

文章编号:1008-1534(2013)03-0138-05

酸性离子液体[Emim]HSO₄催化 合成丁二酸二乙酯

吕栓起¹, 顾秀波², 张明路³, 王 鹏⁴

(1. 石家庄威远设备安装有限公司, 河北石家庄 052260; 2. 秦皇岛秦冶重工有限公司, 河北秦皇岛 066318; 3. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018; 4. 中山大学化学与化工学院, 广东广州 510275)

摘要:采用两步法合成并表征了酸性离子液体[Emim]HSO₄, 并用于催化合成丁二酸二乙酯, 考察了醇酸物质的量比、反应时间、反应温度、催化剂用量对酯收率的影响。其最佳工艺条件如下: $n(\text{乙醇}):n(\text{丁二酸})=3:1$ 、反应温度为 70 °C、反应时间为 4 h、催化剂用量为总质量的 5%。在此最佳反应条件下酯收率可达 75.02%。考察了酸性离子液体重复使用性能, 离子液体重复使用 7 次后, 催化活性基本不变。

关键词:酸性离子液体; 丁二酸二乙酯; 催化; 酯化

中图分类号: O621.3 文献标志码: A doi: 10.7535/hbgykj.2013yx0302

Synthesis of diethyl succinate with ionic liquids [Emim]HSO₄ as catalyst

LYU Shuanqi¹, GU Xiubo², ZHANG Minglu³, WANG Peng⁴

(1. Shijiazhuang Weiyuan Industrial Equipment Installation Company Limited, Shijiazhuang Hebei 052260, China; 2. Qinhuangdao Qinye Heavy Industry Group Company Limited, Qinhuangdao Hebei 066318, China; 3. School of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 4. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou Guangdong 510275, China)

Abstract: The acidic ion liquids [Emim] HSO₄ is synthesized by two-step method. Diethyl succinate is synthesized with the acid ionic liquids as catalyst. The effects of the reaction conditions on the yield of diethyl succinate such as raw material ratio, reaction time, reaction temperature, and amount of catalyst are examined in detail. The results show the optimal conditions as follows: ethanol and succinate molar ratio is 3 : 1, reaction temperature is 70 °C, reaction time is 4 h and catalyst is 5 percent of total mass. The yield of diethyl succinate is 75.02%. The ionic liquid is reused for 7 times, and its catalytic activity quality is almost unchanged.

Key words: ionic liquids; diethyl succinate; catalysis; esterification

丁二酸二乙酯又名琥珀酸二乙酯, 主要用作增

塑剂和特种润滑剂、气相色谱固定液、溶剂和食品加香剂, 也是制药工业的主要原料和中间体。目前工业生产丁二酸二乙酯的主要催化剂仍是浓硫酸, 但酯化反应在高温下进行, 浓硫酸易导致甲基化副反应的发生^[1-3], 且浓硫酸兼具醚化和氧化作用, 产生一系列副产品, 产品后处理困难^[4]。浓硫酸还腐蚀

收稿日期: 2012-11-30; 修回日期: 2012-12-26

责任编辑: 张士莹

作者简介: 吕栓起(1962-), 男, 河北晋州人, 工程师, 主要从事有机化工及化工设备方面的研究。

E-mail: 13833135653@yech.net

设备,带入金属离子杂质。近年来随着环保要求及绿色化学观念的不断深入,科研工作者进行了许多研究工作,出现了固体强酸性阳离子交换树脂、杂多酸、超强酸和对甲苯磺酸^[5-7]等多种催化剂,但其普遍存在催化反应温度高、酸强度分布不均、催化剂活性下降快、与产品分离困难等缺陷,使其工业化应用受到限制。因此,研究开发新型催化剂及工艺具有非常重要的现实意义。

离子液体又称室温熔盐、有机离子液体等,通常由不对称、体积相对较大的有机阳离子和体积较小的无机阴离子组合而成,在室温或近于室温下呈液态^[8]。离子液体具有不挥发、环境友好、可重复利用、酸性可调节、电化学窗口宽等优点,作为绿色催化剂广泛应用于催化酯化反应^[9-20]。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

