

引用本文: 何峻潇, 何秋婷, 齐玉, 王鸿. 聚离子液体纳米颗粒催化的醛与醇高效氧化酯化反应 [J]. 离子交换与吸附, 2026, 42(4): 241-250.

Citation: HE Jun-xiao, HE Qiu-ting, QI Yu, WANG Hong. Highly Efficient Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols Catalyzed by Poly(ionic liquid) Nanoparticles [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2026, 42(4): 241-250.

文章编号: 1001-5493(2026)04-0241-10

DOI: 10.16026/j.cnki.ica.2026040241

聚离子液体纳米颗粒催化的醛与醇高效氧化酯化反应*

何峻潇, 何秋婷, 齐玉, 王鸿**

(南开大学化学学院, 功能高分子材料教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 醛与醇氧化酯化反应是一类重要的酯类合成策略, 现有反应体系主要依赖金属催化剂和有机小分子催化剂, 存在成本高、稳定性不足、产率低、可回收性差等问题。为此, 文章将乙二醇二甲基丙烯酸酯与三氮唑基聚离子液体进行交联共聚, 通过一步法制备得到聚离子液体纳米颗粒(PIL NPs)催化剂, 并研究其在醛与醇氧化酯化反应中的催化性能。研究发现, 该催化剂具有N-杂环卡宾(NHC)活性位点, 可在短时间内实现高效催化, 产率接近100%。此外, PIL NPs具有良好的可回收性和广泛的底物适用性, 对多种醛和醇底物均表现出优异的催化效果。相较于传统催化剂, PIL NPs兼具低成本、绿色及可循环使用等优势, 为构建可持续氧化酯化催化体系提供了新方案。

关键词: 醛与醇氧化酯化反应, 一步法, 聚离子液体纳米颗粒, N-杂环卡宾

中图分类号: O635 **文献标志码:** A

1 前言

酯类化合物因其独特的香味特性, 在香料合成、食品添加剂制备及高分子材料生产等领域得到广泛应用^[1-4]。传统的酯合成工艺通常先将醛氧化为羧酸, 再与醇发生酯化反应得到目标产物, 存在反应步骤多、能耗高的问题。因此, 通过一步氧化酯化反应将醛与醇直接高效转化为酯, 成为近年来备受关注的研究方向之一^[5-8]。

目前, 醛与醇氧化酯化反应所用催化剂主要分为多相催化剂和均相催化剂。均相催化剂通常具有高活性和高选择性, 但回收困难, 难以应用于连续和大规模生产。相较于均相催化剂, 多相催化剂具有易于分离、可循环使用等优点, 但普遍存在催化活性不足或稳定性差等

问题^[9]。其中, Au/ZnO、Au/CeO₂、Au/MgO等负载型贵金属纳米催化剂在该类反应中表现出优异的催化活性和循环性能^[10-14]。但贵金属价格昂贵且资源有限, 导致生产成本较高, 不利于工业化推广。部分非贵金属催化剂虽然催化效率较高, 但制备过程复杂、反应条件苛刻, 存在潜在的环境风险, 难以满足绿色催化的要求^[15-20]。在有机催化剂领域, Delany等^[21]报道的三氮唑基离子液体(IL)可在无须外加氧化剂的条件下催化醛与醇的氧化酯化反应, 反应时间短且产率高, 为无贵金属基催化剂的研究提供了新思路。然而, 该类催化剂以均相形式存在, 仍难以回收再利用, 制约了其在可持续催化领域的发展。

因此, 亟需开发一种兼具高活性、可回收性、无金属、成本低且制备简便的氧化酯化反

* 收稿日期: 2025-12-09

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (项目号 52373008)。

作者简介: 何峻潇 (2001—), 硕士研究生。

**通信作者: 王鸿, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn。

应催化剂。基于N-杂环卡宾(NHC)催化机理,结合聚离子液体(PILs)结构可设计、易于组装的特性,本研究将三唑基IL与乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)在甲醇溶液中一步交联共聚,制备得到聚离子液体纳米颗粒(PIL NPs)催化剂^[3,22-24]。研究表明,该纳米催化剂兼具均相催化剂的高活性与多相催化剂的可循环性,可高效催化多种醛与醇的氧化酯化反应,产率接近100%;经过10次以上循环测试后,催化活性仅小幅衰减,产率仍维持在90%以上。相较于传统贵金属催化剂,PIL NPs具有成本低、绿色环保、制备过程简单等优点,为构建稳定、高效、可持续的一步氧化酯化催化体系提供了新的策略。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 1-甲基-1,2,4-三唑(Heowns, 99%)、1-甲基咪唑(上海笛柏生物科技有限公司, 99%)、4-乙烯基苄氯(Heowns, 98%)、偶氮二异丁腈(AIBN, Sigma-Aldrich, 98%)、2,6-二叔丁基对甲酚(Heowns, 99%)、EDMA(Heowns, 98%)、4-硝基苯甲醛(Macklin, 98%)、4-(三氟甲基)苯甲醛(Heowns, 98%)、4-氰基苯甲醛(Heowns, 97%)、苯甲醛(Heowns, 99%)、4-氯苯甲醛(Heowns, 97%)、4-溴苯甲醛(Heowns, 98%)、4-甲氧基苯甲醛(Heowns, 99%)、4-苯基苯甲醛(Heowns, 98%)、2-萘甲醛(Heowns, 98%)、1,4-苯并二恶烷-6-甲醛(Heowns, 98%)、苯并[b]呋喃-2-甲醛(Heowns, 98%)、肉桂醛(Heowns, 98%)、4-吡啶甲醛(Heowns, 98%)、糠醛(Aladdin, 99%)、2-噻吩甲醛(Macklin, 98%)、4-噻唑甲醛(Heowns, 98%)、6-噻啉甲醛(Heowns, 98%)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU, Heowns, 98%)、氘代二甲基亚砜(DMSO- d_6 , 氘丰度D 99.9 atom%)。本实验所用试剂均为商业购买,未经进一步纯化直接使用;实验用水均为去离子水。

