

离子交换树脂催化合成甲基丙烯酸异冰片酯

王莹淑¹, 郑辉东¹, 吴方棣², 邹文虎¹

(1. 福州大学化学化工学院, 福建 福州 350116; 2. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建 武夷山 354300)

摘要: 以蒎烯和甲基丙烯酸为原料, 强酸性阳离子交换树脂为催化剂合成甲基丙烯酸异冰片酯. 考察几种强酸性阳离子交换树脂(CT800, CT275, CT269 和 UPR65)的催化活性, 并从催化剂的结构对实验结果进行分析. 结果表明, CT800 阳离子交换树脂的离子交换容量和比表面积最大, 整体催化性能最佳. 在最佳工艺条件下(反应温度 47 °C, 搅拌速率 500 r · min⁻¹, 烯酸比 1:0.8, 反应时间 4 h, 催化剂用量为反应物总质量的 10%), 甲基丙烯酸异冰片酯的收率可达 83.15%, 主反应选择性为 97.95%. CT800 阳离子交换树脂催化剂稳定性高, 经多次重复使用, 催化活性未见明显下降, 且易于再生.

关键词: 甲基丙烯酸异冰片酯; 阳离子交换树脂; 催化; 合成

中图分类号: TQ203.2

文献标识码: A

Synthesis of isobornyl methacrylate catalyzed by cation - exchange resin

WANG Ying - shu¹, ZHENG Hui - dong¹, WU Fang - di², ZOU Wen - hu¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350116, China;

2. Department of Ecology and Resource Engineering, Wuyi University, Wuyishan, Fujian 354300, China)

Abstract: Isobornyl methacrylate was synthesized by camphene and methacrylic acid with strongly acidic cation exchange resin as catalyst. The performances of four kinds of strong acid cation - exchange resin (CT800, CT275, CT269 and UPR65) were compared and the effects of the catalyst structure on the outcome of the experiments were analyzed. The experimental results show that the total catalytic performance of CT800, which has the biggest ion - exchange capacity and the largest specific surface area, was excellent. The optimum reaction conditions of esterification in batch reactor were obtained by single factor experiment. Under the optimum conditions which were temperature being 47 °C, rotating speed being 500 r · min⁻¹, molar ratio of camphene and methacrylic acid being 1:0.8, the yield of isobornyl methacrylate was up to 83.15%, while the selectivity to the main ester product was 97.95%. The strong acid cation - exchange resin CT800 can be reused to give almost the same yield as that given by fresh catalyst, and is easy to recover.

Keywords: isobornyl methacrylate; ion - exchange resin; catalysis; synthesis

0 引言

甲基丙烯酸异冰片酯具有良好的耐热性、耐候性、耐水性、耐磨性、低毒性等优点, 在涂料和光学树脂等方面均有很好的应用前景^[1]. 现有的关于甲基丙烯酸异冰片酯的合成研究, 主要采用不同的催化剂以甲基丙烯酸和蒎烯为原料制备^[2-4]. 传统生产甲基丙烯酸异冰片酯的方法是采用强无机酸和路易斯酸作催化剂的直接酯化法, 但使用强无机酸等存在设备腐蚀严重、副反应多、原料损耗大、后处理工艺复杂和废液排放量大等问题^[5]. 近年来, 研究人员更多地是在寻求新的催化剂用于甲基丙烯酸异冰片酯的合成. Martina^[6]提出使用磷钼杂多酸作催化剂, 甲基丙烯酸异冰片酯收率为 53%. Alain^[7]提出一种含钨杂多酸的制备方法, 甲基丙烯酸异冰片酯收率可达 73.4%. 周兆良等^[8]使用自制含钨杂多酸合成甲基丙烯酸异冰片酯, 酯收率为 75%. 李丽等人^[9]采用杂多酸作为催化剂, 收率可达 86.3%. 项东升^[10]以自制 1 - 丁

基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([BMIM]BF₄)为催化剂合成甲基丙烯酸异冰片酯,最佳工艺条件下,酯收率达74.6%。王石发^[2]提出采用活性炭负载四氯化锡作为催化剂,产物得率可达82%~84%。虽然使用以上类型的催化剂,酯化收率均较高而且催化剂的重复使用性也较好,但由于这些催化剂本身以粉末或液态的形态存在,不便应用于甲基丙烯酸异冰片酯连续生产工艺,且制备过程复杂,生产成本低。