浓硫酸:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司提供;磷酸:分析纯,天津市标准科技有限公司提供;吡啶、溴乙烷:分析纯,天津市泰兴试剂厂提供;溴代正丁烷:分析纯,天津市博迪化工股份有限公司提供;*N*-甲基咪唑:分析纯,国药集团化学试剂有限公司提供;丁二酸、乙酸乙酯:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司提供;乙醇、乙醚:分析纯,天津市凯通化工有限公司提供。

2WA-J阿贝折光仪,AS500型核磁共振仪,美国BIO-RAD FTS-135傅里叶红外光谱仪等。

1.2 酸性离子液体的合成

准确称量等物质的量的*N*-甲基咪唑和溴乙烷,以适量环己烷作溶剂,置于配有冷凝管的三口烧瓶中,搅拌并控制油浴温度为60~90℃,反应一段时间。将反应液倒入烧杯中,放入冰箱冷藏至结晶,继续冷藏2~6h。取出研磨,过滤,并用乙酸乙酯洗涤2~3次。将滤饼在真空干燥箱中干燥,于90℃下干燥过夜,得到细小的白色晶体,即为中间体[Emim]Br。向配有冷凝管的三口烧瓶中加入适量中间体,缓慢滴加等物质的量的浓硫酸,于60℃油浴下搅拌2~6h,得到红棕色黏稠液体。加入适量乙醚,减压蒸馏即制得离子液体[Emim]HSO₄。

1.3 催化合成丁二酸二乙酯

在三口瓶上安装冷凝管、滴液平衡漏斗和电动搅拌器,在搅拌下加入乙二醇和乙醇。调节油浴温度为100℃,温度恒定后加入一定量酸性离子液体。反应一段时间取出冷却至室温,水洗,分去水相,得到具有芳香味的无色透明油状液体。再加入一定量

的乙醚或环己烷,减压蒸馏得到纯净的丁二酸二乙酯。

1.4 产物分析

图1为酸性离子液体[Emim]HSO₄的红外谱图。产物的IR谱图表明:3112 cm⁻¹和3154 cm⁻¹为咪唑环上的C—H伸缩振动峰;2986 cm⁻¹为咪唑侧链上—CH₃和—CH₂的伸缩振动峰;1573 cm⁻¹与1456 cm⁻¹为咪唑环的C—C骨架振动峰;1171 cm⁻¹为咪唑环C—H面内变形振动峰;1044 cm⁻¹为S=O的伸缩振动峰;856 cm⁻¹为S—O的伸缩振动峰。该谱图表明合成产物具有[Emim]HSO₄的结构特征。

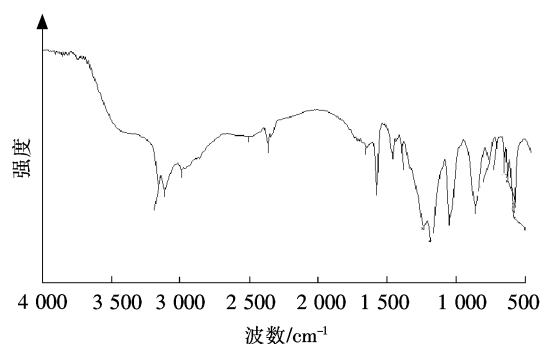


图1 [Emim]HSO₄的FTIR

Fig. 1 FTIR spectrum of [Emim]HSO₄

图2为酸性离子液体[Emim]HSO₄的核磁谱图。以D₂O为溶剂对[Emim]HSO₄酸性离子液体进行了核磁共振分析,得到了离子液体的核磁共振波谱谱图,分析核磁共振波谱谱图,Brønsted酸离子液体的结构得到进一步的证实。由图2可知H位移的分析如下:¹HNMR(500 MHz, D₂O, δ × 10⁻⁶): 8.711 (1H, s, NCHN), 7.501 (1H, t, CH₃NCHCHN), 7.434 (1H, t, CH₃NCHCHN), 4.247 (2H, t, NCH₂CH₃), 3.905 (3H, s, NCH₃), 1.508 (3H, t, NCH₂CH₃)。这与FRAGA-DUBREUIL等及马江华等的研究结果基本一致^[17-18]。