仪器: 利用布鲁克AVANCE III 400 MHz核磁共振波谱仪(布鲁克科技有限公司)表征核磁共振氢谱(^1H NMR)及碳谱(^{13}C NMR);通过Apreo S LoVac扫描电子显微镜(SEM, FEI捷克有限公司)和Tecnai G2 F20透射电子显微镜

(TEM, FEI捷克有限公司)观察纳米颗粒微观形貌;借助配备BI9000AT数字相关器的BI-200SM激光光散射光谱仪(布鲁克北京科技有限公司),以90°散射角对不同PIL NPs进行动态光散射(DLS)测试;热重分析(TGA)在氮气气氛下、NETZSCH STA 449F5热重分析仪(耐驰科学仪器商贸有限公司)上完成,温度区间为303~1273 K,升温速率为10 K/min。实验中实物照片由vivo Y76s手机拍摄获取。

2.2 合成方法

2.2.1 三唑基离子液体(Tri-IL)单体的合成

将8 g 4-乙烯基苄氯、4 g 1-甲基-1,2,4-三唑和0.12 g 2,6-二叔丁基对甲酚阻聚剂加入15 mL乙酸乙酯,80 °C条件下反应24 h。反应结束后,在持续搅拌中将反应混合液倒入200 mL无水乙醚,获得白色沉淀。沉淀经无水乙醚洗涤,得到纯产物Tri-IL (8.13 g, 产率71.76%)。产物结构通过 ^1H -NMR表征。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 10.30 (s, 1H), 9.38 (s, 1H), 7.55 (d, $J=8.3$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=8.2$ Hz, 2H), 6.77 (dd, $J=17.7, 10.9$ Hz, 1H), 5.90 (d, $J=17.7$ Hz, 1H), 5.55 (s, 2H), 5.32 (d, $J=10.9$ Hz, 1H), 4.07 (s, 3H)。Tri-IL单体的合成路线如图1所示。

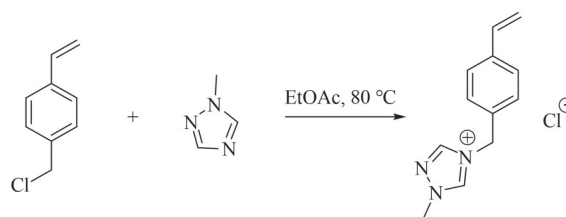


图1 Tri-IL单体的合成路线。

Figure 1 Synthesis route of Tri-IL monomers.

2.2.2 咪唑基离子液体(Vim-IL)单体的合成

将8 g 4-乙烯基苄氯、4 g 1-甲基咪唑和0.12 g 2,6-二叔丁基对甲酚阻聚剂加入15 mL乙酸乙酯,80 °C下反应24 h。搅拌下将反应混合液倒入200 mL无水乙醚,得到浅黄色油状液体。分离下层油状液体,用少量甲醇溶解后,再次在搅拌下倒入200 mL无水乙醚,此过程重复3次。将下层油状液体在室温下干燥,最终得到纯产物Vim-IL (7.45 g, 产率65.18%)。产物结构通过 ^1H -NMR表征。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ 9.61 (s, 1H), 7.91 (t, $J=1.8$ Hz,

1H), 7.80 (t, $J=1.8$ Hz, 1H), 7.56~7.44 (m, 4H), 6.73 (dd, $J=17.7, 10.9$ Hz, 1H), 5.86 (d, $J=18.6$ Hz, 1H), 5.50 (s, 2H), 5.28 (d, $J=10.9$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H)。Vim-IL 单体的合成路线如图2所示。

2.3 PIL NPs的制备

2.3.1 三唑基 PIL NPs 的合成

不同单体配比 PIL NPs 的制备步骤以摩尔比 $n(\text{IL}):n(\text{EDMA})=2:1$ 为例: 将 1.3 g Tri-IL 单体、0.55 g EDMA 和 0.02 g AIBN 引发剂加入 40 mL 甲醇, 70 °C 下回流冷凝反应 24 h, 得到

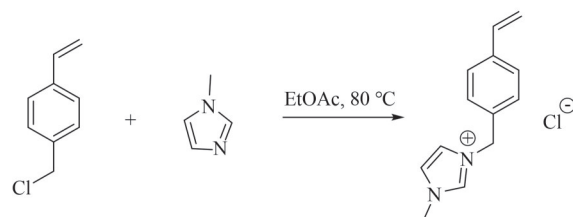


图2 Vim-IL 单体的合成路线。

Figure 2 Synthesis route of Vim-IL monomers.

无色透明溶液, 即三唑基 PIL NPs。其余配比样品采用相同操作, 每 1 g 单体对应 20 mL 甲醇、0.01 g AIBN。三唑基 PIL NPs 的合成路线如图3所示。

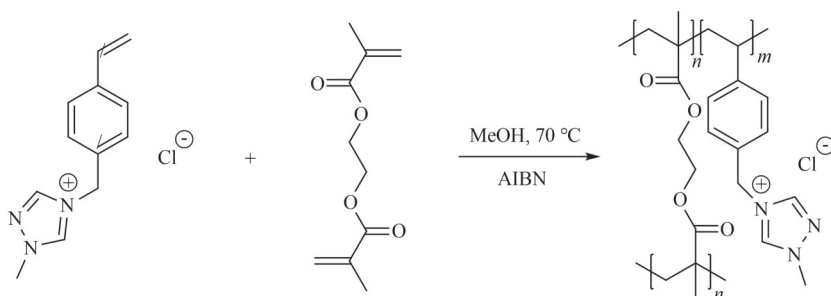


图3 三唑基 PIL NPs 的合成路线。

Figure 3 Synthesis route of triazole-based poly(ion liquid) nanoparticles.

