

磺酸功能化离子液体用于催化反应的最新进展

郭亚楠, 郭芳杰, 陈 平

(辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 磺酸功能化离子液体是指在有机阳离子中引入一个或多个磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$), 或者阴离子为磺酸的 Brönsted(B 酸)型离子液体, 其酸性强、极性大、活性高。简要介绍了磺酸功能化离子液体的合成方法, 详细阐述了在多种有机催化反应中的应用, 展望了磺酸功能化离子液体的发展前景。

关键词: 磺酸功能化离子液体; 催化; 酰化; 酯化; 应用

中图分类号: O621.25

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.1672-6952.2016.03.001

Recent Advances in the Catalytic Application of Sulfonic Acid Functionalized Ionic Liquids

Guo Ya'nan, Guo Fangjie, Chen Ping

(College of chemistry and material Science Engineering,

Liaoning Shihua University, Fushun Liaoning 113001, China)

Abstract: Sulfonic acid functionalized ionic liquid is a type of Brönsted acid (B acid) ionic liquid with one or more sulfonic group ($-\text{SO}_3\text{H}$) introduced into the organic cation or the anion. This type of ionic liquid shows strong acidity, high polarity and intense activity. In this paper, the synthesis of sulfonic acid functionalized ionic liquid is reviewed, and the application in many kinds of organic catalytic reactions is also described in details. Moreover, the perspectives of sulfonic acid functionalized ionic liquid has been discussed.

Keywords: Sulfonic acid functionalized ionic liquid; Catalysis; Acylation; Esterification; Application

离子液体泛指在近于室温或室温下呈液体状态的盐类, 主要由无机或有机阴离子和有机阳离子构成^[1]。其化学性质稳定, 热稳定性好, 不易挥发, 几乎无蒸气压, 可作为反应介质、催化剂及用于分离的溶剂, 应用前景十分广泛^[2-3]。

离子液体种类繁多, 其应用也日益受到关注。特别是酸功能化的离子液体因具有强酸性可用于酸催化反应中。酸功能化离子液体可分为 Lewis(L 酸)型和 Brönsted(B 酸)型两种。B 酸型离子液体一般具有含活泼氢的酸性官能团, 如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。它们既有液体酸的高反应活性, 又有固体酸不挥发性的特点^[4-6], 分子结构和酸性可调控,

兼做催化剂和溶剂应用在某些酸催化反应中, 提高产物的收率和选择性, 催化剂可回收再利用, 绿色环保无污染。

1 磺酸功能化离子液体的合成

合成磺酸功能化离子液体的核心是在阳离子基团上引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团。文献[7]报道的主要的合成路线有两种: 一是用阳离子基团(如咪唑)和卤代烃的磺酸钠盐反应, 所得反应中间产物磺酸钠盐再进行酸化, 制得各种磺酸功能化离子液体, 反应如图 1 所示。

二是用磺酸内酯作为反应原料与阳离子基团反

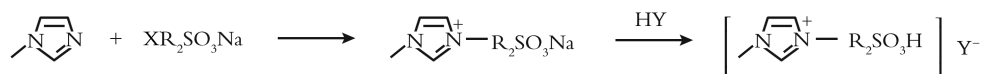


图 1 两步法合成磺酸功能化离子液体

收稿日期: 2016-04-18 修回日期: 2016-05-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21071073); 辽宁省自然科学基金项目(2015020196)。

作者简介: 郭亚楠(1991-), 女, 硕士研究生, 从事离子液体合成及其催化性能的研究; E-mail: 1045286719@qq.com。

通信联系人: 陈平(1963-), 女, 博士, 教授, 从事有机绿色催化研究; E-mail: 1447292926@qq.com。

$$\begin{array}{c}
 \left\{ \begin{array}{c} \text{Si} \\ \text{R-N} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O-S} \\ \text{O} \end{array} \right\} \xrightarrow{n=1,2} \left\{ \begin{array}{c} \text{HO}_3\text{S} \text{---} \text{---} \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{---} \text{SO}_3^- \\ \text{R-N}^+ \text{---} \text{---} \text{SO}_3^- \end{array} \right\} \\
 \xrightarrow{\text{HY}} \left\{ \begin{array}{c} \text{HO}_3\text{S} \text{---} \text{---} \text{---} \text{N}^+ \text{---} \text{---} \text{SO}_3\text{H} \quad \text{Y}^- \\ \text{R-N}^+ \text{---} \text{---} \text{SO}_3\text{H} \quad \text{Y}^- \end{array} \right\} \\
 n=1, 2 \quad \text{Y}=\text{HSO}_4, \text{OTf}_2
 \end{array}$$