离子交换树脂作为催化剂,具有反应温度低、转化率高、价廉易得、可循环利用等优点^[11],可以应用于固定床连续生产工艺。采用阳离子交换树脂作为催化剂合成(甲基)丙烯酸异冰片酯的方法在专利中早有报导^[12-13],但对其工艺条件的研究较少。杨忠愚等^[5]采用不同树脂催化剂合成甲基丙烯酸异冰片酯,并对工艺条件进行了一定研究,但最终得到的产物收率较低且反应时间较长。徐晓维等^[14-15]以Amberlyst 15为催化剂,60℃下合成(甲基)丙烯酸异冰片酯,平均收率80%左右,选择性在95%左右,但甲基丙烯酸酯需要的反应时间仍较长(8~9 h)。鉴于离子交换树脂作为催化剂的优越性,同时,现有的以离子交换树脂作为催化剂合成甲基丙烯酸异冰片酯的研究存在较多不足之处,本研究采用大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂,其中在间歇反应装置中使用到对苧烯和甲基丙烯酸合成甲基丙烯酸异冰片酯的工艺条件,得到了更加优化的工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

主要试剂:苧烯(福建青松股份有限公司,优级品);甲基丙烯酸(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);CT275、CT269、UPR65、CT800等阳离子交换树脂(漂莱特中国有限公司)。

主要仪器:SYC智能超级恒温水槽(巩义市予华仪器有限责任公司);数显恒速搅拌器(上海申生科技有限公司);集热式恒温磁力搅拌(浙江省乐清市乐成电器厂);平流泵(2PB00C型,北京卫星制造厂);气相色谱仪(CP-3900型,美国瓦里安公司);电子天平(德国赛多利斯股份公司)。

1.2 分析方法

由于甲基丙烯酸在色谱流出曲线上峰形对称性不好,且其分析重复性不好,误差较大,因此样品中的甲基丙烯酸含量采用KOH标准液进行滴定分析,其余组分用气相色谱分析。

GC分析条件:火焰离子检测器;毛细柱型号:SE-30,30 m×0.32 mm×0.32 μm;载气流速0.7 mL·min⁻¹;柱箱温度采用程序升温:初始柱温50℃,保持2 min,10℃·min⁻¹升温至180℃,180℃保持1 min,然后以20.0℃·min⁻¹的速度升温至260℃,保持5 min;进样口温度250℃;检测器温度300℃。

1.3 甲基丙烯酸异冰片酯的制备

称取一定质量比例的原料液、阻聚剂和催化剂,将原料液和阻聚剂加入三口烧瓶中,置于设定好温度的水浴槽中加热,温度计示值达到反应所需温度时加入催化剂并开启搅拌。开启搅拌后,每隔一定时间进行一次取样,并对其进行酸值滴定和色谱分析,待甲基丙烯酸含量基本达到稳定时停止实验。实验装置如图1所示。反应釜体积为100 mL,中间开口安装数显恒速搅拌器,一侧开口接冷凝器,另一侧开口安装取样口和精密温度计。反应温度用SYC智能超级恒温水槽控制,控制精度为±0.1℃。

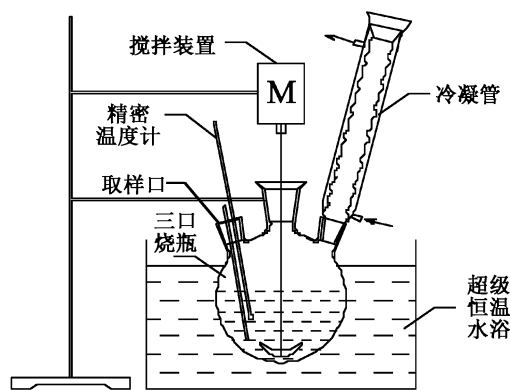


图1 间歇搅拌反应装置

Fig. 1 Experimental apparatus of batch stirred reactor

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

分别以强酸性阳离子交换树脂CT275、CT269、UPR65、CT800为催化剂(见表1),苧烯与甲基丙烯酸的摩尔比(烯酸比)为1:0.8,催化剂和原料液质量比为1:10,在47.0℃下反应4 h,结果见表2。

