

分类号: _____

密级: _____

学校代码: 10414

学号: 2013160003



江西师范大学

专业学位硕士研究生论文

碱性离子液体的设计合成及碳酸 二月桂酯的催化过程研究

**Synthesis and characterization of basic ionic liquids
and its catalytic application in didodecyl carbonate**

胡文静

院 所: 化学化工学院

导师姓名: 陶端健

专业学位类别: 工程硕士

专业领域: 化学工程

二〇一六年六月

摘要

离子液体作为一种新型“绿色溶剂”，以其结构和性质可设计性、挥发性低、污染少等优点，广泛应用于有机合成、工业催化、气体分离等领域。然而，由于大多数离子液体的黏度较高、传输性能较差，在一定程度上限制了其在工业上的应用发展。如何设计合成低黏度离子液体已成为当前离子液体领域的一个研究热点。此外，碱性功能化离子液体作为一类新型的碱性催化材料，有望取代传统的碱性催化剂而受到广泛关注，已成为绿色化学的热门研究方向之一。基于以上问题，本论文研究的主要内容如下：

1、设计合成了四种低黏度的苯酚盐离子液体，通过核磁共振、红外光谱和元素分析等表征手段确定了离子液体的结构。详细测定了其密度、黏度、折射率和电导率等物理化学性质，并考察了离子液体的热稳定性。结果表明：在 298.15 至 343.15K 温度范围内，离子液体的密度、黏度和折射率均随温度的升高而减小，而电导率随着温度的升高呈指数关系增加；热膨胀系数受温度影响很小；离子液体的阴离子结构对其物理化学性质影响较大；苯酚盐离子液体的热稳定性较差。

2、设计合成了三种含钨酸根的碱性离子液体，通过核磁共振和红外光谱确定了离子液体的结构，并考察了离子液体的热稳定性。结果表明：三种离子液体的分解温度都大于 200°C，热稳定性良好。将此三种离子液体应用于催化碳酸二甲酯和月桂醇反应合成碳酸二月桂酯，探究了该串联反应的最佳反应条件，并详细研究了串联反应动力学。实验结果表明，1-丁基-3-甲基咪唑钨酸盐离子液体具有最高的催化活性，碳酸二月桂酯收率达到了 99%，变温核磁共振氢谱实验进一步证明钨酸根与月桂醇之间存在氢键作用，钨酸根能有效活化反应底物月桂醇，使得钨酸盐离子液体能高效高选择性地催化合成碳酸二月桂酯。

关键词：离子液体；低黏度；物理性质；热稳定性；酯交换反应；动力学

Abstract

Ionic liquids (ILs), as one type of novel green solvents, have widely applied to organic synthesis, industrial catalysis, gas separation and other areas owing to their excellent properties such as structure designability, negligible vapor pressure, good solubility. However, the high viscous nature of ILs usually leads to their low diffusion coefficients and high mass transfer resistance, which prevents the application of ILs in industry. Thus, the design and preparation of ILs with low viscosity is highly conceived and becomes a hot topic. Furthermore, basic ionic liquids have attracted much attention in the field of green chemistry. They can be used as new kinds of alkaline catalysts and are substitute for traditional base. Therefore, the aim of this thesis is to overcome the above-mentioned issues as follows:

1、 Four low-viscosity tetramethylguanidinium-based ionic liquids (ILs) with various substituted phenolate anions were prepared and characterized using nuclear magnetic resonance, fourier transform infrared spectroscopy and elemental analysis. Their densities, viscosities, refractive indices, electrical conductivities and thermal stability were investigated in detail. The results showed that the density, viscosity, and refractive index decrease linearly with a rise in temperature (298.15-343.15K), while the conductivity increases exponentially with the increase of temperature, the thermal expansion coefficient is not influenced by temperature. The effects of substituent groups in phenolate anions on these physical properties were also discussed on the basis of structure. In addition, these four phenolic ILs show relatively poor thermal stabilities.

2、 Three basic tungstate-based ionic liquids were synthesized successfully and characterized using nuclear magnetic resonance and fourier transform infrared spectroscopy. The thermal stability was also measured. The results demonstrated that these ILs show excellent thermal stabilities with the decomposition temperatures more than 200 °C. Then, these tungstate-based ILs were used as catalysts for the synthesis of didodecyl carbonate (DDC) from the transesterification reaction of dimethyl carbonate (DMC) with dodecanol (DOH). The optimal reaction conditions and the kinetic parameters were also investigated in detail. The results indicated that

1-butyl-3-methylimidazolium tungstate ($[\text{Bmim}]_2\text{WO}_4$) exhibited the best catalytic activity in comparison to other ILs and the yield of DDC was up to 99%. NMR spectra investigations verified a strong hydrogen bonding interaction between $[\text{Bmim}]_2\text{WO}_4$ and dodecanol. $[\text{Bmim}]_2\text{WO}_4$ could activate DOH effectively, resulting in good yields of DDC.

Key words: ionic liquids; low viscosity; physical properties; thermal stability; transesterification; kinetics

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
目 录	IV
第一章 绪 论	1
1.1 离子液体的概述.....	1
1.1.1 离子液体的定义.....	1
1.1.2 离子液体的发展历程.....	1
1.1.3 离子液体的分类与合成方法.....	2
1.1.4 离子液体的特性.....	4
1.1.5 离子液体的应用.....	5
1.2 离子液体的表征.....	6
1.2.1 离子液体的结构表征.....	6
1.2.2 离子液体的物性表征.....	7
1.3 碱性功能化离子液体.....	10
1.3.1 碱性离子液体.....	10
1.3.2 碱性离子液体的催化应用.....	11
1.4 本论文的研究背景和研究内容.....	11
第二章 低黏度苯酚盐离子液体的设计合成与表征	13
2.1 前言.....	13
2.2 实验部分.....	14
2.2.1 实验试剂与仪器.....	14
2.2.2 苯酚盐离子液体的设计合成.....	15
2.2.3 苯酚盐离子液体的结构表征.....	16
2.2.4 苯酚盐离子液体的物化性质测定.....	17
2.2.4.1 苯酚盐离子液体的热稳定性测定.....	17
2.2.4.2 苯酚盐离子液体的密度和黏度测定.....	17
2.2.4.3 苯酚盐离子液体的折射率和电导率测定.....	18
2.3 结果与讨论.....	18
2.3.1 苯酚盐离子液体的热稳定性.....	18

2.3.2 苯酚盐离子液体的密度.....	20
2.3.3 苯酚盐离子液体的黏度.....	21
2.3.4 苯酚盐离子液体的折射率.....	22
2.3.5 苯酚盐离子液体的电导率.....	23
2.4 本章小结.....	27
第三章 钨酸盐离子液体催化合成与碳酸二月桂酯反应动力学研究.....	28
3.1 前言.....	28
3.2 实验部分.....	30
3.2.1 实验试剂与仪器.....	30
3.2.2 钨酸盐离子液体的设计合成.....	30
3.2.2.1 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的制备.....	30
3.2.2.2 1-丁基-3-甲基咪唑碱和四丁基氢氧化磷的合成与标定.....	31
3.2.2.3 酸碱中和法合成钨酸盐离子液体.....	31
3.2.3 钨酸盐离子液体的结构表征.....	31
3.2.4 钨酸盐离子液体的热稳定性测定.....	32
3.2.5 钨酸盐离子液体催化合成碳酸二月桂酯.....	33
3.3 结果与讨论.....	33
3.3.1 钨酸盐离子液体的热稳定性.....	33
3.3.2 钨酸盐离子液体催化合成碳酸二月桂酯.....	35
3.3.2.1 不同催化剂的催化性能对比与机制研究.....	35
3.3.2.2 催化合成碳酸二月桂酯的条件优化.....	37
3.3.2.3 催化剂的循环性能测试.....	40
3.3.3 合成碳酸二月桂酯反应动力学过程研究.....	41
3.4 本章小结.....	46
结论与展望	47
参考文献	48
在读期间公开发表论文（著）及科研情况	59
致 谢	60

第一章 绪 论

1.1 离子液体的概述

20 世纪化学工业的发展在提高人类生活质量、给人类生活带来便利的同时也对生态环境造成了严重的破坏。面对日益恶化的生存环境,传统的先污染后治理的方案往往难以奏效,不能从根本上解决问题。因此利用化学原理从源头上减少或消除化学工业对环境污染的思路,导致 20 世纪 90 年代后期绿色化学的兴起。绿色化学是化学化工发展的新阶段,为人类解决化学工业的污染问题、实现经济和社会的可持续发展提供了有效的手段,是解决 21 世纪环境和资源问题的根本出路之一,而离子液体则是近 20 年来在绿色化学的框架下发展起来的全新的介质和软功能材料^[1]。

1.1.1 离子液体的定义

离子液体(Ionic Liquids, 简称 ILs)是一类完全由有机阳离子和无机或有机阴离子组成且熔点低于 100°C 的盐。通常所说的离子液体是在室温或室温附近以下呈液态的熔融盐,所以离子液体也成为室温熔融盐(Room-temperature molten salts, RTML)^[2]。与传统的离子化合物相比,在室温下它是液态的;与传统的液态物质相比,在结构上它又是由阴阳离子组成的。因此,离子液体具有独特的物理、化学性质并取代传统环境不友好溶剂,具有广泛的应用前景^[3,4]。

1.1.2 离子液体的发展历程

离子液体的研究最早可以追溯到 1914 年, P.Walden 等报道了第一个室温下呈液态的有机盐—硝酸乙基胺离子液体^[5], 其熔点仅为 285.15K。但当时由于硝酸乙基胺离子液体很容易爆炸, 于是很快被人们遗忘。1948 年美国专利报道了主要用于电镀领域的三氯化铝和卤化乙基吡啶离子液体。是由 Hurley 和 Wier 等人在寻找一种温和条件时, 把 N-烷基吡啶加入三氯化铝中, 偶然发现两固体混合加热后变成一种无色透明的液体, 这就是第一代离子液体, 即氯铝酸盐离子液

体^[6-8]。此类离子液体有一缺点，就是遇水容易分解变质。但是由于氯铝酸盐离子液体价格相对便宜，至今仍被应用。到了 20 世纪 60 年代，推动高温熔盐向室温离子液体发展主要动力来自美国空军研究院（U.S Air Force Academy）有关研究人员的努力：希望合成一类熔点更低的熔盐来替代用于热电池中作为电解质的 LiCl/KCl（熔点 355°C），所以寻求低温离子液体的工作应运而生。他们对这一系列氯铝酸烷基吡啶离子液体的物化性质测定，标志着系统研究离子液体的开始。20 世纪 80 年代，由于烷基吡啶阳离子相对容易被还原，在美国空军研究院 John S. Wilkes 博士等的努力下，成功研究出了氯铝酸二烷基咪唑类离子液体，并且首次在有机合成中获得利用。但是，它和之前的离子液体有着相同的缺点：对水和空气敏感，此外它还具有强的腐蚀性，这都较大地限制了它们的应用范围。所以，迫切需要寻找对水和空气稳定的离子液体。到 20 世纪 90 年代，Wilkes 领导的研究小组终于研究出第一个对空气和水都稳定的 1-乙基-3-甲基咪唑类的离子液体 [Emim][BF₄]，是在甲醇中由 [EMI]I 和 Ag[BF₄] 混合制得的，熔点仅为 12°C^[9]。之后，研究者又合成了由咪唑类阳离子与 [BF₄] 和 [PF₆] 阴离子构成的新一代离子液体。这一发现极大地推动了离子液体发展，引起了众多领域的关注。21 世纪初期，新型离子液体不断涌现，其主要特征是从“耐水体系”向“功能体系”发展，即根据某一应用需求，设计并合成具有特定功能的离子液体，如酸碱性离子液体^[10-13]、手性离子液体^[14-17]、氨基酸和 DNA 类离子液体^[18-20]、复合离子液体或其他功能离子液体^[21,22]。同时伴随着“绿色化学”日益受到重视，离子液体的研究成为了一个科技前沿科学，展现出了巨大的发展潜力^[23-25]。

1.1.3 离子液体的分类与合成方法

离子液体是由阴离子和阳离子组成，种类繁多。通过改变阴阳离子的结构和组合方式可以获得不同的离子液体。而通过改变烷基链的长短和烷基链上的官能团可以使离子液体的某些性质发生根本性的变化，正是因为这一独特的性质使得离子液体被称为“绿色可设计型溶液”，成为一直以来的研究热点，为许多领域提供了广大的研究空间和发展潜力。

依据阳离子的不同可将离子液体分为季铵类、季膦类、咪唑类、吡啶类、吡咯类、胍盐类、噻唑类、三氮唑类、吡咯啉类、噻唑啉类等等^[26-29]，其中咪唑类离子液体由于性质稳定且易于合成而最为常用。依据阴离子的组成不同可将离子液体分为两大类：一类是组成可调的氯铝酸类离子液体；一类是其组成固定，大多数对水和其他阴离子型离子液体，其阴离子主要包括：Cl⁻、Br⁻、I⁻、[BF₄]、[PF₆]、[CF₃CO₂]、[C_nH_{2n+1}CO₂]、[Tf₂N]、[AA] 等。常用阴阳离子的结构及其缩写详见图 1-1

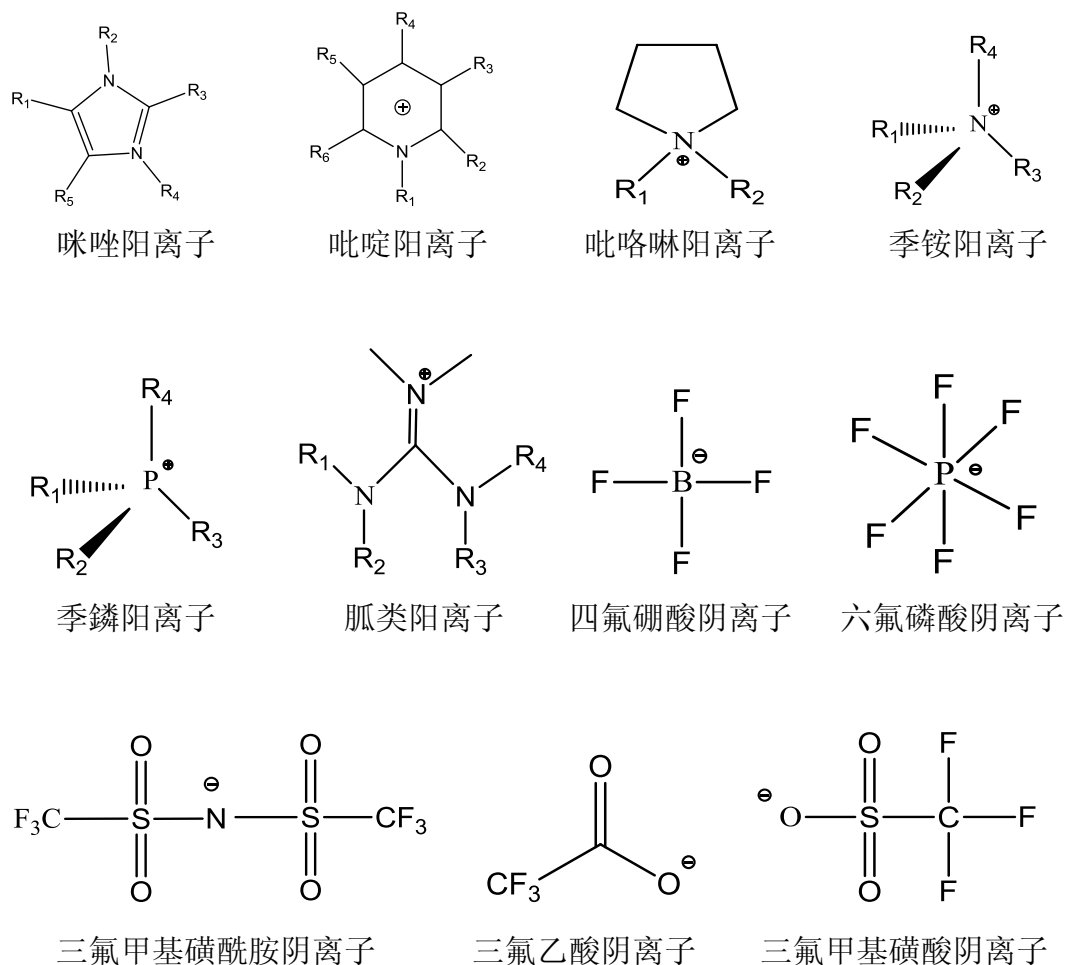
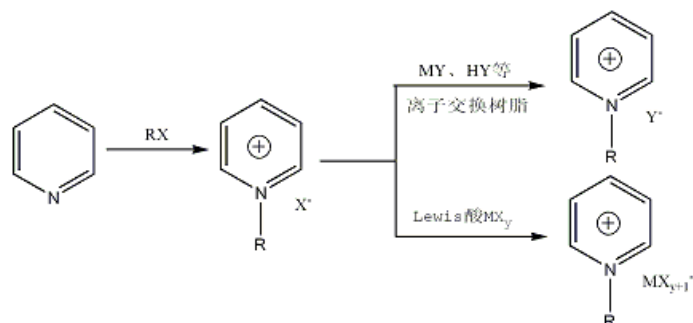


图 1-1 组成离子液体的常见阴阳离子结构

离子液体种类繁多，合成方法也多有不同，两步法是比较普遍的方法。离子液体的两步法合成路线如图 1-2（以吡啶类离子液体为例）。第一步为卤代烃 RX 和叔胺通过季铵化反应制备出含目标阳离子的卤化物；第二步是将第一步合成的卤化物通过阴离子交换得到目标室温离子液体。

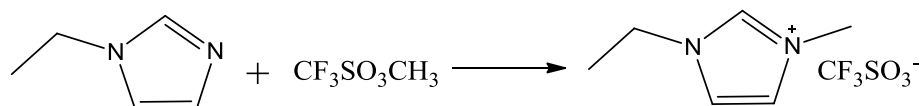


将卤化物与 Lewis 酸 (MX_y) 直接作用，是早期制备 Lewis 酸/碱性离子液体常见的方法。氯铝酸类离子液体的制备就是利用了这一方法^[30]。该方法过程简单，但是由于该类离子液体在空气中很不稳定，从而限制了其在各个领域的应用。目前，应用较多的是盐交换法，可以合成出对水和空气都稳定的离子液体，

即使用含目标阴离子的无机盐 MY (常用 AgY 或 NH₄Y), 通过离子交换法, 将卤素离子置换出来, 从而得到目标离子液体。随之产生的 AgX 沉淀或 NH₃、HX 气体也比较容易除去。但是由于银盐成本高, 不适合大规模制备, 因此许多研究者用碱金属盐、铵盐等取代银盐, 在水、乙醇、异丙醇或乙醇/乙醚等溶剂体系, 室温或水浴加热条件下, 进行离子交换反应合成相应离子液体。另外, 加入强质子酸 HY 也可制备离子液体, 该反应要求在低温下搅拌, 然后将粗产物多次水洗至中性, 用有机溶剂萃取离子液体, 真空烘干获得纯净的离子液体^[31]。

两步合成法的优点是普适性好、收率高。但是合成过程中的最大问题是阴离子交换产生等摩尔的无机盐副产物, 制备过程环境不友好。同时, 尽管形成的无机盐副产物不溶于目标离子液体易于除去, 但仍不可避免地有少量存在于离子液体中, 采用常规的纯化手段难以彻底去除。由于卤素离子具有很强的配位能力, 未彻底去除的卤素离子杂质会影响离子液体的催化活性。而且, 若采用银盐进行离子交换, 离子液体的合成费用也会大幅上升。由此, 对新型的离子液体合成方法的研究备受关注。

为了克服上述两步合成法的缺点, 直接合成法逐渐受到重视并得到广泛的研究。直接合成法通过酸碱中和反应或季铵化反应一步合成离子液体, 操作经济简便, 没有副产物, 产品易纯化。最早的硝基乙胺盐离子液体就是由乙胺的水溶液与硝酸中和反应制备的。1996 年, Bonhote 等用烷基咪唑和三氟甲烷磺酸酯一步反应制备出亲水性的咪唑基三氟甲烷磺酸离子液体 (合成路线如下)^[32,33]。