图3为丁二酸二乙酯的红外谱图,解析如下:2984.9 cm⁻¹, ν(CH₃); 1737.88 cm⁻¹, ν(C=O); 1374.39 cm⁻¹, δ(CH₃); 1349.15 cm⁻¹, δ(—O—CH₂—); 1161.26 cm⁻¹附近, ν_{as}(O=C—O); 1097.49 cm⁻¹, ν_s(=C—O—C); 1033.87 cm⁻¹, ν_s(=C—O—C); 858.168 cm⁻¹, ρ(CH); 796.91 cm⁻¹, γ(C=O)。结果与标准谱图一致,表明为丁二酸二乙酯。测定其折光率 n_D²⁰ = 1.402 1,与文献值(1.402 0)基本相符。

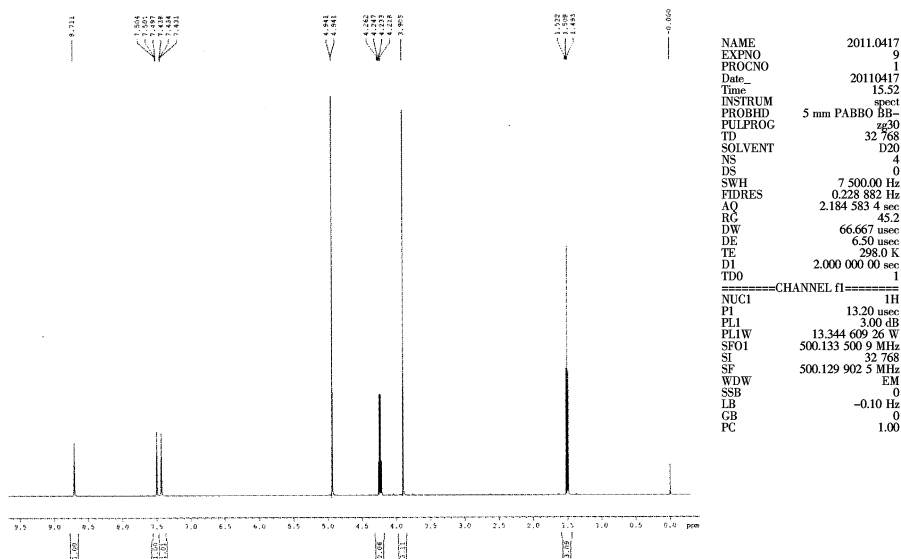
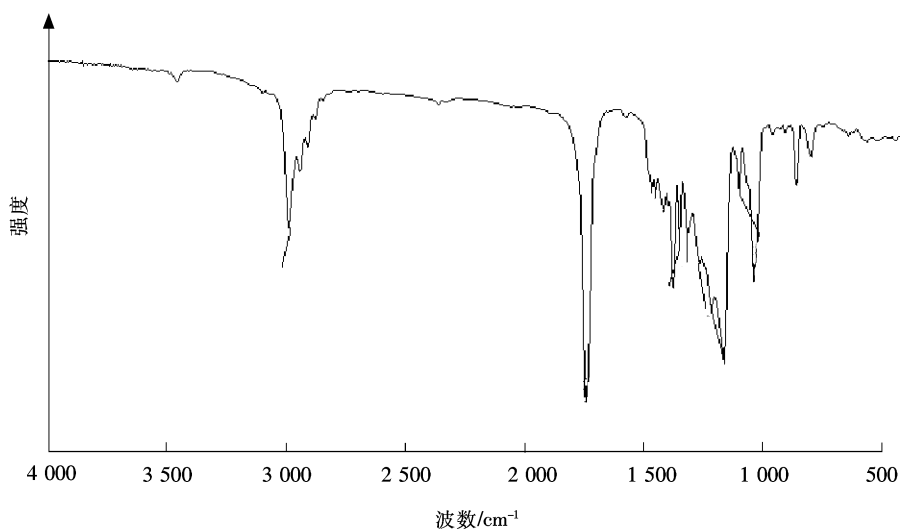
图2 [Emim]HSO₄ 的¹H NMRFig. 2 ¹H NMR spectrum of [Emim]HSO₄

