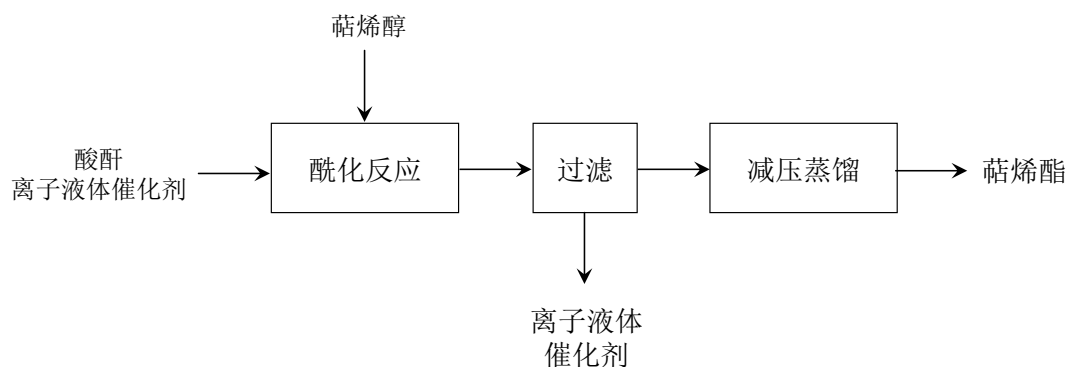


图 4.12 催化剂 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$ 的催化合成乙酸香叶酯合成工艺

## 4.4 本章小结

本章选取部分以上两个工作合成的离子液体 [BsEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]、[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 和 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>，并合理设计出另外三种离子 [PsEt<sub>3</sub>N][NO<sub>3</sub>]、[PsEt<sub>3</sub>N][Cl]和 [Ps<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>用于乙酸酐和香叶醇的酯化进行对催化剂筛选。通过实验对比发现双阳离子型离子液体[PS<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>呈现出最优的催化活性及对产物的高选择性能，值得注意的是，反应完成后体系经静置即可较快地分为固液两相，通过简单的过滤干燥催化剂就可进入下一次循环使用。通过对实验的各因素考察，得到反应的优化条件为：香叶醇与乙酸酐摩尔比为 1:2，反应温度 40 ℃，催化剂用量 0.75% w/wt(香叶醇和乙酸酐的总质量)，反应 0.5 h 香叶醇的转化率即可高达 96%，对乙酸香叶酯的选择性为 97%。重复实验表明[PS<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>具有良好的稳定性和循环使用性能，其优异的催化性能和简单的循环操作也大大简化了传统萜酯类香料的合成工艺，为香料的绿色化生产指明了方向。

## 第五章 结论与展望

### 5.1 结论

本文致力于研发新型功能化酸性离子液体用于合成香料绿色化制备,主要从三个方向对其展开了详细的研究。获得了以下主要结论:

一、合成了六种 Brønsted 酸性离子液体并用于催化合成水杨酸异戊酯;其中[BSmim][HSO<sub>4</sub>]和[BSEt<sub>3</sub>N][HSO<sub>4</sub>]的最优构型表明它们的强酸性来源于阴离子与磺酸基团的强烈相互作用。其优化条件为:反应温度 130 °C, 催化剂用量 20% w/w (水杨酸的质量), 水杨酸与异戊醇的摩尔比 1:2, 反应 2 h 水杨酸转化率达 91%。[BSmim][HSO<sub>4</sub>]重复使用六次以上其催化活性及其质量都没有明显降低, 具有较好的回收和循环使用性能。

二、成功合成三种阴离子各异的双阳离子型离子液体催化剂, 并用于合成丙二醇单甲醚丙酸酯。与单阳离子型离子液体对比, [Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 在 PGME 和丙酸及其它羧酸酯化反应中表现出更优异的催化活性及选择性, 优化反应条件为: 反应温度 100 °C, 催化剂用量 1.5% w/w, PGME 与丙酸的摩尔比 1:1, 反应 2 h。[Ps<sub>2</sub>TMEDA][HSO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 重复使用五次以上, 其催化活性没有明显降低。

