

文章编号: 0253-2409(2017)12-1449-07

咪唑类高铼酸盐催化微晶纤维素降解反应研究

门楠, 白雪, 王景芸*, 周明东

(辽宁石油化工大学 化学化工与环境学部, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 以咪唑类高铼酸盐为催化剂, 以离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)为溶剂降解微晶纤维素(MCC)。分别考察反应温度、反应时间、反应物浓度、催化剂用量和结构对纤维素降解反应的影响。结果表明, 以 5% 1-(3-磺酸)丙基-3-甲基咪唑高铼酸盐([mim-(CH₂)₃SO₃H]ReO₄)为催化剂, 在微波辅助加热条件下, 0.1 g 纤维素在 2.0 g 离子液体[Amim]Cl 中于 160 °C 降解 30 min, 还原糖收率(TRS)和葡萄糖收率最高可达 89.6% 和 46.7%。研究还对咪唑类高铼酸盐催化纤维素降解反应的催化机理进行讨论, 认为催化剂芳环阳离子、ReO₄ 中 Re=O 与纤维素分子中羟基的相互作用是促进纤维素降解的关键。

关键词: 咪唑类高铼酸盐; 纤维素; 可还原糖; 葡萄糖

中图分类号: TQ353.2

文献标识码: A

Degradation of cellulose catalyzed by imidazolium perrhenate

MEN Nan, BAI Xue, WANG Jing-yun*, ZHOU Ming-dong

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Imidazolium perrhenate was applied as the catalyst to promote the degradation of microcrystalline cellulose (MCC) with the solvent of ionic liquid 1-allyl-3-methyl imidazolium chloride ([Amim]Cl). The effects of reaction temperature, reaction time, reactant concentration, the amount and structure of catalyst on the degradation of cellulose were studied in details. When using 5% of [mim-(CH₂)₃SO₃H]ReO₄, 70 μL of water, 0.1 g cellulose and 2.0 g [Amim]Cl under microwave irradiation for 30 min at 160 °C, 89.6% of total reducing sugar (TRS) and 46.7% of glucose yield can be obtained. The degradation mechanism of cellulose catalyzed by imidazolium perrhenate was also studied. The hydrogen bonding between hydroxyl groups of cellulose and ReO₄ anion and aromatic ring cation of catalyst is assumed to be the key step for depolymerization of cellulose.

Keywords: imidazolium perrhenate; cellulose; total reducing sugar; glucose

随着全世界范围内工业化和城镇化程度的不断推进, 人类对能源的需求程度持续增加。而化石能源的过度开采和利用引发的地质灾害和环境问题已经威胁到了人类的生存与发展。因此, 迫于环境的压力和化石能源的有限性, 人们不得不寻找一种能够替代化石能源的可再生资源。纤维素是地球上最丰富、最廉价的再生资源, 若能将纤维素经济有效地水解为葡萄糖并进而转化为高附加值平台化合物, 将有利于改善目前资源紧张、环境恶化的状况, 对能源环境的可持续发展具有重要的意义。

酸解和酶解是纤维素水解的传统方法。但水解过程中存在酶催化活性不稳、质子酸催化反应条件

较为苛刻、设备腐蚀严重等问题。与传统无机酸相比, 固体酸催化剂和酸功能离子液体催化相对绿色, 因此, 许多研究者以固体酸催化剂^[1-5]和酸功能离子液体^[6-9]代替无机酸进行纤维素降解。固体酸催化剂和酸功能离子液体酸性易于控制, 其催化的纤维素降解反应条件相对温和, 但此类酸催化剂制备过程中仍需使用盐酸、硫酸等无机酸, 其结构中还有 -SO₃H、-COOH 等酸性基团存在, 这些因素仍会带来设备腐蚀和环境污染等一系列问题。因此, 发现一种绿色、高效的纤维素降解方法十分必要。

稀散金属元素铼在电子结构中含有未饱和的 *d* 电子, 这些电子在化学反应中容易释放, 通常具有优

Received: 2017-06-14; Revised: 2017-10-16.

* Corresponding author. Tel: 024-56863837, E-mail: jingyun.wang@lnpu.edu.cn.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Liaoning Province (20170540590), Research Project Fund of Liaoning Provincial Department of Education (L2017LFW011) and Talent Scientific Research Fund of LSHU (2016XJJ-063) for the Financial Supports. 辽宁省自然科学基金(20170540590), 辽宁省教育厅基本科研项目(L2017LFW011)和辽宁石油化工大学博士科研启动基金(2016XJJ-063)资助

