文章编号:1008-1542(2010)02-0128-04

微波合成配位离子液体

赵地顺[1],鲍晓磊[1],闪俊杰[2],武　彤[1],王文荣[3]

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院,河北石家庄　050018;2. 开滦集团唐山中润煤化工有限公司,河北唐山　063000;3. 石药集团维生药业(石家庄)有限公司,河北石家庄　050035)

摘　要:采用微波辐射加热法合成了一系列环境友好的配位离子液体$(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$,X=$Cl^-$,$Br^-$,$Ac^-$。与热合成法相比,该方法合成配位离子液体(CILs)具有反应时间短、能耗低、无需加入有机溶剂等优点,通过 IR,^{1}H NMR 对化合物结构进行了表征,测定了该系列 CILs 的电导率、pH 值和溶解性等物化性质。

关键词:配位离子液体; 绿色溶剂; 微波辐射

中图分类号:TQ622.6　　**文献标志码:**A

Synthesis of coordinated ionic liquids under microwave irradiation

ZHAO Di-shun[1], BAO Xiao-lei[1], SHAN Jun-jie[2], WU Tong[1], WANG Wen-rong[3]

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Tangshan Zhongrun Coal Chemical Company Limited, Kailuan Group, Tangshan Hebei 063000, China; 3. Weisheng Pharmaceutical(Shijiazhuang) Company Limited, CSPC, Shijiazhuang Hebei 050035, China)

Abstract: A mild, efficient and eco-friendly procedure for the synthesis of a series novel ionic liquids-coordinated ionic liquids with formula $(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$ (X=Cl^-, Br^- and Ac^-) under microwave irradiation was investigated. The CILs were characterized by IR and ^{1}H NMR methods. The properties of this kind of CILs were investigated.

Key words: coordinated ionic liquids(CILs); green solvents; microwave irradiation

随着环境的日益恶化,人们的环保意识正在逐渐增强,传统的有机合成过程中所使用的大量有机溶剂(VOCs),如氯化烷烃和芳烃类化合物,被列入危害极大的化学物质之一。近年来,离子液体(ILs)以其优良的性能已经在实验室和工业上成为有机溶剂的替代品。ILs 的应用领域十分广泛,如有机合成[1-6]、无机合成[7-8]、电化学[9-11]、酶催化[12-13]等。作为无公害新型溶剂,ILs 具有以下特点:非挥发性或零蒸气压,低熔点,宽液程,良好的离子导电性与导热性等[14-15]。配位离子液体(CILs)是在传统离子液体的基础上发展起来的一种新型的离子液体[16-18],它除了具有传统离子液体的优良性质外,还拥有很多无法比拟的特性:不含氟原子,是真正意义上的绿色溶剂和催化剂;制备工艺简单,合成时间短,反应条件温和;原料价格远低于传统的 ILs。

ILs 的合成方法有很多种,包括直接合成法、复分解法、季铵化法等。但是传统的 ILs 合成技术工艺复杂、时间长。微波辐射加热法作为一种新型的合成 CILs 的技术具有加热速度快、加热均匀、节能高效等优点。据文献报道,研究人员利用微波加热方式合成咪唑阳离子中间体,转化率超过 95%,收率在 90%以上,减少了溶剂的用量[19-20]。与传统加热方式相比,反应过程中的反应级数没有改变,但反应时间明显缩短。微

收稿日期:2009-06-30;修回日期:2009-10-19;责任编辑:张士莹

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20576026)

作者简介:赵地顺(1945-),男,河北博野人,教授,博士生导师,主要从事离子液体合成及应用方面的研究。

波辐射加热法以其高效、绿色等优势成为合成 CILs 的一种理想媒介。目前国内外尚无有关微波合成 CILs 的报道。

笔者通过微波辐射加热合成了一系列配位离子液体——$(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$ ($X=Cl^-, Br^-, Ac^-$)，并通过红外、核磁证实了 CILs 的结构，测定了该 CILs 的电导率、酸碱性和溶解性等重要物化性质。

