

学校编码：10384

分类号：\_\_\_\_\_密级：\_\_\_\_\_

学号：20620141151401

UDC\_\_\_\_\_

厦门大学

硕士 学位 论文

**咪唑类聚离子液体固载磷钨酸及其催化  
 $\alpha$ -松油醇异构合成 1,8-桉叶素的研究**

**Study of Phosphotungstic Acid Immobilized on  
Imidazolium-based Poly (ionic liquid) and Its Application  
for Isomerization of  $\alpha$ -Terpineol to 1,8-Cineole**

吴榕君

指导教师姓名：王宏涛 副教授

专业名称：生物化工

论文提交日期：2017 年 月

论文答辩时间：2017 年 月

学位授予日期：2017 年 月

答辩委员会主席：\_\_\_\_\_  
评阅人：\_\_\_\_\_

2017 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（ ）课题（组）  
的研究成果，获得（ ）课题（组）经费或实验室的  
资助，在（ ）实验室完成。（请在以上括号内填写课  
题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特  
别声明。）

声明人（签名）：

年   月   日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

- ( ) 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。  
( ) 2. 不保密，适用上述授权。

(请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。)

声明人(签名)：

年 月 日

## 摘要

1,8-桉叶素作为一种重要的精油化工产品，在香精香料、医药等领域中具有重要的应用价值。目前，实际生产主要是采用传统的水蒸汽蒸馏法从桉树枝叶中提取1,8-桉叶素的粗制产品。但该方法存在诸多不足，如：出油率低、杂质组分多、1,8-桉叶素得率低等问题；另外，随着各地引种桉树造成的环境问题日趋严重，我国多数地方政府陆续出台各种禁种令，这使得该方法的原料来源成为难题。因此，化学合成法制备1,8-桉叶素将成为解决问题的主要途径。本课题组前期研究了磷钨酸(PW)/ $\text{SiO}_2$ 催化 $\alpha$ -松油醇异构合成1,8-桉叶素，取得了一定的效果，但催化剂的稳定性有待提高。在此基础上，本研究尝试用聚离子液体作为载体制备高效而稳定的磷钨酸型固体催化剂催化 $\alpha$ -松油醇异构合成1,8-桉叶素，并从催化剂角度解释 $\alpha$ -松油醇催化反应的机理。

磷钨酸通过离子交换方式固载于咪唑类聚离子液体（聚1-丁基-3-乙烯基咪唑溴盐）上制备得到PW/PIL催化剂，探讨该催化剂催化 $\alpha$ -松油醇异构合成1,8-桉叶素的可行性，进一步考察催化剂制备过程中各因素对 $\alpha$ -松油醇转化率和1,8-桉叶素选择性的影响。首先，利用TG、FTIR、XRD等分析手段对PW/PIL催化剂进行物性结构表征，探索PW/PIL催化剂的各种性能；然后，考察活性组分磷钨酸与离子液体单体摩尔比、离子交换过程中的搅拌速度、催化剂干燥方式等因素对 $\alpha$ -松油醇异构合成1,8-桉叶素反应的影响。结果表明，除了主产物1,8-桉叶素以外，副产物组分较少（主要为1,4-桉叶素、2-蒈烯、柠檬烯、 $\gamma$ -萜品烯、异松油烯及一些低聚物）。PW/PIL催化剂适宜的制备条件为：磷钨酸与离子液体单体摩尔比为1:3，离子交换过程中的搅拌速度为750 r/min，并采用超临界二氧化碳干燥技术干燥催化剂。

按适宜条件制备的PW/PIL（聚1-丁基-3-乙烯基咪唑溴盐）用于催化 $\alpha$ -松油醇异构合成1,8-桉叶素，探索反应温度、催化剂用量、反应时间、溶剂用量、搅拌速度对 $\alpha$ -松油醇转化率和1,8-桉叶素选择性的影响，并对PW/PIL催化剂的稳定性进行考察。结果表明，较优反应条件为：反应温度50℃、反应时间8 h、催化剂用量为反应溶液质量的1.12%、溶剂用量约为43 mL/g $\alpha$ -松油醇、反应搅拌速度应 $\geq$ 280 r/min。在该条件下可得到 $\alpha$ -松油醇转化率为100%，1,8-桉叶素选择性达51.7%的好结果，并且该PW/PIL催化剂重复使用7次后，催化活性基本