异的催化活性。作为新型的多功能催化材料,金属铼功能化合物具有合成方法简单、环境友好、易回收重复使用等优点。Beattie 和 Jones 于 1979 年第一次合成金属有机铼化合物—甲基三氧化铼 (MTO)^[10],此后,含铼功能化合物被成功地用于催化烯烃环氧化、双羟基化和 C-C 双键断裂等有机反应^[11-14]。反应机理研究结果表明,含铼催化剂催化的氧化反应中,关键步骤是催化剂通过氢键作用与氧化剂 H₂O₂ 分子中的羟基相互作用形成活性中间体,进而进攻环烯烃使其氧化。而纤维素分子结构中也存在大量的羟基,葡萄糖结构单元是通过 β -1,4 糖苷键和羟基之间的相互作用连接在一起,形成致密的超分子体系,纤维素降解过程的关键就是 β -1,4 糖苷键的断裂。可以尝试利用含铼化合物中 Re=O 与纤维素分子羟基的相互作用,对纤维素进行催化降解,使纤维素选择性地降解为葡萄糖等小分子糖类化合物。离子液体可溶解微晶纤维素,能够有效地促进纤维素的均相催化转化。因此,作者曾尝试以 MTO^[15] 和四烷基高铼酸铵^[16] 为催化剂在离子液体溶剂中降解微晶纤维素,结果表明,含铼功能化合物尤其是四烷基高铼酸铵对纤维素降解为可还原糖的反应具有较好的催化作用。由于该反应体系所使用的离子液体和催化剂成本较高,催化剂和离子液体成本和回收利用成为制约技术应用和发展的重要因素。但已有研究结果表明,高铼酸盐催化剂能够循环使用并重复使用多次,而催化活性没有显著损失^[17]。而溶剂离子液体热稳定性较好,也是潜在的可回收试剂。因此,本研究继续对含铼功能化合物催化的纤维素降解反应进行探讨,以烷基咪唑类高铼酸盐为催化剂降解微晶纤维素,系统考察反应条件对降解反应的影响。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:DF-I 型磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);FA2104N 型电子天平(上海天平厂);SP-752PC 型紫外可见分光光度仪(上海光谱仪器有限公司);NOVA-2S 型单模微波合成仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司);Agilent 1100 系列高效液相色谱仪(安捷伦科技有限公司)。

试剂:[Amim]Cl(兰州化物所);N-甲基咪唑(Aladdin,99%);溴乙烷(Aladdin,99%);溴代正丁烷(Aladdin,>98%);溴代正己烷(Aladdin,99%);高铼酸铵(株洲凯特实业有限公司,CP);3,5-二硝

基水杨酸(DNS)、重苯酚、酒石酸钾钠、微晶纤维素、葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。

1.2 咪唑类高铼酸盐催化剂的合成

参照文献方法合成咪唑类高铼酸盐催化剂^[16]: 1-乙基-3-甲基咪唑高铼酸盐(1): [C₂mim]ReO₄, IR(cm⁻¹): $\nu = 908$ (Re=O), 863 (Re=O); ¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 MHz, r. t.): 1.42 (3 H, t, CH₃), 3.85 (3 H, s, N-CH₃), 4.21-4.16 (2 H, q, CH₂), 7.66 (1 H, d, CH), 7.75 (1 H, d, CH), 9.08 (1 H, s, CH)。

1-丁基-3-甲基咪唑高铼酸盐(2): [C₄mim]ReO₄, IR(cm⁻¹): $\nu = 907$ (Re=O), 863 (Re=O); ¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 MHz, r. t.): 0.89 (3 H, t, CH₃), 1.29-1.23 (2 H, m, CH₂), 1.80-1.73 (2 H, m, CH₂), 3.85 (3 H, s, N-CH₃), 4.17-4.14 (2 H, t, CH₂), 7.65 (1 H, d, CH), 7.71 (1 H, d, CH), 9.04 (1 H, s, CH)。

1-己基-3-甲基咪唑高铼酸盐(3): [C₆mim]ReO₄, IR(cm⁻¹): $\nu = 898$ (Re=O), 848 (Re=O); ¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 MHz, r. t.): 0.84 (3 H, t, CH₃), 1.25 (6 H, m, 3×CH₂), 1.78 (2 H, m, CH₂), 3.86 (3 H, s, N-CH₃), 4.17-4.13 (2 H, t, CH₂), 7.65 (1 H, d, CH), 7.72 (1 H, d, CH), 9.04 (1 H, s, CH)。

1-(3-磺酸)丙基-3-甲基咪唑高铼酸盐(4): [mim-(CH₂)₃SO₃H]ReO₄, IR(cm⁻¹): $\nu = 907$ (Re=O), 1 057, 1 207, 1 582, 3 113, 3 155, 3 447; ¹H-NMR(D₂O, 400 MHz, r. t.): 2.19-2.25 (2 H, m, CH₂), 2.81-2.84 (2 H, t, CH₂), 3.80 (3 H, s, CH₃), 4.25-4.28 (2 H, t, CH₂), 4.694 (1 H, s, SO₃H), 7.35 (1 H, d, CH), 7.43 (1 H, d, CH), 8.66 (1 H, s, CH)。