COc1cccc2ccccc12.CC(=O)OC(=O)C>>CC(=O)c1c(OC)cccc2ccccc12.CC(=O)c1ccc(OC)ccc2ccccc12

2-甲氧基-1-萘乙酮 6-甲氧基-2-萘乙酮

Friedel-Crafts 酰基化反应是有机合成中的重要反应之一,该反应传统的催化剂是 AlCl_3 , 使用后有大量的催化剂废渣排放,造成环境污染,同时使用的溶剂也具有一定的毒性。而离子液体可兼做催化剂与有机溶剂,满足绿色、环保的要求。付万里等^[14]以水为溶剂,一步法合成对甲苯磺酸吡啶离子液体([PyTSA]),并催化 β -萘甲醚与乙酸酐的酰化反应,生成的主要产物为 2-甲氧基-1-萘乙酮,6-甲氧基-2-萘乙酮作为次要产物(如图 3 所示)。在 $n(\text{乙酸酐})/n(\beta\text{-萘甲醚})=1.5$, $m(\text{离子液体})/m(\beta\text{-萘甲醚})=2.53$, $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 5 h, β -萘甲醚的最高转化率可达 58.88%, 选择性为 98.28%。产物易于分离,催化剂易再生回收,高于文献[15]中离子液体[MIM-PTSA][HSO_4^-]的选择性。

甲基乙二铵硫酸氢盐可催化甘油和叔丁醇的醚化^[17], 催化剂用量为甘油质量的 10.0%, n (叔丁

醇)/ n (甘油)=5:1, 85 °C下反应 8 h, 则甘油的转化率超过 86.0%, 单叔丁基甘油醚、二叔丁基甘油醚和三叔丁基甘油醚的选择性分别大于 51.0%、44.0%和 4.0%, 前者的催化性能更好。该多核磺酸离子液体的催化活性明显高于市售单核磺酸离子液体。

2.3 在缩合反应中的应用

羟醛缩合反应也是一类重要的有机合成反应, 人们对相关领域的研究非常广泛。如 N-甲基-2-吡咯烷酮硫酸氢盐([Hnmp]HSO₄)和 N-甲基-2-吡咯烷酮对甲苯磺酸盐([Hnmp]PTSA) 两种 B 酸型离子液体催化甲缩醛和多聚甲醛合成聚甲醛二甲醚(DMM_{*n*}, $n > 1$)的缩合^[18]。离子液体的酸性决定其催化活性, 其中[Hnmp]HSO₄ 具有较高的催化活性; 当[Hnmp]HSO₄ 的质量分数为 2.0%、 m (甲缩醛)/ m (多聚甲醛)= 2.0, 110 °C下反应 6 h, 甲缩醛的转化率和 DMM_{3~8} 的选择性分别为 52.28%和 49.18%。与文献[19]的分子筛催化效果比较, 该离子液体具有较好的转化率和选择性, 而且催化剂易分离, 重复使用 5 次后仍有较高的催化活性; 另外, 磺酸离子液体的杂多酸盐 [MIMPS]₃PW、[PyPS]₃PW 和 [TeaPS]₃PW 作为醛(酮)与乙二醇的缩合反应催化剂也取得了较好的效果^[20]。该类催化剂的熔点较高, 为 100~200 °C, 属于离子型固体化合物, 只溶于强极性体系。催化剂在弱极性反应体系有相分离现象, 反应结束时直接析出, 无需分

离, 催化剂回收方便, 回收率高, 复用性能稳定。

为便于分离, 离子液体的固载也引起了人们的重视, 例如 SiO₂ 固载磺酸离子液体^[21], 该离子液体催化苯胺(AN)与甲醛缩合制备 4,4'-二氨基二苯甲烷(4,4'-MDA)有良好的催化活性, 固载量决定其催化效果。其中, SiO₂@[HSO₃-ppim]CF₃SO₃-I 的固载量最高, 催化效果最好: m (SiO₂@[HSO₃-ppim]CF₃SO₃-I)/ m (HCHO)= 1.5, n (AN)/ n (HCHO)=4, 80 °C下反应 7 h, 4,4'-MDA 的收率和选择性分别为 74.9% 和 94.5%。与文献[22]中 [HSO₃-bmim]CF₃SO₃ 离子液体催化剂相比, 4,4'-MDA 的收率和选择性都较高。离子液体重复使用 4 次依然保持较高的催化活性。