2.3.2 咪唑基 PIL NPs 的合成

将 0.65 g Vim-IL 单体、1.1 g EDMA 和 0.0175 g AIBN 引发剂加入 35 mL 甲醇, 70 °C 下

回流冷凝反应 24 h, 得到乳蓝色溶液, 即咪唑基 PIL NPs。咪唑基 PIL NPs 的合成路线如图4所示。

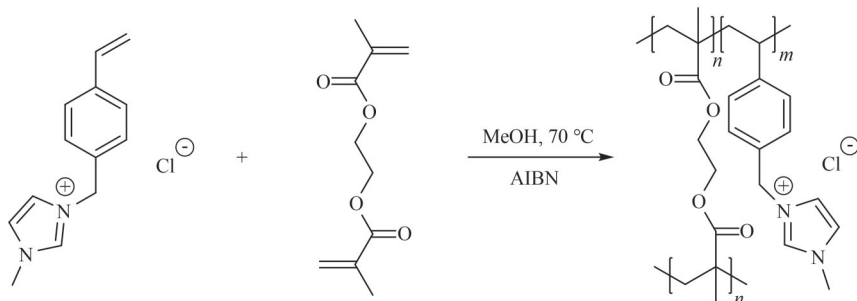


图4 咪唑基 PIL NPs 的合成路线。

Figure 4 Synthesis route of imidazolium-based poly(ion liquid) nanoparticles.

3 结果与讨论

3.1 纳米颗粒的表征

本研究合成的三氮唑 PILs 催化剂的分子结构如图5(a)所示。由于 EDMA 均聚物不溶于甲醇, 而三氮唑 PILs 溶解性较好, 因此在甲醇溶液中, EDMA 分布于颗粒内部, 溶解性良好的三氮唑

PILs 分布于颗粒表面, 进而形成核-壳结构, 如图5(b)所示。为进一步研究 EDMA 与 IL 配比对催化剂微观结构的影响, 本研究制备了不同 IL 与 EDMA 摩尔比的交联共聚物。如图6(a)所示, 当 IL 与 EDMA 的摩尔比为 2:1 或 1:1 时, 共聚物溶液为无色透明状, 这是因为共聚物中 PIL 链占比较高, 聚合物粒径较小, 在甲醇中分散性

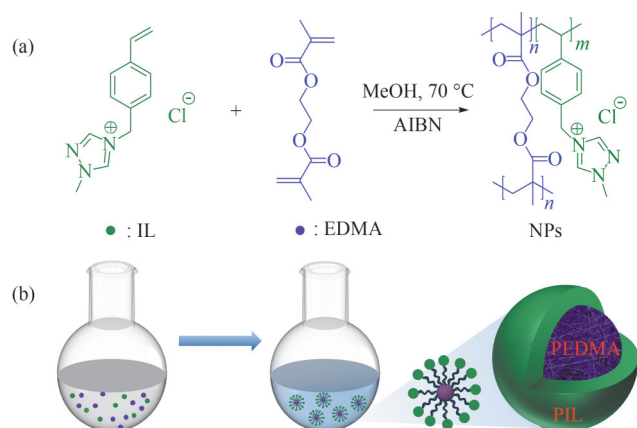


图5 PIL NPs的合成路线(a)和动态示意(b)。

Figure 5 Synthesis route (a) and dynamic illustration (b) of PIL NPs.