1-(α -羧酸)甲基-3-甲基咪唑高铼酸盐(5): [HOOC-CH₂-mim]ReO₄, IR(cm⁻¹): $\nu = 913$ (Re=O), 1 057, 1 619, 1 742, 2 916, 3 107, 3 413; ¹H-NMR(DMSO-d₆, 400MHz, r. t.): 3.91 (3 H, s, CH₃), 5.13 (2 H, s, CH₂), 7.71 (1 H, s, CH), 9.08 (1 H, s, CH), 13.71 (1 H, s, OH)。

1.3 纤维素降解反应及降解产物分析

称取 0.1 g MCC 加入到 2.0 g 离子液体 [Amim]Cl 中,在 100 °C 溶解 10 min,形成均一透明的溶液,再加入催化剂和 70 μ L 水,于一定温度下在单模微波合成仪中进行降解反应。反应结束后,向

反应液中加水稀释,过滤,滤液采用DNS法进行总还原糖收率分析^[18]。纤维素降解产物通过配备示差检测器和紫外检测器的液相色谱进行分析。本实验所用色谱柱型号为Bio-Rad Aminex HPX-87H Ion exclusion (300 mm×7.8 mm) 色谱柱,控制柱温为65℃,以5 mmol/L的H₂SO₄溶液为流动相,控制流量0.6 mL/min,每次进样量为20 μL。通过标准曲线计算反应生成的葡萄糖、低聚糖、5-HMF和甲酸等产物。此外,还检测到降解产物中还有少量或痕量糠醛、甲酸、乙酸、乙酰丙酸和其他一些未能定性的副产物出现。

2 结果与讨论

纤维素降解过程中,各反应条件对降解反应均存在不同程度的影响,前期工作中对体系加水量已进行细致的考察,结果表明,适量水的加入有助于纤维素分子间糖苷键的断裂,能够促进葡萄糖等小分子产物的生成。因此,本部分固定加水量为70 μL,以[C₄mim]ReO₄为催化剂降解微晶纤维素,以TRS、葡萄糖和低聚糖收率为考察目标,考察催化剂种类及用量、反应温度和时间、反应物浓度等反应条件对纤维素降解反应的影响。

2.1 催化剂和反应温度对纤维素降解的影响

以[C₄mim]ReO₄为催化剂,在110–170℃对纤维素降解30 min,比较加70 μL水及加水和催化剂两种条件下的TRS和葡萄糖收率,讨论反应温度和催化剂对纤维素降解效果的影响。结果见图1。

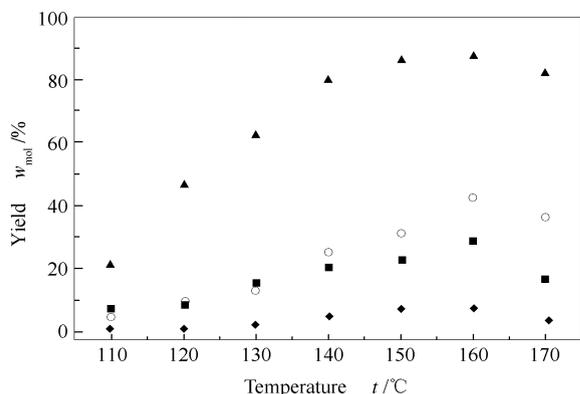


图1 反应温度和催化剂对纤维素降解效果的影响

Figure 1 Effect of temperature and catalyst on cellulose hydrolysis

- : TRS with 70 μL of water;
- ◆: glucose yield with 70 μL of water;
- ▲: TRS with 5% of [C₄mim]ReO₄ and 70 μL of water;
- : glucose yield with 5% of [C₄mim]ReO₄ and 70 μL of water

由图1可知,温度是影响纤维素降解效果的重要因素,当反应温度低于110℃时,降解反应几乎不能进行。无论是否使用催化剂,TRS和葡萄糖收率均随着反应温度的升高而增大,当反应温度升高至160℃时,TRS和葡萄糖收率达到最高值,而温度继续升高时,TRS和葡萄糖收率均开始下降,这是因为温度过高,促进葡萄糖脱水转化。HPLC分析数据表明,反应温度在170℃时,可检测到产率约大于5%的5-HMF,故认为降解反应的最佳温度为160℃。

当降解反应在不加催化剂的条件下进行时,TRS和葡萄糖收率在160℃约为28%和7%;而加入5%的[C₄mim]ReO₄后,TRS和葡萄糖收率可分别增加至88.1%和43.2%。该结果表明催化剂[C₄mim]ReO₄的加入能显著提高纤维素的降解效果。