2.4 在加成反应中的应用

加成反应作为重要的有机化学反应之一应用非常广泛, 可用于增长碳链, 甚至生成环状化合物。L. Ma'mani 等^[23]将 SBA-15 与三乙胺加入到氯化二苯基磷的 CH₂Cl₂ 溶液中, 形成二苯基磷功能化的 SBA-15, 然后用 1,4-丁烷磺内酯和硫酸处理, 得到基于含磷的 B 酸离子液体修饰的 SBA-15, 记为 [HO₃S-PhospIL@SBA-15]。以此为催化剂, 以乙醇为溶剂, 在 50 °C下, 催化查耳酮与丙二腈、醋酸铵反应合成(如图 5 所示)。该催化剂在 50 °C以乙醇为溶剂, 离子液体 3 mg, 反应 8 h, 收率达到 90.0%, 表明其催化活性较高。

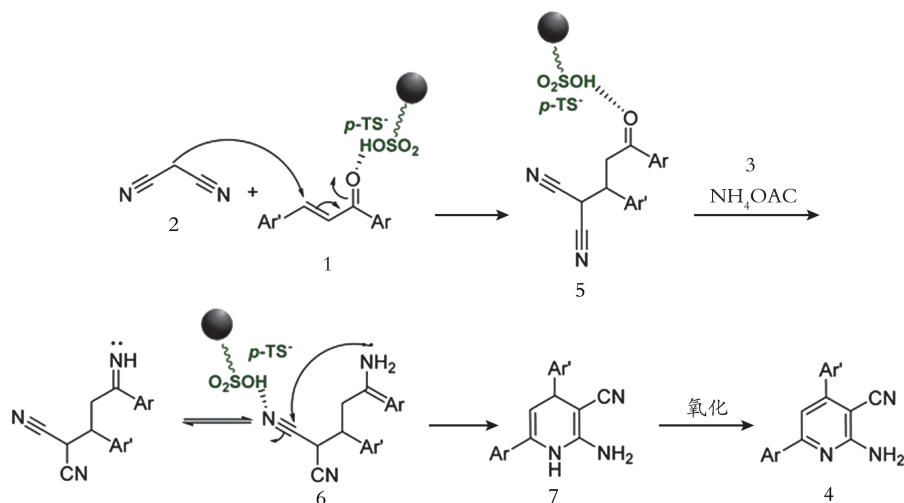


图 5 2-氨基-3-氰基-4,6-二芳基吡啶的合成机理

2.5 在酯化反应中的应用

酯化反应的应用范围比较广, 而离子液体作为高效催化剂在酯化反应中的应用逐渐增多。如以 [HMPS]OTs 为催化剂, 合成甲基丙烯酸甲酯和乙酸环己酯, 其收率分别为 96.0%和 95.0%, 且该催化剂重复使用性良好^[24]。H. Du 等^[25]将多-SO₃H

的离子液体在微波辐射条件下应用于辛酸甲酯的合成中, 如图 6 所示。

其中, [Tshx][HSO₄]₄ 具有较高的催化效率和稳定的重复利用率。当 [Tshx][HSO₄]₄ 物质的量为 0.3 mmol, n (甲醇)/ n (正辛酸)=7:1, 微波功率为 400 W, 80 °C下反应 35 min, 辛酸甲酯收率达到