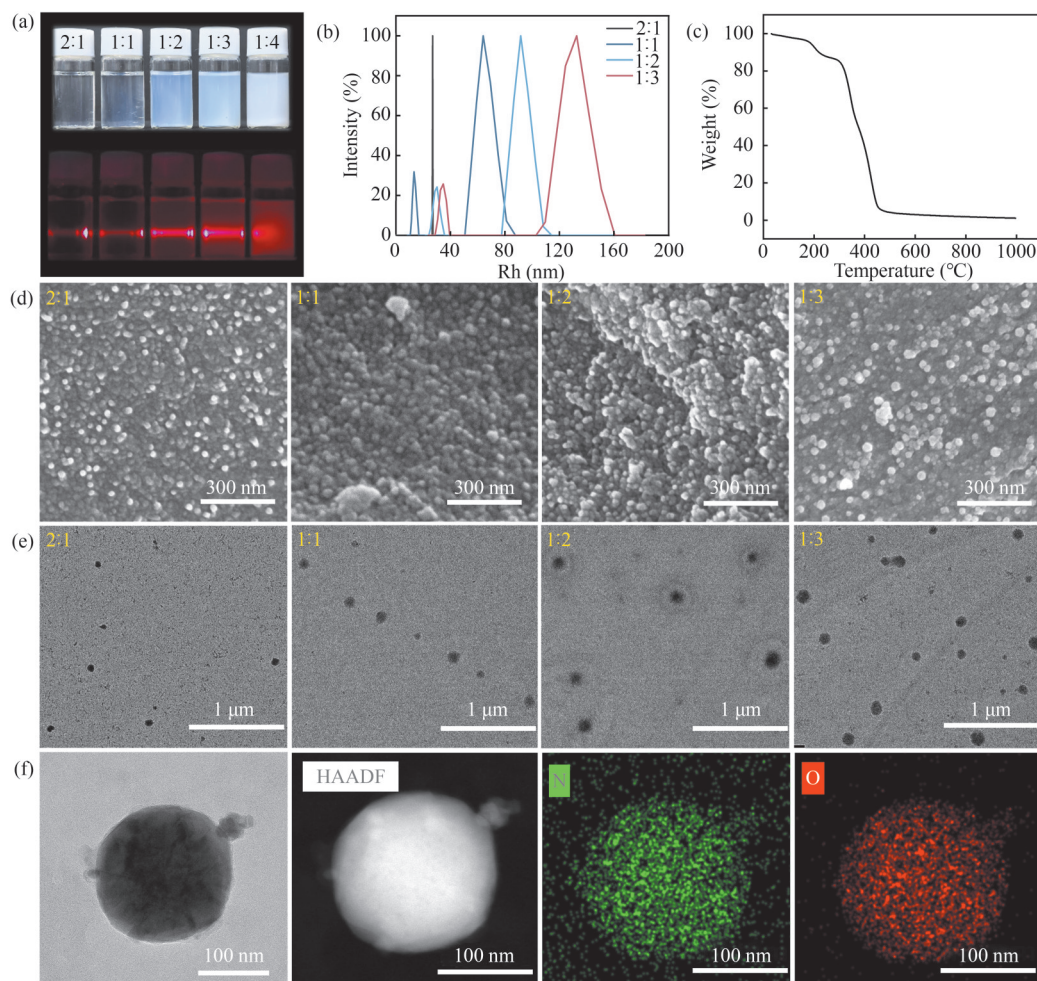


图6 (a) 不同IL与EDMA摩尔比(PIL NPs)在红激光照射下的数码照片及其丁达尔效应; (b) 不同IL与EDMA摩尔比(PIL NPs)在甲醇中的平均流体动力学半径(R_h)分布; (c) PIL NPs的TGA曲线; 不同IL与EDMA摩尔比(2:1、1:1、1:2、1:3)的PIL NPs的(d) SEM和(e) TEM图像; (f) PIL NPs的放大图像及元素分布(IL与EDMA的摩尔比为1:2)。

Figure 6 (a) Digital photographs of PIL NPs with different IL-to-EDMA molar ratios and their Tyndall effect under red laser irradiation; (b) Average hydrodynamic radius (R_h) distribution of PIL NPs with different IL-to-EDMA molar ratios in methanol; (c) TGA curves of PIL NPs; (d) SEM and (e) TEM images of PIL NPs with different IL-to-EDMA molar ratios: 2:1; 1:1; 1:2; 1:3; (f) Magnified image and elemental mapping of PIL NPs (the molar ratio of IL to EDMA is 1:2).

较好。当IL与EDMA摩尔比为1:2或1:3时,溶液为均匀的乳蓝色,表明甲醇中形成了尺寸较大的纳米颗粒。当摩尔比达到1:4时,EDMA含量增加使得体系疏水性增强,交联共聚物难以在甲醇中稳定分散,产生沉淀;丁达尔效应的消失进一步证实,交联共聚物在甲醇溶液中分散稳定性下降(图6(b))。

为进一步研究IL与EDMA配比对交联共聚物粒径的影响,采用DLS对样品粒径进行表征,结果如图6(b)所示。可见共聚物的平均流体动力学半径(R_h)随着IL占比的降低而增大;当IL与EDMA摩尔比从2:1降至1:3时,共聚物粒径从60 nm增至160 nm。上述现象可解释为:IL分布于纳米颗粒表面,EDMA作为内核主要成分调节颗粒尺寸。因此,提高EDMA占比会增大纳米颗粒内核半径,从而使整体粒径增大。良好的热稳定性是催化剂实现良好催化活性的重要前提,本研究采用TGA表征PIL NPs的热稳定性,结果如图6(c)所示。可见所制备的PIL NPs在200 °C以下能够保持良好的结构稳定性,该温度

远高于醛与醇氧化酯化的反应温度,表明PIL NPs在目标催化反应中具有良好的应用前景。此外,采用SEM和TEM对共聚物形貌进行表征,结果如图6(d)和6(e)所示,可见所制备的PIL NPs为球形。对应的N、O元素分布图也证实成功合成EDMA与三氮唑PILs的共聚物纳米颗粒。

基于SEM和TEM图像对纳米颗粒进行尺寸统计,结果见图7。SEM统计结果表明, $n(\text{IL}):n(\text{EDMA})=2:1、1:1、1:2、1:3$ 时,纳米颗粒直径分别为 (17.32 ± 4.26) 、 (20.96 ± 4.31) 、 (23.90 ± 5.60) 、 (35.85 ± 7.30) nm;TEM测试得到对应摩尔比下纳米颗粒直径分别为 (34.12 ± 7.81) 、 (65.86 ± 19.11) 、 (96.60 ± 11.60) 、 (105.49 ± 23.42) nm。这归因于纳米颗粒在TEM测试前于溶剂中发生溶胀,导致其粒径增大。需要注意,DLS测得的纳米颗粒 R_h 通常大于TEM和SEM统计得到的直径,这是因为DLS检测的是 R_h ,其数值通常大于纳米颗粒的真实半径。随着EDMA比例提升,样品粒径逐步增大,这与DLS、SEM和TEM的表征结果一致。

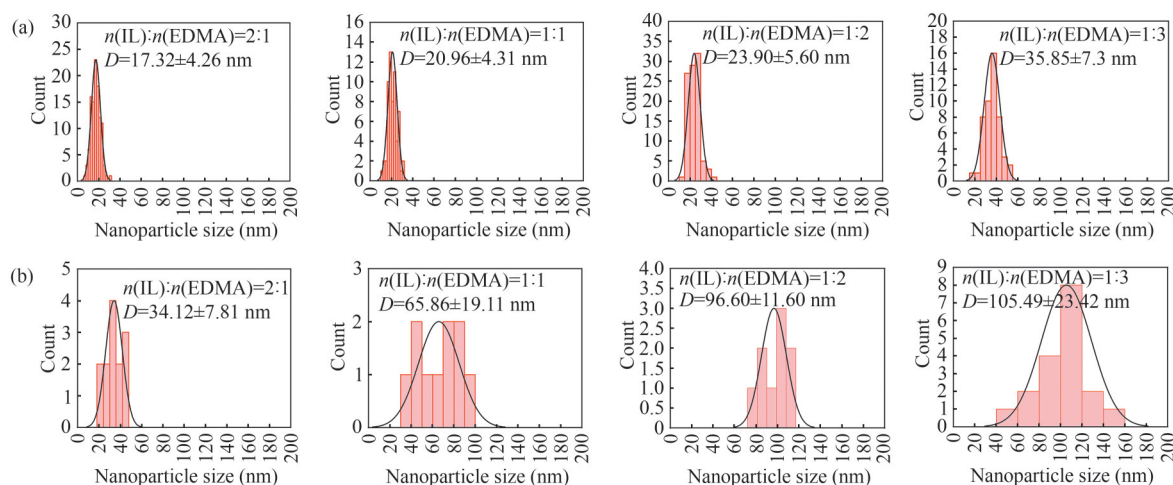


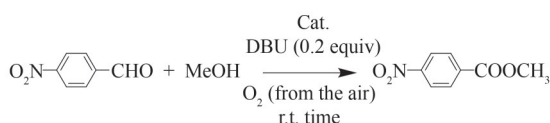
图7 来自(a) SEM和(b) TEM图像的不同单体比例的纳米颗粒尺寸统计。

Figure 7 Size statistics of nanoparticles with different monomer ratios derived from (a) SEM and (b) TEM images.