2.2 反应时间对纤维素降解反应的影响

以[C₄mim]ReO₄为催化剂,在160℃降解微晶纤维素,考察反应时间对纤维素降解产物分布的影响,结果见图2。由图2可知,当反应进行至10 min时,纤维素仅部分降解,TRS约为45%,葡萄糖、低聚糖和5-HMF收率均较低。这是由于此时纤维素虽已开始进行降解反应,但由于反应时间过短,纤维素并不能充分降解转化为葡萄糖等小分子化合物。当反应时间继续延长时,随着纤维素降解反应深度的增加,TRS、葡萄糖收率、低聚糖收率和5-HMF收率均有所增加,低聚糖收率在20 min时达到最高值;而当反应时间延长至30 min时,随着低聚糖分子间糖苷键的断裂,逐渐转化为葡萄糖,其产率由18.2%下降至10.1%,而此时葡萄糖增加至最高收率43.2%。反应时间超过30 min以后,反应过程中生成的葡萄糖和低聚糖继续进行异构化和脱水反应,逐渐转化为5-HMF等其他降解产物,导致TRS、葡萄糖和低聚糖收率持续下降。5-HMF收率随着反应时间的延长而增加,但由于5-HMF化学性质不稳定,在较高温度条件下会继续进行缩合、水解甚至碳化反应,反应40 min以后,分析结果显示降解产物中有少量的乙酰丙酸和甲酸生成,因此,5-HMF收率并没有随反应时间的延长显著提高。同时,实验过程中发现,当反应温度过高或反应时间过长时,反应液颜色加深,稀释过滤后发现黑色沉淀出现,该现象表明,由于纤维素降解反应深度过大,反应过程中有可溶于水或不溶于水的缩合产物胡敏素生成。

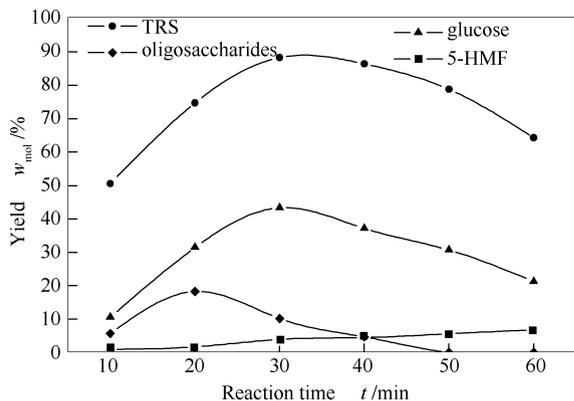


图2 反应时间对纤维素降解反应的影响

Figure 2 Effect of reaction time on cellulose hydrolysis

2.3 反应物浓度对纤维素降解反应的影响

取不同用量的微晶纤维素溶解于 2.0 g 离子液体 [Amim]Cl, 以 [C₄mim]ReO₄ 为催化剂在 160 °C 降解 30 min, 考察反应物浓度对纤维素降解反应的影响, 结果见图 3。由图 3 可知, 当纤维素在离子液体中浓度较小时, 反应速率较低, 不利于反应的进行和葡萄糖及低聚糖的生成, TRS 和葡萄糖收率均较低。但纤维素浓度过高时, 反应体系黏度增加, 使催化剂不能与纤维素分子充分接触, 不利于催化剂和纤维素分子的作用, TRS 和葡萄糖收率反而下降^[19]。当微晶纤维素质量为离子液体质量的 5% 时, TRS 和葡萄糖收率最高。

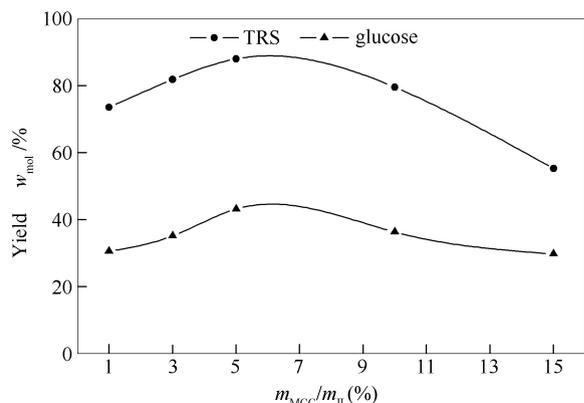


图3 反应物浓度对纤维素降解反应的影响

Figure 3 Effect of reactant concentration on cellulose hydrolysis

2.4 催化剂用量对纤维素降解反应的影响

以 [C₄mim]ReO₄ 为催化剂降解 MCC, 在 160 °C 条件下反应 30 min, 考察催化剂用量对纤维素降解效果的影响(催化剂用量以纤维素物质的量为基准进行计算), 结果见图 4。由图 4 可以看出, 当催化剂用量从 0 增加至 5% 时, TRS、低聚糖、葡萄糖和 5-HMF 产率均随着催化剂用量的增加而增加, 这是由

于催化剂用量增加, 反应体系中催化剂活性中心数目增多, 促进了纤维素的水解及低聚糖和葡萄糖的生成。而当催化剂用量超过 5% 时, 反应体系中催化剂浓度进一步增加, 虽然催化剂活性中心增多, 但同样导致反应体系黏度增加, 不利于反应进行。含铈催化剂不仅能促进纤维素水解为葡萄糖等小分子糖, 同时, 也能促进葡萄糖和低聚糖继续进行脱水、缩合等副反应。因此, 催化剂用量增加也会使副反应速率增大, 生成的葡萄糖和 5-HMF 在 160 °C 条件下继续进行自身降解转化反应, 生成甲酸、乙酸、乙酰丙酸和糠醛等副产物。因此, 当催化剂用量过大时, TRS、葡萄糖和低聚糖收率并未显著增加。