图3 丁二酸二乙酯的 FTIR

Fig. 3 FTIR spectrum of diethyl succinate

2 结果与讨论

2.1 原料比对酯收率的影响

酸性离子液体[Emim]HSO₄ 用量为丁二酸质量的20%，在初始温度为130℃下酯化反应5 h。醇酸比(物质的量比,下同)对丁二酸二乙酯收率的影响见表1。

表1 物质的量比对收率的影响

Tab. 1 Effect of ratio of alcohol and succinate on yield

醇酸物质的量比	2 : 1	3 : 1	4 : 1	5 : 1	6 : 1
收率/%	45.24	67.77	49.11	32.41	16.08

由表1可知,随着醇酸比的增大,丁二酸二乙酯的收率先升后降。在 $n(\text{乙醇}) : n(\text{丁二酸}) = 3 : 1$ 时,丁二酸二乙酯的收率最高,达到67.77%。醇酸比过大,使得丁二酸和催化剂的浓度急剧降低,不利于反应,收率下降。故醇酸比最佳值为3 : 1。

2.2 反应温度

在 $n(\text{乙醇}) : n(\text{丁二酸}) = 3 : 1$ 、酸性离子液体[Emim]HSO₄ 初始用量为丁二酸质量的20%时酯化反应5 h。反应温度对丁二酸二乙酯收率的影响见表2。

表2 反应温度对收率的影响

Tab.2 Effect of reaction temperature on yield

温度/℃	30	50	70	90	110	120	130
收率/%	24.85	45.33	74.57	73.56	71.71	73.45	65.61

由表2可知,随着反应温度的升高,丁二酸二乙酯的收率先升高后降低。到达70℃后,酯的收率基本维持稳定。温度超过120℃时,酯的收率随温度升高反而下降。综合考虑能耗和酯的收率,选70℃为最佳反应温度,表明酸性离子液体[Emim]HSO₄催化合成丁二酸二乙酯在温度较低时仍有较高活性。酯化反应是可逆放热反应,随着温度的升高,反应速率常数增大,酯的收率增加。温度上升到一定值时,温度对反应速率常数和反应平衡常数的影响相同,酯的收率维持稳定。温度继续升高,温度对反应平衡常数的影响大于对反应速率常数的影响,酯的收率反而下降。70℃时丁二酸二乙酯的收率为74.57%。

2.3 反应时间

在 $n(\text{乙醇}) : n(\text{丁二酸}) = 3 : 1$ 、酸性离子液体[Emim]HSO₄初始用量为丁二酸质量的20%、反应温度为70℃时进行酯化反应。反应时间对丁二酸二乙酯收率的影响见表3。

表3 反应时间对收率的影响

Tab.3 Effect of reaction time on yield

时间/h	1	2	3	4	5
收率/%	66.37	70.65	72.83	73.77	73.57

酯化反应是可逆反应,反应过程中未除去生成的水,使反应有利于向逆方向进行。当反应时间为3h时,酯的收率达到72.83%。随后延长反应时间酯的收率增加不大,适宜的反应时间为3~4h。综合考虑效率和能耗,选取最佳反应时间为3h。

2.4 催化剂(酸性离子液体)用量

在 $n(\text{乙醇}) : n(\text{丁二酸}) = 3 : 1$ 、反应温度为70℃时酯化反应3h。催化剂用量对丁二酸二乙酯收率的影响见表4。

表4 催化剂用量对收率的影响

Tab.4 Effect of amount of the catalyst on yield

用量/g	0.2	0.6	1.0	1.4	1.8
收率/%	61.09	69.45	75.19	71.33	69.48

随着催化剂用量的逐渐增加,丁二酸二乙酯的收率逐渐提高,但当催化剂用量超过一定值时,酯收

率缓慢下降。这是因为酸性离子液体黏度较大,离子液体用量较大时,极大增加了传质阻力,不利于反应。综合考虑酯收率和成本,选取适宜的催化剂用量为1.0g(反应物总质量的5%),丁二酸二乙酯收率为75.19%。

