用于双酚芴合成的离子液体催化剂的制备

魏佳伦[1],于丽梅[1,2*],闫 磊[1],高占先[1,2]
(1.大连理工大学化工学院,辽宁 大连 116024;
2.大连理工大学精细化工国家重点实验室,辽宁 大连 116024)

摘要:设计、合成了含—SO_3H和—SH结构的双功能化离子液体1-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑硫酸氢盐,并利用IR、NMR谱和热失重法对其结构和热稳定性进行表征。用该离子液体催化双酚芴合成反应,9-芴酮转化率可达100%,双酚芴选择性为90.1%。用离子液体的酸度H_0关联芳杂环上磺酸基的催化能力,用"有效巯基含量"估计芳杂环上巯基的助催化剂作用,并探讨了双功能化离子液体催化合成双酚芴的机理。

关键词:磺酸基;巯基;双功能化离子液体;催化剂;双酚芴
中图分类号:O621.25+1 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2022)05-0206-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.05.040

Ionic liquid catalyst for the synthesis of bisphenolfluorene

WEI Jia-lun[1], *YU Li-mei*[1,2*], *YAN Lei*[1], *GAO Zhan-xian*[1,2]
(1.School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;
2.State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: 1-(3-Sulfopropyl)-2-mercaptobenzothiazole hydrogen sulfate containing —SO_3H and —SH, a bifunctional ionic liquid, is designed and synthesized. Its structure and thermal stability are characterized by IR, NMR and TG. When using the ionic liquid to catalyze the synthesis reaction of bisphenolfluorene, the conversion rate of 9-fluorenone reaches 100% and the selectivity of bisphenolfluorene reaches 90.1%. The acidity H_0 of the ionic liquid is used to judge the catalytic effect of the sulfonic group attached to the aromatic heterocyclic ring, and "the content of effective mercapto group" is taken to estimate the co-catalyst effect of the mercapto group attached to the aromatic heterocyclic ring. The mechanism for the synthesis of bisphenolfluorene over the bifunctional ionic liquid is elucidated.

Key words: sulfonic group; mercapto group; bifunctional ionic liquid; catalyst; bisphenolfluorene

9,9-双(4-羟基苯基)芴(简称双酚芴)是由9-芴酮和苯酚经缩合反应得到的双酚类化合物。双酚芴作为聚合反应单体生产的酚醛树脂、聚碳酸酯类高分子材料具有良好的耐热性和光学性能[1]。9-芴酮和苯酚反应制备双酚芴的反应及其催化剂、助催化剂的催化作用影响因素复杂。为获得高的原料转化率和产物选择性,开发出经典的质子酸和巯基化合物复合催化体系。质子酸包括无机强酸[2-3]、质子酸功能化离子交换树脂[4]、杂多酸[5-6]、有机强酸[7]、离子液体[8-9]等;巯基化合物先后使用过硫醇、巯基有机酸等。该复合催化剂体系虽然获得较好的反应效果,但是存在设备腐蚀、环境不友好和回收循环利用困难等缺点。

离子液体具有饱和蒸气压低、稳定性好等特点,近年来广泛地用作绿色有机催化剂,在催化多种类型有机合成反应及特定合成反应机制研究中获得成功,这些研究进展得益于离子液体的结构可设计性和催化性能的可调节性。针对不同的有机合成反应,可以在离子液体骨架中引入特定催化功能的基团,常见的有磺酸基[10]、羟基[11]、氨基[12]、烯基[13]等。

本课题组前期对质子酸功能化咪唑系离子液体与巯基化合物复合催化双酚芴合成反应进行了研究[8],发现3-(3-磺酸基丙基)-1-甲基咪唑硫酸氢盐体系离子液体尽管有一定的催化能力,但无法实现9-芴酮的完全转化,必须在巯基化合物如巯基乙酸、硫醇等的协助下实现底物的完全转化;且离子液体与巯基化合物复合催化剂的回收、循环利用困难。因此,通过结构设计将磺酸基、巯基官能团同时引入到离子液体的阳离子结构中,以得到催化性能和催化剂循环使用性能俱佳的催化剂。