保持稳定,  $\alpha$ -松油醇转化率维持在 98.4% 以上, 1,8-桉叶素选择性维持在 50.8% 以上。

利用 TG、XRD、FTIR 手段分析对比新制的 PW/PIL 催化剂和重复使用七次后的催化剂, 探索 PW/PIL 催化剂重复使用后的稳定性能; 利用 NH<sub>3</sub>-TPD 分析不同摩尔比例的 PW/PIL 催化剂, 研究催化剂酸性对  $\alpha$ -松油醇异构合成 1,8-桉叶素反应的影响; 考察具有不同烷基链长的咪唑类聚离子液体作为载体固载磷钨酸时, PW/PIL 催化剂对  $\alpha$ -松油醇异构合成 1,8-桉叶素反应的影响, 探索聚离子液体作为载体在该反应中的优势。结合文献及本研究的结果, 提出了磷钨酸催化  $\alpha$ -松油醇反应可能的机理。

**关键词:**  $\alpha$ -松油醇; 1,8-桉叶素; 磷钨酸; 聚离子液体

## Abstract

As one of the important fine chemical products, 1,8-cineole has huge value in medicine and aromatizer fields. Currently, 1,8-cineole was achieved via steam distillation of eucalyptus. However, planting eucalyptus has raised environmental issues such as its potential invasiveness, the effect on water, and so on. Therefore, an alternative measure in addressing this challenge is via chemical synthesis. Our group has previously obtained preliminary results through isomerization of  $\alpha$ -terpineol to 1,8-cineole over phosphotungstic acid (PW)/SiO<sub>2</sub>; however, the instability of the catalyst has not been solved. As a continuous work, this study pays attention to preparation of PW catalyst with high activity and stable performance.

PW immobilized on imidazolium poly (ionic liquid) (PIL) via ion-exchange was prepared. The feasibility of isomerization for  $\alpha$ -terpineol to 1,8-cineole catalyzed by PW/PIL (poly (1-butyl-3-vinylimizolium bromide)) was discussed. Several factors related to the isomerization were explored. Firstly, the dispersion of PW/PIL catalysts was characterized by TG, FTIR, and XRD. Then, the effects of molar ratio of PW to IL monomer, agitation rate, and drying methods for preparing PW/PIL catalysts were investigated. Finally, the products were identified by GC and GC-MS. Results showed that 1,8-cineole, 1,4-cineole, 2-carene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, terpinolene, as well as some oligomerization were mainly produced by  $\alpha$ -terpineol over the PW/PIL catalyst. Besides the supercritical CO<sub>2</sub> drying, the preferred molar ratio of PW to ionic liquid monomer was 1:3 for preparing the PW/PIL catalyst.

The PW/PIL (poly (1-butyl-3-vinylimizolium bromide)) catalyst prepared was used to catalytic isomerization of  $\alpha$ -terpineol. The effects of reaction temperature, mass of catalyst, reaction time, amount of solvent, and agitation rate for the isomerization of  $\alpha$ -terpineol were investigated. Besides, the stable nature of PW/PIL catalyst was examined. Results showed that the preferred conditions for isomerization of  $\alpha$ -terpineol to 1,8-cineole over PW/PIL catalysts were as follows: the reaction temperature was 50 °C, the reaction time was 8 h, the mass fraction was 1.12% (based on the total amount of the reaction solution), the amount of solvent should be 43 mL/g

$\alpha$ -terpineol, and the agitation rate should be higher than 280 r/min. 100% conversion of  $\alpha$ -terpineol and 51.7% selectivity to 1,8-cineole were achieved under the optimum conditions. Furthermore, the PW/PIL showed a stable catalytic performance: 98.4% conversion with a corresponding selectivity of 50.8% could still be obtained after seven times of the catalyst reuse.