另外, 不引入卤离子的咪唑基室温离子液体的合成也可采用甲醛、伯胺、乙二醛和四氟硼酸或六氟磷酸溶液一步环化和季铵化而成。例如, 反应体系中加入甲醛、甲胺、乙二醛、正丁胺和四氟硼酸水溶液一步反应生成一种淡黄色室温离子液体混合物, 其中含 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 50%, 1,3-二丁基咪唑四氟硼酸盐([Bbim][BF₄]) 40%, 1,3-二甲基咪唑四氟硼酸盐 10%。这一方法所用的原料廉价易得, 提供了一种咪唑类室温离子液体工业化生产的可能路线。此外, 超声波、微波和电化学等合成辅助手段的运用, 能够使离子液体的制备反应快速有效地进行, 提高离子液体的合成效率。

1.1.4 离子液体的特性

离子液体是一种熔融盐, 常规的离子化合物只有在高温下才能变成液态, 而离子液体在室温附近很宽的温度范围内均为液态。这是因为离子液体中的阴、阳离子体积差异大, 结构不对称, 阴、阳离子之间静电引力小, 离子在室温下能够自由移动而呈液态。因此, 离子液体兼具盐和有机溶剂的双重特性, 使得它与传

统的有机溶剂相比，具有很多独特的性质^[34]：1、蒸汽压极低，几乎不挥发，消除传统有机溶剂使用时挥发对环境造成的污染。2、液态温度范围宽，从低于或接近室温到 300℃ 以上，都具有良好的物理和化学稳定性；3、对许多无机和有机物质都表现出良好的溶解能力，具有溶剂和催化剂的双重功效，可作为许多化学反应的溶剂或催化活性载体；4、结构可设计性。离子液体是由阴阳离子组成的，改变阴阳离子的结构就可以设计出不同的离子液体，因此离子液体的种类是不计其数的。其物理性质（如熔点、黏度等）、化学性质（酸碱性，热稳定性等）也可以通过改变阴阳离子的结构来实现，自行选择所需阴阳离子来合成符合预想的功能化离子液体。5、电化学稳定性好，具有较高的电导率和较宽的电化学窗口，可以用作电化学反应介质或电池溶液；6、具有良好的离子导热性、高热熔及热能储存密度；7、有较强的透光性与高折光率。离子液体这一系列优良的特性决定了离子液体在科学研究领域和工业生产方面具有广泛的应用空间和发展前景。

1.1.5 离子液体的应用

1、离子液体在有机合成中的应用

传统的有机反应大多都是在有机溶剂中进行的，每年对有机溶剂的消耗量都是巨大的，而且由于有机溶剂的易挥发性，使得大量有机溶剂挥发扩散到大气当中，导致环境污染，空气质量下降。同时有机溶剂大多易燃易爆，安全系数较低。基于这众多弊端，研究者们迫切地希望能研究和开发出一种不挥发、不可燃、回收率高的新型溶剂。因此，离子液体替代传统有机溶剂在有机合成中的应用应运而生^[35]。

在离子液体介质中研究有机反应之所以受到如此重视的另一个原因是，大部分有机反应在这样无水、纯离子环境中，表现出了有别于传统分子溶剂的反应历程和结果。如此，传统有机溶剂的挥发和污染问题因为离子液体的取代得到了极大的改善；产物分离也因离子液体与部分作为萃取剂的有机溶剂不混溶而大大简化；有些有机反应只能在某种功能化离子液体中进行，而在传统有机溶剂中难以实现；离子液体在有机反应过程中除了可以作为反应溶剂，还可能参与反应当中促进目标化合物的合成；离子液体的可设计性使得离子液体取代固相合成的固体载体成为可能，实现了某些有机反应的均相化。这众多无可比拟的作用使得离子液体成为传统有机溶剂的有效替代品，也极大地推动了有机合成领域的发展。

2、离子液体在气体分离中的应用

室温离子液体的出现给传统的分离分析科学注入了新的内容。由于离子液体独特的性质，如极低的蒸汽压、结构可设计性、特殊的选择溶解能力等等，使得

其在分离分析领域中成为研究的热点。 CO_2 是造成温室效应最主要的气体，大气中 CO_2 的含量越来越多，全球变暖，使得人类环境发生了改变，因此，对 CO_2 气体的吸收处理成为当前重要的一项任务。离子液体因其低蒸汽压，用于混合气体吸收分离不存在污染气相问题。此外，由于离子液体的结构可设计性，通过改变阴阳离子组合，嫁接不同的官能团可有针对性的合成所需要的离子液体。美国的Brennecke教授及其课题组最早研究了 CO_2 在离子液体中的吸收，并在Nature杂志上报道了用 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 离子液体高效吸收 CO_2 。之后大量的文献研究相继报道，离子液体用于 CO_2 吸收分离得到了快速发展^[36]。

3、离子液体在电化学中的应用

离子液体在电化学应用中研究较早，具有较大的发展潜力。离子液体之所以受到电化学工作者的青睐，是因为离子液体独特的物理化学性质：1、具有较宽的液态范围，几乎不挥发、毒性小；2、能够溶解普通溶剂难以溶解的无机、有机化合物；3、可以研究那些对水敏感或在水溶液中不宜进行的电化学过程；4、拥有较宽的电化学窗口，足以进行非贵金属的电化学沉积。近年来，离子液体在电化学领域中发展迅速，硕果累累。

1951年，Hurley等人报道了由三氯化铝和溴化乙基吡啶摩尔比1:2形成的离子液体，并利用此离子液体进行金属的电沉积^[37]。此后，利用离子液体作为电解液来进行电化学沉积的研究迅速展开。到目前，元素周期表中大部分金属在以离子液体为电解液中的电化学沉积均已被研究。此外，在离子液体中制备合金也被广泛地研究，并且可以通过控制沉积电压和离子液体的不同来调节合金的组成。

1.2 离子液体的表征

1.2.1 离子液体的结构表征

离子液体作为一种新型的液体材料，具有许多无可比拟的特性，而决定其独特性质的关键在于其结构组成。因此，探索离子液体的结构组成成为首要研究任务。目前，常用于鉴别离子液体结构的表征手段有以下几种：核磁共振($^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$)、质谱(MS)、红外光谱(FT-IR)和元素分析(EA)。

核磁共振法主要通过谱图中吸收峰的组数、化学位移值以及峰面积的积分曲线，推断分子中氢原子的种类和数量以及碳原子的种类，从而确定离子液体的结构；红外光谱是分子振动与转动光谱，其吸收的位置与强度，反映了分子结构的特点，可以用来确定化合物的官能团，从而表征离子液体中某些化学键或结构片

段的存在；质谱可以确定离子液体的相对分子质量，包括阴阳离子的组成，对离子液体整体结构的确认有很大的帮助；元素分析法用于检测离子液体的元素组成。其中，核磁共振是检测离子液体化学结构最主要的表征手段，以其他表征方法为辅，共同确定离子液体的准确结构。

1.2.2 离子液体的物性表征

离子液体是具有结构可设计性的绿色溶剂，改变阴阳离子的组成，对其物理性质和化学性质变化具有较大的影响。因此，可以根据需要改变离子液体的阴阳离子组成或者改变阴阳离子上的取代基或官能团的种类，从而设计出具有不同物理化学性质的离子液体。

离子液体的物理化学性质主要包括熔点、黏度、密度、电导率、溶解性和热稳定性等等。这些物化参数对于离子液体的工业应用非常重要^[38]，而离子液体作为一种新型物质，其许多基本的物化数据还是相当匮乏的。近几年，越来越多的科研工作者将目光投入到离子液体的物化性质研究当中，意图通过改变离子液体的结构设计出具有特殊性质的离子液体，并且通过不断地调整离子液体的结构，研究结构与物性之间的关系，掌握规律建立模型，最终获得专门化的功能离子液体应用于某一特定领域。

1、熔点

熔点是物质从晶相到液相的转变温度，是热分析测定的物性数据之一。也是评价离子液体的一个关键参数，因为离子液体的定义就是基于熔点的高低。与常规的分子液体相比，离子液体的相变行为要复杂一些。冷却凝固后的离子液体在加热时由各向异性的晶体变为各项同性的液体是时的温度即为离子液体的熔点 T_m ，表现为吸收大量的热；而在冷却过程中许多离子液体存在着过冷现象，即低于熔点也不凝结直至达到凝固点温度 T_f 时才凝结，甚至许多离子液体在低温时只有玻璃态出现而无确定的熔点，这给离子液体熔点的测定带来了困难。目前离子液体熔点测定所采用的最有效的办法主要是 DSC 法。

由于离子液体结构的多样性，不同阴阳离子的组成，离子液体的熔点差别很大。影响离子液体熔点的因素有很多，如阴阳离子的组成、大小及其对称性，取代基的种类和链长等。研究者们在这方面做了大量的工作，但离子液体熔点与其化学结构之间的关系目前尚没有明确的规律，仅能从已知熔点数据中总结如下经验：

(1) 在离子液体中，有机阳离子的大小和形状对决定熔点大小起着决定性的作用。一般来说，阳离子体积越大，对应的离子液体熔点越小，且咪唑盐室温离子液体的熔点较其他同碳数的铵盐要低。

(2) 在阳离子相同的情况下, 阴离子的体积对熔点影响显著。阴离子体积越大, 熔点越高。如离子液体[EMim][CF₃SO₂]₂的熔点为-21℃, [EMim]N[CF₃CF₂-SO₂]₂的熔点为-1℃, [EMim]C[CF₃SO₂]₃的熔点为39℃, 随着阴离子体积增大, 熔点依次升高; 而配位能力越弱, 则熔点越低。

(3) 在阴离子相同的情况下, 阳离子的对称性和取代基的链长对熔点也有着较大影响^[26,39]。一般来说, 阳离子对称性越好其熔点越高, 离子液体的熔点随着取代基链长的增加通常降低。当烷基链的碳原子数 n 为 4-10 时, 离子液体在冷却时有更强的趋向于生成玻璃态的倾向。当继续增加碳原子数至 n 为 8-10 时, 离子液体的熔点又随取代基链长的增加而升高^[32,40]。

(4) 对于带相同碳数取代基的咪唑类离子液体, 取代基支链越多, 其离子液体的熔点越高。此外, 在其他条件不变的情况下, 在咪唑环 2 号位上引入取代基(如烷基、烷氧基等)将导致熔点显著升高^[41,42]。如离子液体[PMIm]Cl 熔点为 87℃, 而离子液体[PMMIm]Cl 的熔点却高达 188℃。

2、黏度

黏度是离子液体的一个关键特性参数, 常温下大多数离子液体的黏度都较常规有机分子溶剂的黏度大得多^[43], 而黏度过大会使它的传输性质变差, 极大地限制了离子液体的工业应用。因此, 研究影响黏度的因素, 通过控制外在条件或调整离子液体结构, 极大程度地降低离子液体的黏度, 对离子液体的实际应用有着重大的意义。

研究发现, 离子液体中阴阳离子的种类、不同的组合方式等均对有着较大影响。随着阳离子体积增大, 离子液体的黏度相应升高, 且阳离子结构的对称性对黏度有较大影响, 阳离子的对称性越高, 相应离子液体的黏度也越高, 同时增长阳离子上烷基链的增长, 也会使离子液体的黏度增大^[44]。而当阳离子相同时, 阴离子的结构对离子液体黏度的影响也很明显, 一般而言, 阴离子的对称性越高, 相应离子液体黏度也就越高^[45,46], 而阴离子具有非平面对称结构的离子液体黏度也较高。离子液体[BMIm]PF₆ 在 20℃ 时的黏度高达 201mPa·s, 这是因为阴离子 PF₆⁻ 为正八面体结构, 高度对称性使得负电荷得到了较好的分散, 同时 PF₆⁻ 能够和周围离子发生更多的相互作用, 从而导致了黏度的增加。此外, 阴离子的体积和摩尔质量越大, 其对应离子液体的黏度更高。研究表明, 对于常温下离子液体高黏度的原因主要可归因于氢键和范德华力的作用^[30,47]。

此外, 温度对离子液体的黏度有很大的影响^[48], 其黏度随着温度的升高而减小, 但是随着温度的升高, 黏度降低的幅度有所不同。离子液体的制备方法不同对离子液体的黏度大小也有影响, 这主要是由于不同的制备方法制得的离子液体纯度不同导致的。比如在合成过程中残留有卤素原子, 其黏度明显比纯离子液体的黏度高, 这是由于卤素离子易和氢原子形成氢键, 相互作用力增大。而若离

子液体中混有少量水则会使其黏度降低^[49]。

3、密度

密度是离子液体物性中最容易测量和重现性最好的物理参数之一。相比黏度，密度受温度、结构等因素的影响要小得多。当温度升高时，所有离子液体的体积都有不同程度的膨胀，从而导致密度降低^[50,51]。另外，离子液体的纯度对其密度有一定影响。以 25℃ 时的离子液体[BMim]BF₄ 为例，当离子液体中含水量为 4530μg/g 时，密度为 1.12g/cm³；而当含水量为 1.8-3.7μg/g 时其密度上升为 1.26 g/cm³。

研究发现，离子液体的阴阳离子的结构对密度有较大影响。在阴离子相同的条件下，离子液体的密度随着阳离子烷基取代基原子数的增加而降低^[30,44]，而且阳离子含有醚基或羟基的离子液体密度较其他常见离子液体要高^[52]。与阳离子相反，随着阴离子体积和分子量的增大，离子液体的密度随之增加^[53,54]，例如，阳离子相同的情况下，离子液体的密度由大到小随阴离子的变化趋势为： $(CF_3SO_2)N^- > C_3F_7CO_2^- > CF_3CO_2^- > BF_4^-$ 。此外，无论是阳离子取代基或是阴离子中卤素含量的增加都会使密度增大。

4、电导率

离子液体的电导率是其电化学应用的基础。离子液体的室温离子电导率一般在 10⁻³s/m 左右,其大小与离子液体的分子量、离子大小、密度以及黏度有关。其中黏度的影响最明显,黏度越大,离子导电性越差；相反,密度越大,导电性越好。

5、溶解性

由于离子液体在很多方面显示出不同于分子溶剂的特性，研究离子液体与气体或有机、无机液体、固体之间的互相溶解性，对于其在有机合成、催化反应、分离萃取等方面的应用具有重要意义。理论上讲，离子液体的多样性与可设计性，使得离子液体的溶解性具有丰富的内涵。例如，增加阳离子的烷基链长可以降低离子液体在水中的溶解度，对于[C_nmim][BF₄]离子液体，当 n<4 时是亲水性的，而当 n>4 亲水性逐渐减弱并与水形成两相^[55]。在阳离子上引入羟基也可以增加离子液体的亲水性。离子液体的亲水性还与其在水中形成氢键的作用强弱相关，选择与水分子形成氢键能力较强的阴离子也能增加离子液体的水溶性。研究表明，某种特定的有机化合物在离子液体中的溶解度主要取决于其与离子液体之间溶剂化作用的大小。此外，离子液体还可以用来吸收 CO₂，作为温室气体的吸收剂。这一应用也逐渐被科研工作者们广泛地研究^[56-59]。

6、热稳定性

极低的蒸汽压和良好的热稳定性被认为是离子液体优于传统有机溶剂的两个最主要的物理特性。许多离子液体都具有很高的热稳定性和化学稳定性，且具有较宽的稳定液态温度范围。与传统有机溶剂不同的是，大多数离子液体在温度

升高到某一特定值时并不发生简单的气化而是发生分解,此时的分解温度即是离子液体液程的上限温度。对于离子液体的热稳定性通常用热重分析法(TG)和示差扫描量热法(DSC)。

离子液体的热稳定性分别受杂原子-碳原子间作用力和杂原子-氢键之间作用力的限制,因此与组成的阴阳离子的结构和性质密切相关^[58]。一般来说,阴离子为三氟甲基磺酸酰胺和四氟硼酸的咪唑类离子液体热稳定性较其他阴离子的离子液体要高。阳离子结构对离子液体的热稳定性也有一定影响^[60],阳离子的对称性越高,其离子液体的热稳定性越好;但是随着阳离子烷基链长度增加离子液体的热稳定性反而降低。此外,若咪唑环2号氢原子被烷基所取代,则离子液体的热稳定性将有所增强。一般功能化离子液体的热稳定性较常规离子液体差^[61],而且有卤素阴离子组成的离子液体的热稳定性通常要比非卤素离子液体低得多,阴离子的热稳定性顺序为 $\text{NTf}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{卤素离子}$ 。研究还发现咪唑类离子液体的热稳定性要比四烷基铵类离子液体高得多,例如大多数季铵类离子液体的最高工作温度在 150°C 左右,而离子液体 $[\text{EMIm}]\text{BF}_4$ 在 400°C 仍然稳定, $[\text{EMIm}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 和 $[\text{EMIm}]\text{NTf}_2$ 的热稳定性温度也均在 400°C 以上。热稳定性的测定对于离子液体的应用具有非常重要的参考意义,可以根据稳定性的不同选择相应的应用领域。

1.3 碱性功能化离子液体

功能化离子液体(task specific ionic liquids)是指在阴阳离子中引入一个或多个官能团或离子液体阴阳离子本身具有特定的结构而赋予或使得离子液体具有某种特殊功能或特性^[62]。常见的离子液体有酸性离子液体、碱性离子液体、手性离子液体、选择溶解功能化离子液体、氨基酸离子液体、酰胺功能化离子液体、用于催化剂负载的功能化离子液体等^[63-69]。

1.3.1 碱性离子液体

关于离子液体的碱性,早在1975年^[70],阴离子为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的离子液体存在以下形式:当离子液体中 AlCl_3 含量 $X > 0.5$ (X 为摩尔分数)时, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 及 $[\text{AlCl}_4]^-$ 是离子液体中阴离子的主要存在形式,体系显酸性;当 $X = 0.5$ 时,阴离子为 $[\text{AlCl}_4]^-$ 显中性;而当离子液体中 AlCl_3 含量 $X < 0.5$ 时,离子液体中的阴离子以 Cl^- 及 $[\text{AlCl}_4]^-$ 的形式存在,体系显碱性。

碱性离子液体较酸性离子液体发展缓慢,近年来,碱性离子液体逐渐受到人

们的重视,越来越多的文献报道了各类碱性离子液体的合成及其应用。碱性功能化离子液体作为一类新型的碱性催化材料为碱性催化领域提供了较大的发展空间。

1.3.2 碱性离子液体的催化应用

随着“绿色化学”理念的兴起,离子液体因其结构可设计性、种类繁多以及其众多特性使得离子液体受到众多研究者的重视。近几年,更是在各个领域得到广泛的研究和应用。催化剂是许多化学化工反应过程中至关重要的因素之一,只要有化学反应,就需要研究如何提高反应速率,就会有对催化剂的研究。在化工生产和化学研究者,绝大多数催化反应都是在溶液中进行的,反应过程中溶剂和催化剂对反应速率、转化率和选择性的影响是催化工作者们研究的重点。然而传统的溶剂存在着易挥发、易燃易爆、有毒等弊端,而传统催化剂大多制备过程复杂、难分离、回收性能差、催化性能不佳等。因此,研究和开发一类新的绿色催化剂是化学工作者们共同的研究方向^[71]。

离子液体作为 21 世纪新型催化剂已广泛应用于各类反应当中。离子液体按照酸碱性分类可以分为:酸性离子液体、中性离子液体和碱性离子液体。其中酸性离子液体和中性离子液体已经被广泛研究并应用于催化反应中,而关于碱性离子液体催化反应的报道也不是很多。碱性离子液体相对于传统固体碱具有明显的优点,如离子液体在水和空气中稳定存在,催化效率较高,更重要的是能够高效回收循环利用,经济环保。碱性离子液体不仅可以作为催化剂催化反应进行,还可以作为反应溶剂,使得反应呈现出普通催化剂所没有的结果。目前,已有许多文献报道将碱性离子液体应用于 Henry 反应^[72,73]、Knoevenagel 缩合反应^[74,75]、Michael 加成反应^[76,77]、Aldol 缩合反应^[78,79]和酯交换反应^[80,81]等碱性催化反应中。

1.4 本论文的研究背景和研究内容

离子液体作为一种新型“软”功能材料,以其结构和性质可设计性、液态范围宽、挥发性低、污染小等优点,为科学家研究新的液态物质提供了非常大的探索空间,目前离子液体已经广泛应用于工业反应催化、气体分离、电化学等领域。但由于传统离子液体大多黏度较高,传输性能较差,在一定程度上限制了其工业化发展。因此,低黏度离子液体是当前离子液体设计合成领域的一个研究热点。此外,碱性功能化离子液体作为一类新型的碱性催化材料,有望取代传统的碱性