收稿日期:2021-05-19;**修回日期**:2022-03-14;
作者简介:魏佳伦(1996-),男,硕士研究生,研究方向为绿色有机催化,1182573396@qq.com;于丽梅(1971-),女,博士,副教授,研究方向为绿色有机催化,通讯联系人,ochem@dlut.edu.cn。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

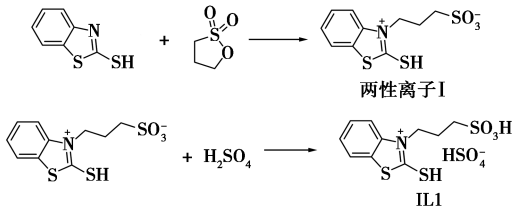
试剂:2-巯基苯并噻唑(98%)、1,3-丙烷磺酸内酯(99%)、巯基乙酸(98%)、Ellman 试剂[5,5′-二硫代双(2-硝基苯甲酸)](98%)、4-硝基苯胺(99%)、硫酸(AR)、甲醇(AR)、乙酸乙酯(AR)、苯酚(99%)、9-芴酮(99%)。

仪器:Bruker Avance Ⅱ 400 MHz 核磁共振波谱仪;Nicolet 460 傅里叶变换光谱仪;HP-8453 紫外分光光度计;Shimadzu TGA-50 热重分析仪;Agilent HP1100 高效液相色谱仪。

1.2　双功能化离子液体的设计与制备

1.2.1　双功能化离子液体的设计

针对双酚芴合成反应需要强质子酸和含巯基化合物的协同催化作用,设计了阳离子结构中含有磺酸基和巯基双功能结构单元的离子液体 1-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑硫酸氢盐(IL1)。选用 2-巯基苯并噻唑、1,3-丙烷磺酸内酯为原料,通过亲核取代反应得到含磺酸基、巯基官能团的两性离子Ⅰ;再与硫酸作用得到双功能化的离子液体(IL1),反应方程式如下:



1.2.2　双功能化离子液体的制备

两性离子Ⅰ的合成:将 17.1 g(0.1 mol)2-巯基苯并噻唑和 100 mL 乙酸乙酯加入到 250 mL 圆底烧瓶中,加热至 90℃,在剧烈搅拌下,将 12.2 g(0.1 mol)1,3-丙烷磺酸内酯滴加到烧瓶中反应 10 h。减压抽滤反应混合物,将滤饼分别用乙酸乙酯和乙醚洗涤,在 50℃下真空干燥 12 h,获得 1-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑两性离子,产率为 84.3%。

IL1 的合成:将化学计量的浓硫酸缓慢地滴加到两性离子Ⅰ的溶液中,在 90℃下搅拌 10 h,用旋转蒸发仪除水并进行真空干燥,得到黄色黏稠的 IL1,产率为 98.5%。

1.3　离子液体的表征方法

1.3.1　离子液体结构的表征

分别利用 Nicolet 460 傅里叶变换光谱仪、Bruker Avance Ⅱ 400 MHz 核磁共振波谱仪表征 IL1 的结构。

1.3.2　离子液体热稳定性测定

利用 Shimadzu TGA-50 热重分析仪测定 IL1 的热稳定性。

1.3.3　离子液体酸度 H_0 测定

IL1 用于催化双酚芴合成反应,其酸强度是关联催化效果的重要指标。以 4-硝基苯胺为指示剂,通过紫外-可见光谱(UV-Vis)结合 Hammett 函数的方法测定离子液体的酸度[14]。具体方法如下:称取 0.014 g(0.1 mmol)4-硝基苯胺,以去离子水溶解并稀释至 50 mL,配制浓度为 2 mmol/L 的碱性指示剂溶液。称取 0.193 g(0.5 mmol)离子液体 IL1 和 0.049 g(0.5 mmol)硫酸,加入至 2 个 25 mL 容量瓶中,再分别加入 2 mL 碱性指示剂溶液,用去离子水定容,配制成待测液。待进行 UV-Vis 光谱分析。