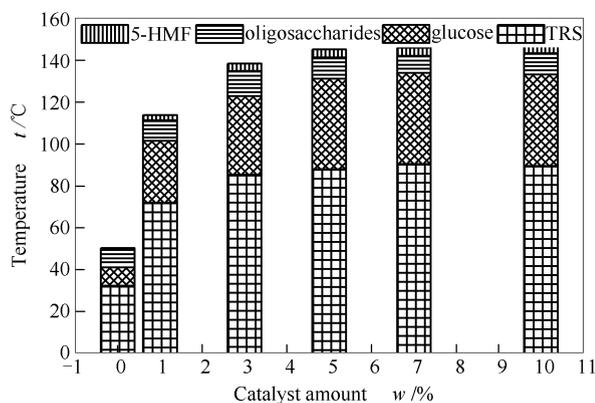


图4 催化剂用量对纤维素降解反应的影响

Figure 4 Effect of catalyst amount on cellulose hydrolysis

2.5 不同催化剂对纤维素降解反应的影响

选择两种无机高铈酸盐、五种阳离子不同的有机高铈酸盐和两种酸功能有机氯盐为催化剂降解纤维素, 催化剂用量均为 5%, 在 160 °C 反应 30 min, 结果见表 1。由表 1 可知, 即使没有外加催化剂, 纤维素降解反应仍能获得 28.0% 和 7.0% 的 TRS 和葡萄糖收率, 表明溶剂离子液体 [Amim]Cl 在较高温度条件下对纤维素降解反应也具有一定的催化作用, 由纤维素在离子液体中的溶解机理可知^[20-22], 离子液体的阴离子 Cl⁻ 与纤维素分子中的羟基形成的氢键作用促进了纤维素在其中的溶解, 这种作用在较高温度下一定程度地促进了纤维素的降解。此外, 芳环阳离子 [C_nmim]⁺ 与纤维素和低聚糖也存在相互作用, 促进葡萄糖的生成^[23,24]。研究结果表明, 九种催化剂均能不同程度地催化纤维素的降解反应。七种高铈酸盐(化合物 1-7)的催化效果表明, 阳离子不同的高铈酸盐催化效果不同, 芳环阳离子 [C_nmim]⁺ 高铈酸盐的催化效果显著优于无机高铈酸盐, 该结果再次表明芳环阳离子在纤维素降解过程中存在重要作用, 同时, 阳离子越小, 对纤维素

的催化效果越好,这是由于阳离子碳链越长,由于空间位阻作用,催化剂越不易接近纤维素分子,导致催化效果降低。而 6 号、7 号催化剂阳离子带有酸功能基团 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$,能够促进纤维素降解,催化活性略好于催化剂 3-5 号。8 号、9 号催化剂是

与 6 号、7 号催化剂具有相同阳离子的氯盐,其催化效果均不及对应的高铼酸盐,该结果表明, ReO_4^- 对纤维素降解反应的促进作用显著优于 Cl^- 。不同催化剂的催化效果表明,咪唑类高铼酸盐对纤维素降解反应具有较好的催化活性。

表 1 不同催化剂催化的纤维素降解反应

Table 1 Degradation of cellulose catalyzed by different catalyst

Catalyst	Yield $w_{\text{mol}}/\%$				
	TRS	glucose	oligosaccharides	glucose+oligosaccharides	5-HMF
-	28.0	7.0	-	7.0	0.3
NH_4ReO_4 (1)	62.3	22.9	4.5	27.4	1.8
AgReO_4 (2)	69.2	29.6	5.8	35.4	3.1
$[\text{C}_2\text{mim}]\text{ReO}_4$ (3)	90.1	44.6	12.1	56.7	3.5
$[\text{C}_4\text{mim}]\text{ReO}_4$ (4)	88.1	43.2	10.1	53.3	3.9
$[\text{C}_6\text{mim}]\text{ReO}_4$ (5)	90.5	43.5	8.3	51.8	3.8
$[\text{mim}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{ReO}_4$ (6)	89.6	46.7	11.2	57.9	4.1
$[\text{HOOC-CH}_2\text{-mim}]\text{ReO}_4$ (7)	90.3	45.4	9.5	54.9	3.7
$[\text{mim}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{H}]\text{Cl}$ (8)	61.3	27.7	-	27.7	7.5
$[\text{HOOC-CH}_2\text{-mim}]\text{Cl}$ (9)	52.1	21.6	-	21.6	6.3