催化剂而受到广泛关注，已成为绿色化学的热门研究方向之一。

基于以上问题，本论文旨在研究开发新型低黏度离子液体并测定其物化性质，揭示密度、黏度、折射率和电导率等物化性质随温度和阴阳离子结构的变化规律。此外，本论文意图开发一类新型、高效的碱性催化剂，以解决传统催化剂制备过程复杂、催化性能较低、对设备腐蚀性大等问题。根据特定的反应需要设计合成一系列含钨酸根的碱性离子液体，应用于催化碳酸二甲酯和月桂醇反应合成碳酸二月桂酯。对比了不同离子液体和传统催化剂对该反应的催化性能，探究了该串联反应的最佳反应条件。通过变温核磁氢谱实验揭示了离子液体与反应底物之间的作用机制。此外，对该酯交换反应建立动力学模型，详细考察了相关动力学参数。

第二章 低黏度苯酚盐离子液体的设计合成与表征

2.1 前言

近几年来,许多新型功能化离子液体被成功合成并应用于各个领域^[82-87]。然而,这些离子液体的应用面临着一个巨大的难题,即离子液体的黏度大多较高。而离子液体黏度过高会导致在热交换、气体吸收和液液提取等过程中传质阻力增大,平衡时间延长。因此,通过调整离子液体阴阳离子结构设计合成出低黏度的离子液体成为当前人们研究的热点。2001年,MacFarlane等首次报道了一系列低黏度的二氰胺类离子液体^[88]。研究表明,3-甲基-1-乙基咪唑二氰胺离子液体黏度最低,室温下仅为21 mPa·s。此后,吴有庭教授课题组设计合成出了以不对称四烷基铵根离子为阳离子的低黏度氨基酸类离子液体,并将其应用于CO₂气体吸收^[89],其中[N₂₂₂₄][L-Ala]离子液体可以在30分钟内就达到CO₂的吸收平衡。其他苯酚盐、酰亚胺盐和乙醚功能化低黏度离子液体也被陆续报道出来并将其应用于SO₂或CO₂吸收^[90-92]。

尽管低黏度离子液体的合成得到了一定的发展,但是仍然仅有少部分由一些昂贵的阳离子[Tf₂N]和[N(CN)₂]等合成的低黏度离子液体,合成成本较高,而且在室温条件下黏度低于20 mPa·s的离子液体更是寥寥无几^[88,89,93]。因此,设计合成出低成本和更低黏度的离子液体成为研究者们迫切的渴求。此外,离子液体的黏度、密度、折射率和电导率等一系列物理性质是其工业应用过程中的重要参数,而建立完整的物性数据系统对离子液体分子模拟计算方法的发展也具有非常重要的意义^[94,95]。为了使离子液体能够更好地应用于各个领域,其物性数据的研究是非常重要的也是必不可少的过程。

因此,在本章工作中我们设计合成了四种低黏度苯酚盐离子液体,此类离子液体成本较低,合成过程简单,选用四甲基胍和苯酚及其衍生物直接通过酸碱中和一步法得到目标离子液体。合成的低黏度离子液体通过核磁共振(¹H NMR和¹³C NMR)、傅立叶红外光谱(FT-IR)和元素分析等方法进行结构表征,采用示差扫描热量分析法(DSC)和热重分析法对离子液体的热稳定性进行表征。详细测定了一些重要的物理性质,如密度、黏度、电导率和折射率在常压下随温度的变化规律。在本章工作中还研究了苯酚盐离子液体中阴离子取代基的不同对其物

理性质的影响。

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂与仪器

本实验所用的试剂与仪器列于表 2-1 和表 2-2 中。

表 2-1 实验中所用试剂的纯度和生产厂家

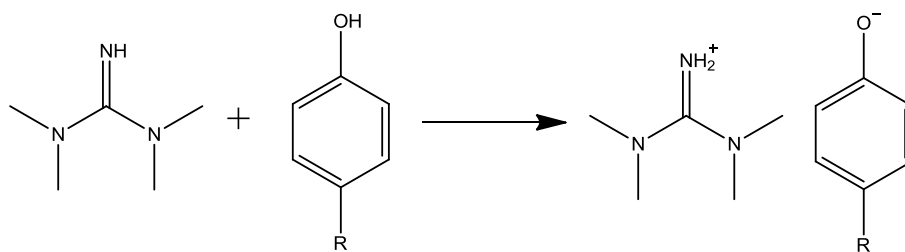
原料/试剂	纯度	生产厂家
四甲基胍	99%	上海阿拉丁试剂有限公司
苯酚	AR	天津市福晨化学试剂厂
对甲基苯酚	99%	萨恩化学技术(上海)有限公司
对甲氧基苯酚	99%	上海阿拉丁试剂有限公司
对氟苯酚	99%	萨恩化学技术(上海)有限公司
无水乙醇	AR	天津市福晨化学试剂厂

表 2-2 实验中所用仪器的型号和生产厂家

仪器	型号	生产厂家
电子天平	TX2202L	日本岛津公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
低温冷却循环泵	DLSB-5120	杭州惠创仪器设备有限公司
红外光谱仪	Nicolet 6700	Thermo 公司
核磁共振仪	AVANCE 400	BRUKER 公司
元素分析仪	EA3000	意大利欧维特公司
热重-差热分析仪	Perkin-Elmer TG/DTA	Perkin Elmer 公司
差示扫描量热仪	Netsch DSC 200F3	德国耐驰仪器制造有限公司
密度分析仪	Anton paar DMA4500	奥地利安东帕公司
黏度仪	Brookfield DV II+ Pro	美国 Brookfield 公司
阿贝折射仪	WAY-2W	上海申光仪器公司
电导率仪	DDJS-308A	上海精密仪器仪表有限公司

2.2.2 苯酚盐离子液体的设计合成

本实验成功合成出[TMG][PhO]、[TMG][4-Me-PhO]、[TMG][4-MeO-PhO]，和[TMG][4-F-PhO]四种碱性离子液体，合成过程如下：



R=H,methyl,methoxyl,fluorine

图 2-1 苯酚盐离子液体的合成路线

称取5.76g (0.05mol) 四甲基胍置于25ml圆底烧瓶中，然后投入等摩尔量的苯酚4.7g (0.05mol) 置于恒温加热磁力搅拌器中搅拌，在室温下反应2小时得到目标离子液体[TMG][PhO]，其余三种离子液体亦采取相同的方法合成（合成路线如图2-1）。对合成的离子液体进行水分含量测定，测得四种离子液体的水分百分含量均低于0.1%，说明合成的离子液体纯度较高。此外，该反应采用酸碱中和一步法直接合成，过程简便、耗能低、收率极高，几乎无副产物，无需后期除杂过程，是本章工作的亮点之一。

本实验合成的四种苯酚盐离子液体在室温下呈流动的液态（如图2-2），具有极低的黏度，298.15K时离子液体[TMG][PhO]的黏度值低至13.4 mPa·s，如此低黏度的离子液体在以往报道中都是寥寥无几的。在本文中讨论了离子液体黏度随温度的变化规律，这对设计合成更多低黏度离子液体具有非常重要的意义。

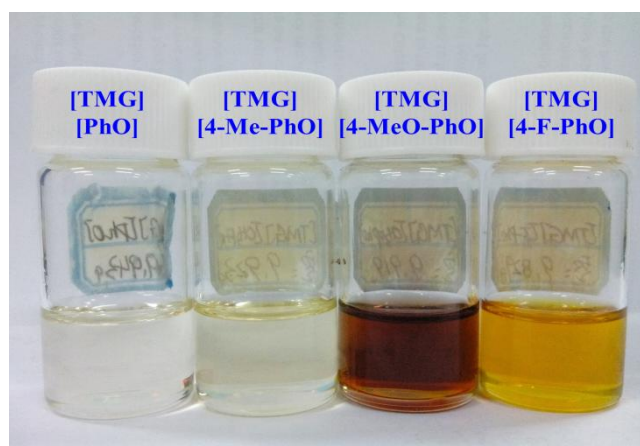


图 2-2 苯酚盐离子液体成品图

2.2.3 苯酚盐离子液体的结构表征

合成的四种苯酚盐离子液体的结构通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、FT-IR 光谱和元素分析进行表征, 数据表明本实验合成的离子液体确为目标离子液体, 结果如下:

[TMG][PhO]. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 2.69 (s, 12H), 6.46 (t, 1H), 6.52 (d, 2H), 7.01 (t, 2H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 166.54, 160.17, 129.25, 117.31, 116.58, 39.20; IR: $\bar{\nu} = 3343, 2938, 1827, 1597, 1469, 1260, 755, 698, 512 \text{ cm}^{-1}$; 有机元素分析(%), 计算值: C 63.13, H 9.15, N 20.08, found: C 63.02, H 9.21, N 20.16.

[TMG][4-Me-PhO]. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 1.94 (s, 3H), 2.61 (s, 12H), 6.35 (d, 2H), 6.69 (d, 2H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 166.64, 157.42, 129.67, 126.14, 116.21, 39.14, 20.43; IR: $\bar{\nu} = 3346, 2940, 1873, 1565, 1261, 1098, 825, 508 \text{ cm}^{-1}$; 有机元素分析(%), 计算值: C 64.54, H 9.48, N 18.82, found: C 64.72, H 9.31, N 18.90.

[TMG][4-MeO-PhO]. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 2.57 (s, 12H), 3.44 (s, 3H), 6.37 (d, 2H), 6.51 (d, 2H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 166.82, 153.37, 151.70, 116.65, 114.62, 55.70, 39.11; IR: $\bar{\nu} = 3343, 2951, 1850, 1591, 1518, 1234, 1106, 1040, 834, 737, 523 \text{ cm}^{-1}$; 有机元素分析(%), 计算值: C 60.23, H 8.84, N 17.56, found: C 60.32, H 8.91, N 17.63.

[TMG][F-PhO]. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 2.45 (s, 12H), 6.26 (t, 2H), 6.49 (t, 2H); ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 166.44, 156.47, 153.99, 116.81, 115.29, 39.10; IR: $\bar{\nu} = 3337, 2944, 1858, 1591, 1508, 1196, 1089, 828, 750, 517 \text{ cm}^{-1}$; 有机元素分析(%), 计算值: C 58.13, H 7.98, N 18.49, found: C 58.22, H 7.84, N 18.53.

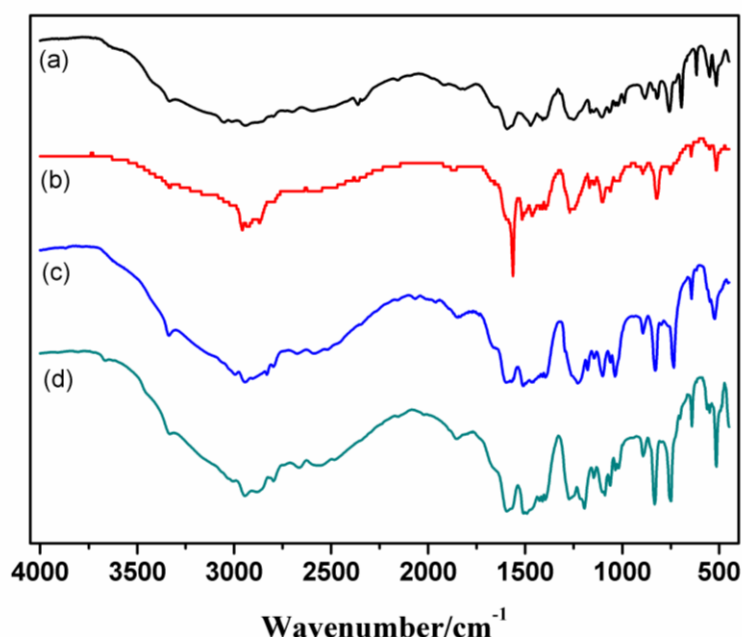


图 2-3 (a) [TMG][PhO], (b) [TMG] [4-Me-PhO], (c) [TMG] [4-MeO-PhO], (d) [TMG][F-PhO]四种离子液体的红外光谱图

2.2.4 苯酚盐离子液体的物化性质测定

2.2.4.1 苯酚盐离子液体的热稳定性测定

离子液体的热稳定性通过热重分析仪进行测定。将样品置于铝坩埚中，在氮气保护下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 25°C 加热至 350°C ，仪器温度的精确率在 3°C 以内。通过热重分析可以描绘出离子液体在加热过程中质量的变化过程，从而计算出分解温度 (T_d)。分解温度的计算方法是以分解前的基线与分解过程的曲线切线的交叉点作为分解温度。离子液体分解温度的测定对于其在各个领域中的应用都具有非常重要的参考价值^[51]。

此外，离子液体的熔点 (T_m) 可通过差示量热分析仪进行测定。同样，将样品置于铝坩埚中，在氮气保护下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率从 25°C 升温至 60°C ，再从 60°C 逐步冷却至 -60°C ，然后再升温至 60°C ，最后冷却至室温。通过这样一个温度变化过程，绘制出 DSC 曲线，从而计算出离子液体的熔点 (T_m)。

2.2.4.2 苯酚盐离子液体的密度和黏度测定

离子液体的密度通过安东帕密度仪 (DMA4500) 进行测定。在每次数据测定之前，均用二次蒸馏水和干燥空气对仪器进行校正。测试时，用针管量取约 2mL 离子液体样品，注入测试管当中，在仪器操作版面上设置从 298.15K 逐步

升温至 243.15K，每 5K 保持温度一段时间并记录黏度值。此过程无需人工计数，结果较为精确，精密度为 $0.00001\text{g}/\text{cm}^3$ 。

离子液体的黏度通过布氏黏度仪 (DV II+ Pro) 进行测定。每次测定数据之前，用二次蒸馏水或无水乙醇对仪器进行校正。测试时，用小试管取 1mL 样品置于水浴中，设置水浴温度，从 298.15K 开始升温至 243.15K，每 5K 保持温度一段时间并记录数据，然后绘制成黏度-温度曲线。

2.2.4.3 苯酚盐离子液体的折射率和电导率测定

离子液体的电导率由 DDJS-308A 型电导率仪进行测定。其测定方法与黏度值测定方法类似，用小试管取 1mL 样品置于水浴中，设置水浴温度，从 298.15K 开始升温至 243.15K，每 5K 保持温度一段时间并记录数据。电导率数值的精确度为误差小于 3%。

离子液体的折射率由 WAY-2W 型阿贝折射仪进行测定。每次测试前，均用乙醇清洗样品台，然后用无水乙醇或二次蒸馏水校正仪器，避免误差。测试方法为，用小吸管吸取一定样品平铺于镜面上，然后设置与折射仪相连的水浴温度，从 298.15K 逐步升温至 243.15K，每 5K 保持温度一段时间并记录数据。

2.3 结果与讨论

2.3.1 苯酚盐离子液体的热稳定性

图 2-4 和图 2-5 分别为苯酚盐离子液体的热重分析谱图和 DSC 曲线图，其热稳定性数据测定结果列于表 2-3 中。结果显示，四种离子液体均为一步分解，分解温度 (T_d) 均在 100-115 $^{\circ}\text{C}$ 范围内，而且熔点 (T_m) 均低于 -50 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可知，这四种苯酚盐离子液体的热稳定性并不好，主要的原因可能是苯酚及其衍生物的阴离子容易被氧化，导致其合成的离子液体也具有较弱的稳定性。文献中报道的以三氟甲磺酰亚胺 (Tf_2N) 为阴离子合成的四甲基胍类离子液体具有非常好的热稳定，这进一步说明了造成苯酚盐离子液体热稳定性差的主要原因是阴离子的消极影响^[96]。

此外，结果表明，离子液体的分解温度不同与阴离子结构的不同有关，由热稳定性数据可知，[TMG][4-MeO-PhO]的分解温度明显高于其他三种离子液体，最主要的原因可能是该离子液体分子结构最复杂，分子量和体积均大于其他三种离子液体，因此分解温度最高。

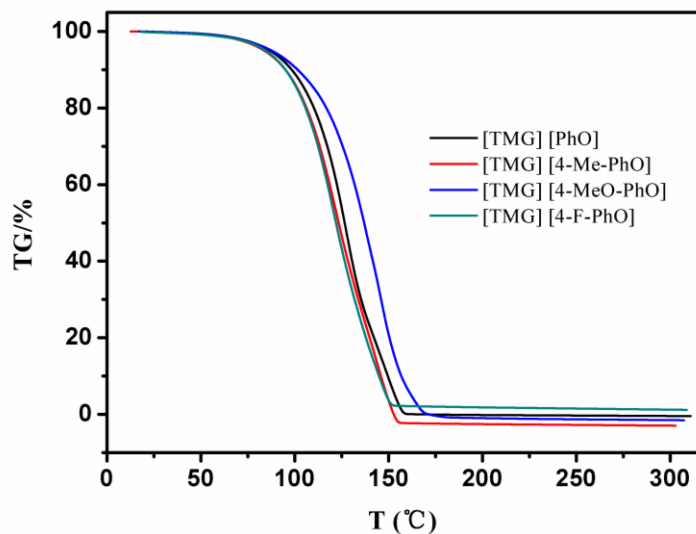


图2-4 苯酚盐离子液体的热重分析曲线图

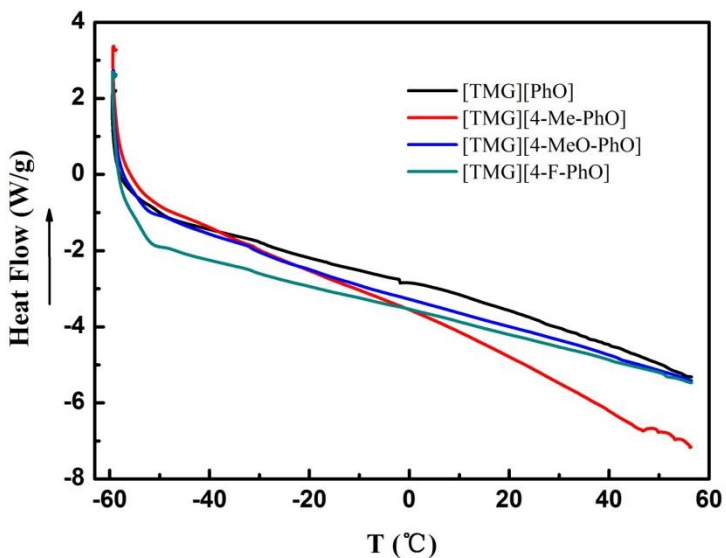


图 2-5 苯酚盐离子液体的 DSC 曲线图

表 2-3 苯酚盐离子液体的热稳定性数据

序号	离子液体	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
1	[TMG][PhO]	-53.8	104
2	[TMG][4-Me-PhO]	-51.5	100
3	[TMG][4-MeO-PhO]	-52.6	115
4	[TMG][4-F-PhO]	-52.8	100

2.3.2 苯酚盐离子液体的密度

不同温度下四种苯酚盐离子液体的密度值列于表 2-4，由实验数据可知，在 298.15K 时，四种离子液体的密度值在 1.03468 至 1.10683 g cm^{-3} 范围内变化。而此数值明显高于以 $[\text{P}_{66614}]^+$ 为阳离子的苯酚盐离子液体的密度^[91]。导致这一现象最主要的原因可能是 $[\text{P}_{66614}]^+$ 阳离子的体积较大，因此密度更小。

密度随温度的变化规律如图 2-6。由图中结果可知，密度与时间呈线性关系，而且随着温度升高，离子液体的密度逐渐减小。相同温度下，四种离子液体的密度呈一定的大小关系： $[\text{TMG}][4\text{-Me-PhO}] < [\text{TMG}][\text{PhO}] < [\text{TMG}][4\text{-MeO-PhO}] < [\text{TMG}][4\text{-F-PhO}]$ 。结果表明，随着阴离子分子量的增大并没有使离子液体的密度值相应地增加，而这一现象与陶端健老师和 Ziyada 课题组所报道的胆碱类和咪唑类离子液体相一致^[51,97]。更值得关注的现象是改变苯酚盐阴离子中取代基的种类对其密度具有重要的影响。例如， $[\text{TMG}][4\text{-F-PhO}]$ 离子液体的分子量虽小，但其密度却最大，主要的原因可能是 $[\text{TMG}][4\text{-F-PhO}]$ 分子中存在氟原子，使得分子间形成氢键，从而具有较强的作用力。且氟原子作为吸电子基，具有比其他阴离子更强的电负性，进而增强了分子间凝聚，表现出更高的密度。此外，将 CH_3COO^- 阴离子中 CH_3 上的 H 用 $-\text{OH}$ 或 $-\text{NH}_2$ 取代，也表现出相同的变化趋势^[98]。