2.5 最优条件验证

由以上结果可知,合成丁二酸二乙酯的优化条件如下: $n(\text{乙醇}) : n(\text{丁二酸}) = 3 : 1$,催化剂适宜用量为反应物总质量的5%,反应时间为3h。在此条件下重复试验5次,检验优化条件的重现性,酯收率分别为74.55%,75.21%,75.23%,75.53%,74.58%,平均值为75.02%。这表明酸性离子液体[Emim]HSO₄催化合成丁二酸二乙酯的试验重现性良好,5次试验的均值为75.02%,证明优化条件可靠。

2.6 催化剂重复使用性能

所制得的酸性离子液体沸点高、蒸气压低。反应后用乙醚洗涤,离子液体在下层,分出后,加入带水剂环己烷,旋蒸(80℃,0.094~0.097MPa)1h,可回收离子液体。在上述所优化的工艺条件的基础上,考察了[Emim]HSO₄离子液体的循环使用性能。结果见表5。

表5 重复使用次数对收率的影响

Tab.5 Effect of recycling times on yield

重复次数/次	1	2	3	4	5	6	7
收率/%	75.01	75.41	74.81	74.43	74.73	73.45	72.19

由表5可知,酸性离子液体[Emim]HSO₄回收重复使用7次后,产物的收率下降约2.82%。由此可见,酸性离子液体重复使用性能非常高。产物丁二酸二乙酯经旋蒸、冷藏后析出少量白色沉淀,经化学分析,白色沉淀为离子液体中间体。可见离子液体在循环使用7次后发生分解,导致催化性能下降。

2.7 [Emim]HSO₄催化合成丁二酸二乙酯的机理研究

由离子液体的红外光谱分析可知,这6种离子液体都具有Brönsted酸性,都可以解离出质子,而无机质子酸催化的酸醇酯化反应按正碳离子反应机理进行。又根据离子液体N-己基吡啶硫酸氢盐催化丁二酸和甲醇酯化反应的反应机理,现推测其催化酯化反应的机理应该与无机质子酸相同。离子液体[Emim]HSO₄催化丁二酸和乙醇酯化的反应机理见图4。

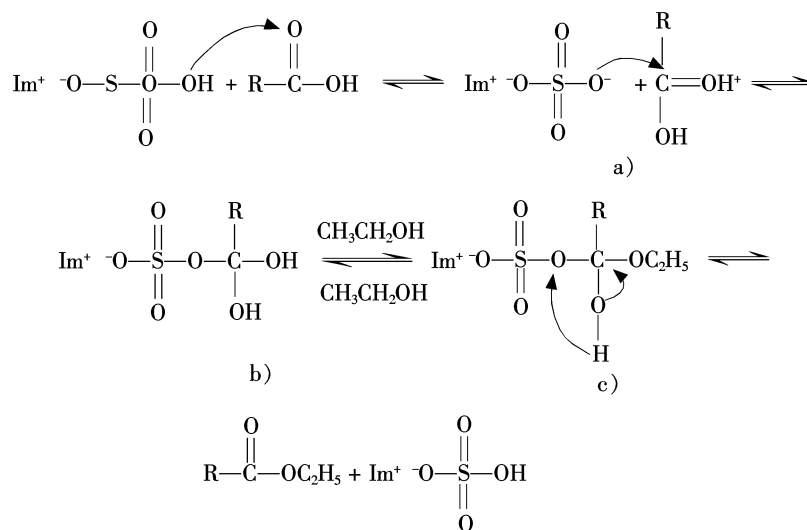


图4 离子液体催化酯化反应机理的推测

Fig. 4 Mechanism of esterification catalyzed by ionic liquids

离子液体提供的 H^+ 先与羧酸分子中的羰基原子结合,使羧基的碳原子带有更高的亲电性,有利于醇羟基氧的进攻形成新的碳氧键;另外, H^+ 与中间体上羟基氧结合形成鎓盐。鎓盐中的任一羟基质子化,脱去一分子水,再从第2个羟基上失去一个质子生成羧酸酯。

3 结 语

通过两步法合成并表征了一种酸性离子液体 $[Emim]HSO_4$, 研究发现其是催化合成丁二酸二乙酯的良好催化剂,且产物与催化剂易分离,后处理简单,无废酸排放,是一种环境友好的催化剂。