2.6 咪唑类高铼酸盐催化纤维素降解机理

纤维素降解的关键是 β -1,4-糖苷键的断裂,酸催化纤维素水解的机理为 β -1,4-糖苷键在酸作用下进行质子化,质子化后的 β -1,4-糖苷键易于断裂生成葡萄糖^[25]。但高铼酸盐为中性催化剂,离子液体中不能释放出 H^+ ,其催化机理与酸催化剂不同。文献报道^[26],高铼酸盐是烯烃环氧化反应有效的催化剂,对于催化机理通常认为是阴离子 ReO_4^- 的 $\text{Re}=\text{O}$ 与氧化剂 H_2O_2 存在氢键作用,形成活性中间体,对烯烃环氧化具有催化作用。根据高铼酸盐催化烯烃环氧化反应机理和不同高铼酸盐对纤维素降解反应的催化效果,对咪唑类高铼酸盐对纤维素降解反应机理进行如下推断:纤维素和催化剂均溶解于离子液体溶剂,催化剂阴、阳离子与纤维素分子充分接触,阴离子 ReO_4^- 的 $\text{Re}=\text{O}$ 与纤维素分子中的羟基氢形成氢键作用,芳环阳离子 $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ 与纤维素分子中的羟基氧也形成氢键作用,在氢键的作用下,葡萄糖单体间的 β -1,4-糖苷键作用力变弱,与此同时,水分子的插入进一步促进了纤维素分子的断裂,生成葡萄糖和其他小分子低聚糖,而低聚糖和

其他多糖在高铼酸盐的作用下继续分解,生成葡萄糖。葡萄糖在一定条件下可继续进行异构化和脱水反应,生成 5-HMF。高铼酸盐催化纤维素降解机理见图 5。

取一定量的催化剂 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{ReO}_4$ 与纤维二糖进行混合,在室温条件下磁力搅拌 8 h,进行红外光谱分析,验证催化剂与低聚糖分子的相互作用,结果见图 6。由图 6 可知, $[\text{C}_4\text{mim}]\text{ReO}_4$ 与纤维二糖的红外特征吸收峰均存在于混合物红外光谱谱图中,但混合体系中纤维二糖-OH 吸收峰显著变宽,表明催化剂与纤维二糖分子的羟基存在分子间氢键作用,而葡萄糖糖苷键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动吸收由 $1\,047\text{ cm}^{-1}$ 移至 $1\,024\text{ cm}^{-1}$,同时,氢键对供电体 $\text{Re}=\text{O}$ 的红外吸收也有影响,化学位移由 907 和 848 m^{-1} 移至 885 和 823 cm^{-1} 。由于 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{ReO}_4$ 与纤维二糖不能互溶,两者的相互作用不强,但基本可以表明, ReO_4^- 与低聚糖分子中羟基和 β -1,4-糖苷键存在相互作用,从而也可推断,高铼酸盐催化剂与微晶纤维素分子也应存在相同的作用,该作用是促进微晶纤维素水解的关键。

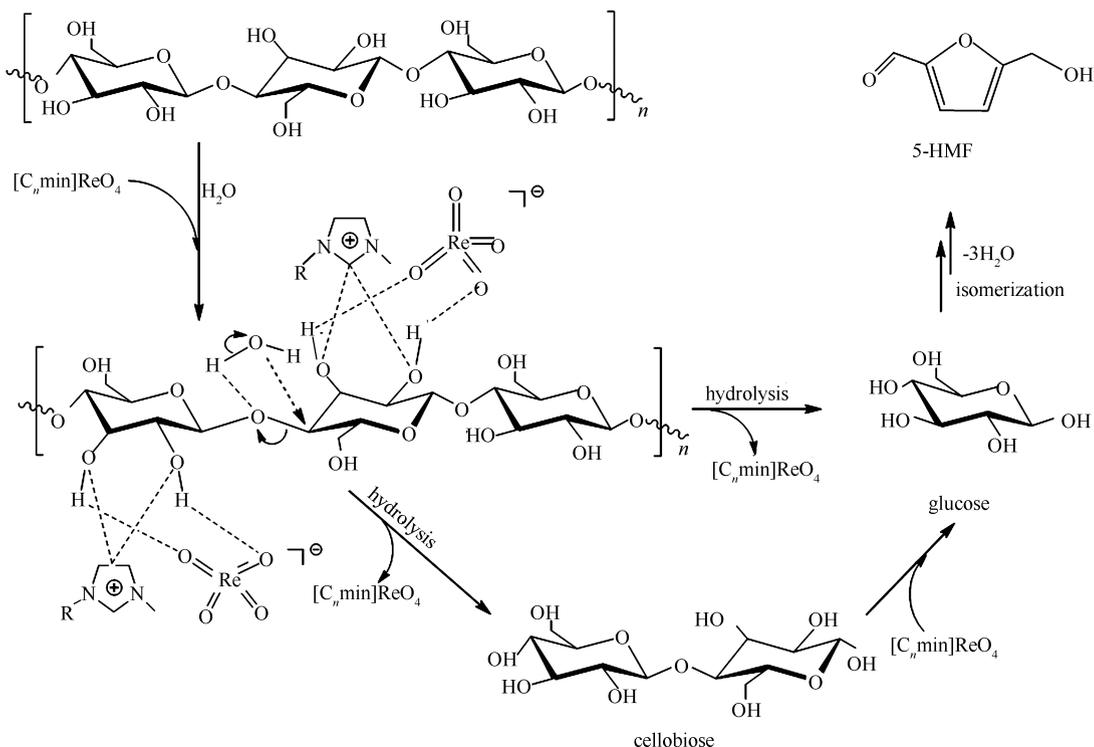
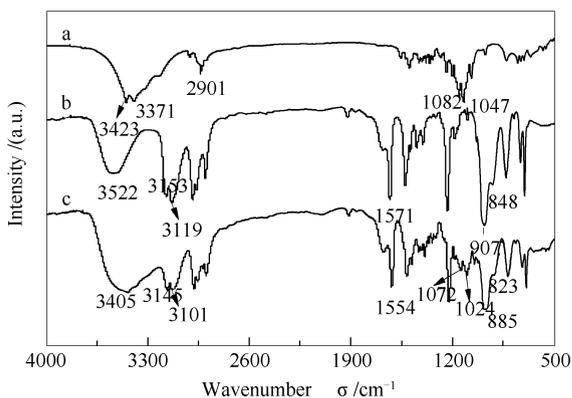