表 2-4 不同温度下苯酚盐离子液体的密度值

T/K	$\rho/(\text{g cm}^{-3})$			
	$[\text{TMG}][\text{PhO}]$	$[\text{TMG}][4\text{-Me-PhO}]$	$[\text{TMG}][4\text{-MeO-PhO}]$	$[\text{TMG}][4\text{-F-PhO}]$
298.15	1.03468	1.01279	1.07352	1.10683
303.15	1.03043	1.00857	1.06922	1.10229
308.15	1.02620	1.00436	1.06490	1.09774
313.15	1.02197	1.00015	1.06059	1.09319
318.15	1.01773	0.99593	1.05627	1.08866
323.15	1.01350	0.99171	1.05195	1.08412
328.15	1.00926	0.98747	1.04761	1.07958
333.15	1.00501	0.98322	1.04327	1.07504
338.15	1.00075	0.97896	1.03891	1.07050
343.15	0.99648	0.97468	1.03454	1.06594

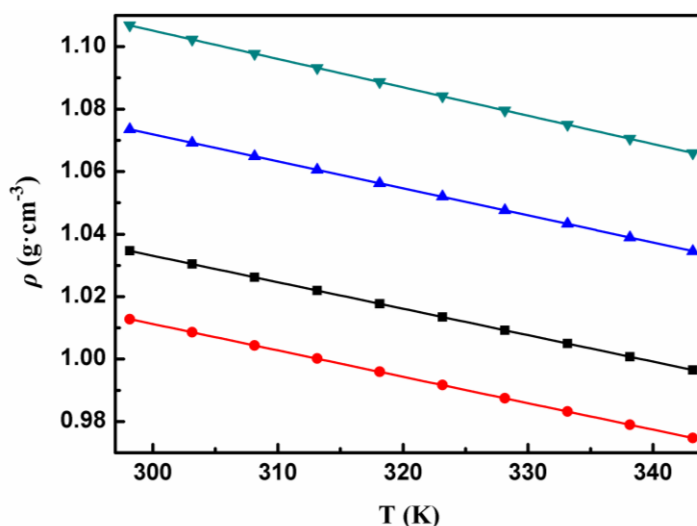


图 2-6 苯酚盐离子液体的密度随温度的变化
[TMG][PhO] (■), [TMG][4-Me-PhO] (●), [TMG][4-MeO-PhO] (▲), [TMG][4-F-PhO] (▼)

2.3.3 苯酚盐离子液体的黏度

不同温度下离子液体的黏度测定结果如表 2-5 和图 2-7。数据表明，随着温度升高，离子液体的黏度值明显下降，且阴离子的结构对离子液体的黏度具有较强的影响。相同温度下，离子液体[TMG][PhO]中阴离子体积最小，其黏度值最低，反之，离子液体[TMG][4-MeO-PhO]中阴离子体积最大，其黏度值最高。由此可知，本实验合成的四种苯酚盐离子液体中，阴离子体积越大，离子液体的黏度值越高，这与之前文献所报道的规律一致^[99,100]。此外，查阅文献发现，四甲基胍苯酚盐离子液体的黏度较其他苯酚盐离子液体的黏度低的多。例如，室温下 [TMG][4-Me-PhO] 和 [TMG][4-MeO-PhO] 两种离子液体的黏度值仅为 17.4 mPa s 和 32.4 mPa s，而 [P₆₆₆₁₄][4-Me-PhO] 和 [P₆₆₆₁₄][4-MeO-PhO] 离子液体的黏度值却高达 392.7 mPa s 和 253.4 mPa s，这可能是阳离子 [P₆₆₆₁₄]⁺ 体积较大引起的^[91]。

表 2-5 不同温度下苯酚盐离子液体的密度值

T/K	η /(mPa s)			
	[TMG][PhO]	[TMG][4-Me-PhO]	[TMG][4-MeO-PhO]	[TMG][4-F-PhO]
298.15	13.40	17.40	32.40	40.50
303.15	9.09	12.60	23.20	26.80
308.15	6.14	8.66	15.40	17.90
313.15	4.30	6.02	11.10	12.10
318.15	3.07	4.36	7.80	8.10
323.15	2.33	3.32	5.89	6.02
328.15	1.72	2.52	4.42	4.42
333.15	1.23	1.90	3.50	3.32
338.15	0.98	1.54	2.70	2.52
343.15	0.74	1.17	2.21	2.03

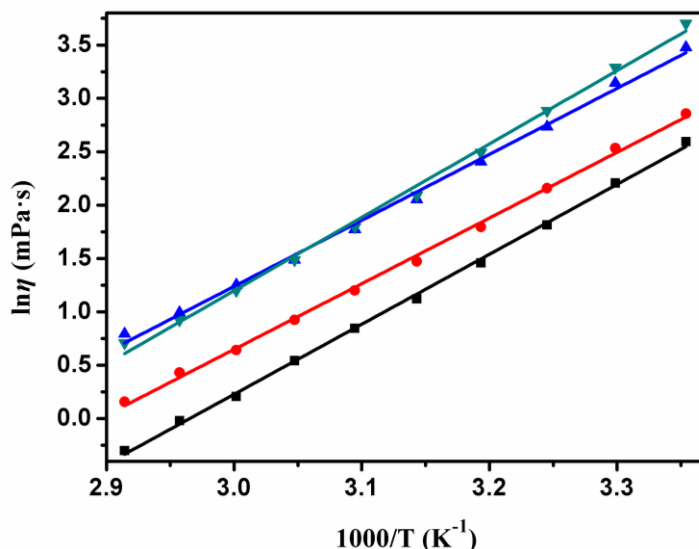


图 2-7 苯酚盐离子液体的黏度与温度的关系图

[TMG][PhO] (■), [TMG][4-Me-PhO] (●), [TMG][4-F-PhO] (▲), [TMG][4-MeO-PhO] (▼)

2.3.4 苯酚盐离子液体的折射率

折射率随温度的变化关系如图 2-8，由图可知，苯酚盐离子液体的折射率随温度的升高而有一个明显的下降趋势，详细的数值列于表 2-6 中。数据表明，温度为 298.15K 时，四种苯酚盐离子液体的折射率值在 1.5358 至 1.5306 之间。这与烷基咪唑溴盐离子液体的折射率值相一致^[101]。此外，离子液体的阴离子不同也会对折射率造成影响，相同温度下，本实验合成的四种离子液体的折射率大小关系为： $[\text{TMG}][4\text{-F-PhO}] < [\text{TMG}][4\text{-Me-PhO}] < [\text{TMG}][4\text{-MeO-PhO}] < [\text{TMG}][\text{PhO}]$ 。由此表明，离子液体的折射率与其阴离子的分子量并没有直接关系，而与离子液体的分子体积和单位体积离子对的极化率相关^[102]。

表 2-6 不同温度下苯酚盐离子液体的折射率值

T/K	n_D			
	[TMG][PhO]	[TMG][4-Me-PhO]	[TMG][4-MeO-PhO]	[TMG][4-F-PhO]
298.15	1.5358	1.5293	1.5334	1.5206
303.15	1.5332	1.5270	1.5309	1.5183
308.15	1.5305	1.5250	1.5282	1.5161
313.15	1.5282	1.5223	1.5255	1.5138
318.15	1.5258	1.5198	1.5230	1.5108
323.15	1.5230	1.5172	1.5205	1.5082
328.15	1.5202	1.5148	1.5180	1.5055
333.15	1.5178	1.5120	1.5153	1.5030
338.15	1.5150	1.5088	1.5126	1.5006
343.15	1.5122	1.5060	1.5102	1.4980

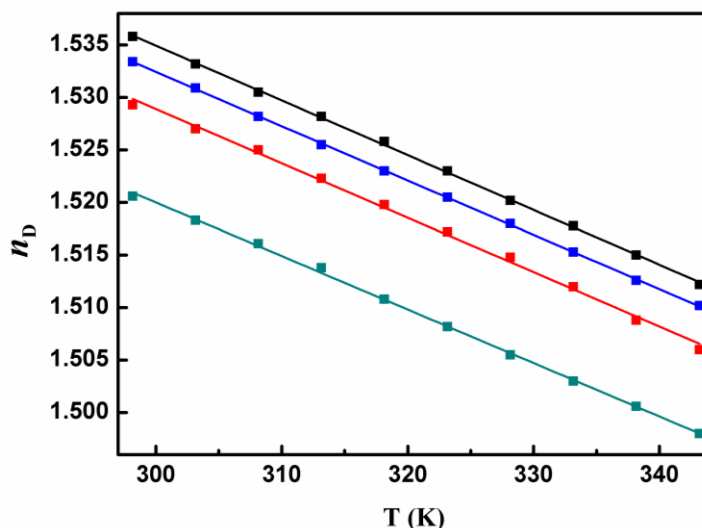


图 2-8 苯酚盐离子液体的折射率随温度的变化

[TMG][PhO] (■), [TMG][4-Me-PhO] (●), [TMG][4-MeO-PhO] (▲), [TMG][4-F-PhO] (▼)

2.3.5 苯酚盐离子液体的电导率

苯酚盐离子液体的电导率测定结果列于表 2-7 中, 其电导率的变化规律与以 Tf_2N 为阴离子的四甲基胍离子液体相类似。由图 2-9 可知, 苯酚盐离子液体电导率随着温度的升高而显著增大, 例如, 温度从 298.15K 升高到 343.15K, [TMG][PhO] 的电导率从 $240\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ 升至 $1838\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$, 增加了近 8 倍。此外, 相同温度下, 苯酚盐离子液体的电导率大小关系为: [TMG][4-MeO-PhO] < [TMG][4-Me-PhO] < [TMG][4-F-PhO] < [TMG][PhO], 由此可知, 离子液体的电导率随着阴离子的分子量减小而增大。主要原因是阴离子体积增大会促进离子聚合度的增加, 从而导致离子迁移率降低^[103,104]。因此本实验合成的四种苯酚盐离子液体中, 阴离子分子量更大离子液体的具有更弱的电导性。

表 2-7 不同温度下苯酚盐离子液体的电导率值

T/K	$\sigma/(\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1})$			
	[TMG][PhO]	[TMG][4-Me-PhO]	[TMG][4-MeO-PhO]	[TMG][4-F-PhO]
298.15	240	151.2	140.5	159
303.15	333	217	191.4	240
308.15	457	296	255	335
313.15	626	385	329	473
318.15	787	507	428	627
323.15	964	623	526	792
328.15	1159	747	629	982
333.15	1380	878	735	1180
338.15	1606	1019	850	1408
343.15	1838	1173	961	1640

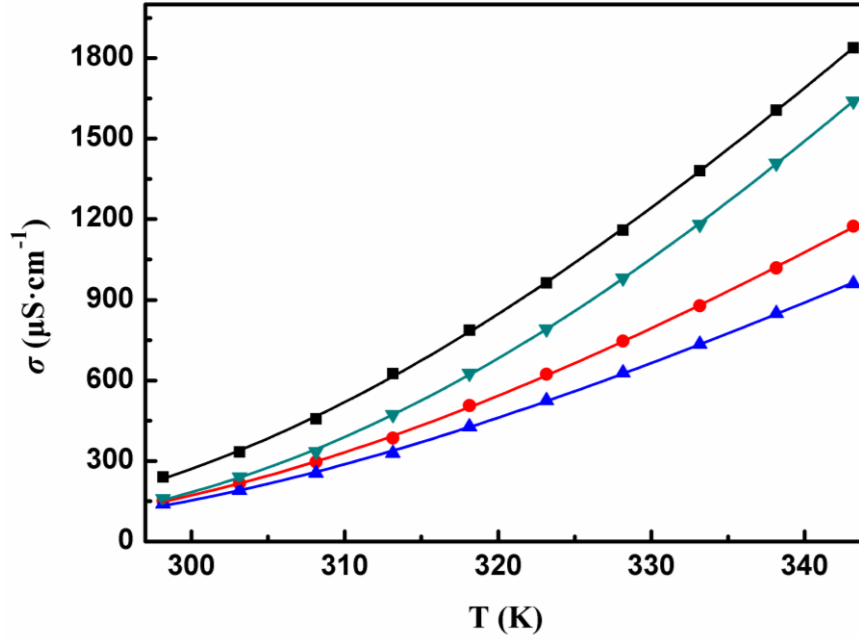


图 2-9 苯酚盐离子液体的电导率随温度的变化
[TMG][PhO] (■), [TMG][4-Me-PhO] (●), [TMG][4-MeO-PhO] (▲), [TMG][4-F-PhO] (▼)

根据以上实验结果, 密度(ρ), 黏度 (η), 折射率(n_D)和电导率(σ)等物理性质随温度的变化, 分别拟合为以下公式^[51,105,106]:

$$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) = A_0 + A_1 T \quad (2-1)$$

$$\ln \eta/(\text{mPa} \cdot \text{s}) = A_2 + A_3 / T \quad (2-2)$$

$$n_D = A_4 + A_5 T \quad (2-3)$$

$$\sigma / (\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) = A_6 \cdot \exp\left(\frac{-A_7}{T - A_8}\right) \quad (2-4)$$

其中, T 是开尔文温度, $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7$ 和 A_8 为拟合系数。对拟合曲线进行线性回归, 得到相关系数和标准偏差(SD), SD的计算公式如下(2-5), 具体数值列于表2-8,2-9,2-10和2-11。

$$\text{SD} = \sqrt{\sum_i^N (Z_{\text{exp}} - Z_{\text{calc}})^2 / N} \quad (2-5)$$

其中, N 是实验次数, Z_{exp} 和 Z_{calc} 分别为实验值和计算值。拟合数据表明, 实验结果与拟合曲线的相关系数均在0.99以上。离子液体黏度、密度与温度的关系可通过Arrhenius公式和Vogel-Tamman-Fulcher (VTF)进行拟合。

表2-8 通过公式2-1计算所得密度的拟合系数与标准偏差 (SD)

离子液体	A_1	$A_2 \cdot 10^4$	$SD \cdot 10^7$	R^2
[TMG][PhO]	1.28762	-8.48327	4.02198	1
[TMG][4-Me-PhO]	1.26516	-8.46327	7.88904	0.99999
[TMG][4-MeO-PhO]	1.33174	-8.65939	7.13609	0.99999
[TMG][4-F-PhO]	1.37766	-9.08376	1.55464	1

表2-9 通过公式2-2计算所得折射率的拟合系数与标准偏差 (SD)

离子液体	A_3	A_4	SD	R^2
[TMG][PhO]	-19.43511	6.55444	0.07797	0.99873
[TMG][4-Me-PhO]	-17.81060	6.15298	0.09139	0.99802
[TMG][4-MeO-PhO]	-17.30556	6.18161	0.1239	0.9964
[TMG][4-F-PhO]	-19.42206	6.87352	0.13859	0.99635

表2-10 通过公式2-3计算所得密度的拟合系数与标准偏差 (SD)

离子液体	A_5	$A_6 \cdot 10^4$	$SD \cdot 10^6$	R^2
[TMG][PhO]	1.69134	-5.21333	4.09977	0.99944
[TMG][4-Me-PhO]	1.68426	-5.17818	9.29706	0.99711
[TMG][4-MeO-PhO]	1.68749	-5.16848	1.96199	0.99987
[TMG][4-F-PhO]	1.67285	-5.09455	5.39156	0.99899

表2-11 通过公式2-4计算所得电导率的拟合系数与标准偏差 (SD)

离子液体	A_7	A_8	A_9	SD	R^2
[TMG][PhO]	27464.27326	-281.33286	-239.10655	3098.34962	0.99982
[TMG][4-Me-PhO]	15963.06208	-266.35135	-241.21466	1821.8504	0.99979
[TMG][4-MeO-PhO]	11991.85436	-257.56956	-240.93913	1782.45859	0.99861
[TMG][4-F-PhO]	32506.72034	-304.64163	-241.1524	2960.67592	0.99991

离子液体的热膨胀系数通过不同温度下的密度值计算得到，计算公式如下^[107]：

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\frac{A_1}{A_0 + A_1 T} \quad (2-6)$$

其中， α_p 、 ρ 和 T 分别为热膨胀系数、密度和开尔文温度， A_0 和 A_1 为公式2-1中的拟合参数。不同温度下苯酚盐离子液体的热膨胀系数列于表2-12，由数据可

知, 在298.15至343.15 K温度范围内, 热膨胀系数无明显变化, 其平均相对偏差小于4%。由此说明, 离子液体的热膨胀系数受温度的影响很小, 这一现象与其他文献报道的咪唑、季铵离子液体类似^[108,109]。

表2-12 不同温度下的热膨胀系数 α_p

T/K	$\alpha_p \cdot 10^4 / (\text{K}^{-1})$			
	[TMG][PhO]	[TMG][4-Me-PhO]	[TMG][4-MeO-PhO]	[TMG][4-F-PhO]
298.15	8.1988	8.3561	8.0660	8.2070
303.15	8.2326	8.3911	8.0987	8.2408
308.15	8.2666	8.4265	8.1316	8.2749
313.15	8.3009	8.4621	8.1648	8.3093
318.15	8.3355	8.4981	8.1983	8.3440
323.15	8.3704	8.5344	8.2320	8.3789
328.15	8.4056	8.5709	8.2661	8.4142
333.15	8.4411	8.6078	8.3004	8.4497
338.15	8.4768	8.6450	8.3350	8.4856
343.15	8.5129	8.6826	8.3699	8.5217

表2-13 不同温度下的摩尔电导率 Λ

T/K	$\Lambda / (\text{mS cm}^2 \text{ mol}^{-1})$			
	[TMG][PhO]	[TMG][4-Me-PhO]	[TMG][4-MeO-PhO]	[TMG][4-F-PhO]
298.15	48.47876	33.24776	31.16849	32.60934
303.15	67.54171	47.97981	42.69374	49.42438
308.15	93.07445	65.72145	57.23073	69.27415
313.15	128.0214	85.84212	74.13892	98.21806
318.15	161.6175	113.5230	96.84266	130.7378
323.15	198.7923	140.0903	119.5057	165.8340
328.15	240.0085	168.6947	143.4990	206.4822
333.15	286.9822	199.1355	168.3792	249.1628
338.15	335.4024	232.1208	195.5415	298.5670
343.15	385.4990	268.3742	222.0107	349.2504

离子液体的摩尔电导率通过密度值和电导率进行计算, 计算过程如下:

$$\Lambda = \sigma \cdot M / \rho \quad (2-7)$$

其中, Λ 为摩尔电导率, M 为摩尔质量, ρ 为密度。摩尔电导率的计算值列于表 2-13。此外, 摩尔电导率和黏度之间的关系可应用 Walden 规则进行描述^[110,111]。

$$\Lambda \cdot \eta = W \quad (2-8)$$

其中, η 为动力黏度, W 是与温度相关的常数。图 2-10 给出了苯酚盐离子液体在 298.15-343.15K 温度范围内 $\ln(\Lambda)$ 随 $\ln(\eta^{-1})$ 变化的 Walden 曲线图。