优化反应条件如下:反应温度为 $70\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{乙醇}) : n(\text{丁二酸}) = 3 : 1$,反应时间为 4 h,催化剂用量为 1.0 g(反应物总质量的 5%),平均酯收率可达 75.02%。催化剂酸性离子液体 $[Emim]HSO_4$ 回收重复使用 7 次后,其催化活性下降 2.82% 左右,产物的收率开始降低,说明酸性离子液体具有较高的循环使用性能。

参考文献/References:

- [1] POCHET S, MINSHER L K, DOEPPER R, et al. Catalyst development for the selective methylation of catechol [J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(1): 2 933-2 938.
- [2] LEE S C, LEE S W, KIM K S, et al. *O*-alkylation of phenol derivatives over basic zeolites [J]. *Catalysis Today*, 1998, 44(1/4): 253-258.
- [3] BALASUBRAMANIAN V V, PANDURANGAN A, PALANICHAMY M. Methylation of phenol over ion exchanged beta zeolites [J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2000, 7(4): 149-154.

- [4] 梅允福, 班丽娜, 尤天祥, 等. 乙酸乙酯合成技术进展 [J]. *广州化工*, 2008, 36(2): 12-17.
MEI Yunfu, BAN Li'na, YOU Tianxiang, et al. Development of synthesis technics of ethyl acetate [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2008, 36(2): 12-17.
- [5] 魏青, 张萍, 刘占荣, 等. 玻璃球负载纳米级 SO_4^{2-}/TiO_2 固体超强酸催化合成丙酸苯酯 [J]. *河北科技大学学报*, 2009, 30(2): 109-111.
WEI Qing, ZHANG Ping, LIU Zhanrong, et al. Catalytic synthesis of benzyl propionate with crystal ball supported nano-sized SO_4^{2-}/TiO_2 solid super acid [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2009, 30(2): 109-111.
- [6] 郭鑫, 张敏卿. 大孔强酸性阳离子交换树脂催化合成柠檬酸三丁酯 [J]. *化工进展*, 2010, 29(4): 673-676.
GUO Xin, ZHANG Mingqing. Synthesis of tributyl citrate catalyzed by macro porous strong acid cationic exchange resin [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(4): 673-676.
- [7] 赵汝琪. 稀土固体超强酸 $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ 催化合成癸二酸二丁酯 [J]. *河北科技大学学报*, 2000, 21(1): 23-25.
ZHAO Ruqi. The catalytic synthesis of dibutyl sebacate by $SO_4^{2-}/TiO_2/La^{3+}$ rare-earth solid super acid [J]. *Journal of Hebei University of Science and Technology*, 2000, 21(1): 23-25.
- [8] 刘丽娟, 周峰岩. 绿色溶剂离子液体在酯合成反应中的应用研究进展 [J]. *枣庄学院学报*, 2008, 25(5): 1-9.
LIU Lijuan, ZHOU Fengyan. Applications of room temperature ionic liquid in ester synthesis [J]. *Journal of Zaozhuang University*, 2008, 25(5): 1-9.
- [9] RAMOS A J, MERITXEL N. Selective esterification of phthalic acids in two ionic liquids at high temperatures using a thermostable lipase of bacillus thermocatenuatus; A comparative study [J]. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 2008, 52/53: 162-167.

- PI thickness on the static current of LCD[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays, 2000, 15(1): 62-66.
- [6] 王国芳, 霍学兵, 杨成对. 环己烷苯类单体液晶的检测方法研究[J]. 液晶与显示, 2010, 25(3): 320-324.
WANG Guofang, HUO Xuebing, YANG Chengdui. Analytical methods of hexamethylene alkyl benzene liquid crystal monomers[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays 2010, 25(3): 320-324.
- [7] 曹 晖, 张卫东, 李克轩, 等. 单体结构对聚合物分散液晶膜电光性能的影响[J]. 沈阳工业大学学报, 2011, 33(1): 45-49.
CAO Hui, ZHANG Weidong, LI Kexuan, et al. Effects of monomer structure on electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystal films[J]. Journal of Shenyang University of Technology, 2011, 33(1): 45-49.
- [8] 张 强, 赵 艳, 高曼莉. 可测干扰过程的预测控制性能监控[J]. 河北科技大学学报, 2010, 31(4): 352-354.
ZHANG Qiang, ZHAO Yan, GAO Manli. Performance monitoring of predictive control process with measured disturbance [J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2010, 31(4): 352-354.
- [9] 姚平武. 影响液晶显示器(STN-LCD)功耗电流的因素[J]. 现代显示, 2003, 39(5): 25-27.
YAO Pingwu. Factors affecting the current consumption of STN-LCD[J]. Advanced Display, 2003, 39(5): 25-27.
- [10] 徐寿颐, 李志军. 液晶分子在含氟聚酰亚胺表面排列工艺研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 1997, 37(12): 17-20.
XU Shouyi, LI Zhijun. Study of alignment process technologies of liquid crystal molecules on surface of fluorated polyimide[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 1997, 37(12): 17-20.