3.2 不同单体比例聚合的纳米颗粒的催化

将不同单体比例制备的PIL NPs应用于醛与醇氧化酯化催化反应(图8),以4-硝基苯甲醛为反应底物,甲醇同时作为溶剂和反应底物,并加入定量有机碱DBU作为添加剂,以激活反应中的催化剂。该反应无须额外氧化剂,可直接利用空气中的氧气。结果表明,该催化反应可在室温下进行,1 min内即可实现较高产率,其中 $n(\text{IL}):n(\text{EDMA})=1:2$ 条件下制备

的PIL NPs催化性能最优,产率可达99.12%。当IL占比较低时,纳米颗粒的比表面积较小,携带关键催化基团的PIL链数量较少,催化效率下降;当IL占比较高时,虽然共聚物在甲醇中分散性优异,但部分产物无法组装为规则的纳米颗粒,限制了催化效率。因此,IL与EDMA取适中摩尔比可获得最佳催化性能,选择 $n(\text{IL}):n(\text{EDMA})=1:2$ 的PIL NPs开展后续实验。



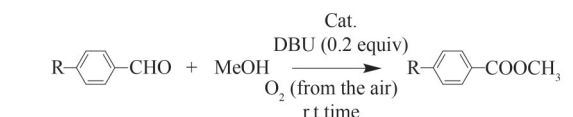
Entry	Proportion	Time (min)	Yield (%)
1	2:1	1	91.37
2	1:1	1	95.36
3	1:2	1	99.12
4	1:3	1	97.51
5	1:4	1	88.14

图8 不同IL与EDMA摩尔比PIL NPs催化醛与醇的氧化酯化反应。

Figure 8 Oxidative esterification of aldehydes with alcohols catalyzed by PIL NPs with different IL-to-EDMA molar ratios.

3.3 电子云密度对催化反应的影响

NHC催化的醛与醇反应机制为对醛基的亲核加成。在相关文献中,小分子有机催化剂在高电子云密度条件下难以发生催化反应^[25-30]。本研究通过不同吸电子基或给电子基修饰苯甲醛的对位取代基,设计一系列对照实验,发现PIL NPs在适当延长反应时间后依旧能达到较高产率(图9)。结果表明,即使在不利的电子环境下,PIL NPs仍能催化底物充分反应,从而保持高反应产率。反应产物的结构通过¹H NMR和¹³C NMR确认。



Entry	R	Time (min)	Yield (%)
1	-NO ₂	1	99.12
2	-CF ₃	5	98.77
3	-CN	30	94.16
4	-Cl	300	97.17
5	-Br	300	95.26
6	-H	720	91.11
7	-OCH ₃	2880	83.17

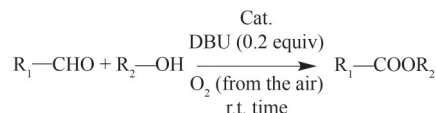
图9 醛的电子密度对PIL NPs催化醛与醇氧化酯化反应的影响。

Figure 9 Influence of aldehyde electron density on PIL NPs-catalyzed oxidative esterification of aldehydes with alcohols.

3.4 纳米颗粒对不同醛和醇的催化

为研究PIL NPs在催化醛与醇氧化酯化反应中的普适性,本研究共设计16组催化实验,选

用不同结构的醛和醇作为反应底物(图10)。由图10可见,PIL NPs可高效催化多数醛和醇的反应,短时间内产率均>91%,充分证明PIL NPs良好的催化活性。此外,温和的反应条件使其具备良好的工业化应用潜力。所有反应产物的分子结构均通过¹H NMR和¹³C NMR确认。



Entry	R ₁	R ₂	Time (min)	Yield (%)
1		MeOH	5	95.66
2		MeOH	1440	93.26
3		MeOH	720	94.57
4		MeOH	5	92.18
5		MeOH	5	94.64
6		MeOH	5	97.11
7		MeOH	5	95.67
8		MeOH	5	91.75
9		MeOH	5	94.82
10		MeOH	30	94.85
11		EtOH	5	97.61
12		n-PrOH	5	95.83
13		i-PrOH	30	92.61
14		n-BuOH	5	92.63
15		t-BuOH	30	97.11
16		HO-Cyclohexyl	5	95.72

图10 PIL NPs催化多样化醛与醇氧化酯化反应的基质通用性。

Figure 10 Substrate generality of PIL NPs-catalyzed oxidative esterification of diversified aldehydes with alcohols.

3.5 纳米颗粒的重复利用

能否重复利用是评价催化剂的标准之一,较高的重复利用率可显著降低工业成本,因此有必要研究其重复利用性能。PIL NPs可稳定分散于极性溶剂,加入非极性溶剂无水乙醚后,催化剂可沉降实现回收。研究发现,催化剂在循环使用10次后产率仍保持在90%以上,但所