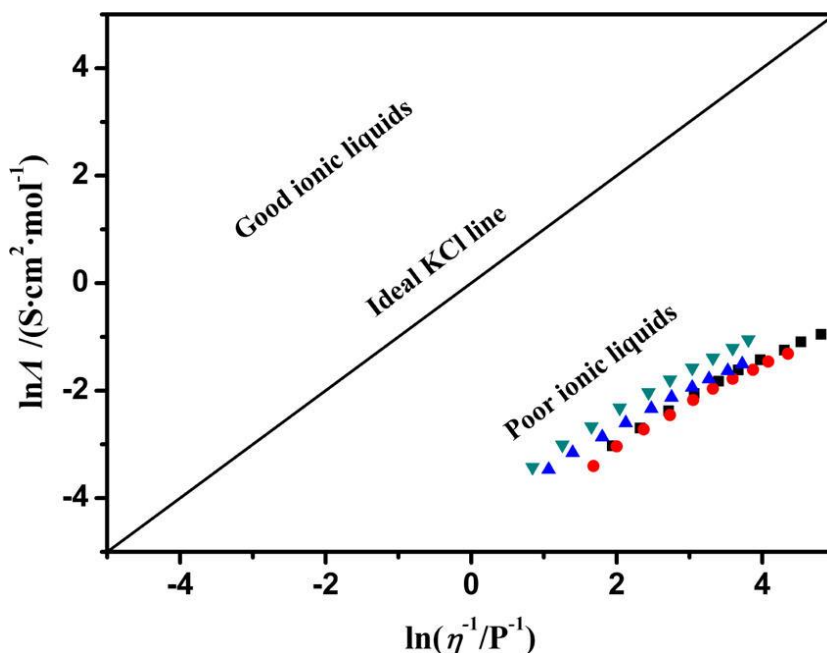


图 2-10 苯酚盐离子液体的 Walden 曲线

[TMG][PhO] (■), [TMG][4-Me-PhO] (●), [TMG][4-MeO-PhO] (▲), [TMG][4-F-PhO] (▼)

根据 Walden 规则，KCl 极稀溶液可视为完全解离的理想离子溶液， $\ln A$ 与 $\ln \eta^{-1}$ 呈直线关系。如图所示，四种苯酚盐离子液体的 $\ln A$ 与 $\ln \eta^{-1}$ 曲线呈直线关系，表明苯酚盐离子液体符合 Walden 规则^[111-115]。此外，若离子液体的 Walden 曲线位于 KCl 理想直线之上，则说明该离子液体具有较好的离子迁移率。然而实验结果表明，四种苯酚盐离子液体的 Walden 曲线均位于 KCl 理想直线下方，这是由于离子液体中存在较多聚合的离子对导致离子液体的黏度增加、电导率下降，使得离子液体的 Walden 曲线均位于 KCl 理想直线下方。

2.4 本章小结

在本章工作中，四种新型低黏度四甲基胍苯酚盐离子液体被成功合成，并通过核磁共振、红外光谱和元素分析等方法证实其结构。本实验还测定了不同温度下，这四种苯酚盐离子液体的密度、黏度、折射率和电导率等物性。实验结果表明密度、黏度和折射率随温度升高而降低，电导率则随着温度的升高成指数增长，而通过密度值计算出的离子液体的热膨胀系数受温度的影响很小。此外，还测试了离子液体的热稳定性，由 T_d 和 T_m 数据表明，苯酚盐离子液体的稳定性较差。本章工作测试了离子液体的一系列重要的化工参数，为离子液体在各个领域中的应用提供了基础的物性数据。

第三章 钨酸盐离子液体催化合成与碳酸二月桂酯反应动力学研究

3.1 前言

近年来,许多文献报道将杂多酸离子液体应用于有机酸催化反应。例如,有研究者成功合成出一种新型杂多酸离子液体($[\text{TPSPP}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$),并用于酯化反应,催化效果非常好^[116]。酸性催化剂已经被研究得非常广泛了,也成功地解决了许多酸性工业催化方面的难题。而碱性催化应用这方面的研究却总是发展缓慢,许多碱性催化反应仍存在许多难以克服的问题。但是,在目前的文献报道中,适用于碱性催化反应的碱性催化剂却很少看到,而通过氧酸盐直接合成碱性离子液体的报道更是寥寥无几。因此,研究合成新型高效的碱性催化剂应用于碱性催化反应逐渐成为研究的主要任务。

碳酸二烷基酯因其安全无腐蚀性被广泛应用于商业及合成应用中^[117]。而长链碳酸二烷基酯更是具有许多无可比拟的特性,如润滑性、耐磨损、抗腐蚀性、抗氧化性和可溶解性等,使其在润滑剂、化妆品、增塑剂和能源材料等领域展现出巨大的应用潜力^[118-120]。由于碳酸二烷基酯的杰出特性和广泛的商业应用,越来越多的专利报道了碳酸二烷基酯的合成方法^[121]。传统的合成碳酸二烷基酯的方法为光气法^[122]。然而光气法存在一系列无法避免的缺点,比如反应过程中会产生大量有毒的光气,设备易腐蚀,还会产生大量的氯化氢副产物,造成资源浪费。因此,环境友好的无光气合成法越来越受到人们的关注,并得到迅速的发展。近年来,许多改进的方法被提出,其中具有代表性的方法有如下几种:1、通过醇与一氧化碳进行反应的氧化羰基化法^[123];2、用金属盐催化剂催化醇类与尿素进行反应^[124];3、通过烷基卤化物与金属碳酸盐(K_2CO_3 或 KHCO_3 等)反应^[125]。但是,以上方法也都存在一些难以克服的弊端。近几年,用碳酸二甲酯(DMC)与醇发生酯交换反应合成所需碳酸二烷基酯的方法吸引了人们的关注。此方法凭借其过程简单、低污染、无腐蚀和温和的反应条件等绝对优势成功取代传统合成方法^[80,126,127]。

近几年来,越来越多的文献报道了采用酯交换反应的方法合成长链碳酸二烷基酯(如碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯和碳酸二苯酯等等)^[126-128]。例如,陶端健老师设计合成了一系列四乙基铵氨基酸类离子液体([N₂₂₂₂][AA]),并用作催化剂高效催化合成碳酸二丁酯(DBC)^[80]。越来越多的碳酸二烷基被陆续报道,但是碳酸二月桂酯却鲜少有人关注。碳酸二月桂酯具有很长的碳链,是一种非常有应用前景的碳酸二烷基酯,广泛应用于润滑油、纺织工业和石油工业中。但是,在目前现有的报道中,还没有发现一种能够高效催化合成碳酸二月桂酯的催化剂。大多催化剂只能催化第一步反应,即只能得到单酯,第二步反应难以进行,目标产物的收率非常低^[129-132]。因此,开发研究一种能由单酯进一步反应生成二酯的高效催化剂成为了当前研究的重点。

在本章工作中,我们成功制备出了三种钨酸盐碱性离子液体(结构如图 3-1),通过核磁共振和红外光谱确定了离子液体的结构,并考察了离子液体的热稳定性。将此三种离子液体应用于催化碳酸二甲酯和月桂醇反应合成碳酸二月桂酯,考察了钨酸盐离子液体对该反应的催化性能并通过变温核磁共振氢谱实验探究了离子液体与反应底物的催化机制,探索了该串联反应的最佳反应条件,并详细研究了该串联反应动力学。

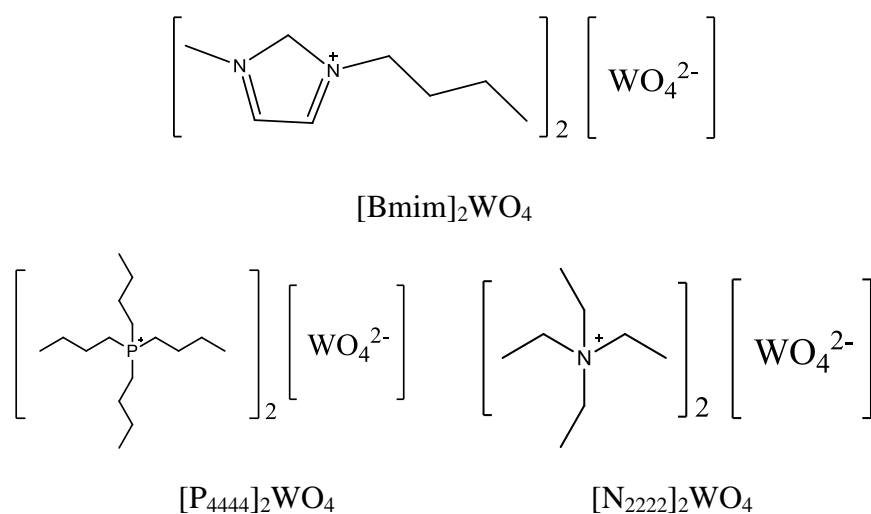


图 3-1 三种钨酸盐离子液体的结构

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂与仪器

3-1 实验中所用仪器的型号和生产厂家

仪器	型号	生产厂家
电子天平	TX2202L	日本岛津公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市英峪予华仪器厂
低温冷却循环泵	DLSB-5120	杭州惠创仪器设备有限公司
红外光谱仪	Nicolet 6700	Thermo 公司
核磁共振仪	AVANCE 400	BRUKER 公司
热重-差热分析仪	Perkin-Elmer TG/DTA	Perkin Elmer 公司
差示扫描量热仪	Netzsch DSC 200F3	德国耐驰仪器制造有限公司
旋转蒸发仪	RF-Z58 型	上海亚荣生化仪器厂
真空烘箱	VOS-301SD	EYELA 公司
气相色谱仪	Agilent 7890B	安捷伦科技有限公司

实验试剂：四丁基溴化磷（纯度 $\geq 99\%$ ），N-甲基咪唑（纯度 $\geq 99\%$ ），正溴丁烷（纯度 $\geq 99\%$ ），四乙基氢氧化铵（25%水溶液），钨酸（纯度 $\geq 99.95\%$ ），均购置于上海阿拉丁试剂有限公司。其它试剂如碳酸二甲酯，月桂醇，氢氧化钠，三乙胺，丁二酸，脯氨酸，碳酸钾等试剂为国产分析纯。

3.2.2 钨酸盐离子液体的设计合成

3.2.2.1 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的制备

称取 68.5g (0.5mol) 正溴丁烷，41.0g(0.5mol)N-甲基咪唑于圆底烧瓶中，加入 50ml 乙醇，在 82-84 $^{\circ}\text{C}$ 油浴下回流反应 6h。反应结束后，旋转蒸发除去乙醇，得到油状微黄液体，再在 50-60 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 48h，除去剩余的乙醇和未完全反应的正溴丁烷和 N-甲基咪唑，得到产物[Bmim][Br]（如图 3-2）。

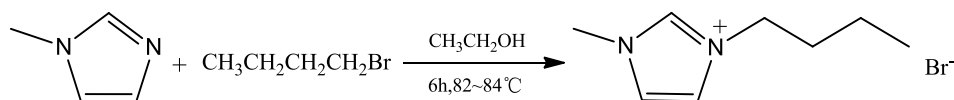


图 3-2 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的合成路线

3.2.2.2 1-丁基-3-甲基咪唑碱和四丁基氢氧化磷的合成与标定

采用离子树脂交换的方法：取适量交换树脂用蒸馏水浸泡于烧杯中，一段时间后装柱，将水和树脂混合导入柱中。配制一定浓度的 NaOH 溶液反复淋洗树脂至下端口流出液无 Cl^- (用 AgNO_3 检测)；最后用蒸馏水淋洗树脂至流出液为中性。配制约 1mol/L 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐溶液与树脂进行离子交换 (如图 3-3)，收集流出液中呈强碱性且不含 Br^- 的 1-丁基-3-甲基咪唑碱溶液。最后用邻苯二甲酸氢钾溶液标定合成的 1-丁基-3-甲基咪唑碱溶液，测定溶液中碱的含量。四丁基氢氧化磷的合成与标定方法与 1-丁基-3-甲基咪唑碱相同，此处不再赘述。

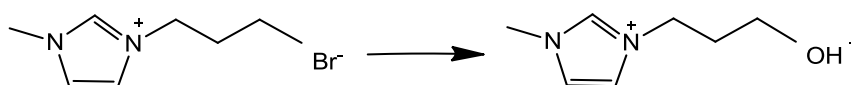


图 3-3 1-丁基-3-甲基咪唑碱的合成路线

3.2.2.3 酸碱中和法合成钨酸盐离子液体

钨酸盐离子液体的合成过程如下 (以 1-丁基-3-甲基咪唑钨酸离子液体 $[\text{Bmim}]_2\text{WO}_4$ 为例, 如图 3-4): 将得到的 1-丁基-3-甲基咪唑碱溶液与钨酸按比例进行酸碱中和反应, 将反应瓶置于恒温磁力搅拌器中, 在常温下均匀搅拌反应 6h。反应结束后用旋转蒸发器除去多余的水分, 然后再放入真空烘箱在 80°C 下烘干残余的水分, 得到较纯的离子液体。四丁基季磷钨酸离子液体 ($[\text{P}_{4444}]_2\text{WO}_4$) 与四乙基季铵钨酸离子液体 ($[\text{N}_{2222}]_2\text{WO}_4$) 的合成方法与 $[\text{Bmim}]_2\text{WO}_4$ 相似。

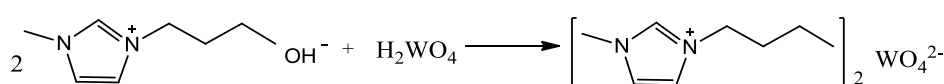


图 3-4 1-丁基-3-甲基咪唑钨酸离子液体的合成路线

3.2.3 钨酸盐离子液体的结构表征

合成的三种钨酸盐离子液体的结构通过 $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ 和 FT-IR 光谱进行表征, 数据证实了本实验合成的离子液体为目标离子液体, 结果如下:

$[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O) δ : 0.61 (3H, t), 1.00 (2H, q), 1.52 (2H, t), 3.59 (2H, s), 3.89 (3H, t), 7.13 (1H, s), 7.18 (1H, s), 8.43 (1H, s). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, D_2O) δ : 135.75, 123.59, 122.23, 49.24, 35.79, 31.33, 18.85, 12.80; IR: $\nu = 2953, 2864,$

1643, 1555, 1452, 1372, 1320, 1150, 805 cm^{-1} .

$[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 0.77 (12H, m), 1.29 (16H, m), 2.00 (8H, s). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ : 77.37, 23.49, 18.27, 13.14; IR: $\nu = 2958, 2930, 2867, 1645, 1464, 1381, 1239, 1095, 816 \text{ cm}^{-1}$.

$[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$. ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ : 1.17 (12H, m), 3.18 (8H, m). ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O) δ : 51.82, 6.47; IR: $\nu = 3405, 2984, 1659, 1495, 1442, 1397, 1173, 1008, 836 \text{ cm}^{-1}$.

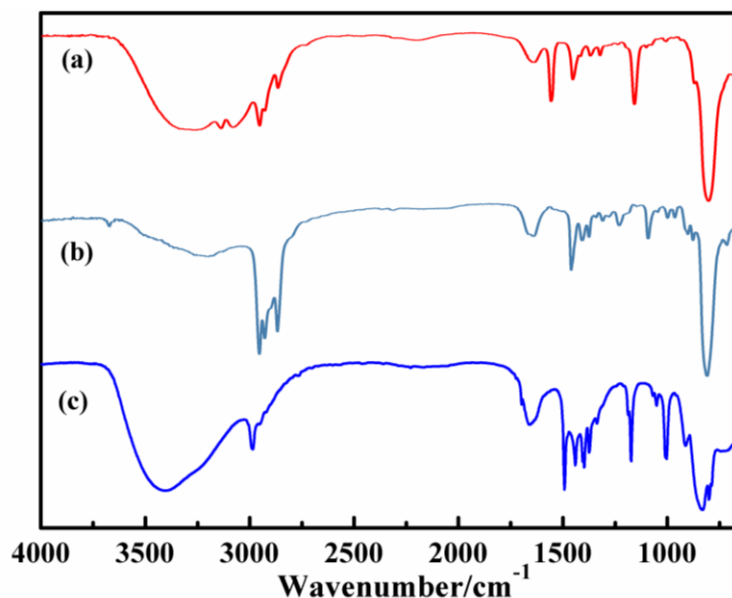


图 3-5 三种离子液体的红外光谱图

(a) $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$, (b) $[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$, (c) $[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$

3.2.4 钨酸盐离子液体的热稳定性测定

钨酸盐离子液体的热稳定性通过热重分析仪进行测定。将样品置于铝坩埚中，在氮气保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 25°C 加热至 600°C ($\pm 3^\circ\text{C}$)。通过热重分析曲线计算出分解温度 (T_d)，计算方法见第二章。此外，离子液体的熔点 (T_m) 通过差示量热分析仪进行测定。同样，将样品置于铝坩埚中，在氮气保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的扫描速率从 25°C 升温至 180°C ，再冷却至 25°C ，然后又再升

温至 180°C，最后冷却至室温。通过这样一个温度变化过程，绘制出 DSC 曲线，从而计算出熔点 (T_m)。

3.2.5 钨酸盐离子液体催化合成碳酸二月桂酯

碳酸二月桂酯的合成方法如下：将碳酸二甲酯 (DMC) 和月桂醇 (DOH) 以 1:4 的投料比加入到 50ml 圆底烧瓶中，催化剂的用量为反应物总质量的 1%，在 120°C 下置于恒温磁力搅拌器中反应 2h，反应过程中，离子液体 $[\text{Bmim}]_2\text{WO}_4$ 均匀分散在系统中。为了研究反应过程，每隔一定时间取样并用气相色谱检测样品含量。气相色谱的操作条件为：进样口和检测器均为 280°C，柱箱的起始温度为 70°C，保留两分钟，然后以 50°C/min 的速率升温至 280°C，再保留两分钟。反应结束后，向反应体系中加入去离子水和乙酸乙酯 (10 mL × 3)，体系会分成上下两层，离子液体是亲水性的，因此，会存在于水溶液层，然后再将水溶液中的水除去，回收的离子液体则用于下一次实验。

根据气相色谱的数据分析可知该反应的产物只有碳酸二月桂酯 (DDC)、碳酸甲基月桂酯 (MDC) 和甲醇，因此目标产物 DDC 的选择性可以定义为 DDC 的摩尔数除以 DDC 的摩尔数与 MDC 的摩尔数之和。由于 DMC 与 DDC 的分子量相差很大，DMC 的峰值会受到 DDC 峰的影响，因此采用外标法来确定 DMC 的量。DDC 的收率为 DDC 的选择性与 DMC 转化率的乘积，计算公式如下：

$$\text{DMC conversion} = 1 - \frac{\text{moles of DMC residual}}{\text{moles of DMC initially added}}$$

$$\text{DDC selectivity} = \frac{\text{mol (DDC)}}{\text{mol (DDC)} + \text{mol (MDC)}}$$

3.3 结果与讨论

3.3.1 钨酸盐离子液体的热稳定性

图 3-6 和图 3-7 分别为钨酸盐离子液体的热重分析谱图和 DSC 曲线图，其热稳定性数据测定结果列于表 3-2 中。结果显示，钨酸盐离子液体的熔点在 100°C 左右，分解温度为 200°C 左右，说明热稳定较好。

此外，结果表明，离子液体的分解温度不同与阳离子结构的不同有关，由热稳定性数据可知， $[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$ 的分解温度低于另外两种离子液体，原因可能是

该离子液体分子结构较为简单,分子量和体积均小于其他离子液体,因此分解温度最低。

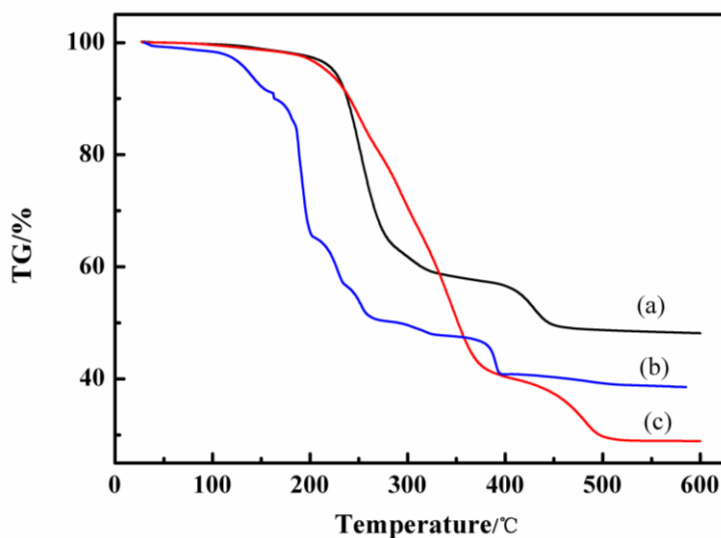


图3-6 钨酸盐类离子液体的热重分析曲线图

(a) $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$, (b) $[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$, (c) $[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$