The fresh PW/PIL and reused (seven times) PW/PIL catalyst were characterized by TG, XRD, and FTIR; results illustrated that the PW could disperse well on PIL after reused. The acid strength of PW/PIL catalysts were characterized by NH<sub>3</sub>-TPD; results revealed that different molar ratios of PW to IL monomers possessed different acid strengths, and a measurable acid strength was needed for this reaction. A series of 1-alkyl-3-vinylimizolium bromide monomers (alkyl from ethyl to hexadecyl) were applied for the synthesis of PILs as the supports of PW, revealing that the lipophilicity of longer chain alkyl PIL exposed the PW active sites efficiently, which subsequently enhanced the  $\alpha$ -terpineol conversion and reduced the reaction time. In the end, a plausible mechanism for isomerization of  $\alpha$ -terpineol in pseudoliquid phase of PW was presented.

**Keywords:**  $\alpha$ -terpineol; 1,8-cineole; phosphotungstic acid; poly (ionic liquid).

## 目 录

<b>第一章 文献综述</b>	1
<b>1.1 松油醇</b>	1
1.1.1 松油醇概述	1
1.1.2 我国松节油深加工工业的发展现状	1
<b>1.2 1,8-桉叶素</b>	2
1.2.1 1,8-桉叶素概述	2
1.2.2 1,8-桉叶素的应用	2
1.2.3 1,8-桉叶素的制备	3
1.2.4 我国 1,8-桉叶素的开发现状	5
<b>1.3 磷钨酸</b>	6
1.3.1 磷钨酸概述	6
1.3.2 磷钨酸型固体酸催化剂的研究进展	7
<b>1.4 聚离子液体</b>	12
1.4.1 聚离子液体概述	12
1.4.2 聚离子液体的合成路线	13
1.4.3 聚离子液体的性质与应用	14
<b>1.5 本课题研究内容</b>	17
<b>第二章 咪唑类聚离子液体固载磷钨酸的制备</b>	19
<b>2.1 引言</b>	19
<b>2.2 实验部分</b>	19
2.2.1 实验试剂及设备	19
2.2.2 实验装置及流程	21
2.2.3 $\alpha$ -松油醇及 1,8-桉叶素的定量分析	23
2.2.4 分析方法	24
<b>2.3 实验结果与讨论</b>	25
2.3.1 $\alpha$ -松油醇和 1,8-桉叶素的定量分析	25
2.3.2 产物组成	27

---

2.3.3 PW/PIL 催化剂的物性结构表征结果 .....	27
2.3.4 磷钨酸和聚离子液体催化活性的考察.....	30
2.3.5 PW/PIL 催化剂制备条件的考察 .....	31
2.4 小结 .....	35
<b>第三章 PW/PIL 催化剂催化 <math>\alpha</math>-松油醇异构合成 1,8-桉叶素 .....</b>	<b>36</b>
3.1 引言 .....	36
3.2 实验部分 .....	36
3.2.1 实验试剂及设备.....	36
3.2.2 实验装置及流程.....	37
3.3 实验结果与讨论 .....	38
3.3.1 产物组成.....	38
3.3.2 反应温度的影响.....	39
3.3.3 反应时间的影响.....	41
3.3.4 催化剂用量的影响.....	42
3.3.5 溶剂用量的影响.....	43
3.3.6 搅拌速度的影响.....	45
3.3.7 催化剂稳定性的考察.....	46
3.4 小结 .....	47
<b>第四章 PW/PIL 性能及其催化 <math>\alpha</math>-松油醇异构反应机理的研究 .....</b>	<b>49</b>
4.1 引言 .....	49
4.2 实验部分 .....	49
4.2.1 实验试剂及设备.....	49
4.2.2 实验装置及流程.....	51
4.2.3 分析方法.....	51
4.3 实验结果与讨论 .....	52
4.3.1 重复使用后的 PW/PIL 催化剂物性结构分析结果 .....	52
4.3.2 PW/PIL 催化剂酸强度表征结果 .....	54
4.3.3 聚离子液体对反应的影响.....	55
4.3.4 PW/PIL 催化剂催化 $\alpha$ -松油醇异构合成 1,8-桉叶素的机理推测...	57