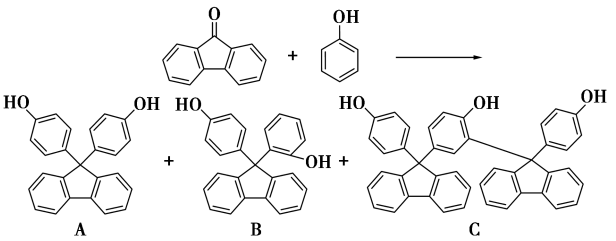
1.3.4　离子液体巯基含量测定

IL1 结构中巯基单元是否具有助催化剂的功能是研究的重点,以 Ellman 法结合所测 UV-Vis 谱来定量 IL1 的巯基含量,具体测定过程如下[15]:称取 0.100 g(0.252 mmol)5,5′-二硫代双(2-硝基苯甲酸),以 0.1 mol/L 的磷酸钠缓冲溶液(pH 为 7.16~7.24)稀释至 25 mL,配制成 4 mg/mL 指示剂溶液。称取 0.387 g(1 mmol)离子液体 IL1,以 0.1 mol/L 的磷酸钠缓冲溶液稀释至 100 mL,配制 10 mmol/L 离子液体待测液。称取 0.017 mg(0.15 mmol)半胱胺盐酸盐,以磷酸钠缓冲溶液溶解并稀释至 100 mL,配制成 1.5 mmol/L 的标准储备液。分别吸取标准储备液 0、5、10、15、20、25 mL,以磷酸钠缓冲溶液分别稀释至 30 mL,得到 0.00、0.25、0.50、0.75、1.00、1.25 mmol/L 的浓度梯度的半胱胺盐酸盐标准工作液。分别移取 2.5 mL 各梯度浓度的半胱胺盐酸盐标准工作液、离子液体待测液,加入到 25 mL 容量瓶中,再分别加入 0.5 mL 质量浓度为 4 mg/mL 的指示剂溶液,以磷酸钠缓冲溶液定容。待进行 UV-Vis 光谱分析。

1.4　离子液体催化双酚芴合成反应

将催化剂、苯酚、9-芴酮置于装有搅拌磁子的圆底烧瓶中,在一定温度下加热反应数小时。反应结束后,以甲醇溶解反应混合物,配制成待测溶液。进行高效液相色谱分析。

液-质联用仪分析发现,缩合反应中除主产物 9,9-双(4-羟基苯基)芴(A)外,还生成了副产物 9-(4-羟基苯基)-9-(2-羟基苯基)芴(B)和三酚副产物(C)。反应方程式如下:



2 结果与讨论

2.1 离子液体的结构表征

2.1.1 两性离子的红外光谱表征

两性离子Ⅰ的红外谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,3 073 cm^{-1} 为苯环上═C—H 的伸缩振动;2 973、2 935 cm^{-1} 为磺酸丙基中 C—H 伸缩振动;2 512 cm^{-1} 宽峰为苯并噻唑环上 S—H 的伸缩振动;1 600 cm^{-1} 为噻唑环中—C ═ N—的伸缩振动;1 527 cm^{-1} 为—CH_2—的 C—H 弯曲振动;1 226 cm^{-1} 为苯并噻唑环上 C—N 的伸缩振动;1 182 cm^{-1} 为磺酸基上 S═O 不对称伸缩振动,1 045 cm^{-1} 为 S═O 对称伸缩振动。

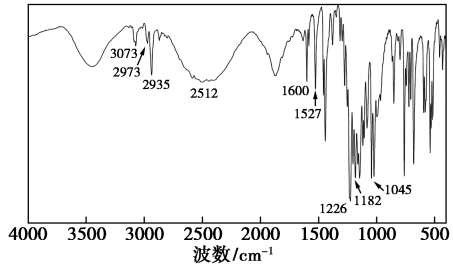


图 1 两性离子Ⅰ的红外谱图

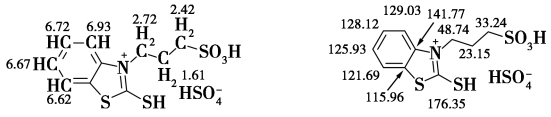
2.1.2 离子液体的核磁光谱表征

对所合成的两性离子Ⅰ和 IL1 用核磁共振氢谱和碳谱分别进行结构表征,具体数据如下:

两性离子Ⅰ:^{1}HNMR(TMS,D_2O,400 MHz),δ:7.47(d,1H),7.31(d,1H),7.24(t,1H),7.14(t,1H),3.16(t,2H),2.93(t,2H),2.06(m,2H);^{13}CNMR(TMS,D_2O,400 MHz),δ:173.57,146.08,131.36,127.68,125.63,121.73,117.88,49.24,32.91,23.76。

IL1:^{1}HNMR(TMS,D_2O,400 MHz),δ:6.93(d,1H),6.72(d,1H),6.67(t,1H),6.62(t,1H),2.72(t,2H),2.42(t,2H),1.61(m,2H);^{13}CNMR(TMS,D_2O,400 MHz),δ:176.35,141.77,129.03,128.12,125.93,121.69,115.96,48.74,33.24,23.15。

对两性离子Ⅰ和 IL1 的 ^{1}HNMR 和 ^{13}CNMR 参数进行归属,并进一步对二者的核磁共振谱图对比分析。确定了所合成化合物的纯度和结构。其一的 IL1 具体氢谱和碳谱解析如图 2 所示。



(a) ^{1}HNMR 解析 (b) ^{13}CNMR 解析

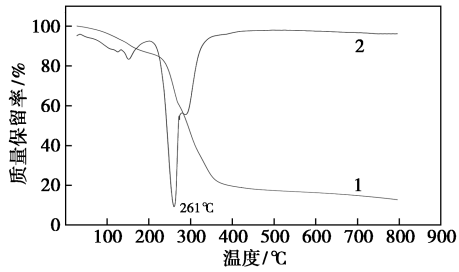
图 2 IL1 的 ^{1}HNMR 和 ^{13}CNMR 的解析结果

综合分析图 1 和图 2 可以确定所合成的是 1-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑硫酸氢盐离子液体。

2.2 离子液体的性质测定

2.2.1 离子液体热稳定性测定

IL1 的热失重分析结果如图 3 所示。



1—TG;2—DTG

图 3 IL1 的热失重谱图

由图 3 中可以看出,IL1 的热分解温度为 261℃,说明该离子液体可以用作双酚芴制备反应的催化剂。

2.2.2 离子液体酸度 H_0 的测定

使用 UV-Vis 光谱法对 1.3.3 中待测溶液和空白碱性指示剂溶液进行全波长扫描,选取空白碱性指示剂溶液的最大吸收波长 382 nm 为检测波长。将空白碱性指示剂的浓度定义为 100,待测溶液中未被质子化的碱性指示剂浓度的计算式为:

$$A_{max}(\text{碱性指示剂})/A_{max}(\text{待测溶液}) = 100/c(\text{I})$$

式中:A_{max}(碱性指示剂)为指示剂 4-硝基苯胺在最大吸收波长 382 nm 下的吸光度;A_{max}(待测溶液)为待测溶液在相应波长下的吸光度;c(I)为待测溶液中未被质子化的碱性指示剂浓度。

离子液体酸度 H_0 计算式为:

$$H_0 = \text{pKa}(\text{碱性指示剂}) + \log[c(\text{I})/c(\text{IH}^+)]$$

式中:pKa(碱性指示剂)为 4-硝基苯胺溶液的 pKa 值(0.99);$c(IH^+)$为待测溶液中质子化的碱性指示剂浓度。

空白碱性指示剂、H_2SO_4 和 IL1 的 H_0 相关测定和计算数据如表 1 所示。

表 1　不同催化剂酸度 H_0 测试结果

样品	A_{max}	$c[I]$	$c[IH^+]$	H_0
Blank	2.09	100	—	—
H_2SO_4	1.54	73.68	26.32	1.44
IL1	1.59	74.64	25.36	1.46