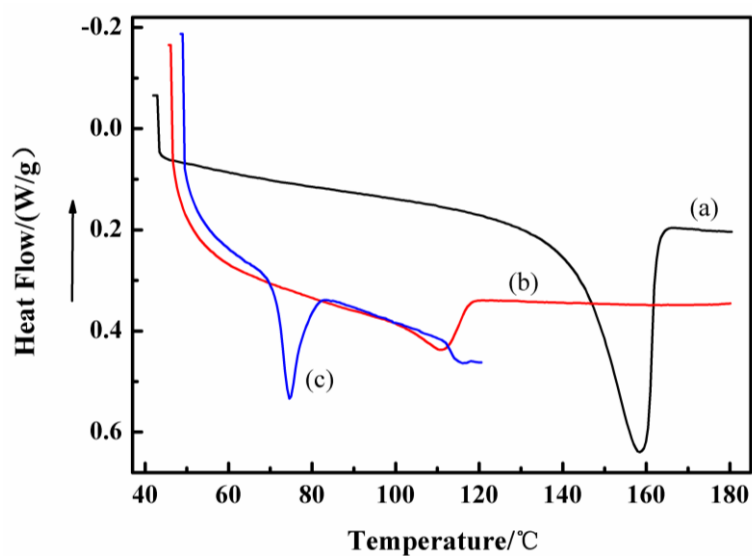


图 3-7 钨酸盐离子液体的 DSC 曲线图

(a) $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$, (b) $[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$, (c) $[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$

表 3-2 钨酸盐离子液体的热稳定性数据

序号	离子液体	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$
1	$[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$	142	230
2	$[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$	105	211
3	$[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$	71	182

3.3.2 钨酸盐离子液体催化合成碳酸二月桂酯

3.3.2.1 不同催化剂的催化性能对比与机制研究

三种钨酸盐离子液体被成功合成并应用于 DMC 与 DOH 的酯交换反应当中，其催化结果列于表 3-3 中。由数据可知，三种钨酸盐离子液体表现出不同的催化性能，其大小关系为： $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4] > [\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4] > [\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$ 。其中， $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 的催化性能最佳，DMC 的转化率和 DDC 的选择性都接近 99%，说明几乎彻底反应，且明显优于其他离子液体或传统催化剂。通过伴温核磁表征手段探究催化剂与反应底物的作用机理，将反应物 DOH 和催化剂的混合物与纯 DOH 的氢谱和碳谱核磁结果进行对比（如图 3-8），咪唑环中 2 号位上 H 的化学位移向高场移动，而月桂醇羟基上 H 的化学位移向低场移动，这是由于分子间形成 C-H \cdots O 氢键后，由于静电场的作用，使得氢外围的电子云密度降低而去屏蔽效应。碳谱中 C 的位移变化规律进一步佐证了以上推论（如图 3-9）^[133]。此外， $[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$ 、 $[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$ 和 $[\text{Bmim}][\text{BA}]$ （1-丁基-3-甲基咪唑丁二酸）三种离子液体对月桂醇的作用机理通过核磁手段与 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 进行比较（如图 3-10），结果发现活泼氢的位移越大，活性越小，相对应其催化性能也越好，这与核磁结果相一致。综上所述，通过核磁表征，揭示了不同离子液体对反应物的作用机理。

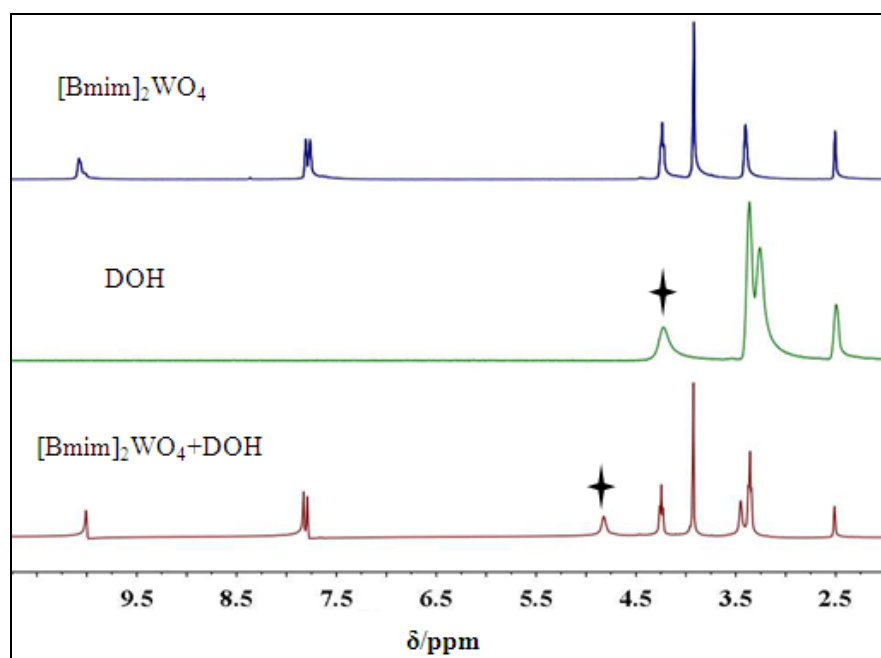


图 3-8 离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 和月桂醇以及二者混合物的伴温核磁氢谱

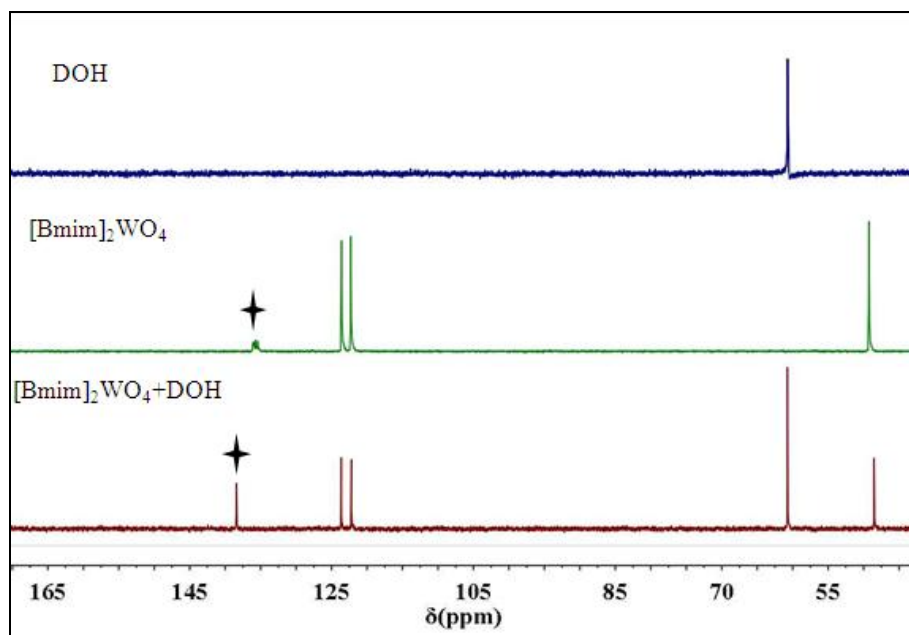


图 3-9 离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 和月桂醇以及二者混合物的伴温核磁碳谱

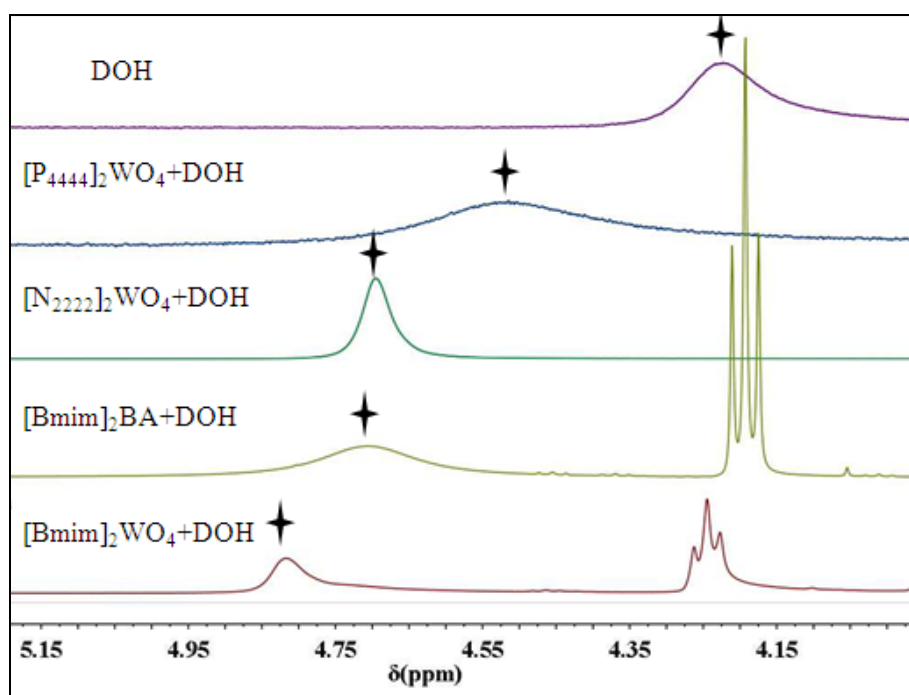


图 3-10 月桂醇和离子液体 $[\text{P}_{4444}]_2[\text{WO}_4]$, $[\text{N}_{2222}]_2[\text{WO}_4]$, $[\text{Bmim}][\text{BA}]$ 和 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 与月桂醇混合物的伴温核磁氢谱

此外，还测试了其他咪唑类离子液体和传统碱性催化剂对该酯交换反应的催化性能，结果表明以其他离子液体或传统催化剂作为催化剂时，DMC 的转化率和 DDC 的选择性都不太理想，说明其他离子液体很难将中间产物进一步转化为目标产物，催化性能较差。因此本文选取离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 作为催化剂进行深入研究。

表 3-3 不同催化剂催化 DMC 与 DOH 酯交换反应的催化性能

序号	催化剂	DMC 转化率 (%)	DDC 选择性(%)
1	[P ₄₄₄₄] ₂ [WO ₄]	58	89
2	[N ₂₂₂₂] ₂ [WO ₄]	62	86
3	[Bmim] ₂ [WO ₄]	99	99
4	[Bmim] ₂ [Ida]	71	68
5	[Bmim] ₂ [BA]	89	63
6	[Bmim][Pro]	68	61
7	K ₂ CO ₃	68	60
8	NaOH	59	50
9	H ₂ WO ₄	/	/

反应条件: 催化剂(1.0 wt%), $n_{(\text{DOH})} : n_{(\text{DMC})} = 4:1$, 反应时间(2h), 反应温度(120°C).

3.3.2.2 催化合成碳酸二月桂酯的条件优化

选取催化性能最好的离子液体[Bmim]₂[WO₄]作为催化 DMC 和 DOH 酯交换反应的催化剂。详细探讨了反应温度、反应时间、催化剂用量和原料投料比对该反应的影响, 从而获得最佳反应条件。

1、反应温度

首先探索了温度变化对该反应的影响, 选取 100°C、110°C、120°C 和 130°C 四个温度梯度来探究最佳反应温度, 其他实验条件为: DOH 与 DMC 的摩尔比为 4:1, 催化剂用量为原料总质量的 1%, 反应 2h。如图 3-11, 结果表明改变温度对反应有显著的影响, 随着温度由 100°C 升至 120°C, DMC 的转化率由 76% 提升至 99%, DDC 的选择性由 96% 升高到 99%。然而再进一步升高温度至 130°C, DMC 的转化率和 DDC 的选择性几乎趋于稳定, 无明显降低。说明该反应在催化剂[Bmim]₂[WO₄]的高效催化下反应比较彻底, 几乎没有逆反应, 而且过高温度对 DDC 的收率并无提升, 因此我们选择 120°C 为该反应的最佳反应温度。

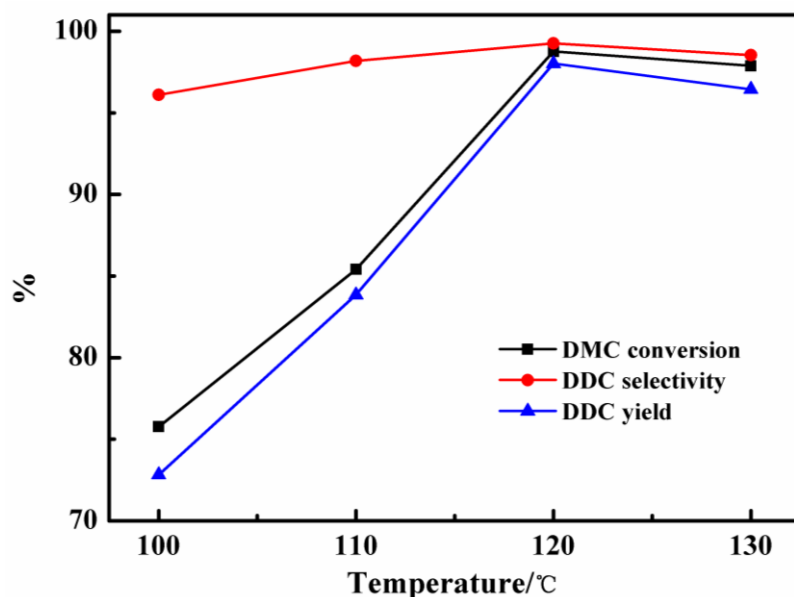


图 3-11 反应温度对酯交换反应的影响

2、反应时间

反应时间也是反应过程研究中非常重要的参数，我们分析了不同时间点 DMC 转化率、DDC 选择性和 DDC 收率的情况，如图 3-12，其他反应条件为：DOH 与 DMC 的摩尔比为 4:1，催化剂用量为原料总质量的 1%，反应温度为 120°C。由图可知，随着反应时间延长，DMC 的转化率和 DDC 的收率有显著提高，5min 时 DDC 的收率仅有 42%，反应到 2h 时 DDC 的收率提升至 99%，而 DDC 的选择性并无明显变化，说明反应时间长短并不会影响 DDC 的选择性，且反应在 1.5h 后逐渐趋于平衡，因此从节能角度出发，我们选择 2h 为该反应的最佳反应时间。

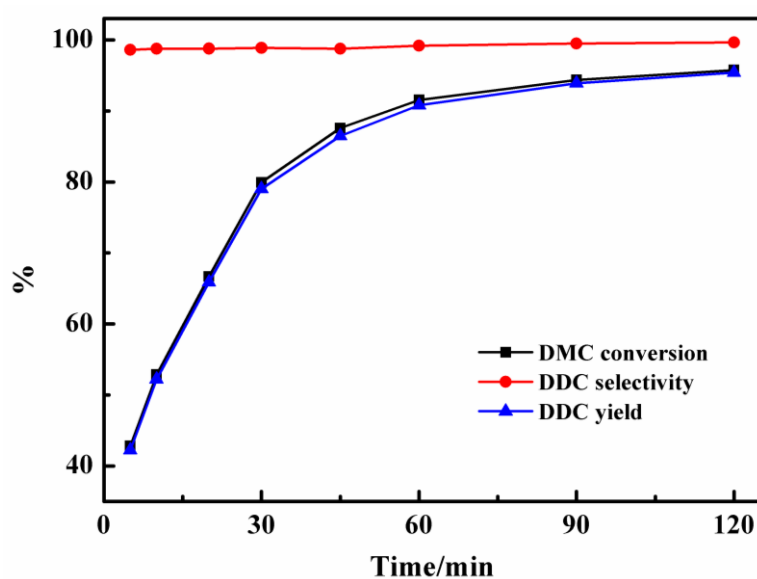


图 3-12 反应时间对酯交换反应的影响

3、催化剂用量

本实验还考察了不同催化剂用量对该酯交换反应的影响，其他反应条件为：反应温度为 120°C ，DOH 与 DMC 的摩尔比为 4:1，反应时间为 2h。结果如图 2-13，当催化剂 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 用量从 0.5wt% 增加到 1wt%，DDC 的收率由 88% 迅速提高至 99%，这是因为催化剂的增加使得反应物的活性分子增加，反应速率加快。而当催化剂的量增加至 1.25wt% 时，DDC 的收率呈轻微的下趋势，说明催化剂的量增加到一定程度后，再进一步加大用量对反应并无效用，因此从节约资源降低成本的角度考虑，我们选用 1wt% 的催化剂用量作为最佳反应条件。

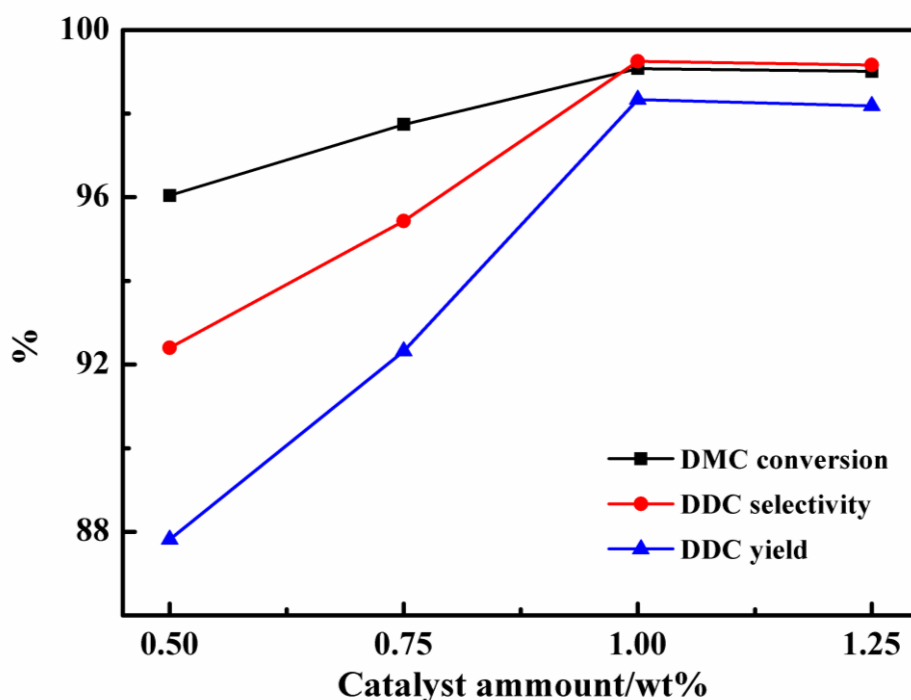


图 3-13 催化剂用量对酯交换反应的影响

4、反应物投料比

图 3-14 给出了在反应温度为 120°C ，反应时间为 2h，催化剂用量为 1wt% 的条件下，反应物 DOH 与 DMC 的投料比对该反应的影响，由图可知，增加 DOH 的用量可以显著提高 DDC 的收率，这说明加大 DOH 的用量可以促使反应进行，加快反应速率，尽可能减少逆反应的发生，然而当 DOH 与 DMC 的摩尔比由 4:1 增加到 5:1，DDC 的收率趋于稳定，无明显变化，说明当 DOH 与 DMC 的摩尔比为 4:1 时，反应进行得较为彻底，再进一步增加 DOH 的用量对该反应已无明显影响。因此，DOH 与 DMC 的最佳反应投料比为 4:1。