三、双阳离子型离子液体[PS<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 可高选择性催化合成乙酸香叶酯, 且反应后经静置体系即可分为固液两相, 通过简单的过滤干燥即可实现离子液体催化剂的循环使用。优化反应条件为: 香叶醇与乙酸酐摩尔比为 1:2, 反应温度 40 °C, 催化剂用量 0.75% w/wt (香叶醇和乙酸酐的总质量), 反应 0.5 h 香叶醇的转化率即可高达 96%, 对乙酸香叶酯的选择性为 97%。重复实验表明 [PS<sub>2</sub>TMEDA][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> 具有良好的稳定性和循环使用性能, 同时由于其优异的催化性能和简单的循环操作大大简化了合成工艺。

## 5.2 展望

本论文主要着眼于绿色化生产合成香料的相关应用基础研究,取得了一些重要研究结果。然而,科学的探索是永无止境,且由于离子液体催化剂设计以及其对反应作用机理的复杂性,在这领域尚有许多问题有待于深入研究,展望未来的工作,作者认为主要包括如下方面:

1.本论文制备的离子液体仅以酯类香料合成有关反应为主要研究对象,但是本论文对酯化过程生产的成果同样可移植和推广到适合采用酸性催化剂的其他反应过程中,特别是缩合、酯交换和迈克尔加成反应等过程。

2. 论文中用来制备乙酸香叶酯的酸性双位点离子液体 $[\text{Ps}_2\text{TMEDA}][\text{BF}_4]_2$  只尝试了香叶醇与乙酸酐的酯化,之后还可以尝试其他萜烯醇与其他酸酐的酯化应用于更多种类萜酯香料的合成。此外,与该类离子液体组成的催化体系,其具体的反应机理还有待于进一步深入研究。目前我国有些酯类合成香料的香气质量与国外产品仍有一定差距,香料的生产规模还有待进一步扩大。寻求新香气的合成香料、改进合成工艺、降低合成香料的价格,寻求高效绿色可重复使用的新型催化剂是目前研究的重点,也是现代绿色化学不断追求的发展方向。



## 参考文献

- [1] 易封萍, 毛海舫编, 合成香料工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 2007, 199~200.
- [2] 叶凯贞. 国内近十年来酯类合成香料的研究进展[J]. 广州化工, 2007, 35(05): 17-19.
- [3] 赵立芳. 缩醛(酮)合成中催化剂的研究进展[J]. 河南化工, 2006, (02): 8-12.
- [4] 何坚, 季儒英. 香料概论[J]. 北京: 中国石化出版社, 1993.
- [5] 甘黎明. 以阳离子交换树脂负载钨作催化剂合成乙酸异戊酯[J]. 内蒙古石油化工, 2003, 29(2): 14-15.
- [6] 任知忠, 谷长安, 周银建. 磷钨酸催化合成己酸乙酯的研究. 香料香精化妆品, 2006, 12(6): 9-11.
- [7] 夏咏梅, 章克昌. 微水体系中酶促合成己酸乙酯的研究. 香料香料化妆品, 2001, (1): 6-8.
- [8] Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* 1914, 1800(8): 405-422.
- [9] Jonathan, G. H.; Ann, E. V.; Willer, M. R.; Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation[J]. *Green Chem.*, 2001, 3(4): 156-164.
- [10] Wilkes, J. S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents[J]. *Green Chem.*, 2002, 4(2): 73-80.
- [11] Wilkes J. S., Zaworotk J. M.. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *Chem. Commun.*, 1992, (13): 965-966.
- [12] Welton T.. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem. Rev.*, 1999, (99): 2071-2083.
- [13] Lopes, J. N. C.; Deschamps, J.; Padua, A. A. H. Modeling ionic liquids using a systematic allatom force field[J]. *J. Phys. Chem. B.* 2004, 108(6): 2038-2047.
- [14] Mehnert, C. P.; Dispenziere, N. C.; Cook, R. A. Preparation of C<sub>9</sub>-aldehyde via aldol condensation reactions in ionic liquid media[J]. *Chem. Commun.*, 2002, 33(46): 1610-1611.