由表 1 中可以看出,IL1 的酸度 H_0 与硫酸的酸度基本相当,IL1 属于强质子酸范畴的化合物。可以推测 IL1 具有硫酸的催化性能。

2.2.3　离子液体的巯基含量测定

弱碱性环境下,Ellman 试剂($DTNB^{2-}$)与烷硫负离子(RS^-)反应形成 R-S-TNB^-和 TNB^{2-},如图 4 所示。其中,TNB^{2-}在 412 nm 处表现出强的紫外吸收。因此,用紫外分光光度法测定生成的 TNB^{2-}含量即可计算溶液中 RS^-的浓度。

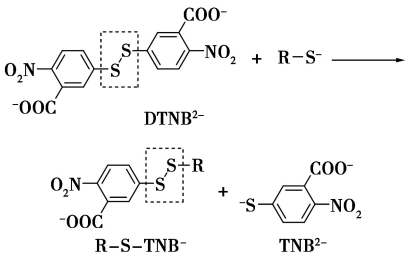
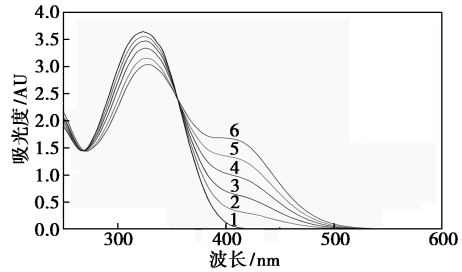


图 4　用 Ellman 试剂测定—SH 含量的原理

用 UV-Vis 光谱仪对 1.3.4 中待测溶液和标准工作液进行全波长扫描,不同梯度浓度半胱胺盐酸盐标准工作液的 UV-Vis 光谱图如图 5 所示。以标准工作液浓度为横坐标、不同浓度半胱胺盐酸盐标准工作液在波长 412 nm 处的吸光度为纵坐标,绘制测算巯基含量的标准曲线,结果如图 6 所示。直线拟合图 6 得到方程:$y = 1.265\ 89x$,$R^2 = 0.999\ 45$,式中:y 为待测溶液的紫外吸光度;x 为巯基摩尔浓度。$R^2 = 0.999\ 45$ 表明 $y = 1.265\ 89x$ 近似成直线。



1—空白;2—0.25 mmol/L;3—0.50 mmol/L;
4—0.75 mmol/L;5—1.00 mmol/L;6—1.25 mmol/L

图 5　不同梯度浓度半胱胺盐酸盐 UV-Vis 光谱图

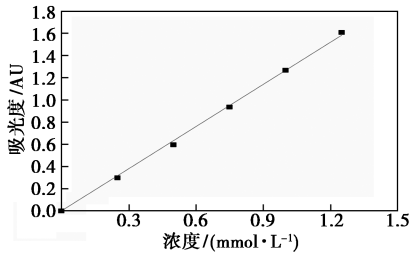
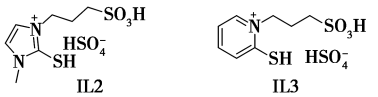


图 6　巯基含量标准曲线

在 412 nm 波长处测得浓度为 10 mmol/L 的 IL1 的紫外吸光度为 0.739,代入巯基含量标准曲线,计算得到 IL1 的巯基含量为 5.8%。显然,5.8%不是 IL1 的真实巯基含量,理论上 IL1 的巯基含量为 100%。因此,将 Ellman 法测得的溶液中离子液体的巯基含量暂定义为"有效巯基含量"。

进一步,为分析定量离子液体结构中—SH 助催化功能所设计的 Ellman 法与定义的"有效巯基含量"的合理性。按照 IL1 的制备、结构表征和性质测定实验方法,又设计合成了 3-(3-磺酸基丙基)-1-甲基-2-巯基咪唑硫酸氢盐离子液体(IL2)和 1-(3-磺酸丙基)-2-巯基吡啶硫酸氢盐离子液体(IL3):