96.2% 以上; $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{PTSA}$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{COOCF}_3$ 和 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 等 4 种离子液体催化合成丁酸丁酯, 其催化活性与其阴离子的酸性成正相关^[26], 即 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4 > [\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{PTSA} > [\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{H}_2\text{PO}_4 > [\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{COOCF}_3$, 在 $[\text{HSO}_3\text{-pmim}]\text{HSO}_4$ 的催化下, 丁酸丁酯的收率达 98.0%; 段喜鑫等^[27]将 3 种咪唑磺酸基多酸离子液体催化剂 $[\text{MIMPS}]\text{H}_2\text{P}_{12}\text{W}_{40}$ 、 $[\text{MIMPS}]_2\text{HP}_{12}\text{W}_{40}$ 、 $[\text{MIMPS}]_3\text{P}_{12}\text{W}_{40}$ 应用于棕榈酸与甲醇的酯化反应中。当在醇酸物质的量比为 11 : 1, 催化剂物质的量为 0.06 mmol, 在 65 °C 下反应 8 h, 以 $[\text{MIMPS}]\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($\text{MIMPS} = \text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SO}_3$) 为催化剂, 反应的转化率达 98.3%, 催化剂可循环使用 6 次; 赵地顺等^[28]制备了 7 种 B 酸型单核离子液体, 诸如咪唑型 $[\text{HMIM}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{BMIM}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、

$[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 和吡啶型 $[\text{Bpy}]\text{HSO}_4$ 、 $[\text{Bpy}]\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 。上述离子液体催化丁二酸和甲醇的酯化。其中 $[\text{Epy}]\text{HSO}_4$ 的催化性能最好, 在酸醇物质的量比为 1 : 3, 催化剂用量占丁二酸质量的 5%, 70 °C 下反应 2 h, 丁二酸二甲酯收率可达 91.83%, 酯化率达 96.32%; 刘秀梅等^[29]制备了一系列的 B 酸型离子液体作为乙酸与甘油的酯化催化剂, 催化活性同 Hammett 方法确定的质子酸顺序一致, 即 $[(\text{HSO}_3\text{-p})_2\text{im}][\text{NTf}_2] \approx [(\text{HSO}_3\text{-p})_2\text{im}][\text{HSO}_4] > [(\text{HSO}_3\text{-p})_2\text{im}][\text{Tos}] > \text{H}_2\text{SO}_4 > [\text{HSO}_3\text{-pmim}][\text{HSO}_4] > [\text{Hmim}][\text{HSO}_4]$ (如图 7 所示)。其中, 双 SO_3H^- 离子液体表现出良好的催化活性。离子液体的 B 酸强度高, 其催化活性也高, $[(\text{HSO}_3\text{-p})_2\text{im}][\text{HSO}_4]$ 作为酸性最强的催化剂, 使甘油的转化率达到 95.0%, 催化剂可以重复使用至少 5 次, 活性无明显降低。