表1 一些离子交换树脂的技术规格

Tab. 1 Technical specifications of some ion exchange resins

型号	$b_{\text{全离子交换}} / \text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$b_{\text{强酸基团离子交换}} / \text{Mmol} \cdot \text{g}^{-1}$	$a_{\text{比表面积}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{粒径}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{孔径}} / \text{nm}$	$V_{\text{孔容}} / \text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$
Amberlyst 15	/	4.7	53	600 ~ 850	30.0	0.40
CT800	5.05	4.875	45 ~ 50	775 ± 400	30.0 ~ 42.5	0.3 ~ 0.6
UPR65	3.59	3.424	40 ~ 50	775 ± 300	25.0 ~ 42.5	0.3 ~ 0.5
CT269	3.55	3.235	35 ~ 50	775 ± 125	25.0 ~ 42.5	0.3 ~ 0.5
CT275	3.63	3.422	20 ~ 40	775 ± 125	40.0 ~ 70.0	0.4 ~ 0.6

表2 催化剂种类对反应的影响

Tab. 2 Effect of the different catalysts on esterification

项目	Amberlyst 15*	CT800	UPR65	CT269	CT275
酸转化率/%	/	86.04	79.56	73.27	71.10
酯收率/%	75 ~ 85	80.12	78.23	66.46	68.77
酯选择性/%	≈ 95	93.12	98.33	90.71	96.72

注: * 表示 Amberlyst 15 树脂的数据来自文[12-14]

甲基丙烯酸异冰片酯的催化合成较复杂,该过程有较多副反应发生.林中祥^[16]、Marcio等人^[17]对茛烯聚合过程进行研究,表明茛烯容易聚合形成二聚茛烯;刘尧权等人^[18]对茛烯与醋酸酯化工艺进行研究,表明茛烯与酸在酯化过程有较多杂质生成.对茛烯与甲基丙烯酸反应过程,除了生成甲基丙烯酸异冰片酯外,质谱分析表明,该过程还生成了甲基丙烯酸异茛酯、甲基丙烯酸-3-茛酯等副产物.实验结果表明,这四种催化剂都能够达到较高的选择性.

由表2结果可知,四种催化剂中,CT800的催化活性最高,与文[12-14]报导的Amberlyst 15树脂催化剂相当,其次为UPR65,CT269和CT275.通过比较可以发现,树脂的离子交换容量和比表面积大小是决定其催化性能的主要原因.显然,离子交换容量越大,比表面积越大,树脂上的活性位点就越多,反应速率越快,酸转化率和酯的收率也越高.与其他几种离子交换树脂相比,CT800树脂的离子交换容量和比表面积都最大,这是该树脂具有较高催化活性的主要原因.实验温度范围内,并未观察到树脂由于温度原因发生溶胀、结构破坏而失活的现象.因此选择CT800树脂作为本实验中合成反应的催化剂.

此外,理论上,催化剂的孔径与孔容对其对特定反应的催化性能也有影响:如对大分子参与的主反应,较大的孔径更有利于增加反应物与活性位点的接触,加快反应,或反之可以用于限制大分子参与的副反应的发生.但实验采用的几种催化剂中仅有CT275的孔径、孔容与其他相差较大,很难就此判断该反应最适合的孔径、孔容范围.

2.2 搅拌速率对酯化反应的影响

以强酸性阳离子交换树脂CT800为催化剂,保持烯酸比为1:0.8,催化剂和原料液质量比为1:10,反应温度为47.0℃,搅拌速率分别为300、500和800 r·min⁻¹,反应时间为4 h,实验结果见表3.

从表3看出,当转速从300提高到500 r·min⁻¹时,甲基丙烯酸转化率以及甲基丙烯酸异冰片酯的收率增大,酯化反应选择性提高;当转速从500提高到800 r·min⁻¹时,甲基丙烯酸转化率和甲基丙烯酸异冰片酯的收率基本不变.这是因为加快搅拌速率可以加强液固间的传质,有利于酯化反应的进行.当搅拌速率大于一定值时,收率与搅拌速率无关,排除了外扩散的影响.但是,搅拌速率进一步增加,对设备的磨损也较大,能耗增大.实验中也发现,搅拌速率为800 r·min⁻¹,树脂破碎较严重,搅拌速率为500 r·min⁻¹树脂破碎现象不明显.综上所述,选择500 r·min⁻¹的转速较为合适.