- [15]Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno H.. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids[J]. *J. Am. Chem., Soc*, 2005, 127(8): 2398-2399.
- [16]Jocelyne, L.; Guillaume, D.; Isabelle, A.; et al. Synthesis and properties of thiazoline based ionic liquids derived from the chiral pool[J]. *Chem. Commun.*, 2003, 2003(23): 2914-2915.
- [17]Tang, J.; Sun, W.; Tang, H.; et al. Enhanced CO<sub>2</sub> absorption of poly(ionic liquid)s[J]. *Macromolecules.*, 2005, 38(6): 2037-2039.
- [18]Liu, Z. P.; Huang, S. P.; Wang, W. C. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B.*, 2004, 108(34): 12978-12989.
- [19]Zhang, S.; Sun, N.; He, X.; Lu, X.; Zhang, X. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *J. Phys. Chem. Ref. Data.*, 2006, 35(4): 1475-1517.
- [20]杨雅立, 王晓化, 寇元. 不断壮大的离子液体家族[J]. *化学进展*, 2003, 15(6): 471-476.
- [21]Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373(1-2): 1-56.
- [22]Welton T. Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 1999, 99(8): 2071-2084.
- [23]Suarez P, A.Z., Einloft S, Dullius J, E.L., de Souza R, F., Dupont J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation[J]. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 1998, 95(7): 1626-1639.
- [24]Sugimura R, Qiao K, Tomida D, Yokoyama C. Immobilization of acidic ionic liquids by copolymerization with styrene and their catalytic use for acetal formation[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(5): 770-772.
- [25]Wasserscheid P, Welton T. *Ionic liquids in synthesis*[J]. Wiley, 2002, 1.
- [26]Byrne N, Howlett P C, MacFarlane D R, Smith M E, Howes A, Hollenkamp A F, Bastow T, Hale P, Forsyth M. Effect of zwitterion on the lithium solid electrolyte interphase in ionic liquid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 184(1): 288-296.
- [27]Mokhtarani B, Musavi J, Parvini M. Extraction of toluene from alkane using Bmim NO<sub>3</sub> or Omim NO<sub>3</sub> ionic liquid at 298.15 K and atmospheric pressure[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 363: 41-47.
- [28]Hayati N H, Yusoff I, Alias Y, Mohamad S, Rahim N Y, Ashraf M A. Ionic liquid

- as a medium to remove iron and other metal ions: a case study of the North Kelantan Aquifer, Malaysia[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2014, 71(5): 2105-2113.
- [29]Wu W Z, Han B X, Gao H X, Liu Z M, Jiang T, Huang J. Desulfurization of flue gas: SO<sub>2</sub> absorption by an ionic liquid[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(18): 2415-2417.
- [30]Bates E D, Mayton R D, Ntai I, Davis J H. CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [31]Cole A C, Jensen J L, Ntai I, Tran K L T, Weaver K J, Forbes D C, Davis 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.
- [32]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.
- [33]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*, 2009, 15(12): 3003-3011.
- [34]Gui J, Ban H, Cong X, Zhang X, Hu Z, Sun Z. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by Brønsted acidic imidazolium salts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 225(1): 27-31.
- [35]Deng Y Q, Shi F, Beng J J, Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2001, 165(1-2): 33-36.
- [36]Fraga-Dubreuil J, Bourahla K, Rahlllouni M, et al. *Catal Commun* [J]. 2002, 3: 185-190.
- [37]Cole A. C., Jensen J. L., Ntai I., et al. Novel Br nsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(21): 5962-3.
- [38]Sahoo S., Joseph T., Halligudi S. Mannich reaction in Br nsted acidic ionic liquid: A facile synthesis of  $\beta$ -amino carbonyl compounds [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 244(1): 179-82.
- [39]Fang D., Zhou X. L., Ye Z. W., et al. Br nsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts for Fischer esterifications [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 5(24): 7982-4.