需反应时间延长(图 11(a))。重复 10 次实验后, 对回收得到的纳米颗粒开展 SEM 和 TEM 形貌表

征(图 11(b)、11(c)), 纳米颗粒基本维持球形形貌, 证明 PIL NPs 具有可观的应用前景。

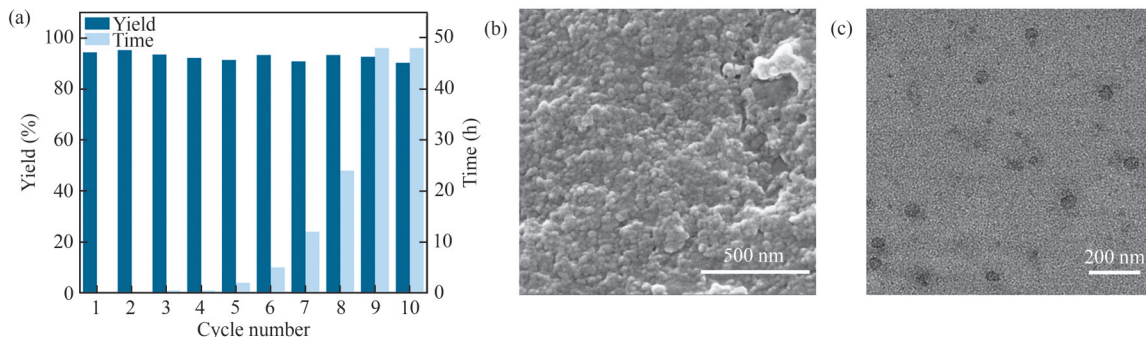


图 11 (a) PIL NPs 在连续 10 次循环中的催化产率和反应时间;10 次重复催化循环后纳米颗粒的 (b) SEM 图像和 (c) TEM 图像。

Figure 11 (a) Catalytic yield and reaction time of PIL NPs over ten consecutive recycles; (b) SEM image and (c) TEM image of nanoparticles after ten repeated catalytic cycles.

3.6 催化的反应机理以及咪唑基和三唑基纳米颗粒的对比

PIL NPs 催化醛与醇氧化酯化的反应机理如图 12(a) 所示^[31-35]。DBU 作为强碱性添加剂, 可促进三唑基团发生质子转移, 生成卡宾结构 II。卡宾结构 II 进一步与醛底物发生亲核反应, 得到中间体 III。结合 3.3 节实验结果可知, 电子云密

度对亲核反应影响较大, 因此该亲核反应为整个催化反应的速率控制步骤。随后中间体 III 发生重排, 形成无电荷的烯醇式结构, 即 Breslow 中间体 IV。Bortolini 等^[36]提出, 将氧气加入 Breslow 中间体可形成过氧双性离子, 即中间体 V; 中间体 V 经电子重排后与醛底物发生反应, 最终脱除得到酯类产物。

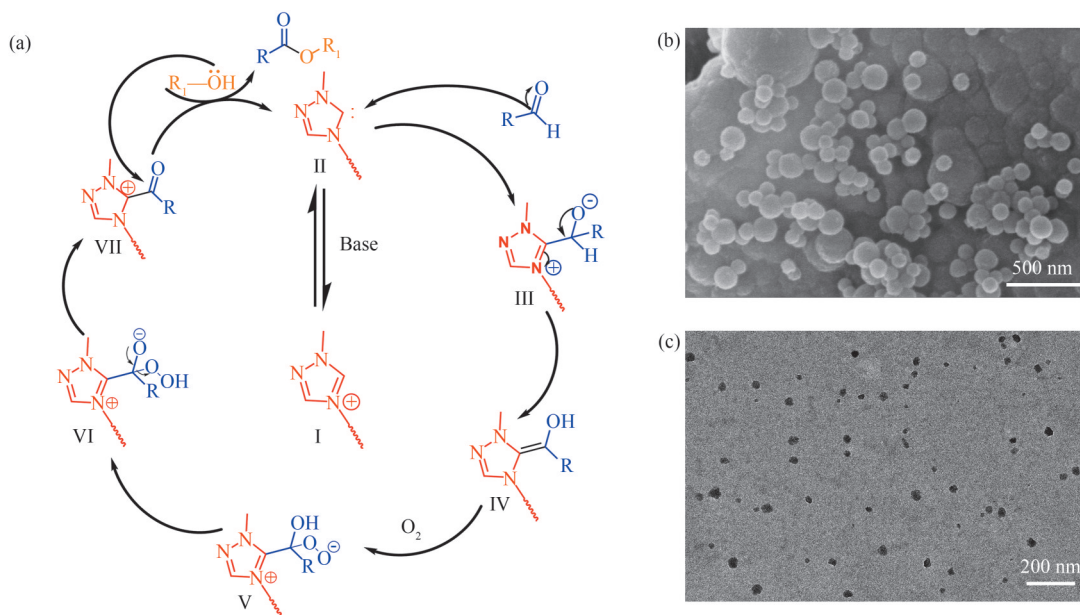


图 12 (a) PIL NPs 催化醛与醇氧化酯化反应的合理机制;以咪唑官能团修饰的纳米颗粒的 (b) 扫描电镜图像和 (c) 透射电镜图像。

Figure 12 (a) Plausible mechanism for PIL NPs-catalyzed oxidative esterification of aldehydes with alcohols; (b) SEM image and (c) TEM image of imidazole-functionalized nanoparticles.

为进一步证实三氮唑生成的卡宾结构对醇氧化酯化反应的催化作用, 本研究同时制备了

Vim-IL 共聚物作为对照。为保证控制变量, 两组样品保持 IL 与 EDMA 的摩尔比、反应温

度、反应时间和反应物浓度等条件完全一致,分别得到三唑基纳米颗粒 Tri-NP-1:2 ($n(\text{Tri}):n(\text{NP})=1:2$) 和咪唑基纳米颗粒 Vim-NP-1:2 ($n(\text{Vim}):n(\text{NP})=1:2$)。SEM 和 TEM 测试结果表明, Vim-NP-1:2 具有与 Tri-NP-1:2 一致的球形形貌(图 12 (b) 和 12 (c))。在相同催化条件下开展对比实验,发现相同反应时间内, Tri-NP-1:2 的产率显著高于 Vim-NP-1:2。

Entry	Catalyst	Time	Yield (%)
1	Tri-NP-1:2	1 min	99.12
2	Vim-NP-1:2	30 min/5 h/12 h	23.15/67.85/98.13

图 13 Tri-NP-1:2 和 Vim-NP-1:2 催化醛与醇氧化酯化反应的比较。

Figure 13 Comparative catalysis of oxidative esterification of aldehydes with alcohols by Tri-NP-1:2 and Vim-NP-1:2.