2.3 反应温度的影响

烯酸比为1:0.8,CT800催化剂和原料液质量比1:10,搅拌速度为500 r·min⁻¹,分别在40、47和55℃条件下反应4 h以考察温度对酯化反应的影响,结果见表4.从表4看出,随着反应温度的升高,甲基丙烯酸转化率和甲基丙烯酸异冰片酯的收率也升高,当反应温度为47℃时,甲基丙烯酸转化率达

84.89%，酯化反应的收率为 83.15%；温度 55℃，酯化反应的收率较 47℃为低，反应选择性也更低。这说明过高的温度会促进副反应发生，所以酯化反应的温度选择为 47℃。

表 3 搅拌速率对酯化反应的影响

Tab. 3 Effect of the speed of agitation on esterification

$\omega/r \cdot \text{min}^{-1}$	酸转化率/%	酯收率/%	反应选择性/%
300	73.79	67.19	91.06
500	84.89	83.15	97.95
800	84.81	83.03	97.90

表 4 反应温度对酯化反应的影响

Tab. 4 Effect of reaction temperature on esterification

$\theta/^\circ\text{C}$	酸转化率/%	酯收率/%	反应选择性/%
40	69.93	67.56	96.61
47	84.89	83.15	97.95
55	84.35	80.33	95.23

2.4 反应时间对酯化反应的影响

烯酸比为 1:0.8，CT800 催化剂和原料液质量比 1:10，酯化反应温度 47℃，搅拌速率 500 r·min⁻¹，考察反应时间对酯化反应的影响，结果见表 5。从表 5 看出，反应 2 h 后反应选择性变化很小。随着反应时间的延长，酸转化率逐渐增加。反应 4 h 后产品收率为 83.15%，基本达到反应平衡。与文献数据^[5, 12-14]相比，所需要的反应时间更短。酯化时间继续增加，酸转化率和产品收率增加的幅度都较小，所以酯化时间选择 4 h。

表 5 反应时间对酯化反应的影响

Tab. 5 Effects of reaction time on esterification

项目	t/h					
	1	2	3	4	5	6
酸转化率/%	54.29	74.63	82.58	84.89	85.92	86.62
酯收率/%	50.62	72.68	79.84	83.15	83.37	83.58
反应选择性/%	93.24	97.39	96.69	97.95	97.05	96.49

2.5 催化剂用量对酯化反应的影响

烯酸比为 1:0.8。搅拌速度为 500 r·min⁻¹，反应温度为 47℃，CT800 催化剂加入量分别为 5.10、10.25 和 15.31 g(分别为反应物质量的 5%、10% 和 15%)，反应进行 4 h 以考察催化剂用量对酯化反应的影响，结果见表 6。由表 6 看出，当催化剂用量从 5% 增加到 10% 时，甲基丙烯酸转化率和产品的收率增加较大，而从 10% 增加到 15% 时，甲基丙烯酸转化率增加的幅度很小，产品的收率不增反降。这是因为，随着催化剂浓度的增加，单位体积反应液中磺酸基团(-SO₃H)的数目增多，单位体积内与磺酸功能基团作用的反应物分子数增加，因而反应速率加快^[19]。催化剂浓度的增大同时也使促进了副反应的进行，致使酯化反应的选择性有所下降。综合分析，催化剂用量为反应物质量 10% 时，反应选择性和酯收率均为最高，因此，选择催化剂的加入量为反应物质量的 10%。

2.6 烯酸比对酯化反应的影响

由于甲基丙烯酸比较容易聚合，甲基丙烯酸较充分的反应有利于产品的后续分离。因此，实验考察了搅拌速度为 500 r·min⁻¹，反应温度为 47℃，CT800 用量为反应物质量的 10%，反应时间为 4 h，烯酸比分别为 1:1、1:0.8 和 1:0.6 三种实验条件对酯化反应的影响。实验结果见表 7。

由表 7 看出，随着反应物中甲基丙烯酸量的减少，反应转化率、收率、选择性有所增加，但当烯酸比大于 1:0.8 后，反应选择性有所下降。这可能是因为甲基丙烯酸在该反应中既作为反应物，同时也起着溶剂的作用，甲基丙烯酸对催化剂活性中心的调变作用及对碳正离子中间体的溶剂化作用，使反应加速，转化率提高。当甲基丙烯酸用量过少时，这种溶剂化作用较弱，反应活性较小，选择性降低。另外，考虑到继续减少甲基丙烯酸的用量，会使反应体系中茨烯大大过量，从而导致产品后处理量增加并且生产成本上升。因此选择烯酸比等于 1:0.8 较为适宜。