- [40] Safaei S., Mohammadpoor-Baltork I., Khosropour A. R., et al. Diastereoselective Synthesis of Pyrazolines using a Bifunctional Bronsted Acidic Ionic Liquid under Solvent-Free Conditions [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2012, 354(16): 3095-104.
- [41] Kore R., Srivastava R. A simple, eco-friendly, and recyclable bi-functional acidic ionic liquid catalysts for Beckmann rearrangement [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 376: 90-7.
- [42] Larock R. C., *Comprehensive Organic Transformations*, 1999, pp. 1932–1940.
- [43] Zheng Y., Li J., Zhao N., Wei W. and Sun Y.. One-pot synthesis of mesostructured AISBA-15-SO<sub>3</sub>H effective catalysts for the esterification of salicylic acid with dimethyl carbonate. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, 92, 195–200.
- [44] Su X., Li J., Xiao F., Wei W. and Sun Y. Esterification of Salicylic Acid with Dimethyl Carbonate over Mesoporous Aluminosilicate. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2009, 48, 3685–3691.
- [45] D' Souza J. and Nagaraju N.. Esterification of salicylic acid with methanol/dimethyl carbonate over anion-modified metal oxides. *Indian J. Chem. Technol.*, 2007, 14, 292–300.
- [46] Jiang T., Zhao Q., Li M. and Yin H.. Preparation of mesoporous titania solid superacid and its catalytic property. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 159, 204–209.
- [47] Kirumakki S. R., Nagaraju N., Murthy K. and Narayanan S.. Esterification of salicylic acid over zeolites using dimethyl carbonate. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2002, 226, 175–182.
- [48] Kirumakki S. R., Nagaraju N., Chary K. V. R. and Narayanan S.. Kinetics of esterification of aromatic carboxylic acids over zeolites H $\beta$  and HZSM5 using dimethyl carbonate. *Appl. Catal. A: Gen.*, 2003, 248, 161–167.
- [49] Olivier-Bourbigou H., Magna L. and Morvan D.. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications *Appl. Catal. A: Gen.*, 2010, 373, 1–56.
- [50] Hallett J. P. and Welton T.. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem. Rev.*, 2011, 111, 3508–3576.
- [51] Zhang Q, Zhang S, Deng Y. Recent advances in ionic liquid catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(10): 2619-2637.
- [52] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 373(1-2): 1-56.

- [53] Nie X., Liu X., Gao L., Liu M., Song C. and Guo X.. SO<sub>3</sub>H-Functionalized Ionic Liquid Catalyzed Alkylation of Catechol with tert-Butyl Alcohol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 8157–8163.
- [54] Li D., Shi F., Peng J., Guo S. and Deng Y. Q.. Application of Functional Ionic Liquids Possessing Two Adjacent Acid Sites for Acetalization of Aldehydes. *J. Org. Chem.*, 2004, 69, 3582–3585.
- [55] Tao D. J., Li Z. M., Cheng Z., Hu N. and Chen X. S.. Kinetics Study of the Ketalization Reaction of Cyclohexanone with Glycol Using Brønsted Acidic Ionic Liquids as Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 16263–16269.
- [56] Smith K., Liu S. and El-Hiti G. A.. Regioselective Mononitration of Simple Aromatic Compounds under Mild Conditions in Ionic Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 8611–8615.
- [57] Xing H., Wang T., Zhou Z. and Dai Y.. Novel Brønsted-Acidic Ionic Liquids for Esterifications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44, 4147–4150.
- [58] Xie C., Li H., Li L., Yu S. and Liu F. J.. Synthesis of plasticizer ester using acid-functionalized ionic liquid as catalyst. *J. Hazard. Mater.*, 2008, 151, 847–850.
- [59] Shi H., Zhu W., Li H., Liu H., Zhang M., Yan Y. and Wang Z.. Microwave-accelerated esterification of salicylic acid using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *Catal. Commun.*, 2010, 11, 588–591.
- [60] (a) Kotadia D. A., Soni S. S., *Catal. Sci. Technol.*, 2013, 3, 469–474; (b) Vafaezadeh M., Dizicheh Z. B., Hashemi M. M., *Catal. Commun.*, 2013, 41, 96–100; (c) Han F., Yang L., Li Z., Xia C., *Adv. Synth. Catal.*, 2012, 354, 1052–1060; (d) Kotadia D. A., Soni S. S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2012, 353–354, 44–49.
- [61] Gui J., Cong X., Liu D., Zhang X., Hu Z., Sun Z.. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification. *Catal. Commun.*, 2004, 5, 473–477.
- [62] Hajipour A. R., Khazdooz L., Ruoho A. E.. Brønsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free conditions. *Catal. Commun.*, 2008, 9, 89–96.
- [63] Wang C., Guo L., Li H., Wang Y., Weng J., Wu L.. Preparation of simple ammonium ionic liquids and their application in the cracking of dialkoxypropanes. *Green Chem.*, 2006, 8, 603–607.
- [64] Singh V., Kaur S., Sapehiya V., Singh J., Kad G. L.. Microwave accelerated