4 结 论

本研究通过三氮唑 IL 单体与 EDMA 一步共

聚交联,制备得到含 NHC 活性中心的三氮唑 PIL NPs,并将其作为一种高效、无金属的一步氧化酯化催化体系。当 $n(\text{IL}):n(\text{EDMA})=1:2$ 时,所制备的纳米颗粒催化性能最优;在室温条件下,以有机碱 DBU 为助剂、空气氧为绿色氧化剂,该催化剂 1 min 即可实现醛与醇的高效氧化酯化,产率高达 99.12%。

拓展实验表明,该催化体系对不同电子效应的醛及多种醇底物均具有良好适用性,即使面对高电子云密度的醛底物仍可保持较高的催化活性。同时,该催化剂可稳定回收,重复利用 10 次以上依旧维持超过 91% 的催化效率,展现出优异的循环稳定性。机理研究表明, PILs 中三氮唑生成的卡宾结构与醛底物之间的亲核反应是整个催化反应的速率控制步骤。

综上所述,本研究构建了一套兼具高活性、绿色反应条件、可循环和结构可调的 IL 纳米催化体系。相较于传统金属催化剂和有机小分子催化剂,该体系更具成本优势和环境友好性,为新型无金属氧化酯化催化材料的开发提供了可行策略,也为其他多相有机催化体系的设计与应用提供了参考。

参考文献

- Shao L, Wang Y H, Zhang D Y, et al. Desilylation-activated propargylic transformation: Enantioselective copper-catalyzed [3+2] cycloaddition of propargylic esters with β -naphthol or phenol derivatives [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55(16): 5014-5018.
- Das A, Theato P. Activated ester containing polymers: Opportunities and challenges for the design of functional macromolecules [J]. *Chemical Reviews*, **2016**, 116(3): 1434 - 1495.
- Liu M Y, Zhang Z R, Liu H Z, et al. Transformation of alcohols to esters promoted by hydrogen bonds using oxygen as the oxidant under metal-free conditions [J]. *Science Advances*, **2018**, 4(10): eaas9319.
- Ge T T, Guo H, Zuo C C, et al. Synthesis, characterization, catalytic performance of magnetically recoverable nano-Au/MCeO_x (M: Fe, Co and Ni) in direct oxidative esterification of methacrolein and methanol [J]. *Separation and Purification Technology*, **2022**, 300: 121815.
- German D, Pakrieva E, Kolobova E, et al. Oxidation of 5-hydroxymethylfurfural on supported Ag, Au, Pd and bimetallic Pd-Au catalysts: Effect of the support [J]. *Catalysts*, **2021**, 11(1): 115.
- Anna D D F F, Matheus D D M, Da Silva M A P. Catalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2, 5-furandicarboxylic acid over Ru/Al₂O₃ in a trickle-bed reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2019**, 58(1): 128-137.
- Zhao D Y, Su T, Len C, et al. Recent advances in the oxidative esterification of 5-hydroxymethylfurfural to furan-2, 5-dimethylcarboxylate [J]. *Green Chemistry*, **2022**, 24(18): 6782-6789.
- Tian J Y, Cheng X W, Fan Y Y, et al. Progress of reactions between furfural and aliphatic alcohols via catalytic oxidation processes: Reaction routes, catalysts, and perspectives [J]. *Processes*, **2023**, 11(2): 640.
- Mannel D S, Ahmed M S, Root T W, et al. Discovery of multicomponent heterogeneous catalysts via admixture screening: PdBiTe catalysts for aerobic oxidative esterification of primary alcohols [J]. *Journal of the American*