2.3　双酚芴合成反应中不同催化剂的性能评价

取 0.01 mol 9-芴酮,在 9-芴酮、苯酚、催化剂和助催化剂的摩尔比为 1∶6∶0.125∶0.05、反应温度为 110℃条件下,将反应混合物搅拌回流 6 h。反应结束后,通过液相色谱分析反应结果。分别用硫酸、硫酸与巯基乙酸复合催化剂、IL1、IL2 和 IL3 催化的双酚芴合成反应的实验结果如表 2 所示。

表 2　不同类型催化剂在双酚芴合成中的催化效果

催化剂	助催化剂	H_0	有效巯基含量/%	转化率(9-芴酮)/%	选择性/%		
					A	B	C
H_2SO_4	—	1.44	—	56.3	87.5	9.1	3.4
H_2SO_4	$HSCH_2COOH$	1.44	94.2	100	87.3	9.0	3.7
IL1	—	1.46	5.8	100	90.1	6.9	3.0
IL2	—	1.45	0	53.8	88.1	10.9	1.0
IL3	—	1.46	0	52.3	87.2	9.1	3.7

从表 2 中可以看出,IL1 催化双酚芴合成的效果最好,9-芴酮实现 100%转化,双酚芴选择性达 90.1%。传统的硫酸与巯基乙酸复合催化剂反应

时,9-芴酮亦完全转化,双酚芴选择性为 87.3%;而以未添加助催化剂巯基乙酸的硫酸催化双酚芴合成反应,9-芴酮转化率仅有 56.3%。结果表明,在质子酸催化双酚芴合成反应中,含—SH 的微量助催化剂或催化剂结构中引入—SH,能够大幅提高反应结果。复合型催化剂与结构设计的离子液体催化剂相比,离子液体催化性能好,离子液体的属性便于催化剂的回收和循环利用。

结合课题组前期研究[8-9]和表 2 可知,H_2SO_4、IL2 和 IL3 都能催化双酚芴制备反应,且有相同的催化作用。显然,离子液体酸度 H_0 可以用来判断其在双酚芴制备反应中催化功能;同理,"有效巯基含量"可以预测—SH 结构的助催化功能。因此,提出用酸度 H_0 和"有效巯基含量"定量地判断催化双酚合成反应的 IL 的催化作用。

值得注意的是,磺酸基、巯基双功能化离子液体 IL1、IL2、IL3 催化双酚芴合成反应的结果差异。IL1 以 2-巯基苯并噻唑为阳离子,Ellman 法测得"有效巯基含量"为 5.8%;以 *N*-甲基-2-巯基咪唑为阳离子的 IL2 和 2-巯基吡啶为阳离子的 IL3,则用 Ellman 法测得不含"有效巯基"。无"有效巯基"的 IL2 和 IL3 催化剂,双酚芴合成反应的 9-芴酮转化率和双酚芴的选择性与硫酸催化剂效果相近。小"有效巯基含量"(5.8%)的 IL1 却有着略超于大"有效巯基含量"(94.2%)的硫酸-巯基乙酸复合催化剂的催化效果。因此,有效巯基含量、分子结构和—SH 单元的助催化作用机制等及其关联因素值得进行深入研究。