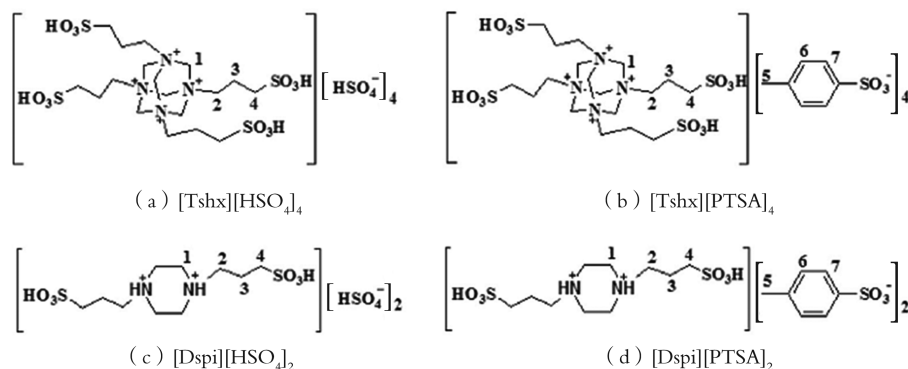


图 6 对新型多磺酸 B 酸性离子液体结构式

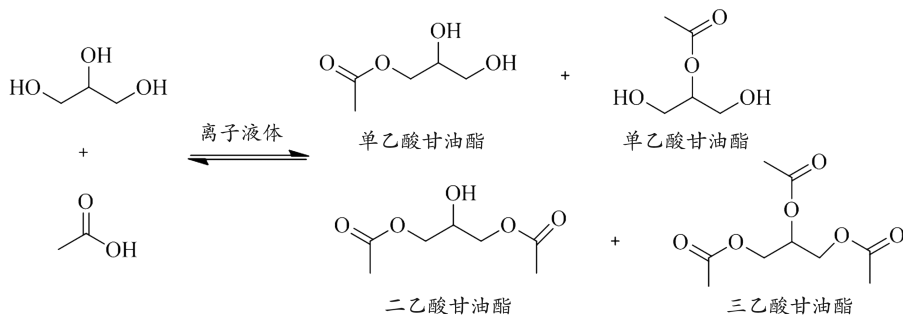


图 7 甘油酯化示意图

2.6 磺酸功能化离子液体最新应用

除上述催化反应外, 磺酸功能化离子液体在其他领域也有广泛的应用。王福余等^[30]制备了包括咪唑类、吡啶类及磺酸功能化等多种离子液体。通过紫外可见分光光度计, 结合 Hammett 计算酸度函数, 比较了各种离子液体的酸强度对催化反应的影响。结果表明, 离子液体的酸强度对反应影响较大, 其中催化活性最好的是 BmimCl 、 $[\text{SO}_3\text{H-pmim}]\text{HSO}_4$ 和 BpyBr 。将其中的 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 (BmimCl) 作为催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛 (HMF) 的催化剂, 反应温度为 120 °C, 反应 4

h, 5-羟甲基糠醛收率可以达到 74.97%, 高于文献^[31]聚咪唑-环氧氯丙烷四氟硼酸盐离子液体催化蔗糖麦芽糖制备 5-羟甲基糠醛的收率。

纤维素水解是纤维素生物质转化的前提, 是制备生物燃料的基础步骤。酶催化剂催化水解纤维素虽然反应条件温和, 但是酶催化剂价格昂贵。纤维素转化为有价值的化学物质可解决化石燃料的枯竭而带来的能源安全问题, 因此纤维素的转化得到了重视。温和的条件下完成的纤维素的水解是关键的一步。然而酸性离子液体兼有无机酸和离子液体两方面的优良特性, 在水解纤维素反应中, 即可充当催

化剂又可充当溶剂,是生物质转化理想的反应催化剂。与文献[32]相比较,杜全周^[33]合成的磺酸功能化离子液体[Bmim]Cl,可以作为溶剂溶解纤维素,其主要原因是离子液体[Bmim]Cl中的Cl⁻能与纤维素形成氢键,这种氢键作用可以破坏纤维素晶体的聚合度,所以对于此类离子液体而言,阴离子对其溶解纤维素的能力至关重要。当酸性离子液体加入到整个催化体系中时,由于离子液体[Bmim]Cl与纤维素形成的是一个均相的溶液体系,所以酸性催化剂在反应溶剂中能够很好地与纤维素中的 β -1,4-葡萄糖苷键接触,而且离子液体[Bmim]Cl中的阴离子Cl⁻对糖苷键的断裂也有促进作用,所以使用离子液体[Bmim]Cl作为水解纤维素的溶剂可以提高水解体系的反应速率和产率。纤维素在磺酸功能化离子液体催化下的水解过程如图8所示。

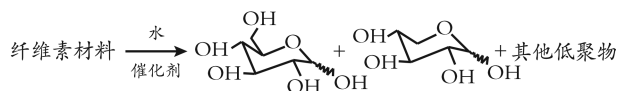


图8 纤维素水解示意图

另外,离子液体还可应用于油品的脱硫,常规的脱硫方法有物理脱硫和化学脱硫,氧化脱硫在脱硫的同时烯烃被饱和,降低汽油的辛烷值,使用有机溶剂严重污染环境,并且成本高、投资大。离子液体不挥发、不氧化、热稳定性高,无污染,克服了传统脱硫方法的许多不足,有一定的应用前景。王亚楠等^[34]将[CH₂COOHpy]⁺BF₄⁻、[CH₂COOHmim]⁺BF₄⁻功能化酸性离子液体应用于离子液体-H₂O₂萃取氧化脱硫体系中。研究表明,上述离子液体既具有酸催化活性,又避免了常规氧化脱硫方法中使用有机挥发性溶剂的缺点,真正成为绿色催化体系。以[CH₂COOHmim]⁺BF₄⁻催化氧化脱硫的过程如图9所示(以二苯并噻吩为例),在硫质量浓度为416 μg/mL的柴油中,通过图9所示的催化反应,硫质量浓度可降至49 μg/mL,对模型油中噻吩的氧化脱硫率为95.2%,对模型油中二苯并噻吩的脱硫率为98.5%。离子液体可再生循环使用6次以上,二苯并噻吩模型油的氧化脱硫率无明显下降。与文献[35]相比较,本方法的脱硫率较高。