- Chemical Society*, **2017**, 139(4): 1690-1698.
- 10 Costa V V, Estrada M, Demidova Y, et al. Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions [J]. *Journal of Catalysis*, **2012**, 292: 148-156.
 - 11 Wan X Y, Deng W P, Zhang Q H, et al. Magnesia-supported gold nanoparticles as efficient catalysts for oxidative esterification of aldehydes or alcohols with methanol to methyl esters [J]. *Catalysis Today*, **2014**, 233: 147-154.
 - 12 Menegazzo F, Signoretto M, Fantinel T, et al. Sol-immobilized vs deposited-precipitated Au nanoparticles supported on CeO₂ for furfural oxidative esterification [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2017**, 92(9): 2196-2205.
 - 13 Wang X Y, Wang R Y, Kong X P, et al. Functionalized α -Al₂O₃ supported gold catalyst for photocatalytic oxidative esterification of benzyl alcohol with methanol to corresponding esters [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2024**, 446: 115144.
 - 14 Signoretto M, Menegazzo F, Contessotto L, et al. Au/ZrO₂: An efficient and reusable catalyst for the oxidative esterification of renewable furfural [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2013**, 129: 287-293.
 - 15 Pan Q W, Wang L. Recent perspectives on the structure and oxygen evolution activity for non-noble metal-based catalysts [J]. *Journal of Power Sources*, **2021**, 485: 229335.
 - 16 Bhoyate S D, Kim J, De Souza F M, et al. Science and engineering for non-noble-metal-based electrocatalysts to boost their ORR performance: A critical review [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, **2023**, 474: 214854.
 - 17 Zhang L, Lin J, Liu Z P, et al. Non-noble metal-based catalysts for acetylene semihydrogenation: From thermocatalysis to sustainable catalysis [J]. *Science China Chemistry*, **2023**, 66(7): 1963-1974.
 - 18 Mahmood S, Li T, Xu B H, et al. Cobalt(II)/TFA-catalyzed oxidative esterification of aldehydes and alcohols: Dual role of the acid co-catalyst [J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, **2017**, 6(6): 768-774.
 - 19 Huo N, Ma H, Wang X H, et al. High-efficiency oxidative esterification of furfural to methylfuroate with a non-precious metal Co-N-C/MgO catalyst [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, **2017**, 38(7): 1148-1154.
 - 20 Wang T, Ma H, Liu X, et al. Ultrahigh-content nitrogen-doped carbon encapsulating cobalt NPs as catalyst for oxidative esterification of furfural [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, **2019**, 14(9): 1515-1522.
 - 21 Delany E G, Fagan C L, Gunaala S, et al. NHC-catalysed aerobic aldehyde-esterifications with alcohols: No additives or cocatalysts required [J]. *Chemical Communications*, **2013**, 49(58): 6510.
 - 22 Arde P, Ramanjaneyulu B T, Reddy V, et al. N-Heterocyclic carbene catalysed aerobic oxidation of aromatic aldehydes to aryl esters using boronic acids [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2012**, 10(4): 848-851.
 - 23 Reddi R N, Malekar P V, Sudalai A. N-Heterocyclic carbene catalyzed regioselective oxo-acyloxylation of alkenes with aromatic aldehydes: A high yield synthesis of α -acyloxy ketones and esters [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2013**, 11(38): 6477.
 - 24 Zhao J F, Mück-Lichtenfeld C, Studer A. Cooperative N-heterocyclic carbene (NHC) and ruthenium redox catalysis: Oxidative esterification of aldehydes with air as the terminal oxidant [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, **2013**, 355(6): 1098-1106.
 - 25 Paul M, Sudkaok P, Wessels A, et al. Breslow intermediates from aromatic N-heterocyclic carbenes (benzimidazolin-2-ylidenes, thiazolin-2-ylidenes) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2018**, 57(27): 8310-8315.
 - 26 Xiong Y B, Wang H, Wang R M, et al. A facile one-step synthesis to cross-linked polymeric nanoparticles as highly active and selective catalysts for cycloaddition of CO₂ to epoxides [J]. *Chemical Communications*, **2010**, 46(19): 3399.
 - 27 Dai T H, Zhou N, Qiao C, et al. Construction of multifunctional polyionic liquids for efficient chemical fixation of CO₂ [J]. *Energy & Fuels*, **2025**, 39(36): 17454-17463.
 - 28 Xiong Y B, Wang Y J, Wang H, et al. Novel one-step synthesis to cross-linked polymeric nanoparticles as highly active and selective catalysts for cycloaddition of CO₂ to epoxides [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 123(3): 1486-1493.
 - 29 Xiong Y B, Wang Y J, Wang H, et al. A facile one-step synthesis to ionic liquid-based cross-linked polymeric nanoparticles and their application for CO₂ fixation [J]. *Polymer Chemistry*, **2011**, 2(10): 2306.
 - 30 Shibahara F, Endo K. Imidazo [1,5-a] pyridin-3-ylidene-catalyzed oxidative esterification of aldehydes:

- Remarkable electronic effect regarding π -accepting character of ring-fused N-heterocyclic carbene [J]. *Synthesis*, **2025**, 57(5): 1043-1049.
- 31 Vedachalam S, Zeng J, Gorityala B K, et al. N-heterocyclic carbene-catalyzed intramolecular aldehyde-nitrile cross coupling: An easy access to 3- aminochromones [J]. *Organic Letters*, **2010**, 12(2): 352-355.
- 32 Kiran I N, Lalwani K, Sudalai A. N-heterocyclic carbene catalyzed esterification of aromatic aldehydes with alcohols under aerobic conditions [J]. *RSC Advances*, **2013**, 3(6): 1695-1698.
- 33 Wessels A, Klussmann M, Breugst M, et al. Formation of Breslow intermediates from N-heterocyclic carbenes and aldehydes involves autocatalysis by the Breslow intermediate, and a hemiacetal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2022**, 61(23): e202117682.
- 34 Berkessel A, Elfert S, Yatham V R, et al. Umpolung by N-heterocyclic carbenes: Generation and reactivity of the elusive 2, 2-diamino enols (Breslow intermediates) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2012**, 51(49): 12370-12374.
- 35 Fang X Q, Chen X K, Lv H, et al. Enantioselective stetter reactions of enals and modified chalcones catalyzed by N-heterocyclic carbenes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, **2011**, 50(49): 11782-11785.
- 36 Bortolini O, Chiappe C, Fogagnolo M, et al. An insight into the mechanism of the aerobic oxidation of aldehydes catalyzed by N-heterocyclic carbenes [J]. *Chemical Communications*, **2014**, 50(16): 2008-2011.

Highly Efficient Oxidative Esterification of Aldehydes with Alcohols Catalyzed by Poly(ionic liquid) Nanoparticles

HE Jun-xiao, HE Qiu-ting, QI Yu, WANG Hong*

(College of Chemistry, Nankai University, Key Laboratory of Functional Polymer Materials,
Ministry of Education, Tianjin 300071, China)

Abstract The oxidation esterification of aldehydes and alcohols is an important strategy for ester synthesis. Current reaction systems primarily rely on metal or organic small-molecule catalysts, which suffer from high costs, poor stability, low yields, and limited recyclability. To address these issues, this study crosslinks ethylene glycol dimethacrylate with triazole-based polyionic liquids to prepare polyionic liquid nanoparticles (PIL NPs) as a catalyst via a one-step method, and investigates their catalytic performance in the oxidation esterification of aldehydes and alcohols. The results show that the catalyst contains active N-heterocyclic carbene (NHC) sites, enabling highly efficient catalysis within a short time, with yields approaching 100%. Moreover, PIL NPs exhibit excellent recyclability and broad substrate compatibility, demonstrating outstanding catalytic activity toward various aldehyde and alcohol substrates. Compared to traditional catalysts, PIL NPs offer advantages including low cost, environmental friendliness, and reusability, providing a promising new approach for developing sustainable oxidation esterification catalytic systems.

Keywords Oxidative esterification of aldehydes with alcohols, One-step method, Poly(ionic liquid) nanoparticles, N-heterocyclic carbene

* Corresponding author: WANG Hong, E-mail: hongwang1104@nankai.edu.cn.