2.4 催化反应机理讨论

根据参考文献[16]及上述实验结果,提出离子液体 IL1 催化双酚芴反应的可能的机理,如图 7 所示。

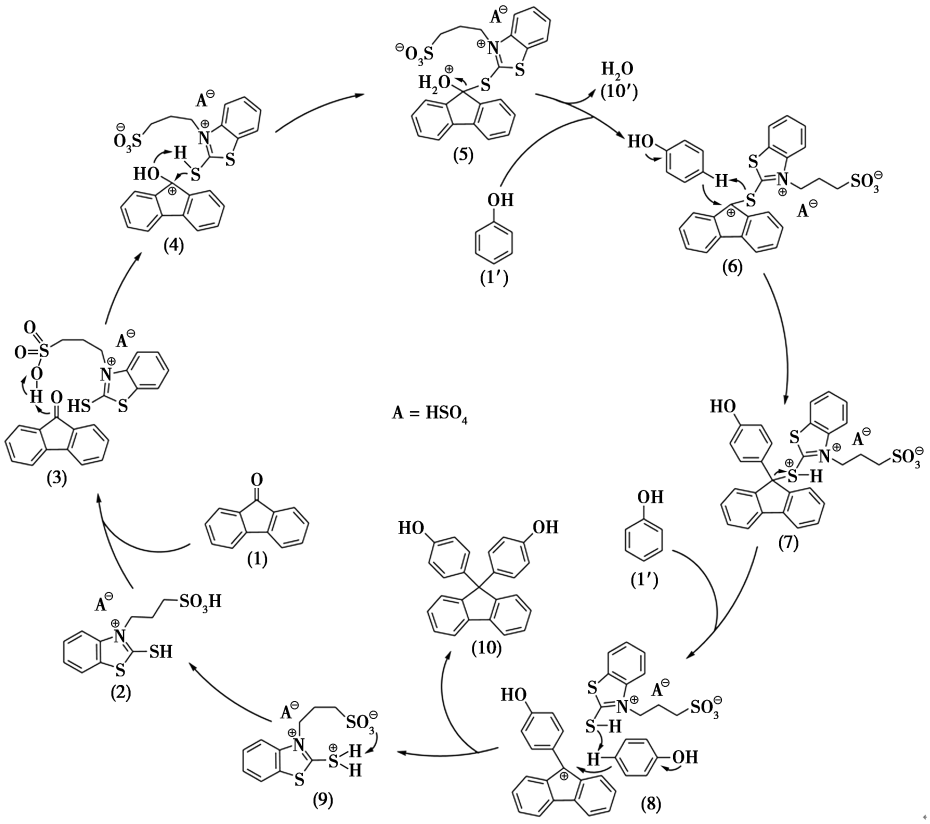


图 7 可能的反应机理

反应物 9-芴酮(1)和 IL1(2)的巯基杂环都有芳香性,离子液体的巯基与磺酸基处于阳离子内,且巯基的 S 原子与磺酸羟基的氧原子相隔 7 个原子,容易形成集合(3)。磺酸基的 H+转移到(1)羰基氧上活化羰基形成分散的 C^+,如(4),引起 HS 进攻(分散的)C^+形成 C—S 键,如(5);接着脱掉水分子(10′),与插入的原料苯酚(1′)形成集合(6),完成第 1 个苯酚与 9-芴酮的 C—C 键形成,如(7);脱出巯基,再一次形成分散的 C^+,与第 2 个苯酚分子形成集合(8),经过与生成(7)类似的电子转移过程形成产物(10),而催化剂经(9)恢复成(2),完成一次催化反应。

此机理与硫酸-巯基化合物协同催化剂的最大区别是形成(6)和(8)的苯酚与巯基的紧密集合,使苯酚与芴酮的 C—C 键容易形成,提高芴酮转化率的同时也提高了双酚芴的选择性。因此,1-(3-磺酸基丙基)-2-巯基苯并噻唑硫酸氢盐低的"有效巯基含量"(5.8%)能起到助催化剂的作用。当然,这是推测的机理,确切的机理需要更多的实验数据支持。

3　离子液体催化剂的循环

利用课题组前期研究工作相同的方法[8],取 0.01 mol 9-芴酮,在 9-芴酮、苯酚和 IL1 催化剂的摩尔比为 1∶6∶0.125(首次)、反应温度为 110℃、反应时间为 6 h 条件下,IL1 催化剂的回收、循环使用数据如表 3 所示。

表 3　回收与循环使用的 IL1 催化剂的催化效果

循环次数	转化率(9-芴酮)/%	选择性/%		
		A	B	C
1	100	90.1	6.7	3.2
2	100	90.1	6.8	3.1
3	100	90.1	6.9	3.0
4	99.5	89.8	7.0	3.2
5	98.6	89.8	6.9	3.3