近年来,生物柴油作为可生物降解、无污染的可替代燃料引起人们极大的兴趣。酸功能化离子液体可替代传统的无机酸催化酯交换反应制备生物柴油,避免了传统的无机酸反应时间长、产物难分离及残留催化剂对柴油机造成腐蚀的缺点^[36],有广阔的工业应用前景^[37]。例如,[Hnmp]⁺HSO₄⁻酸性离子液体用于催化菜籽油酯交换制备生物柴油,表现出良好的催化活性及稳定性^[38]。在醇油质量比为8:1,[Hnmp]⁺HSO₄⁻的用量为菜籽油质量的8%,

反应温度(100±2)℃下反应5 h,生物柴油收率可达85.4%。该离子液体稳定性良好,循环使用4次后仍有较高的催化性能;M. Olkiewicz等^[39]利用咪唑类和长链铵类B酸型离子液体催化污水污泥油脂合成生物柴油,与4-(三己基铵)-丁烷三氟甲烷磺酸[N₆₆₆(C₄SO₃H)][SO₃CF₃]⁺铵离子液体比较,4-(3-甲基咪唑)丁烷磺酸三氟甲烷磺酸[mimC₄SO₃H][SO₃CF₃]⁺具有更高的催化活性。在甲醇与脂肪酸物质的量比为10:1,质量分数7%的离子液体作催化剂,100℃反应5 h的优化条件下,脂肪酸甲酯(生物柴油)的收率达90%。离子液体易分离,具有良好的可重用性。与传统的无机酸催化剂相比,B酸型离子液体可以把不同的油脂原料通过均相酸碱催化、脂肪酶催化、固体酸碱催化剂制备生物柴油,如利用废水污泥油脂或者地沟油以及污泥脂类和不可食用的低成本的原料,同时催化剂易分离、对环境无毒害。提供了由低成本的废料通过绿色通道合成制备生物柴油的高效催化剂,解决了生物柴油的生产及污水处理的经济效益与环境问题。

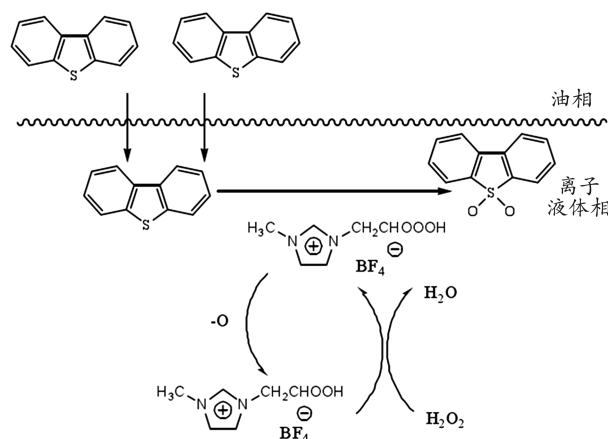


图9 B酸型功能化离子液体催化氧化噻吩的机理

3 磺酸功能化离子液体的发展趋势和前景

目前,B酸型功能化离子液体的研究已经上升为一种发展绿色材料或高效催化剂的理念,因此,磺酸离子液体作为酸功能化离子液体的典型代表已成为近几年研究的热点与重点,在大多数有机反应中发挥着溶剂和催化剂的双重作用,替代某些传统的酸催化剂及有毒的溶剂。由于离子液体的合成过程比较复杂,合成所用原料昂贵,降低生产成本是未来离子液体合成和投入工业化的最难解决的一个问题,这必然要求人们更进一步地进行研究和探索,使其能够真正实现从基础研究向全面工业化应用迈进。

另外,磺酸离子液体的结构复杂,种类繁多,目前,对其不同结构的物性,如密度、溶解度、表面张力、电导率等在不同体系中变化规律的研究还不够深入和系统;同时,离子液体也具有一定的毒性,其毒性可能随着烷基链长的增长而增加。由于离子液体的种类繁多,对大多数离子液体的毒性及其对环境的影响了解的不够全面,并且现有的离子液体实验数据远远不能满足其分子设计工业应用的需求。