4.4 小结 .....	59
<b>第五章 结论与建议 .....</b>	<b>60</b>
<b>5.1 结 论 .....</b>	<b>60</b>
<b>5.2 建 议 .....</b>	<b>61</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>62</b>
<b>硕士论文课题取得的相关研究成果 .....</b>	<b>71</b>
<b>致 谢 .....</b>	<b>72</b>

## Contents

<b>Chapter 1 Literature Review .....</b>	1
<b>1.1 Terpineol .....</b>	1
1.1.1 Introduction of terpineol .....	1
1.1.2 Deep processing industry of turpentine in China.....	1
<b>1.2 1,8-Cineole .....</b>	2
1.2.1 Property of 1,8-cineole.....	2
1.2.2 Application of 1,8-cineole.....	2
1.2.3 Preparation of 1,8-cineole.....	3
1.2.4 Development status of 1,8-cineole in China.....	5
<b>1.3 Phosphotungstic acid .....</b>	6
1.3.1 Property of phosphotungstic acid.....	6
1.3.2 Research progress of phosphotungstic-based solid acid catalyst.....	7
<b>1.4 Poly (ionic liquid) .....</b>	12
1.4.1 Introduction of poly (ionic liquid) .....	12
1.4.2 Synthesis strategies of poly (ionic liquid) .....	13
1.4.3 Property and application of poly (ionic liquid).....	14
<b>1.5 Content of research .....</b>	17
<b>Chapter 2 Preparation of Phosphotungstic Acid Immobilized on Imidazolium-based Poly (ionic liquid) .....</b>	19
<b>2.1 Introduction .....</b>	19
<b>2.2 Experimental .....</b>	19
2.2.1 Experimental reagents and equipment .....	19
2.2.2 Experimental apparatus and processes.....	21
2.2.3 Quantitative analysis of $\alpha$ -terpineol and 1,8-cineole .....	23
2.2.4 Analysis methods .....	24
<b>2.3 Results and discussion .....</b>	25
2.3.1 Quantitative analysis of $\alpha$ -terpineol and 1,8-cineole .....	25

2.3.2 Product composition .....	27
2.3.3 Physical characterization results of PW/PIL catalyst .....	27
2.3.4 Investigation of catalytic activities for PW and poly (ionic liquid)....	30
2.3.5 Effects of preparation conditions for PW/PIL .....	31
<b>2.4 Conclusion .....</b>	<b>35</b>

## **Chapter 3 Isomerization of $\alpha$ -Terpineol to 1,8-Cineole over PW/PIL Catalyst.....**

36

<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>36</b>
<b>3.2 Experimental .....</b>	<b>36</b>
3.2.1 Experimental reagents and equipment .....	36
3.2.2 Experimental apparatus and processes.....	37
<b>3.3 Results and discussion .....</b>	<b>38</b>
3.3.1 Product composition .....	38
3.3.2 Effects of reaction temperature .....	39
3.3.3 Effects of reaction time .....	41
3.3.4 Effects of mass fraction of catalyst .....	42
3.3.5 Effects of solvent amount .....	43
3.3.6 Effects of agitation rate.....	45
3.3.7 Reusability test of PW/PIL catalyst .....	46
<b>3.4 Conclusion .....</b>	<b>47</b>

## **Chapter 4 Property Analysis of PW/PIL and Its Plausible Catalytic Mechanism for Isomerization of $\alpha$ -Terpineol .....**

49

<b>4.1 Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2 Experimental .....</b>	<b>49</b>
4.2.1 Experimental reagents and equipment .....	49
4.2.2 Experimental apparatus and processes.....	51
4.2.3 Analysis methods .....	51
<b>4.3 Results and discussion .....</b>	<b>52</b>