表6 催化剂用量对酯化反应的影响

Tab.6 Effects of catalyst loading on esterification

项目	$m_{\text{催化剂}}/\text{g}$		
	5.10	10.25	15.31
酸转化率/%	52.54	84.89	85.05
酯收率/%	49.00	83.15	78.65
反应选择性/%	93.26	97.95	92.48

表7 烯酸比对酯化反应的影响

Tab.7 Effects of molar ratio of camphene and methacrylic acid on esterification

项目	烯酸摩尔比		
	1:0.6	1:1	1:0.8
酸转化率/%	73.36	84.89	92.94
酯收率/%	68.57	83.15	89.03
反应选择性/%	93.47	97.95	95.79

2.7 催化剂的可重复性研究

保持实验条件(烯酸比为1:0.8,搅拌速度为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度为 $47 \text{ }^\circ\text{C}$,催化剂用量为反应物质量的10%,反应时间为4 h)不变,考察催化剂重复使用次数对甲基丙烯酸异冰片酯收率的影响,结果如表8所示.将使用过的催化剂不经任何活化处理,投入下一次使用.使用6次后,将催化剂用乙醇洗涤,于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘干后再重复使用3次.由表8可见,CT800催化剂可直接重复使用,并具有良好的重复使用性.在前6次实验中,酯收率缓慢下降,这是因为在阳离子交换树脂催化剂的作用下,反应生成的聚合物粘附在催化剂表面上,导致催化剂孔道被堵塞,催化剂活性中心被覆盖,催化剂活性降低^[20-21].后三次重复性试验中,产品收率增加,这说明采用乙醇洗涤的方法,催化剂活性得到一定程度的恢复.

表8 树脂的重复使用对酯收率的影响

Tab.8 Effect of reuse of resin catalyst on the yields of IBMA

使用次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9
收率/%	83.15	80.08	79.12	78.84	78.01	77.82	81.74	81.40	81.26

3 结语

以甲基丙烯酸和苧烯为原料合成甲基丙烯酸异冰片酯,比较几种强酸性阳离子交换树脂催化剂的催化效果,选择离子交换树脂CT800为催化剂,并在间歇釜中进行工艺条件的优化实验.实验得到的最佳工艺条件为:原料烯酸比为1:0.8,催化剂质量为反应物质量的10%,搅拌速度为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,反应温度为 $47 \text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为4 h.在此条件下,甲基丙烯酸异冰片酯收率达83.15%,主反应选择性为97.95%.此外,还进行了CT800催化剂重复使用性能的实验,实验结果表明,CT800具有较好的重复使用性能,且易于再生,利用乙醇清洗即可恢复到较高的活性水平,具有很好的工业应用前景.

参考文献:

- [1] 张育川. 甲基丙烯酸异冰片酯[J]. 精细与专用化学品, 2002, 10(11): 23.
- [2] 巍柏松, 徐晓维, 李好瑾, 等. 活性炭负载四氯化锡催化合成甲基丙烯酸异冰片酯的方法: CN, 101863763 A[P]. 2010-10-20.
- [3] Desire G, Paul J M. Process for the preparation of isobornyl(meth) acrylate: USA, 5672733[P]. 1997-09-30.
- [4] Bortnick N M. Process of making esters of acrylic and methacrylic acids: USA, 3087962[P]. 1963-04-06.
- [5] 杨忠愚, 胡惟孝, 谢燕江. 离子交换树脂催化合成甲基丙烯酸苧醇酯[J]. 离子交换与吸附, 1990(3): 178-184.
- [6] Pfirmann M, Knebel J. Method of Manufacturing Isobornyl (Meth) acrylate: USA, 5399744 [P]. 1995-03-05.
- [7] Riindel A. Process for the preparation of isobornyl (meth)acrylate: USA, 5719314[P]. 1998-02-17.
- [8] 周兆良, 许建幅, 周晓虹. 异冰片甲基丙烯酸酯合成实验[J]. 浙江化工, 2000, 31(1): 31-32.
- [9] 李丽, 林原斌, 段绪发. 杂多酸催化合成(甲基)丙烯酸异冰片酯的研究[J]. 涂料工业, 2005, 35(2): 4-6.
- [10] 项东升. [BMIM]BF₄离子液体催化合成甲基丙烯酸异冰片酯[J]. 化工文摘, 2009(3): 38-39.
- [11] 龚盛昭, 李忠军, 尹美娟, 等. 微波协同阳离子交换树脂催化合成阿魏酸乙酯[J]. 离子交换与吸附, 2011(3): 271-278.