(上接第 142 页)

- [10] 李红娟, 于世涛, 刘福胜, 等. 酸性离子液体催化合成三醋酸甘油酯[J]. 工业催化, 2007, 15(9): 38-42.
LI Hongjuan, YU Shitao, LIU Fusheng, et al. Synthesis of glycerol triacetate catalyzed by acidic ionic liquid[J]. Industrial Catalysis, 2007, 15(9): 38-42.
- [11] 程丹丹. Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2009.
CHENG Dandan. Brønsted Acidic Ionic Liquid Catalysis Esterification [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2009.
- [12] ATEF A, JEAN P B. Efficient combination of recycle task specific ionic liquid and microwave dielectric heating for the synthesis of lipophilic esters[J]. Organic Process Research & Development, 2005, 9: 743-748.
- [13] 黄宝华, 黎子进, 汪艳飞, 等. Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应研究[J]. 化学学报, 2008, 66(15): 1 837-1 844.
HUANG Baohua, LI Zijin, WANG Yanfei, et al. Esterification catalyzed by Brønsted acidic ionic liquids[J]. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(15): 1 837-1 844.
- [14] LI Xinzong, LIN Qi, MA Liang. Ultrasound-assisted solvent-free synthesis of lactic acid esters in novel SO₃H functionalized Brønsted acidic ionic liquids[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17: 752-755.
- [15] 刘宝友, 韩 菊, 魏福祥, 等. 功能化离子液体及其在有机合成中的应用[J]. 河北工业科技, 2006, 23(2): 104-107.
LIU Baoyou, HAN Ju, WEI Fuxiang, et al. Applications of task specific ionic liquids in organic synthesis[J]. Hebei Journal of Industrial Science and Technology, 2006, 23(2): 104-107.
- [16] 李 工, 徐 恒, 刘维桥, 等. 新型环己亚胺类离子液体的合成及其催化酯化反应性能[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 901-906.
LI Gong, XU Heng, LIU Weiqiao, et al. Synthesis and catalysis performance in esterification of novel hexamethyleneiminium-based ionic liquid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(4): 901-906.
- [17] FRAGA-DUBREUIL J, BOURAHLA K, RAHMOUNI M. Catalysed esterification in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media [J]. Catal Commun, 2002, 3(5): 185-190.
- [18] 马江华, 李玉华, 李会泉, 等. [Emim]HSO₄ 离子液体的合成及其在氧化铝电解中的应用[J]. 过程工程学报, 2007, 7(6): 1 083-1 088.
MA Jianghua, LI Yuhua, LI Huiquan, et al. Synthesis of [Emim]HSO₄ and its application in the electrolysis of aluminum [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2007, 7(6): 1 083-1 088.
- [19] 刘猛帅, 赵地顺, 王盼发, 等. 室温离子液体催化合成丁二酸二异丙酯[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2013, 37(1): 65-70.
LIU Mengshuai, ZHAO Dishun, WANG Panfa, et al. Synthesis of diisopropyl succinate catalyzed by ionic liquid[J]. Journal of Hebei Normal University (Natural Science Edition), 2013, 37(1): 65-70.
- [20] 田兰红, 张惠欣, 王家喜, 等. 功能性离子液体的合成及其在还原胺化中的应用[J]. 河北工业大学学报, 2011, 40(1): 60-63.
TIAN Lanhong, ZHANG Huixin, WANG Jiayi, et al. Synthesis of functional ionic liquid and its application in reductive amination[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2011, 40(1): 60-63.