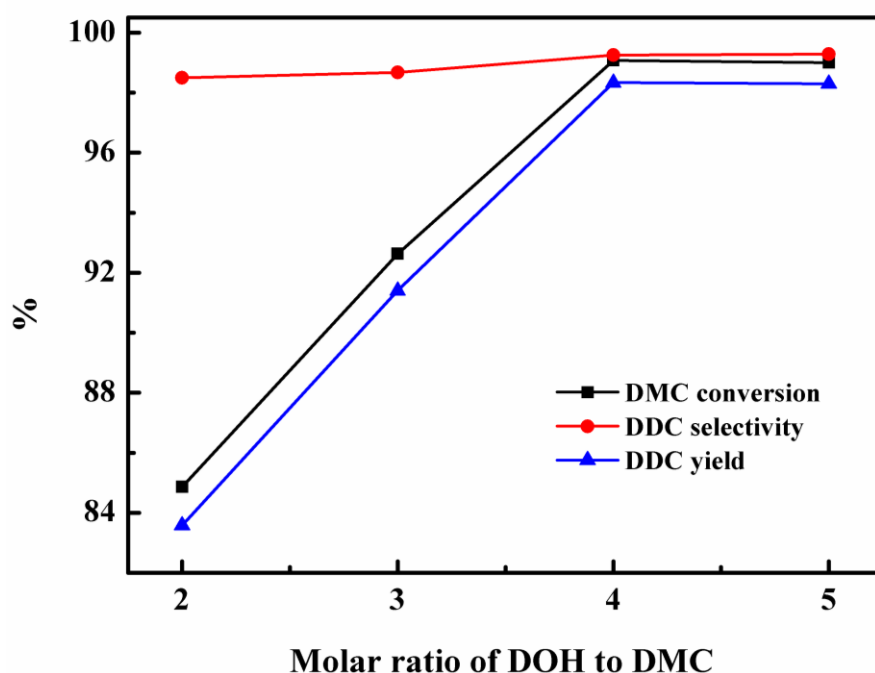
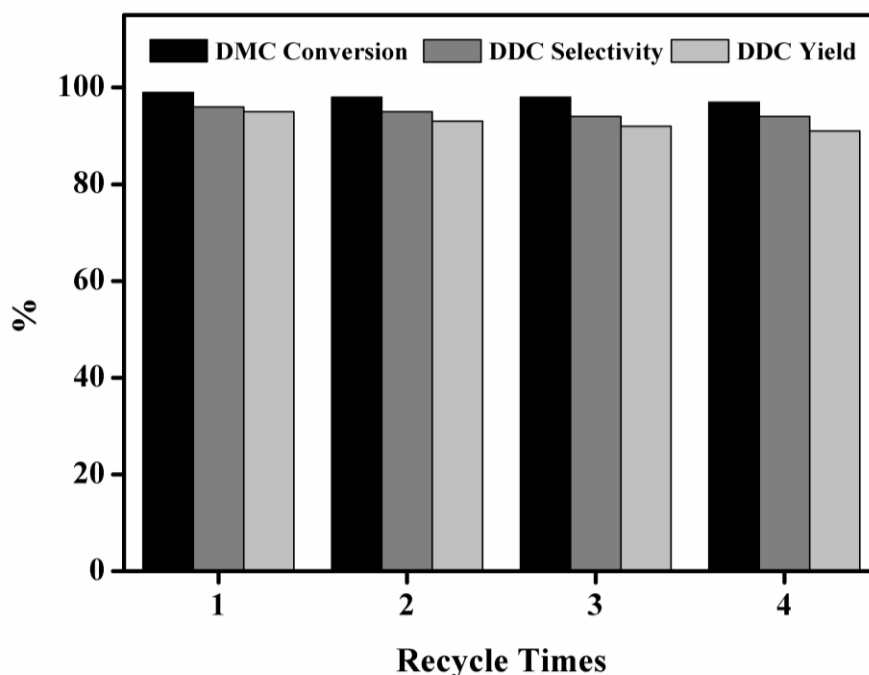


图 3-14 DOH 与 DMC 的投料比对酯交换反应的影响

综上，将离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 应用于催化该酯交换反应的最佳反应条件为：反应温度为 120°C ，催化剂用量为 1wt%，DOH 与 DMC 的反应投料比为 4:1，反应时间为 2h。

3.3.2.3 催化剂的循环性能测试

催化剂的循环性和稳定性是工业应用中非常重要的参数。本实验探究了离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 在催化 DOH 与 DMC 的酯交换反应中的循环稳定性。实验过程如下：按最佳反应条件进行反应，将反应结束后的混合物进行分离，分离方法为液液萃取法，向反应混合物中加入适量二次蒸馏水和乙酸乙酯，分别溶解反应混合物中的离子液体和有机物，离子液体因溶于水保留在水层，留取水溶液层，并在旋转蒸发仪中除去多余的水分，然后置于真空干燥箱中烘干备用。回收完毕之后再按照同样的方法进行下一次性能测试，直到催化剂的催化性能有明显的下降为止。实验结果如图 3-15，离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 的催化性能在循环四次之后依然没有明显的变化，出现的轻微下降可能是离子液体在回收过程中造成的质量损失。由此表明，离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 具有较好的循环稳定性。

图 3-15 离子液体[Bmim]₂[WO₄]的循环性能测试

3.3.3 合成碳酸二月桂酯反应动力学过程研究

该酯交换反应是一个连串反应，为了探究两步反应的速率和活化能，就需要对该连串反应进行动力学研究^[134-139]。DMC 与 DOH 的反应方程如下：



其中，A 是 DMC，B 是 DOH，C 是甲醇，D 是 MDC，E 是 DDC， k_1, k_2, k_3 和 k_4 分别是正反应和逆反应的动力学常数。由此，反应动力学方程可以写为^[134,135]：

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^m C_B^n - k_2 C_C^e C_D^f \quad (3-3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = (k_1 C_A^m C_B^n - k_2 C_C^e C_D^f) - (k_3 C_B^g C_D^h - k_4 C_C^i C_E^j) \quad (3-4)$$

其中， C_A, C_B, C_C, C_D 和 C_E 分别是DMC, DOH,甲醇, MDC和DDC在任意时刻的浓度。 m, n, e, f, g 分别是DMC, DOH,甲醇, MDC和DDC的速率级数。 t 为反应时间(min)。由实验数据可知，这个反应过程中几乎没有逆反应，可认为 $k_1, k_2 \gg k_3, k_4$,

方程3-3和3-4可以整理为:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A^m C_B^n \quad (3-5)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A^m C_B^n - k_3 C_B^r C \quad (3-6)$$

由于该反应为一级反应, 方程3-5和3-6可以写为:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (3-7)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_1 C_A C_B - k_3 C_B C \quad (3-8)$$

DOH与DMC的最佳投料比为4:1, DMC的初始摩尔浓度 $C_{A0} = \frac{n_{A0}}{V_0}$, DMC

各个时刻的转化率为X, 则DMC和DOH的浓度 C_A 和 C_B 可以表示为:

$$C_A = C_{A0}(1-X) \quad (3-9)$$

$$C_B = 2C_{A0}(2-X) \quad (3-10)$$

将3-9和3-10两式代入3-7, 第一步反应的动力学方程可表示为:

$$\frac{dX}{dt} = 2k_1 C_{A0} (1-X)(2-X) \quad (3-11)$$

积分得:

$$t = \int_0^X \frac{dX}{2C_{A0}(1-X)(2-X)} = \frac{1}{2C_{A0}} \ln \frac{2-X}{2(1-X)} = k_1 t \quad (3-12)$$

将 DMC 的初始浓度和转化率代入上式中, $\frac{1}{2C_{A0}} \ln \frac{2-X}{2(1-X)}$ 所得数值与时间

t 作图 (如图 3-16), 由图可知, 二者成线性关系, 说明[Bmim]₂[WO₄]离子液体催化合成碳酸二月桂酯的第一步反应为一级反应, 图中各直线的斜率即为不同温度下反应速率常数 k_f ^[140]。

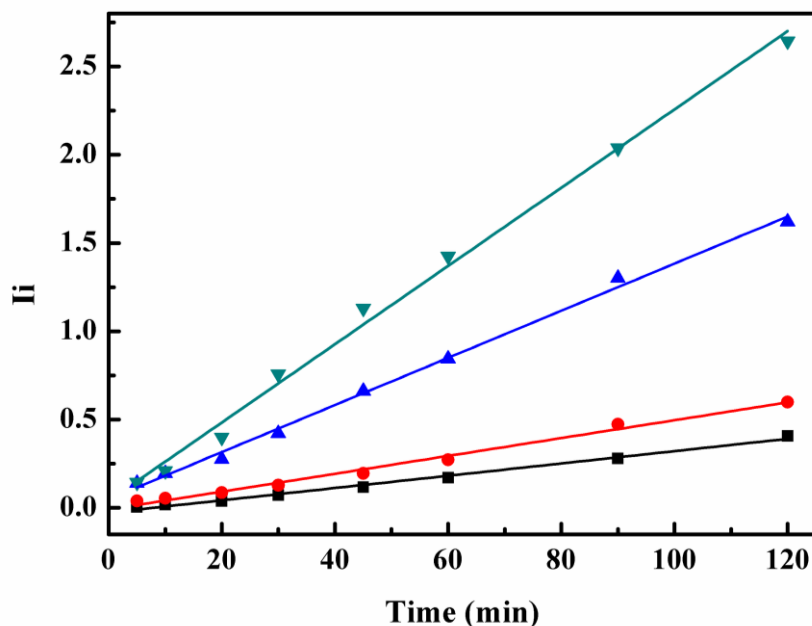


图 3-16 各个温度下 Ii-t 关系图
90°C (■), 100°C (●), 110°C (▲), 120°C (▼)

将 3-8 与 3-7 两式相除, 可整理得如下方程^[141]:

$$\frac{dC_D}{dC_A} = \frac{k_3 C_D}{k_1 C_A} - 1 = K \frac{C_D}{C_A} - 1 \quad (3-13)$$

式中, $K=k_3/k_1$, 在 $t=0$ 时, $C_A=C_{A0}$, $C_R=C_S=0$ 的边界条件下对 3-13 式进行积分,

得:

$$\frac{C_D}{C_{A_0}} = \frac{1}{1-K} \left[\left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right)^K - \left(\frac{C_A}{C_{A_0}} \right) \right] \quad (3-14)$$

当 C_D/C_{A_0} 达到最大值时, $dC_D/dC_{A_0} = 0$ 的微分结果如下:

$$\frac{C_A^*}{C_{A_0}} = K^{1-K} \quad (3-15)$$

其中, C_A^* 表示的是当 C_D/C_{A_0} 最大值时 DMC 的浓度。由实验数据可以算出不同温度下的 C_A^* 值, C_{A_0} 为 DMC 的初始浓度, 可以在反应前通过测量并计算求得, 由此可通过 Mathematic 软件求算 K 值, 进而计算出第二步反应的速率常数 k_3 , 实验结果列于表 3-4 中。

表3-4 不同温度下相关动力学参数值

T (°C)	C_A^*/C_{A0}	K	k_1	k_3
90	0.2463	0.4880	0.0032	0.00156
100	0.2044	0.3647	0.0056	0.00204
110	0.1242	0.1813	0.0135	0.00245
120	0.0974	0.1372	0.0220	0.00292

注：此表中温度值为反应混合物的实测温度

根据阿伦尼乌斯公式：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (3-16)$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1000}{T} + \ln k_0 \quad (3-17)$$

将表 3-4 中 k_1 和 k_3 的数值代入上式，并对 $\ln k$ 和 $1000/T$ 作图（如图 3-17），所求得的活化能和指前因子列于表 3-5。

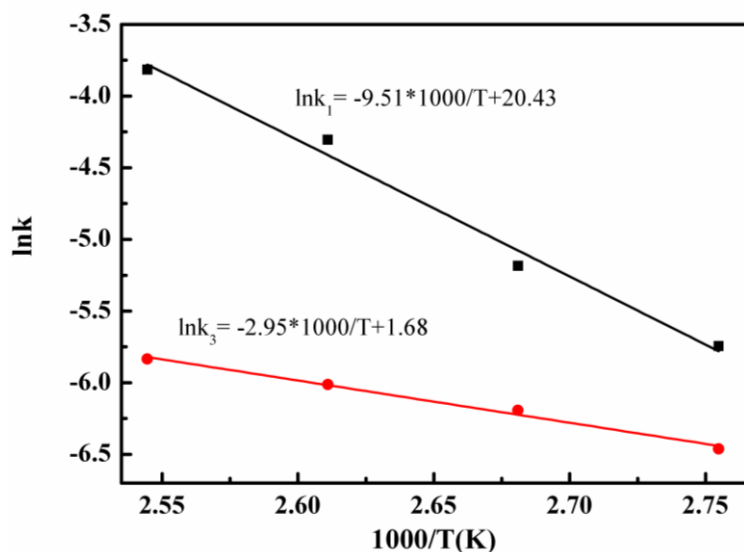
表3-5. 活化能(Ea) 与指前因子(k₀) 的计算结果

Ea(kJ/mol)	k_0
Ea ₁ =79.07	$k_{01}=7.46 \times 10^8$
Ea ₂ =24.53	$k_{02}=5.37$

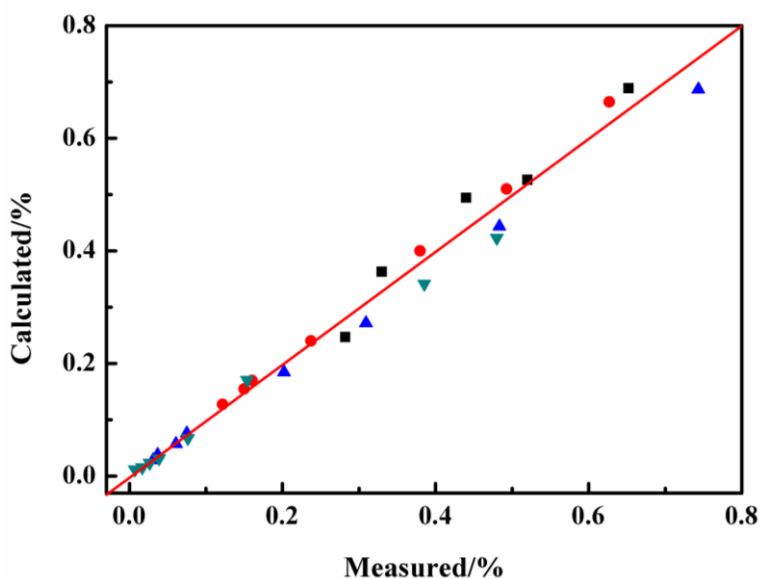
将 Ea 和 k_0 代入阿伦尼乌斯公式 $k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$ ，可得

$$k_1 = 7.46 \times 10^8 e^{\frac{9510}{T}} L^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$$

$$k_3 = 5.37 e^{\frac{2950}{T}} L^3 \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$$

图 3-17 $\ln k$ 与 $1000/T$ 关系图

综上，两步反应过程的活化能 E_{a1} 和 E_{a2} 分别为 $79.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $24.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，说明第二步反应更容易进行，这与本实验数据相符，也进一步说明以离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 作为催化剂催化月桂醇和碳酸二甲酯反应的活性很强，能够高效高选择性地合成碳酸二月桂酯。

图 3-18 不同温度下 DMC 浓度的实验值与理论值对比图
90°C (■), 100°C (●), 110°C (▲), 120°C (▼)

将实验值与动力学模型推导的数值进行对比，如图 3-18，说明实验值与理论值相吻合，平均相对偏差小于 5%。由此说明，该动力学模型能很好地模拟该酯交换反应。

3.4 本章小结

本章设计合成了三种钨酸盐离子液体,通过核磁共振和红外光谱法确定其结构,测试了离子液体的热稳定性,由 T_d 和 T_m 数据可知,钨酸盐离子液体的稳定性较好,可以作为催化剂应用于反应温度较高的反应中。将合成的离子液体用于催化碳酸二甲酯与月桂醇的酯交换反应,对比了不同离子液体和传统催化剂对该酯交换反应的催化性能。结果表明,离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 的催化性能最佳,DMC 的转化率可达到 99%,DDC 的选择性高达 99%。通过条件探索得到的最佳反应条件如下:反应温度 120 °C,反应时间 2h,DOH 与 DMC 的摩尔比为 4:1,催化剂用量为 1wt%。通过变温核磁氢谱实验探究了离子液体与反应底物之间的作用机制,核磁结果表明,离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 能有效地活化反应底物,促进反应进行。此外,本实验成功建立了该串联反应的动力学模型,由动力学数据可知,以离子液体 $[\text{Bmim}]_2[\text{WO}_4]$ 作为催化剂能有效降低反应活化能,提高碳酸二月桂酯的收率。克服了传统催化剂选择性低等难题,实现了重大的突破,对碳酸二烷基酯的合成和工业化应用提供了广阔的发展前景。

结论与展望

1、结论

本论文合成了四种低黏度苯酚盐离子液体和三种钨酸盐离子液体，详细测定了苯酚盐离子液体的物理化学性质，并将钨酸盐离子液体应用于碳酸二甲酯和月桂醇的酯交换反应中，获得的主要结论如下：

1、成功合成了四种低黏度苯酚盐离子液体，获得了苯酚盐离子液体在不同温度下的密度、黏度、折射率和电导率等物理化学性质。在298.15-343.15K温度范围内，苯酚盐离子液体的密度、黏度和折射率均随温度的升高而减小，而电导率随着温度的升高呈指数关系增加，热膨胀系数受温度影响很小，苯酚盐离子液体的物理化学性质受阴离子结构影响较大。

2、成功合成了三种钨酸盐离子液体，其热分解温度都大于200 °C，1-丁基-3-甲基咪唑钨酸盐离子液体催化合成碳酸二月桂酯具有很好的催化活性，碳酸二月桂酯的收率达到了99%，变温核磁共振氢谱实验进一步证明钨酸根与月桂醇之间存在氢键作用，钨酸根能有效活化反应底物月桂醇，使得钨酸盐离子液体能高效高选择性地催化合成碳酸二月桂酯。

2、展望

本文旨在合成一系列新型碱性离子液体，并详细研究离子液体的物理化学性质及其相关基础应用。尽管本论文取得了一定的成果，但仍有一些问题值得进一步研究。

1、本论文成功合成的四种低黏度苯酚盐离子液体，后续将研究此类离子液体在CO₂、SO₂等酸性气体捕集过程中的应用。

2、本论文成功合成的钨酸盐离子液体能够高效催化合成碳酸二月桂酯。后续的研究重点在于考察这类离子液体在反应放大过程中的催化活性变化规律，并将其推广应用到其它碱催化反应中。

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] 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.
- [3] Wilkes J S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(2): 73-80.
- [4] 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.
- [5] Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J]. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1914, 8: 405-422.
- [6] Hurley F H. Electrodeposition of aluminum[P]. US Patent 2446331, 1948.
- [7] Wier T P, Hurley F H. Electrodeposition of aluminum[P]. US Patent 2446349, 1948.
- [8] Wier T P. Electrodeposition of aluminum[P]. US Patent 2446350, 1948.
- [9] Wilkes J S, Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. *Chemistry Communication*, 1992, 11: 965-967.
- [10] 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: $\text{Et}_3\text{NHCl-FeCl}_3$ and $\text{Et}_3\text{NHCl-AlCl}_3$ ionic liquids[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 2005, 86(2): 267-273.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Clavier H, Boulanger L, Audic N, et al. Design and synthesis of imidazolium salts derived from(L)-valine. Investigation of their potential in chiral molecular recognition[J]. *Chemistry Communication*, 2004, 10: 1224-1225.

- [15] 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.
- [16] Zhang Q, Ni B, Headley A D. Asymmetric michael addition reactions of aldehydes with nitrostyrenes catalyzed by functionalized chiral ionic liquids[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64(22): 5091-5097.
- [17] Sun H H, Gao Y, Zhai Y A, Zhang Q, Liu F Q, Gao G. Synthesis of chiral ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(5): 698-712.
- [18] Hu S, Jiang T, Zhang Z, Zhu A, Han B, Song J, Xie Y, Li W. Functional ionic liquid from biorenewable materials: synthesis and application as a catalyst in direct aldol reactions[J]. *Tetrahedron Letters*, 2007, 48(32): 5613-5617.
- [19] Petkovic M, Ferguson J L, Gunaratne H Q N, et al. Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids—toxicity and biodegradability[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4): 643-649.
- [20] Leone A M, Weatherly S C, Williams M E, et al. An ionic liquid form of DNA: redox-active molten salts of nucleic acids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123(2): 218-222.
- [21] Huang J, Jiang T, Gao H, Han B, Liu Z, Wu W, Chang Y, Zhao G. Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(11): 1397-1399.
- [22] Dai L, Yu S, Shan Y, He M. Novel room temperature inorganic ionic liquids[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, 2004(2): 237-241.
- [23] 杨雅立, 王晓化, 寇元等. 不断壮大的离子液体家族[J]. *化学进展*, 2003, 15(6): 471-476.
- [24] 胡雪生, 余江, 夏寒松等. 离子液体的绿色合成及环境性质[J]. *化学通报*, 2005, 12: 906-934.
- [25] 赵新, 殷冬媛, 伍振毅. 精细与专用化学品[J]. 2013, 21(11): 24-28.
- [26] 蒋栋, 王媛媛等. 咪唑类离子液体结构与熔点的构效关系及其基本规律[J]. *化学通报*, 2007, 70(5): 371-375.
- [27] 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.
- [28] Davis J H, Forrester K J. Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). 1, 2 Novel OILs which promote the benzoin condensation[J]. *Tetrahedron Letters*, 1999, 40(9): 1621-1622.