图5 高铼酸盐催化纤维素降解机理示意图

Figure 5 Proposed mechanism for cellulose hydrolysis with perrhenate catalysts and water

图6 $[C_4 \text{mim}] \text{ReO}_4$ 与纤维二糖红外光谱谱图Figure 6 FT-IR of $[C_4 \text{mim}] \text{ReO}_4$ and cellobiosea: cellobiose; b: $[C_4 \text{mim}] \text{ReO}_4$;c: $[C_4 \text{mim}] \text{ReO}_4 + \text{cellobiose}$

3 结论

以离子液体 $[\text{Amim}] \text{Cl}$ 为溶剂,以咪唑类高铼酸盐为催化剂降解纤维素,考察了反应温度、反应时间、反应物浓度、催化剂结构和用量对纤维素降解反应的影响。研究表明,将0.1 g纤维素溶解于2.0 g离子液体,以5% $[\text{mim} - (\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3 \text{H}] \text{ReO}_4$ 为催化剂,在160 °C降解30 min,可以获得89.6%和46.7%的TRS和葡萄糖收率。比较不同催化剂的催化活性,并对高铼酸盐催化纤维素降解的反应机理进行分析,结果表明,咪唑类高铼酸盐的阴、阳离子与纤维素分子中的羟基均存在较强的氢键作用,能够促进纤维素分子 β -1,4-糖苷键的断裂和纤维素降解反应的发生。

参考文献

- [1] 赵博, 胡尚连, 龚道勇, 李会萍. 固体酸催化纤维素水解转化葡萄糖的研究进展[J]. 化工进展, 2017, **36**(2): 555-567. (ZHAO Bo, HU Shang-lian, GONG Dao-yong, LI Hui-ping. New advances on hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid[J]. Chem Ind Eng Prog, 2017, **36**(2): 555-567.)
- [2] 申曙光, 李焕梅, 王涛, 蔡蓓, 秦海峰, 王春艳. 煤化程度对煤基固体酸结构及其水解纤维素性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(12): 1466-1472. (SHEN Shu-guang, LI Huan-mei, WANG Tao, CAI Bei, QIN Hai-feng, WANG Chun-yan. Effect of coal rank on structure of coal-based solid acids and their catalytic performance in cellulose hydrolysis[J]. J Fuel Chem Technol, 2013, **41**(12): 1466-1472.)
- [3] KIM S J, DWIATMOKO A A, CHOI J W, SUH Y W, SUH D J, OH M. Cellulose pretreatment with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride for solidacid-catalyzed hydrolysis[J]. Bioresour Technol, 2010, **101**(21): 8273-8279.
- [4] LAI D M, DENG L, LI J, LIAO B, GUO Q X, FU Y. Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid[J]. ChemSusChem, 2011, **4**(1): 55-58.