因此,兼具特殊功能和环境友好的离子液体的设计及合成是极具挑战性的课题,对其研究尚有待于深入和完善。

鉴于离子液体合成成本较高,在其催化研究领域,需要不断解决其催化活性问题。通过设计与改进其结构,满足催化的要求,提高催化活性,增加循环使用次数,方便分离和回收,减小其对环境的危害,是未来进一步努力的方向和目标。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Feroci M, Chiarotto I, Orsini M, et al. Umpolung reactions in an ionic liquid catalyzed by electrogenerated N-heterocyclic carbenes. Synthesis of saturated esters from activated α , β -unsaturated aldehydes[J]. Chemical Communications, 2012, 48(43):5361-5363.
- [3] Wang Y Y, Wu Y T, Liu K, et al. Convenient synthesis and application of novel bi-SO₃H-functionalized ionic liquids based on piperazinium[J]. Chinese Chemical Letters, 2012, 23(9):1031-1034.
- [4] Vafaeezadeh M, Alinezhad H. Brønsted acidic ionic liquids: Green catalysts for essential organic reactions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 218:95-105.
- [5] Jankovic' M R, Sinadinovic'-Fišer S V, Govedarić O M. Kinetics of the epoxidation of castor oil with peracetic acid formed in situ in the presence of an ion-exchange resin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(22): 9357-9364.
- [6] Elsheikh Y A, Man Z, Bustam M A, et al. Brønsted imidazolium ionic liquids: Synthesis and comparison of their catalytic activities as pre-catalyst for biodiesel production through two stage process[J]. Energy Conversion and Management, 2011, 52(2):804-809.
- [7] Zolfigol M A, Khazaei A, Moosavi-Zare A R, et al. Knoevenagel-michael-cyclo condensation tandem reaction of malononitrile, various aldehydes and dimedone catalyzed by sulfonic acid functionalized pyridinium chloride as a new ionic liquid and catalyst[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2015, 62(5):398-403.
- [8] Mohammadi S, Abbasi M. Design of ionic liquid sulfonic acid pyridinium hydrogen sulfate as an efficient, eco-friendly, and reusable catalyst for one-pot synthesis of highly functionalized tetrahydropyridines [J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(11):8877-8890.
- [9] Mansoori Y, Kohi-Zargar B, Shekaari H, et al. Synthesis of thermally stable polyamides with pendant 1,3, 4-oxadiazole units via direct polycondensation in ionic liquids[J]. Polymer Bulletin, 2012, 68(1):113-139.
- [10] Khazaei A, Zolfigol M A, Moosavi-Zare A R, et al. Synthesis of hexahydroquinolines using the new ionic liquid sulfonic acid functionalized pyridinium chloride as a catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(10):1936-1944.
- [11] Chen Z, Fu R, Chai W, et al. An eco-benign and highly efficient procedure for N-acylation catalyzed by heteropolyanion-based ionic liquids using carboxylic acid under solvent-free conditions[J]. Tetrahedron, 2014, 70(13):2237-2245.
- [12] Wang D, He Z, Wu Z, et al. Highly selective synthesis for 4, 4'-bisphenol F from phenol and formaldehyde catalyzed with [C₄mim][HSO₄] ionic liquid[J/OL]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016. [2016-06-25].<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954116000471>. DOI:10.1016/j.cjche.2016.02.005.
- [13] Yi Z, Liu C J, Zhu L P, et al. Ion exchange and antibiofouling properties of poly (ether sulfone) membranes prepared by the surface immobilization of Brønsted acidic ionic liquids via double-click reactions[J]. Langmuir, 2015, 31(29): 7970-7979.
- [14] 付万里, 陈平, 兰鲲, 等. 酸性离子液体催化 β -萘甲醚酰化反应[J]. 精细化工, 2014, 31(8):1047-1052.
- [15] Rajendra Srivastava. Assessment of the catalytic activities of novel Brønsted acidic ionic liquid catalysts[J]. Catal Lett, 2010, 139:17-25.
- [16] 董超琦, 耿艳棣, 安华良, 等. 磺酸功能化离子液体催化甘油与甲醇醚化反应[J]. 化工学报, 2013, 64(6):2087-2091.
- [17] 张磊, 王小兵, 范明明, 等. 多核磺酸基功能化离子液体催化合成叔丁基甘油醚[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3):71-