1　实验部分

1.1　试剂和仪器

己内酰胺(CPL)，化学纯，天津市标准科技有限公司提供；四丁基溴化铵(TBAB)、四丁基氯化铵(TBAC)、四丁基醋酸氢铵(TBAA)，分析纯，金坛市华东化工研究所提供。

微波炉，FA2004 型分析天平，上海精密科学仪器公司提供；FTS-135 型傅里叶红外光谱仪，美国 BIO-RAD 提供；AVANCE-500 型核磁共振仪，产地为美国；DDS-307 型电导率仪，上海精密科学仪器公司提供；pHS-25 型 pH 计，上海精密科学仪器公司提供；YRT-3 药物熔点仪，石家庄伟天科学仪器设备公司提供；RIONVT-04F 黏度计，日本理音公司提供。

1.2　配位离子液体$(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$的制备

取一定物质的量比的季铵盐和己内酰胺，将己内酰胺和季铵盐加入烧杯中，用玻璃棒搅拌均匀，置于微波炉中，微波功率为 210 W，微波时间为 20 s，合成配位离子液体。反应停止，将烧杯取出，用玻璃棒搅拌均匀，放入微波炉中继续反应，直至得到无色透明的液体，累计微波反应时间为 90 s。反应结束，将产品用乙醚洗涤 3 次之后真空干燥，将所得产品置于干燥器中，室温保存。反应方程式见式(1)。

(1)

1.3　表征

采用红外光谱(FTIR)，使用 KBr 压片后经 FTS-135 型傅里叶红外光谱仪测定；利用 D/MAX-2500PC 型 X 射线粉末衍射仪对合成出的 CILs 的结构进行检测；AVANCE-500 型核磁共振仪测定 CILs 的结构；采用 DDS-307 型电导率仪测定了从室温到 100 ℃时 CILs 的电导率随温度的变化趋势；采用 pHS-25 型 pH 计测定了室温下 CILs 的酸碱性；室温下测定了 CILs 在不同溶剂中的溶解性差异；采用 RION VT-04F 黏度计测定了 25 ℃时 CILs 的黏度。

2　结果与讨论

2.1　FTIR

配位离子液体$(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$ ($X=Cl^-, Br^-, Ac^-$)的 IR 表征结果见图 1。对比己内酰胺的 IR 谱图(见图 2)发现，反应后己内酰胺的羰基吸收峰发生了红移，羰基的伸缩振动由 1 679 cm^{-1} 移动到了 1 619 cm^{-1}，说明季铵盐和己内酰胺有配位的趋势。季铵盐类化合物中 N^+ 并无明显的特征峰，但是在 1 400～1 500 cm^{-1} 和 1 100～1 200 cm^{-1} 有中等强度的峰，反应后均有不同程度的红移。这是因为配体在配位后，对称性下降，键的力常数以及谱带频率也随之改变。

图 2　己内酰胺标准红外光谱

Fig. 2　Standard IR spectra of CPL

季铵盐呈弱酸性(或中性)，可以解离出 X_i^-，形成亲核试剂。解离出的 X_i^- 进攻己内酰胺上的羰基碳原子，形成一个不稳定的四面体中间体。由于己内酰胺环上的诱导效应，使得氧原子的电子云密度增加，使其有能力单独给出电子与季铵盐形成配位键，因此所合成的 CILs 的熔点明显低于原料的熔点。反应机理见式(2)。

(2)

2.2 ^{1}HNMR

以氘代甲醇为溶剂，对所合成的配位离子液体进行核磁共振分析，分析结果如下。

TBAA-CPL：δ 0.91 (12H，*t*，CH_3)，1.311～1.355 (8H，*m*，CH_2)，1.478～1.652 (26H，*m*，CH_2)，1.724 (6H，*s*，CH_3CO)，2.276～2.229 (3H，*t*，CH_2CO)，3.033～3.064(6H，*m*，CH_2NH)，3.156～3.189(8H，*t*，CH_2N^+)，7.377 (3H，*s*，NH)，由此推测所合成的化合物可能的分子结构为$(C_4H_9)_4NAc \cdot 3C_6H_{11}NO$。