2004, 9(8): 399 - 405.

[3] Amira G, Rubinsky B, Kassif Y, *et al.* Preservation of myocyte structure and mitochondrial integrity in subzero cryopreservation of mammalian hearts for transplantation using antifreeze proteins - an electron microscopy study[J]. *European Journal of Cardio-thoracic Surgery*, 2003, 24: 292 - 297.

[4] 王君晖, 边红武. 抗冻蛋白应用于水稻悬浮细胞的超低温保存的研究[J]. *实验生物学报*, 1999, 32(3): 271 - 275.

[5] Cai Yu-jie, Liu Shang, Liao Xiang-ru, *et al.* Purification and partial characterization of antifreeze proteins from leaves of *Ligustrum lucidum* Ait[J]. *Food and Bioproducts Processing*, 2010, 151: 1 - 5.

[6] Lauersena K J, Browna A, Middleton A, *et al.* Expression and characterization of an antifreeze protein from the perennial rye grass, *Lolium perenne*[J]. *Cryobiology*, 2011, 62(3): 194 - 201.

[7] Gómez - Guillén M C, Giménez B, López - Caballero M E, *et al.* Functional and bioactive properties of collagen and gelatin from alternative sources; a review[J]. *Food Hydrocolloids*, 2011, 25: 1 813 - 1 827.

[8] Wang Shao - yun, Agyare K, Damodaran S. Optimisation of hydrolysis conditions and fractionation of peptide cryoprotectants from gelatin hydrolysate[J]. *Food Chemistry*, 2009, 11: 620 - 630.

[9] Sarbon N M, Badii F, Howell N K. Preparation and characterisation of chicken skin gelatin as an alternative to mammalian gelatin[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 30(1): 143 - 151.

[10] Wisniewskia M, Webb R, Balsamob R, *et al.* Purification, immunolocalization, cryoprotective, and antifreeze activity of PCA60; a dehydrin from peach (*Prunus persica*) [J]. *Physiologia Plantarum*, 1999, 105: 600 - 608.

[11] Wang Shao - yun, Damodaran S. Ice structuring cryoprotectants derived from alcalase - hydrolyzed bovine gelatin[J]. *Food Chemistry*, 2009, 57: 5 501 - 5 509.

(责任编辑: 郑美莺)

(接第 1125 页)

[12] 平贺义澄. 不飽和モノカルボン酸イソボルニルエステルの製造方法: 日本, s58 - 49337[P]. 1983 - 04 - 19.

[13] Gérard D, Paul J M. Process for the preparation of isobornyle (meth) acrylate: EP, 19950402833[P]. 1998 - 08 - 19.

[14] 徐晓维, 徐徐, 魏柏松, 等. 甲基丙烯酸异冰片酯的合成及性能研究[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 2013, 37(4): 133 - 138.

[15] 徐晓维, 徐徐, 王石发, 等. 固体酸 Amberlyst 15 催化合成丙烯酸异冰片酯[J]. *林产化学与工业*, 2013, 33(3): 100 - 104.

[16] 林中祥, 胡宏纹. 二聚蒎烯和二聚长叶烯[J]. *南京林业大学学报: 自然科学版*, 1991, 15(1): 54 - 57.

[17] da Silva M J, Goncalves J A, Alves R B, *et al.* Palladium catalyzed transformations of monoterpenes; stereoselective deuteration and oxidative dimerization of camphene[J]. *Organometallic Chemistry*, 2004(689): 302 - 308.

[18] 刘尧权, 陈庆之, 李允隆, 等. 天然沸石催化茛烯酯化方法的研究 II [J]. *林产化学与工业*, 1991, 11(2): 143 - 148.

[19] 郑辉东, 葛秀秀, 王碧玉, 等. 二氢月桂烯亚临界水合过程的初步研究[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(2): 94 - 98.

[20] 王树清, 高崇. 强酸性阳离子交换树脂催化合成甲酸己酯[J]. *日用化学工业*, 2004, 34(3): 198 - 200.

[21] 罗国华, 徐新, 单希林, 等. 催化噻吩类硫化物与烯烃烷基化硫转移反应的固体酸催化剂的失活机理[J]. *催化学报*, 2004, 25(3): 648 - 652.

(责任编辑: 沈芸)