- preparation of [bmim][HSO<sub>4</sub>] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarins. *Catal. Commun.*, 2005, 6, 57–60.
- [65] Tao D., Lu X., Lu J., Huang K., Zhou Z. and Wu Y.. Noncorrosive ionic liquids composed of [HSO<sub>4</sub>] as esterification catalysts. *Chem. Eng. J.*, 2011, 171, 1333–1339.
- [66] Thomazeau C., Bourbigou H. O., Magna L., Luts S. and Gilbert B.. Determination of an Acidic Scale in Room Temperature Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125, 5264–5265.
- [67] Xing H., Wang T., Zhou Z. and Dai Y.. The sulfonic acid-functionalized ionic liquids with pyridinium cations: Acidities and their acidity–catalytic activity relationships. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 264, 53–59.
- [68] 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; and Fox, D. J; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [69] Zhao Y., Long J., Deng F., Liu X., Li Z., Xia C. and Peng J.. Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity–activity relationship. *Catal. Commun.*, 2009, 10, 732–736.
- [70] Liu X., Song Z. and Wang H.. Density functional theory study on the –SO<sub>3</sub>H functionalized acidic ionic liquids. *Struct Chem*, 2009, 20, 509–515.
- [71] Zhou H. H., Yang J., Ye L. M., Lin H. Q. and Yuan Y. Z.. Effects of acidity and immiscibility of lactam-based Brønsted-acidic ionic liquids on their catalytic performance for esterification. *Green Chem.*, 2010, 12, 661–665.
- [72] Zhang, W.; Wang, H.; Li, Q.; Dong, Q.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. The Mechanism for the synthesis of 1-methoxy-2-propanol from methanol and propylene oxide over magnesium oxide. *Appl. Catal. A: Gen.* 2005, 294,

188–196.

- [73] Vegh L. *Pigment Resin Technology*[M].1985.14(7):4
- [74] European chemical industry ecology and toxicology center (ECETOC). *The toxicology of ethylene glycol monoalkyl ether and its relevance to man* [R].Brussels: Belgium, 1982, 4.
- [75] 曹连红. 丙二醇醚的生产及发展简介[J].辽宁化工.1994,(1):3-4
- [76] 吴义彪.丙二醇醚的生产及在涂料中的应用[J].涂料工业.1995, (3):31-34
- [77] 王海.丙二醇单甲醚丙酸酯[J].精细与专用化学品.2000, 4(3):25-26.
- [78] Hamlin j E. *Paint Resin*[M].1983.53(10):42
- [79].毛美麟.浅谈丙二醇醚[J].上海涂料.1993, (1),9~16.
- [80] Vegh L. *Pigment Resin Technology*[M].1985.14(7):4
- [81] Maldonado, G.; Delzell, E. Occupational exposure to glycol ethers and human congenital malformations. *Int. Arch. Occup. Environ Health*. 2003, 76, 405-203.
- [82] Andrew, F. D.; Hardin, B. D. Developmental effects after inhalation exposure of gravid rabbits and rats to ethylene glycol monoethyl ether. *Environ Health Perspect*. 1984, 57, 13-23.
- [83] Hardin, B. D. Reproductive toxicity of the glycol ethers. *Toxicology*. 1983, 27, 91-102.
- [84] Miller, R.; Hermann, E. A.; Yong J.T. Ethylene glycol monomethyl ether and propylene glycol monomethyl ether: metabolism, disposition and subchronic inhalation toxicity studies. *Environ Health Perspect*. 1984, 57, 233-239.
- [85] 朱新宝, 刘准. 丙二醇甲醚丙酸酯的合成方法. CN: 1473815A, 2004-2-11.
- [86] 戴斌. 丙二醇甲醚丙酸酯合成反应动力学研究. 南京: 南京工业大学, 2005, 24-25.
- [87] 方永成, 江桂秀等.催化蒸馏制备丙二醇单烷基醚羧酸酯工艺.CN: 1180692, 1998-5-6.
- [88] 李峰, 何静等. 钨基催化剂合成醇醚醋酸酯的非等温反应动力学. 北京化工大学学报. 1996, 23 (4).
- [89] 刘准, 朱新宝. 丙二醇甲醚醋酸酯的合成方法. CN:1515537A, 2004-7-28.
- [90] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A*: 2010, 373, 1–56.
- [91] Welton, T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev*. 2011, 111, 3508–3576.
- [92] Zhang, Q.; Zhang, S.; Deng, Y. Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem*. 2011, 13, 2619–2637.