- [5] ONDA A, OCHI T, YANAGISAWA K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts[J]. *Green Chem*, 2008, **10**(10): 1033–1037.
- [6] 冯建萍, 刘民, 贾松岩, 公艳艳, 宋春山, 郭新闻. 吡咯烷酮酸性离子液体高效催化纤维素水解制葡萄糖[J]. *石油学报(石油化工)*, 2012, **28**(5): 775–782.
(FENG Jian-ping, LIU Min, JIA Song-yan, GONG Yan-yan, SONG Chun-shan, GUO Xin-wen. Effectively catalytic hydrolysis of cellulose to glucose in the presence of pyrrolidonium-based acidic ionic liquids[J]. *Acta Pet Sin(Pet Process Sect)*, 2012, **28**(5): 775–782.)
- [7] AMARASEKARA A S, OWEREH O S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in Brønsted acidic ionic liquids under mild conditions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, **48**(22): 10152–10155.
- [8] LONG J X, GUO B, TENG J J, LI X H. SO₃H-functionalized ionic liquid: Efficient catalyst for bagasse liquefaction[J]. *Bioresour Technol*, 2011, **102**(21): 10114–10123.
- [9] 姜锋, 马丁, 包信和. 酸性离子液中纤维素的水解[J]. *催化学报*, 2009, **30**(4): 279–283.
(JIANG Feng, MA Ding, BAO Xin-he. Acid ionic liquid catalyzed hydrolysis of cellulose[J]. *Chin J Catal*, 2009, **30**(4): 279–283.)
- [10] BEATTIE I R, JONES P J. Methyltrioxorhenium. An air-stable compound containing a carbon-rhenium bond[J]. *Inorg Chem*, 1979, **18**(8): 2318–2319.
- [11] HERRMANN W A, FISCHER R W, MARZ D W. Methyltrioxorhenium als katalysator für die olefin-oxidation[J]. *Angew Chem*, 1991, **103**(12): 1706–1709.
- [12] JAIN K R, KÜHN F E. Immobilization of organorhenium (VII) oxides[J]. *J Organomet Chem*, 2007, **692**(25): 5532–5540.
- [13] KÜHN F E, SCHERBAUM A, HERRMANN W A. Methyltrioxorhenium and its applications in olefin oxidation, metathesis and aldehyde olefination[J]. *J Organomet Chem*, 2004, **689**(24): 4149–4164.
- [14] HOU J L, CHEN Y, MA D M, CORDES B, WANG J Y, WANG X, KÜHN F E, GUO H, ZHOU M D. Methyltrioxorhenium-catalyzed highly selective dihydroxylation of 1,2-allylic diphenyl phosphine oxides[J]. *Chem Commun*, 2015, **51**(35): 7439–7442.
- [15] WANG J Y, ZHOU M D, YUAN Y G, ZHANG Q, FANG X C, ZANG S L. Hydrolysis of cellulose catalyzed by quaternary ammonium perchlorates in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride[J]. *Bioresour Technol*, 2015, **197**: 42–47.
- [16] YUAN Y G, WANG J Y, FU N H, ZANG S L. Hydrolysis of cellulose in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride catalyzed by methyltrioxorhenium[J]. *Catal Commun*, 2016, **76**: 46–49.
- [17] MARKOVITS I I E, EGER W A, YUE S, COKOJA M, MÜNCHMEYER C J, ZHANG B, ZHOU M D, GENEST A, MINK J, ZANG S L, RÖSCH N, KÜHN F E. Activation of hydrogen peroxide by ionic liquids: Mechanistic studies and application in the epoxidation of olefins[J]. *Chem Eur J*, 2013, **19**: 5972–5979.
- [18] MILLER G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. *Anal Chem*, 1959, **31**(3): 426–428.
- [19] 张强, 喻蓬秋, 李林, 乐治平. ZnCl₂溶液中微波辅助 SnCl₄催化纤维素制备 5-HMF[J]. *燃料化学学报*, 2017, **45**(3): 317–322.
(ZHANG Qiang, YU Peng-qiu, LI Lin, LE Zhi-ping. Preparation of 5-HMF from cellulose catalyzed by SnCl₄ under microwave in ZnCl₂ solution[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2017, **45**(3): 317–322.)
- [20] MOULTHROP J S, SWATLOSKI R P, MOYNA G, ROGERS R D. High-resolution ¹³C NMR studies of cellulose and cellulose oligomers in ionic liquid solutions[J]. *Chem Commun*, 2005(12): 1557–1559.
- [21] REMSING R C, SWATLOSKI R P, ROGERS R D, MOYNA G. Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium chloride: A ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems[J]. *Chem Commun*, 2006, (12): 1271–1273.
- [22] ZHANG J M, ZHANG H, WU J, ZHANG J, XIANG J F. NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, **12**(8): 1941–1947.
- [23] JIA L Y, PEDERSEN C M, QIAO Y, DENG T S, ZUO P P, GE W Z, QIN Z F, HOU X L, WANG Y X. Glucosamine condensation catalyzed by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate: Mechanistic insight from NMR spectroscopy[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, **17**: 23173–23182.
- [24] 王英雄, 侯相林, 朱玉雷. 糖类衍生物催化制备含氧液体燃料和精细化学品[J]. *生物产业技术*, 2017, **3**(5): 48–55.
(WANG Ying-xiong, HOU Xiang-lin, ZHU Yu-lei. The catalytic conversion of sugar derivatives to oxygen containing liquid fuel and fine chemicals[J]. *Biotechnol Business*, 2017, **3**(5): 48–55.)
- [25] HU R, LIN L, LIU T J, LIU S J. Dilute sulfuric acid hydrolysis of sugar maple wood extract at atmospheric pressure[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**(10): 3586–3594.
- [26] ZHANG B, LI S, YUE S, COKOJA M, ZHOU M D, ZANG S L, KÜHN F E. Imidazolium perchlorate ionic liquids as efficient catalysts for the selective oxidation of sulfides to sulfones[J]. *J Organomet Chem*, 2013, **744**: 108–112.