TBAB-CPL：δ 0.91(12H，*t*，CH_3)，1.282～1.354(8H，*m*，CH_2)，1.497～1.660(20H，*m*，CH_2)，2.274～2.293(4H，*t*，CH_2CO)，3.170～3.186(8H，*t*，CH_2N^+)，7.377(2H，*s*，NH)，由此推测所合成的化合物可能的分子结构为$(C_4H_9)_4NBr \cdot 2C_6H_{11}NO$。

TBAC-CPL：δ 0.91(12H，*t*，CH_3)，1.310～1.354(8H，*m*，CH_2)，1.473～1.638(20H，*m*，CH_2)，2.087～2.090(4H，*t*，CH_2CO)，2.273～2.295(4H，*s*，CH_2CO)，3.170～3.204(8H，*t*，CH_2N^+)，7.393(2H，*s*，NH)，由此推测所合成的化合物可能的分子结构为$(C_4H_9)_4NCl\text{-}2C_6H_{11}NO$。

2.3 CILs 物化性质的测定

微波合成的配位离子液体的物化性质见表1。

表1 $(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO(X=Cl^-, Br^-, Ac^-)$的物化性质

Tab.1 Properties of novel with formula $(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$ $(X=Cl^-, Br^-, Ac^-)$

样品序号	CILs	熔点/℃	黏度/μP	pH值	电导率/($\mu S \cdot cm^{-1}$)	溶解性						
						水	乙醇	甲苯	乙酸乙酯	丙酮	DMSO	DMF
1	TBAC-CPL	20	1.41	9.1	1 152	溶	溶	不溶	溶	不溶	溶	溶
2	TBAB-CPL	22	1.38	8.9	1 026	溶	溶	不溶	溶	不溶	溶	溶
3	TBAA-CPL	23	1.78	9.0	1 099	微溶	微溶	不溶	溶	不溶	溶	溶

通过表1可以发现，所合成的配位离子液体具有较低的黏度和较高的熔点，这是离子液体区别于普通溶剂的2个重要性质。较高的电导率使得合成的CILs有成为高性能电导材料的潜力，而在不同溶剂中的溶剂性差异使得其作为溶剂或催化剂与产物分离变得较为容易。

3 结 论

以己内酰胺和季铵盐为原料，微波功率为210 W，反应时间为90 s，合成了一系列环境友好的配位离子液体，其分子式为$(C_4H_9)_4NX \cdot C_6H_{11}NO$。与热合成法相比，微波法合成CILs具有反应时间短、能耗低、无需加入有机溶剂等优点，是一种节能绿色的合成技术。通过红外、核磁共振，对合成的CILs的结构进行了表征。实验结果证明，所合成的化合物中含有O→C配位键的特征峰，说明产物是一种新的配位化合物。通过对其电导率、酸碱性、溶解性、熔点、黏度的测定发现，该系列的CILs是一种物理、化学性质优异的材料，可作为优良的电导材料以及溶剂和相转移催化剂等应用于电化学、有机合成、酶化学等。

参考文献：

[1] OLIVIER-BOURBIGOU H，LIONEL M. Ionic liquids，perspectives for organic and catalytic reactions[J]. Journal of Molecular Catalysis A：Chemical，2002，183：419-437.

[2] SHI Feng，GU Yan-long，ZHANG Qing-hua，et al. Development of ionic liquids as green reaction media and catalysts [J]. Catalysis Surveys from Asia，2004，8(3)：179-186.

[3] JOHN S W. Properties of ionic liquid solvents for catalysis[J]. Journal of Molecular Catalysis A：Chemical，2004，214：11-17.

[4] THOMAS W. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis[J]. Chemical Reviews，1999，99(8)：2 071-2 083.