- [93] Ganeshpure P. A.; George G.; Das J. Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study on structure activity relationship. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 279, 182–186.
- [94] Binnemans, K. Ionic liquid crystals. *Chem. Rev.* 2005, 105, 4148–4204.
- [95] Fraga-Dubreuil, J.; Bourahla, K.; Rahmouni, M.; Bazureau, J. P.; Hamelin, J. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Catal. Commun.* 2002, 3, 185–190.
- [96] Tao, D. J.; Lu, X. M.; Lu, J. F.; Huang, K.; Zhou, Z.; Wu, Y. T. Noncorrosive ionic liquids composed of [HSO<sub>4</sub>] as esterification catalysts. *Chem. Eng. J.* 2011, 171, 1333–1339.
- [97] Zhang, H.; Xu, F.; Zhou, X.; Zhang, G.; Wang, C. A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification. *Green Chem.* 2007, 9, 1208–1211.
- [98] Chinnappan, A.; Kim, H. Environmentally benign catalyst: Synthesis, characterization, and properties of pyridinium dicationic molten salts (ionic liquids) and use of application in esterification. *Chem. Eng. J.* 2012, 187, 283–288.
- [99] Zhao, D. S.; Liu, M. S.; Zhang, J.; Li, J. P.; Ren, P. B. Synthesis, characterization, and properties of imidazole dicationic ionic liquids and their application in esterification. *Chem. Eng. J.* 2013, 221, 99–104.
- [100] Xiong, W. M.; Zhu, M. Z.; Deng, L.; Fu, Y.; Guo, Q. X. Esterification of organic acid in bio-oil using acidic ionic liquid catalyst. *Energy Fuels.* 2009, 23, 2278–2283.
- [101] Liang, J. H.; Ren, X. Q.; Wang, J. T.; Jinag, M.; Li, Z. J. Preparation of biodiesel by transesterification from cottonseed oil using the basic dication ionic liquids as catalysts. *J. Fuel Chem. Technol.* 2010, 38, 275–280.
- [102] Liu, X. F.; Zhao, Y. W.; Li, Z.; Chen, J.; Xia, C. G.; Pyrrolidine-based dicationic acidic ionic liquids: efficient and recyclable catalysts for esterifications. *Chin. J. Chem.* 2010, 28, 2003–2008 .
- [103] Tao, D. J.; Li, Z. M.; Cheng, Z.; Hu, N.; Chen, X.S. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using brønsted acidic ionic liquids as catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51, 16263–16269.
- [104] Zhao, Y. W.; Long, J. X.; Deng, F. G.; Liu, X. F.; Li, Z.; Xia, C. G.; Peng, J. J. Catalytic amounts of Brønsted acidic ionic liquids promoted esterification: Study of acidity-activity relationship. *Catal. Commun.* 2009, 10, 732–736.