双功能化离子液体催化剂循环使用 5 次后,9-芴酮的转化率仅略微下降,双酚芴的选择性基本保持不变。

4　结论

设计并合成了 3 种含磺酸基和巯基的芳杂环为阳离子、硫酸氢根为阴离子的离子液体,用于催化双酚芴制备反应。其中,含有 2-巯基苯并噻唑环的 IL1 具有良好的催化双酚芴合成反应能力,反应物 9-芴酮可以完全转化,目标产物双酚芴的选择性超过 90%。

以 4-硝基苯胺为指示剂量化离子液体酸度 H_0、Ellman 试剂定量离子液体的有效巯基含量的实验研究方法,建立定量判断双功能化离子液体催化剂性能的方法,以离子液体酸度 H_0 判断连在芳杂环上磺酸基的催化性能,用"有效巯基含量"评价连在芳杂环上巯基的助催化性能。

结构确定的离子液体催化剂的催化活性单元的电子和空间效应固定,结构细节与催化性能可实现量化关联,为催化机制研究提供可行的思路。同时,离子液体用作催化剂可以循环使用。

参考文献

[1] Hu Z,Zhang C,Li S.Synthesis and characterization of soluble cardo poly(ester-imide)s derived from 9,9-bis[4-(3,4-dicarboxybenzoyloxy)phenyl]fluorene[J].Journal of Macromolecular Science Part B,2016,55(3):272-284.

[2] 梁西良,刘传玉,张智,等.硫酸催化法合成双酚芴的改进研究[J].化学与黏合,2013,35(6):36-38.

[3] Massirio S,Besio M,Gagliano M,*et al*.Process for preparing bisphenol fluorene compounds:US 5248838[P].1993-09-28.

[4] Carvill B,Glasgow K,Roland M,*et al*.Process for the synthesis of bisphenol:US 2005004406[P].2005-01-06.

[5] 高庆平,王文政.磷钨杂多酸催化合成双酚芴的研究[J].化学工程师,2009,23(6):12-13.

[6] 刘文彬,邱琪浩,王军,等.固载杂多酸催化合成双酚芴[J].精细化工,2007,24(12):1153-1157.

[7] 张进,刘帅.巯基丙磺酸法催化合成双酚芴工艺研究[J].精细化工中间体,2008,37(7):47-49.

[8] 闫磊,于丽梅,申茂昌,等.Bronsted 酸性离子液体催化双酚芴的合成[J].精细化工,2009,36(7):1357-1363.

[9] Yan L,Yu L M,Sheng M C,*et al*.Condensation of 9-fluorenone and phenol using an ionic liquid and a mercapto compound synergistic catalyst[J].New Journal of Chemistry,2019,43:15700-15705.

[10] Dupont D,Raiguel S,Binnemans K.Sulfonic acid functionalized ionic liquids for dissolution of metal oxides and solvent extraction of metal ions[J].Chemical Communications,2015,51(43):9006-9009.

[11] Fareghi A R,Niri M N,Hazarkhani H.Synthesis and characterization of a new hydroxyl functionalized diacidic ionic liquid as catalyst for the preparation of diester plasticizers[J].Journal of Molecular Liquids,2017,227:153-160.

[12] Xue Z M,Zhang Z F,Han J.Carbon dioxide capture by a dual amino ionic liquid with amino-functionalized imidazolium cation and taurine anion[J].International Journal of Greenhouse Gas Control,2011,5(4):628-633.

[13] Zhang Q H,Ma X Y,Liu S M,*et al*.Hydrophobic 1-allyl-3-alkylimidazolium dicyanamide ionic liquids with low densities[J].Journal of Materials Chemistry,2011,21(19):6864-6868.

[14] Thomazeau C,Olivier B H,Magna L,*et al*.Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids[J].Journal of the American Chemical Society,2003,125(18):5264-5265.

[15] Sedlak J,Lindsay R.Estimation of total protein-bound and nonprotein sulfhydryl groups in tissue with ellmans reagent[J].Analytical Biochemistry,1968,25(1-3):192-192.

[16] Zeidan R K,Dufaud V,Davis M E.Enhanced cooperative,catalytic behavior of organic functional groups by immobilization[J].Journal of Catalysis,2006,239(2):299-306.■