- 73.
- [18] Zhao Qiang, Li Weimin, Chen Qinglin. Synthesis of poly(oxymethylene) dimethyl ethers catalyzed by Brønsted acid ionic liquids[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(4): 463-468.
- [19] Zhao Qi, Wang Hui, Qin Zhangfeng, et al. Synthesis of polyoxymethylene dimethyl ethers from methanol and trioxymethylene with molecular sieves as catalysts[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(12): 918-923.
- [20] 赵萍萍, 周瑜, 王军. 磺酸功能化离子液体杂多酸盐催化醛(酮)与乙二醇缩合制备缩醛(酮)[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2014, 36(2): 1-6.
- [21] 安华良, 田金萍, 赵新强, 等. SiO₂ 固载磺酸功能化离子液体的制备及其催化合成 4, 4'-二氨基二苯甲烷[J]. 化工学报, 2015, 66(S1): 171-179.
- [22] Tian J, An H, Cheng X, et al. Synthesis of 4, 4'-Methylenedianiline catalyzed by SO₃H-Functionalized ionic liquids[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(31): 7571-7579.
- [23] MaMani L, Hajihosseini E, Saeedi M, et al. Sulfonic acid supported phosphonium based ionic liquid functionalized SBA-15 for the synthesis of 2-Amino-3-cyano-4, 6-diarylpyridines[J]. Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, 2016, 46(2): 306-310.
- [24] 吴非克, 李工, 佟惠娟, 等. Brønsted 酸性离子液体[HMIPS]OTS 的合成及其在酯化反应中的应用[J]. 精细石油化工, 2011, 28(1): 6-11.
- [25] Du H, Zhang X, Kuang Y, et al. Catalytic activity and process variables optimization during microwave synthesis of methyl caprylate over various multi-SO₃H functionalized ionic liquids[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 49: 51-57.
- [26] Wu X, Han X, Zhou L, et al. Catalytic performance of acidic ionic liquid in esterification of benzyl alcohol with butyric acid[J]. Indian Journal of Chemistry-Part A Theoretical and Analytical, 2012, 51(6): 791-799.
- [27] 段喜鑫, 王晓红. 咪唑磺酸基多酸离子液体在酯化反应中的催化性能研究[J]. 北华大学学报(自然科学版), 2015, 16(3): 307-310.
- [28] 赵地顺, 刘猛帅, 徐智策, 等. 离子液体催化合成丁二酸二甲酯[J]. 化工学报, 2012, 63(4): 1089-1094.
- [29] Liu X, Ma H, Wu Y, et al. Esterification of glycerol with acetic acid using double SO₃H-functionalized ionic liquids as recoverable catalysts[J]. Green Chemistry, 2011, 13(3): 697-701.
- [30] 王福余, 刘艳丽, 王崇, 等. 酸性离子液体中果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛[J]. 应用化学, 2014, 31(4): 424-430.
- [31] 葛立海, 宋彦磊, 黄崇品, 等. 聚合离子液体催化蔗糖麦芽糖制备 5-羟甲基糠醛[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2014, 41(5): 9-13.
- [32] Liu Y, Xiao W, Xia S, et al. SO₃H-functionalized acidic ionic liquids as catalysts for the hydrolysis of cellulose[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(1): 218-222.
- [33] 杜全周. 新型磺酸功能化离子液体的合成及在纤维素水解中的应用[D]. 新乡: 河南师范大学, 2014.
- [34] 王亚楠. 离子液体的制备、表征以及在催化燃油脱硫中的应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2010.
- [35] 赵地顺, 王亚楠, 段二红, 等. 吡啶类离子液体萃取-氧化脱除含硫化合物[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 488-491.
- [36] 张萍波, 杨静, 范明明, 等. 催化合成生物柴油的离子液体催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2011, 40(10): 1133-1139.
- [37] Han Benyong, Li Tao, Deng Rongqun, et al. A review on Brønsted acid ionic liquids catalysts for biodiesel synthesis through transesterification [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013, 389: 46-52.
- [38] 周映晴, 韩本勇, 张无敌, 等. 离子液体[Hnmp]HSO₄ 催化菜籽油制备生物柴油[J]. 云南师范大学学报(自然科学版), 2014, 34(3): 33-36.
- [39] Olkiewicz M, Plechkova N V, Earle M J, et al. Biodiesel production from sewage sludge lipids catalysed by Brønsted acidic ionic liquids[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 738-746.

(编辑 宋官龙)