4.3.1 Physical characterization of reused PW/PIL catalyst .....	52
4.3.2 Analysis of acid sites for PW/PIL.....	54
4.3.3 Effects of poly (ionic liquid).....	55
4.3.4 Plausible mechanism for isomerization of $\alpha$ -terpineol in pseudoliquid phase .....	57
<b>4.4 Conclusion .....</b>	<b>59</b>
<b>Chapter 5 Conclusions and Outlook .....</b>	<b>60</b>
<b>5.1 Conclusions.....</b>	<b>60</b>
<b>5.2 Outlook.....</b>	<b>61</b>
<b>References.....</b>	<b>62</b>
<b>Published Paper.....</b>	<b>71</b>
<b>Acknowledgement.....</b>	<b>72</b>

# 第一章 文献综述

## 1.1 松油醇

### 1.1.1 松油醇概述

松油醇，分子式为  $C_{10}H_{18}O$ ，为无色透明粘稠液体状态或者低熔点透明结晶状态，可分为  $\alpha$ -松油醇、 $\beta$ -松油醇、 $\gamma$ -松油醇、 $\delta$ -松油醇四种同分异构体，结构式如表 1.1 所示，一般工业品为各异构体的混合物。由于各异构体组成或含量不同可产生不同的气味，如  $\alpha$ -松油醇可具有很强的紫丁香气味或者针叶气味。

表 1.1 松油醇异构体结构式

Table 1.1 The structure of terpineol

名称	$\alpha$ -松油醇	$\beta$ -松油醇	$\gamma$ -松油醇	$\delta$ -松油醇
结构式				

松油醇具有一定的杀菌消毒能力，因此常被配制成消毒剂用于医药领域<sup>[1]</sup>；独特的芳香气味促使松油醇在香精香料领域占领了一席之地，不仅可直接作为调香品、去臭剂，还可作为中间体用于合成其他下游香精香料产品<sup>[2, 3]</sup>；此外，松油醇还可作为分散剂<sup>[4]</sup>、溶剂<sup>[5, 6]</sup>、浮选剂<sup>[7]</sup>等应用于化工行业。

目前，以松节油为原料生产松油醇的工业路线已相对成熟，其生产工艺包括一步法和二步法：松节油原料中的  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯在酸催化作用下直接水合生产松油醇（一步法）；或是酸催化  $\alpha$ -蒎烯、 $\beta$ -蒎烯水合制得水合萜二醇，进一步脱水得到松油醇产物（二步法）。

### 1.1.2 我国松节油深加工工业的发展现状

我国松林资源丰富，分布遍及全国，其产物松节油在我国的产量占世界松节

油总产量的 19%，年产量达 4.7 万吨，同时，我国是脂松节油的第一生产大国，也是松节油的主要出口国之一<sup>[8, 9]</sup>。目前，一些发达国家注意到我国丰富的松节油资源，并试图通过资金、技术等优势渗透我国松脂行业，以期成为他们的松节油原料基地和深加工开发新产品的生产基地<sup>[10]</sup>。与发达国家相比，我国松节油深加工工业发展缓慢，无论在产品种类还是产量方面都存在很大差距。松节油及其下游产品的深加工研究仍需极大投入力度提高研究水平。

松节油衍生产品繁多，三大合成产品（二次产品）包括松油醇、龙脑、樟脑。在我国，松油醇价格低廉，生产工艺成熟，出口量大。因此，在巩固发展松节油的二次产品的基础上，综合利用二次产品进一步深加工，开发获得第三代产品是促进松节油及其下游产品深加工工业发展的重要方向之一。

## 1.2 1,8-桉叶素

### 1.2.1 1,8-桉叶素概述

1,8-桉叶素，学名 1,3,3-三甲基-2-氧杂二环[2,2,2]辛烷，分子式为 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O，是一种无色透明油状液体，易挥发，具有刺激的樟脑气息和特殊的草药味道。微溶于水，易溶于有机溶剂和大多数非挥发性油。1,8-桉叶素的结构如图 1.1 所示。