- [105] Ganeshpure, P. A.; George, G.; Das, J. Brønsted acidic ionic liquids derived from alkylamines as catalysts and mediums for Fischer esterification: Study on structure activity relationship. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, 279, 182–186.
- [106] Shu Hongfu. The Progress in Aroma Chemicals for the Last 15 Years [J]. *FLAVOUR FRAGRANCE COSMETICS*, 2001, 03: 29-31.
- [107] 章思规. 精细有机化学品技术手册[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 642.
- [108] 尹显洪. 固体超强酸催化合成乙酸橙花酯和乙酸香叶酯[J]. *精细化工*, 2001, 18(11):641-644.
- [109] Ricardo Couto, Pedro Vidinha, Susana Barreiros. CarbGeranyl Acetate Synthesis in a Packed-Bed Reactor Catalyzed by Novozym in Supercritical on Dioxide and in Supercritical Ethane[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50(4):1938-1946.
- [110] Pedro Lozano, Juana M. Bernal and Alicia Navarro. A clean enzymatic process for producing flavour esters by direct esterification in switchable ionic liquid/solid phase[J]. *Green chem.*, 2012, 14(11): 3026-3033.
- [111] Paramita Mahapatra, Annapurna Kumari, Garalapati V. Kumar, Rintu Banerjee and Ahindra Nag. Kinetics of solvent-free geranyl acetate synthesis by *Rhizopus oligosporus* NRRL 5905 lipase immobilized on to cross-linked silica[J]. *Biocatal. Biotransform.*, 2009, 27(2): 124-130.
- [112] A. Gupta, S.R. Dhakate, M. Pahwa, S. Sinha, S. Chand, R.B. Mathur. Geranyl acetate synthesis catalyzed by *Thermomyces lanuginosus* lipase immobilized on electrospun polyacrylonitrile nanofiber membrane[J]. *Process Biochem.*, 2013, 48(1): 124-132.
- [113] 施志荣, 李绍武, 郑嗣华. HMCM-41 分子筛催化合成乙酸芳樟酯[ J] . *云南化工*, 1998, ( 4) : 23-26.

## 个人简历

吴晶，女，中共团员，汉族，1990年10月生，江西南昌人，2012年本科毕业于江西师范大学化学化工学院。2012年9月至2015年6月在江西师范大学化学化工学院攻读有机化学专业硕士研究生，主要从事酸性离子液体在有机合成中的基础应用研究。

## 在学期间公开发表论文及著作情况

1. Duan-Jian Tao\*, **Jing Wu**, Zhen-Zhen Wang, Zhang-Hui Lu, Zhen Yang and Xiang-Shu Chen\*. SO<sub>3</sub>H-Functionalized Brønsted Acidic Ionic Liquids as Efficient Catalysts for the Synthesis of Isoamyl Salicylate. *RSC Advance*, 2014, 4, 1~7.
2. **吴晶**, 陶端健\*. 离子液体反应诱导自分离催化体系中乙酸香叶酯的高选择性合成. 2014 中国化学学会, 2014 年 7 月, 北京.
3. 陶端健, 陈凤凤, 杨振, 张小亮, **吴晶**, 一种采用离子液体高效催化合成萜烯酯的方法, 发明专利, 申请号: 201410511667.8, 2014 年 4 月.

## 致 谢

岁月如梭，从本科到今天已经在江西师范大学悄然地度过了近七年。在本论文即将完稿之际，回首整个硕士学位阶段，心中百感莫名，怀满欣喜又饱含不舍。本论文是在导师陶端健的孜孜指导下完成的，在此衷心地感谢陶老师在过去三年中对我的学习和科研的指导和帮助！是他一次又一次不厌其烦地教会我如何用做好科研，如何撰写出合格的英文学术论文及标准的专利，并热情地与我分享他丰富的生活和科研经验，这对于仍然青涩的我来说是一笔宝贵的财富。陶老师为人和蔼，善于言传身教，他对科研前沿方向的准确把握和对复杂化学问题的独特见解使我受益良多。此外，陶老师注重学习和思考能力的培养，这些都给我将来的发展打下了坚实的基础。

在过去的三年中，我还要特别感谢陈祥树老师，让我加入无机膜团队，为我三年的研究生生涯提供了一个很好的平台；陈老师为人正直、治学严谨、学识渊博、实事求是，他把学术研究当做事业的理念以及他的敬业精神永远值得我学习。同时，感谢本课题组的杨振、卢章辉、张小亮、朱美华、胡娜、张飞、桂田等老师在读研期间给予的支持和帮助。此外，还感谢化学化工学院以及分析测试中心各位老师在我学习上的指导与帮助。

本论文的顺利完成得到了实验室同门欧阳凡以及胡文静、黄伟、董艳、陈凤凤和许姝等师弟师妹们的帮助和支持；同时也得到了林豪，王斌，黄维，王真真，杨宇雯，胡玉娟，郑艺鸿和布娜等同学的参与和帮助，感谢实验室李玉琴师姐、吴晓位师兄、郑笑阳师傅等人的支持与帮助。

最后，我要感谢一直以来支持我的父母及亲友，我的每一次决定和前进都离不开你们的支持。

吴晶

2015年6月于方荫楼4505室