- [29] Sun J, MacFarlane D R, Forsyth M. A new family of ionic liquids based on the 1-alkyl-2-methyl pyrrolinium cation[J]. *Electrochimica Acta*, 2003, 48(12):1707-1711.
- [30] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids - new solutions for transition metal catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(21): 3772-3789.
- [31] Karodia N, Guise S, Newlands C, et al. Clean catalysis with ionic solvents-Phosphonium tosylates for hydroformylation[J]. *Chemical Communications*, 1998(21), 2341-2342.
- [32] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient - temperature molten salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 1996, 35(5): 1168-1178.
- [33] John D H, Matthew R, Richard P S. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(5): 407-413.
- [34] 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.
- [35] 刘宝友,韩菊,魏福祥等. 功能化离子液体及在有机合成中的应用[J]. *河北工业科技*, 2006, 23(2):104-107.
- [36] Wang C, Luo X, Luo H, et al. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(21): 4918-4922.
- [37] Hurley F H, Wier T P. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1951, 98(5): 203-206.
- [38] Crosthwaite J M, Muldoon M J, Dixon J K, Mjalli F S. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids[J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2005, 37(6): 559-568.
- [39] 李淑彩. 离子液体数据库及结构—性质关系研究[D], 开封: 河南大学, 2007.
- [40] Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2003, 120(2): 135-141.
- [41] 乐长高. 离子液体及其在有机合成反应中的应用[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2007.
- [42] Gu Z, Brennecke J F. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47(2): 339-345.
- [43] 寇元,何玲. 离子液体与绿色化学:为了今天还是为了未来[J]. *化学进展*, 2008, 20(1): 5-9.

- [44] Hyun B, Dzyuba S V, Bartsch R A, Quitevis E L. Intermolecular dynamics of room-temperature ionic liquids: Femtosecond optical Kerr effect measurements on 1-alkyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(33), 7579-7585.
- [45] Seddon K R, Stark A, Torres M J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2000, 72(12), 2275-2287.
- [46] McEwen A B, Ngo H L, LeCompte K, et al. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, 146(5): 1687-1695.
- [47] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry[J]. *ChemPhysChem*, 2004, 5(8): 1106-1120.
- [48] Okoturo O O, VanderNoot T J. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 568: 167-181.
- [49] Sheldon R. Catalytic reactions in ionic liquids[J]. *Chemistry Communication*, 2001, 23: 2399-2407.
- [50] Fredlake C P, Crosthwaite J M, Hert D G. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2004, 49(4): 945-964.
- [51] 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.
- [52] Branco L C, Rosa J N, Moura R J J, Afonso C A M. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2002, 8(16): 3671-3677.
- [53] Dzyuba S V, Bartsch R A. Influence of structural variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium hexafluorophosphates and bis(trifluoro-methylsulfonyl) imides on physical properties of the ionic liquids[J]. *ChemPhysChem*, 2002, 3 (2):161-166.
- [54] Wong D S H, Chen J P, Chang J M, Chou C H. Phase equilibria of water and ionic liquids [emim][PF₆] and [bmim][PF₆][J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2002, 194: 1089-1095.
- [55] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solution thermodynamics of imidazolium - based ionic liquids and water[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2001, 105(44): 10942-10949.

- [56] Lei Z G, Dai C N, Chen B H. Gas solubility in ionic liquids[J]. *Chemical Review*, 2014, 114(2): 1289-1326.
- [57] Shu H R, Yu C H, Shi D T, Xiu M C, Wei Z W. What are functional ionic liquids for the absorption of acidic gases[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(8), 2482-2486.
- [58] Wang C, Guo Y, Zhu X, et al. Highly efficient CO₂ capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(52): 6526-6528.
- [59] Shi D T, Yu C H, Wei Z W, Shu H R, Kun P. Physical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium mixtures and the solubility of CO₂ in the system at elevated pressures[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(3): 756-763.
- [60] Ngo H L, LeCompte K, Hargens L, McEwen A B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids[J]. *Thermochim Acta*, 2000, 357: 97-102.
- [61] Yoshida Y, Muroi K, Otsuka A, Saito G. 1-Ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids containing cyano group: synthesis, characterization, and crystal structure [J]. *Inorganic Chemistry*, 2004, 43(4): 1458-1462.
- [62] Davis J H Jr. Task-specific ionic liquids[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(9): 1072-1077.
- [63] 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.
- [64] MacFarlane D R, Forsyth S A, Golding J, Deacon G B. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium, and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion[J]. *Green Chemistry*, 2002, 4(5): 444-448.
- [65] 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.
- [66] Bates E D, Mayton R, Navis J H, Jr. CO₂ capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2002, 124(6): 926-927.
- [67] 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
- [68] Tao G, He L, Liu W, Xu L, Xiang W, Welton T, Kou Y. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(7): 639-646.

- [69] Rao V, Datta R. Development of a supported molten-salt Wacker catalyst for the oxidation of ethylene to acetaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 114(2): 377-387.
- [70] Gale R J, Osteryoung R A. Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures [J]. *Inorganic Chemistry*, 1979, 18(6): 1603-1605.
- [71] 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.
- [72] Burguete M I, Erythropel H, Garcia V, et al. Base supported ionic liquid-like phases as catalysts for the batch and continuous-flow Henry reaction[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(4): 401-407.
- [73] Zhao D W, Wu Y T. Efficient and convenient synthesis of ionic liquid supported SBA-15 mesoporous organosilica and its beneficial applications in Henry reaction[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33(8): 1791-1797.
- [74] 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.
- [75] Zhang J, Jiang T, Han B, et al. Knoevenagel condensation catalyzed by 1,1,3,3-tetramethyl-guanidinium lactate[J]. *Synthesis Communication*, 2006, 36(22): 3305-3317.
- [76] 唐应彪,李雪辉.碱性离子液体催化丙二酸酯与 α, β -不饱和化合物的 Michael 加成反应[J]. *广东化工*, 2006, 33(164): 33-36.
- [77] Ranu B C, Banerjee S. Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmim]OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles[J]. *Organic Letters*, 2005, 7(14): 3049-3052.
- [78] Zhu A L, Jiang T, Wang D. Direct aldol reactions catalyzed by 1,1,3,3-tetra methylguanidine lactate without solvent[J]. *Green Chemistry*, 2005, 7(7): 514-517.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 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.
- [82] Maton C, Nils De Vos, Stevens C V. Ionic liquid thermal stabilities: Decomposition mechanisms and analysis tools[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(13): 5963-5977.
- [83] Lei Z, Dai C, Chen B. Gas solubility in ionic liquids[J]. Chemical Review, 2013, 114(2): 1289-1326.
- [84] Hallett P J, Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemistry Review, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [85] Zhang X P, Zhang X C, Dong H F, Zhao Z J, Zhang S J, Huang Y. Carbon capture with ionic liquids: Overview and progress[J]. Energy Environment Science, 2012, 5(5): 6668-6681.
- [86] García S, Larriba M, García J, et al. Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using 1-alkyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 56(1): 113-118.
- [87] Wang J, Sun G X, Yu L, Wu F, Guo X. Enhancement of the selective enzymatic biotransformation of rutin to isoquercitrin using an ionic liquid as a co-solvent[J]. Bioresource Technology, 2013, 128: 156-163.
- [88] MacFarlane D R, Golding J, Forsyth S, et al. Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion[J]. Chemical communications, 2001, 16: 1430-1431.
- [89] Yu H, Wu Y, Jiang Y, Zhou Z, Zhang Z. Low viscosity amino acid ionic liquids with asymmetric tetraalkylammonium cations for fast absorption of CO₂[J]. New Journal of Chemistry, 2009, 33(12): 2385-2390.
- [90] Gurkan B, Goodrich B F, Mindrup E M, et al. Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO₂ capture[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(24): 3494-3499.
- [91] Wang C, Luo H, Li H, Zhu X, Yu B, Dai S. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO₂ capture by the substituent on the anion[J]. Chemistry - A European Journal, 2012, 18(7): 2153-2160.
- [92] Zhang L, Zhang Z, Sun Y, Jiang B, Li X, Ge X, Wang J. Ether-functionalized ionic liquids with low viscosity for efficient SO₂ capture[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(46): 16335-16340.
- [93] Muhammad N, Man Z B, Bustam M A, Mutalib M I A, Wilfred C D, Rafiq S. Synthesis and thermophysical properties of low viscosity amino acid-based ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(7): 3157-3162.

- [94] Tenney C M, Massel M, Mayes J M, Sen M, Brennecke J F, Maginn E J. A computational and experimental study of the heat transfer properties of nine different ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(2): 391-399.
- [95] Ghatee M H, Zare M, Moosavi F, Zolghadr A R. Temperature-dependent density and viscosity of the ionic liquids 1-alkyl-3-methylimidazolium iodides: Experiment and molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(9): 3084-3088.
- [96] Fang S, Yang L, Wang J, Li M, Tachibanab K, Kamijima K. Ionic liquids based on functionalized guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes[J]. *Electrochimic Acta*, 2009, 54(17): 4269-4273.
- [97] Ziyada A K, Wilfred C D. Physical properties of ionic liquids consisting of 1-butyl-3-propanenitrile and 1-decyl-3-propanenitrile imidazolium-based cations: Temperature dependence and influence of the anion[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(4): 1232-1239.
- [98] Xu A, Zhang Y, Li Z, Wang J. Effect of substituent groups in anions on some physicochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium carboxylate ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(9): 2496-2501.
- [99] Yao M, Fan M, Liang Y, Zhou F, Xia Y. Imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids as high temperature lubricants for steel-steel contacts[J]. *Wear*. 2010, 268(1): 67-71.
- [100] Lethesh K C, Shah S N, Mutalib M I A. Synthesis, characterization, and thermophysical properties of 1,8-diazobicyclo[5.4.0]undec-7-ene based thiocyanate ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(6): 1788-1795.
- [101] Ziyada A K, Wilfred C D, Bustam M A, Man Z, Murugesan T. Thermophysical properties of 1-propyronitrile-3-alkylimidazolium bromide ionic liquids at temperatures from (293.15 to 353.15) K[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55(9): 3886-3890.
- [102] 王仲勋,陈吉胜,谷明信,何国田. 基于系列离子液体的折射率研究[J]. *功能材料*. 2012, 16(43): 2251-2255.
- [103] Machanová K, Boisset A, Sedláková Z, Anouti M, Bendová M, Jacquemin J. Thermophysical properties of ammonium-based bis{(trifluoromethyl)sulfonyl} imide ionic liquids: Volumetric and transport properties[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 57(8): 2227-2235.
- [104] Yoshida Y, Baba O, Saito G. Ionic liquids based on dicyanamide anion: Influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity[J].

- Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(18): 4742-4749.
- [105] Yunus N M, Abdul Mutalib M I A, Man Z, Bustam M A, Murugesan T. Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis-(trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2010, 42(4): 491-495.
- [106] Ziyada A K, Wilfred C D. Effect of temperature and anion on densities, viscosities, and refractive indices of 1-octyl-3-propanenitrile imidazolium- based ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(5): 1385-1390.
- [107] Smith J M, Van Ness H, Abbott M. Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 2001.
- [108] Gu Z, Brennecke J F. Volume expansivities and isothermal compressibilities of imidazolium and pyridinium-based ionic liquids[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2002, 47(2): 339-345.
- [109] Tariq M, Forte A S, Gomes F C, Lopes N C, Rebelo P N. Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium- based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41(6): 790-798.
- [110] Angell C A, Byrne N, Belieres J P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: Physical chemistry and applications[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(11): 1228-1236.
- [111] Zarrougui R, Raouafi N, Lemordant D. New series of green cyclic ammonium-based room temperature ionic liquids with alkylphosphite-containing anion: Synthesis and physicochemical characterization[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2014, 59(4): 1193-1201.
- [112] Xu W, Cooper E I, Angell C A. Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(25): 6170-6178.
- [113] MacFarlane D R, Forsyth M, Izgorodina E I, Abbott A P, Annat G, Fraser K. On the concept of ionicity in ionic liquids[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11(25): 4962-4967.
- [114] Xu A, Zhang Y, Li Z, Wang J. Viscosities and conductivities of 1-butyl-3-methylimidazolium carboxylates ionic liquids at different temperatures[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012, 57(11): 3102-3108.
- [115] Wu T Y, Su S G, Gung S T, Lin M W, Lin Y C, Lai C A, Sun I W. Ionic liquids containing an alkyl sulfate group as potential electrolytes[J]. Electrochimical Acta 2010, 55(15): 4475-4482.
- [116] Leng Y, Wang J, Zhu D, et al. Heteropolyanion-based ionic liquids: reaction-

- induced self-separation catalysts for esterification[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(1): 168-171.
- [117] Parrish J P, Salvatore R N, Jung K W. Perspectives on alkyl carbonates in organic synthesis[J]. *Tetrahedron*, 2000, 56(42): 8207-8237.
- [118] Ishida N, H Hasegawa, U Sasaki, T Ishikawa. Fluid compositions for refrigerators. U.S. Patent 5,391,311 (1995).
- [119] Suetake T. Oily solid cosmetics containing dialkyl carbonates. Japanese Patent 20011328918 (2001).
- [120] Giolito S L, J C Goswami, E D Weil. Carbonate esters, carbonate ester compositions, and plasticized compositions. U.S. Patent 4,403,056 (1983).
- [121] Huang S, Yan B, Wang S, et al. Recent advances in dialkyl carbonates synthesis and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(10): 3079-3116.
- [122] Choppin A R, Rogers J W. The preparation of di-t-butyl carbonate and t-butyl chlorocarbonate1[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1948, 70(9): 2967-2967.
- [123] Huang S, Wang Y, Wang Z, et al. Cu-doped zeolites for catalytic oxidative carbonylation: The role of Brønsted acids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 417: 236-242.
- [124] Ball P, Füllmann H, Heitz W. Carbonates and polycarbonates from urea and alcohol[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1980, 19(9): 718-720.
- [125] Lissel M, Dehmlow E V. Anwendungen der Phasentransfer - Katalyse, 15. Phasentransfer - katalytische Herstellung von Kohlensäureestern ohne Verwendung von Phosgen[J]. *Chemische Berichte*, 1981, 114(3): 1210-1215.
- [126] 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.
- [127] Ma Q, Zhao T, Wang D, et al. Synthesis of dipropyl carbonate over calcined hydrotalcite-like compounds containing La[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 464: 142-148.
- [128] Han S, Luo M, Zhou X, et al. Synthesis of dipentyl carbonate by transesterification using basic ionic liquid [BmIm] OH catalyst[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(15): 5433-5437.
- [129] Fan Y P, Wang Q Y, Yang X G. Transesterification of dimethyl carbonate with dodecanol to didodecyl carbonate over KF/MgO catalyst[J]. *Chinese Journal Catalysis*,

2010, 31(1): 38-43.

[130] Jinqi W, Hengshui T, Yunfeng Z. Synthesis of didodecyl carbonate by catalytic transesterification[J]. Guangdong Chemical Industry, 2007, 34(7): 12.

[131] Qian J, Wang Q, Wang G. Synthesis of didodecyl carbonate by catalytic transesterification[J]. FINE CHEMICALS-DALIAN-, 2006, 23(4): 403.

[132] 范燕平, 杨先贵. KNO_3/HMS 催化酯交换法合成碳酸二月桂酯[J]. 2009, 60(9): 2197-2202.

[133] Zhai C, Wang J, Xuan X, et al. Interactions of 1-hexyl-3-methylimidazolium Bromide with Acetone[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2006, 19(5): 447-450.

[134] Tao D J, Li Z M, Cheng Z, et al. Kinetics study of the ketalization reaction of cyclohexanone with glycol using Brønsted acidic ionic liquids as catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(50): 16263-16269.

[135] 杨继涛.非均相催化反应动力学[M].石油工业出版社,1991.

[136] 藏雅茹.化学反应动力学[M].南开大学出版社,1995.

[138] 周鲁,刘钟海.复杂反应动力学基础[M].化学工业出版社,1994.

[139] 吕亮,段雪,李峰,何静.锆基催化剂合成邻苯二甲酸正丁酯的非等温反应动力学研究[J].广西化工, 1996, 30(2):3-5.

[140] 栾向海, 蒋登高.尼龙酸二正辛酯的催化合成及动力学研究[D].郑州:郑州大学,2009,34.

[141] 韦建国, 刘大壮.对苯二甲酸二异辛酯合成的反应机理及动力学研究[D].郑州:郑州大学, 2004, 26-39.

[142] 孙培勤.实验设计数据处理与计算机模拟[M].河南科学技术出版社, 2001.

在读期间公开发表论文（著）及科研情况

- [1] Duan-Jian Tao,* **Wen-Jing Hu**, Feng-Feng Chen, Xiang-Shu Chen,* Xiao-Liang Zhang, and Yan Zhou. Low-Viscosity Tetramethyl guanidinium-Based Ionic Liquids with Different Phenolate Anions: Synthesis, Characterization, and Physical Properties. *J. Chem. Eng. Data* **2014**, 59, 4031–4038.
- [2] 陶端健, 周言, **胡文静**¹, 陈凤凤, 黄伟. 一种以金属氧酸盐离子液体为催化剂制备碳酸二月桂酯的方法. 专利号: CN201510753917.3, 2015年11月. (发明专利)
- [3] **胡文静**, 陈凤凤, 许姝, 陶端健*. 低黏度四甲基胍苯酚盐离子液体的设计、合成与表征. 第29届中国化学会年会, 2014年8月, 北京. (会议)

¹ 胡文静, 女, 中共党员, 1991年1月生, 江西南昌人, 本科毕业于江西师范大学化学(师范)专业, 获理学学士学位。研究生就读于江西师范大学化学工程专业, 从事离子液体合成与催化应用研究。

致 谢

光阴似箭，岁月如梭，我已在江西师范大学度过了七年美好的学习时光。回首曾经走过的岁月，心中倍感充实。毕业将至，感慨万分，我漫步校园中，回想曾经走过的点点滴滴，将我的青春留在师大。硕士论文即将完成，也为我的硕士生涯划上了一个完美的句号，告别大学，我的生活将打开新的篇章。此时此刻，百感交集，心中洋溢着万分不舍，因为有太多人值得我去留恋，也有许多帮助过我的人值得去感谢，是他们为我的生活添姿加色，为我的人生画上了最为浓墨重彩的一笔。

饮其流时思其源，成吾学时念吾师。在硕士学业即将完成之际，我由衷地向我的导师陶端健老师表示感谢，从论文选题、查阅资料到实施实验、完成论文，陶老师都给予了我悉心的指导和帮助，陶老师治学严谨、精益求精的科研态度，平易近人、朴实无华的人格魅力对我影响深远，不仅让我掌握了科研的基本方法，还使我明白了许多待人接物和为人处世的道理。在此，谨向我的导师陶端健老师表示崇高的敬意和衷心的感谢。

本论文的顺利完成离不开各位老师、同学和朋友的关心和帮助。在此感谢江西省无机膜材料工程技术研究中心陈祥树、杨振、卢章辉、张小亮、朱美华、贾玉帅、刘鑫、胡娜、张飞、桂田老师以及学院领导老师和分析测试中心各位老师在读研期间给予我的支持和帮助。

感谢三年来曾经陪伴在我身边，给予我关心和帮助的师兄师姐和师弟师妹以及同届同学，因为有你们，实验室变得更加温暖，我的科研生活也更加充实和美好。在此，我想特别感谢程征师姐和李章敏师兄在我刚进实验室的时候给予我指导和帮助，引领我进入离子液体的大门。感谢欧阳凡师兄和黄伟同学在实验和生活上给予我启发和帮助。此外，我还要特别感谢我的室友游薇、苏莉虹和李莎莎，这份友情是我研究生期间非常重要的收获，我会永远珍惜。感谢你们出现我的人生中，我会把你们作为美好的回忆珍藏在心里。

最后，我要感谢我的家人，感谢你们给我一个温馨的家，教我成长，在我遇到挫折时给我安慰，让我能够坚强乐观的面对困难，你们是我人生道路上前进的最大动力，我爱你们，希望你们身体健康，幸福快乐！