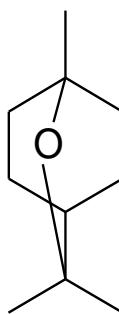


图 1.1 1,8-桉叶素结构式

Fig. 1.1 The structure formula of 1,8-cineole

### 1.2.2 1,8-桉叶素的应用

1,8-桉叶素作为桉叶油的主要成分之一，具有重要的生物活性，是一种重要的精油产品，被广泛应用于生产生活很多领域中。

在医药领域，1,8-桉叶素与其他药物配合，可用于止咳镇痛、抗菌消炎、驱

蚊杀虫等方面, E.A. Laude 等人以豚鼠为实验对象, 证明了 1,8-桉叶素等芳香蒸气具有镇咳效果<sup>[11]</sup>; F. A. Santos 和 V. S. Rao 通过实验证明了 1,8-桉叶素对一些实验性炎症表现出良好的抑制作用, 具有消炎镇痛效果<sup>[12]</sup>; 杨红艳等人以致病性金葡萄球菌和大肠杆菌作为受试菌, 通过实验证明了桉叶油及其包合物对金葡萄球菌、大肠杆菌具有较强的抑制作用<sup>[13]</sup>; 1,8-桉叶素对害虫具有很高的生物活性且不易产生抗药性, 李建华等人通过研究表明桉叶素对体外抗蠕形螨虫的效果极佳<sup>[14]</sup>。1,8-桉叶素的驱避作用也受到了广泛的关注, 研究发现, 桉叶油素对蚊虫、桑天牛、黄星桑天牛、松墨天牛成虫等具有显著的忌避效果<sup>[15, 16]</sup>。此外研究表明, 1,8-桉叶素在支气管炎、鼻窦炎、风湿病及心血管疾病中也具有显著的疗效<sup>[17]</sup>。

1,8-桉叶素具有良好的脂溶性, 易穿透生物膜结构, 因此在透皮渗透方面表现出了优良的应用前景, 透皮给药由于方便、药效持久、安全等优点, 是一种很具有潜力的用药途径<sup>[18, 19]</sup>。江川等人考察了含桉叶油的混合促进剂的透皮吸收作用, 研究表明含不同浓度桉叶油的混合促进剂对促进替硝唑的透皮吸收作用效果不同<sup>[20]</sup>。

此外, 结合 1,8-桉叶素所具有的特殊芳香气味, 可作为精油配方用于芳香疗法, 借助按摩、吸嗅、水浴等手段达到养生、美容及调节情绪的效果<sup>[11]</sup>; 用于相关生活用品中<sup>[21]</sup>, 包括一些化妆品、香薰、香水、洗浴用品、空气清新剂、除臭剂等。同时, 也可作为食品添加剂、食品调味剂等<sup>[22]</sup>。

### 1.2.3 1,8-桉叶素的制备

#### 1.2.3.1 天然提取法

1,8-桉叶素存在于许多植物精油如桉叶油 (~75%)<sup>[23]</sup>、迷迭香 (~40%)<sup>[24]</sup>、番石榴属 (40.5%–60.3%)<sup>[25]</sup> 中, 目前工业生产主要采用天然提取法获取 1,8-桉叶素产品。天然提取法生产 1,8-桉叶素包括粗制和精制两个过程, 从天然产物桃金娘科植物枝叶中粗制提取桉叶油, 再经精制步骤分离获得 1,8-桉叶素产品。目前, 实际生产中主要应用的粗制方法为传统的水蒸汽蒸馏法。水蒸汽蒸馏法是纯化分离有机化合物的重要方法之一, 适用于具有挥发性, 能随水蒸汽蒸馏而不被破坏的不溶于水的有效成分的提取。1,8-桉叶素的精制方法主要包括硅胶柱层析

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文全文数据库