[5] XU Jian-ming，QIAN Chao，LIU Bo-kai，et al. A fast and highly efficient protocol for Michael addition of N-heterocycles to α，β-unsaturated compound using basic ionic liquid [bmIm]OH as catalyst and green solvent[J]. Tetrahedron，2007，63：986-990.

[6] BRINDABAN C R，SUVENDU S D. Catalysis by ionic liquid：Simple，green and efficient procedure for the Michael addition of thiols and thiophosphate to conjugated alkenes in ionic liquid[bmIm]Br [J]. Tetrahedron，2004，60：4 183-4 188.

[7] 曹洁明，房宝青，王 军，等. 离子液体在无机纳米材料合成上的应用[J]. 化学进展(Progress in Chemistry)，2005，17(6)：1 029-1 033.

[8] 杨振兴，王广健，刘义武. 离子液体在无机纳米材料合成中的应用进展[J]. 淮北煤炭师范学院学报(自然科学版)(Journal of Huaibei Coal

Industry Teachers College(Natural Science Edition)),2006,27(4): 21-28.

[9] 赵秋凝,华一新.离子液体在稀散金属及其合金电沉积中的应用[J].稀有金属(Chinese Journal of Rare Metals),2007,51(6):41-43.

[10] 刘宝友,魏福样,韩　菊,等.离子液体中的电化学有机合成[J].化学世界(Chemical World),2007,48(11): 694-696.

[11] 马淳安.有机电化学合成导论[M].北京:科学出版社,2002.

[12] FRED V R,ROGER A S. Biocatalysis in ionic liquids [J]. Chemical Reviews,2007,107(6): 2 757-2 786.

[13] 杨会龙,刘宝友,皮雄娥,等.离子液体在生物酶催化反应中的应用进展[J].河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2006,23(5): 302-305.

[14] 鲍晓磊,赵地顺,武　彤,等.离子液体的合成及应用进展[J].河北化工(Hebei Chemical Engineering and Industry),2007,30(12): 31-33.

[15] 王　军,杨许昭,吴诗德.离子液体的性能及应用[M].北京:中国纺织出版社,2007.

[16] 赵地顺,张星辰,周清泽,等.以脲和硫脲为主体的高分子固体电解质的研究[J].高等学校化学学报(Chemcical Journal of Chinese Universities),1999,20(5): 768-771.

[17] 赵地顺,张星辰,周清泽,等.硫脲固体电解质导电机理分析[J].高等学校化学学报(Chemcical Journal of Chinese Universities),2000,21(5): 794-796.

[18] 赵地顺,王　娜.配位离子液体[$(CH_3CH_2)_4N^+Cl^-\cdot 3C_6H_{11}NO$]的合成与表征[J].现代化工(Modern Chemical Industry),2007,27 (1): 200-202.

[19] ROGERS R D,SEDDEN K R. Ionic liquids-solvents of the future[J]. Science,2003,302: 792-793.

[20] MAGGEL D,SEDDEN K R. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation [J]. Green Chemistry,2003,5(3): 181-186.

[21] 李雪刚,张智勇,赵地顺.乙二醛水溶液纯化研究[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2006,27(1):12-15.

[22] 王建英,纪俊荣,秦俊杰,等.离子液体体系中 ZSM-5 分子筛催化环己烷氧化反应研究[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2009,30(3):197-200.

(上接第 119 页)

参考文献:

[1] 沙占友.数字化测量技术与应用[M].北京:机械工业出版社,2004.

[2] 吴晓波,方志刚.一种精密集成温度传感器的研制与应用[J].仪表技术与传感器(Instrument Technique and Sensor),2007(1):13-16.

[3] 陈巧玲.一种简易数字式信号测试仪的设计[J].漳州师范学院学报(Journal of Zhangzhou Teachers College),2004(6):2-5.

[4] 薛同泽,沙占友,张永昌.开关电源的节能新技术[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2003,24(3):54-58.

[5] 李庆恒,沙占友.基于以太网接口的电源变换器的设计[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2006,27(1):74-77.