

微波辐射下离子液体[RMIm]PF₆ (R = P, B, C₆) 的合成及其电导率研究

何永福, 苏永庆, 李琮, 钟云, 刘利梅

(云南师范大学化学化工学院, 昆明 650092)

[摘要] 在微波辐射下, 1-甲基咪唑分别与有机卤盐(1-溴丙烷、1-溴丁烷、1-溴己烷)在 80 °C 回流加热 10 min, 可制得咪唑类离子液体的中间体溴代 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIm]Br)、溴代 1-丙基-3-甲基咪唑([PMIm]Br)、溴代 1-己基-3-甲基咪唑([C₆MIm]Br), 进一步与 HPF₆ 在室温搅拌反应 4 h, 制得憎水性的咪唑类离子液体[BMIm]PF₆, [PMIm]PF₆ 和[C₆MIm]PF₆。对这 3 种离子液体及其在不同有机溶剂如丙酮、甲醇、乙酸乙酯中的电导率进行测定, 发现离子液体的电导率受咪唑上取代基种类、溶剂种类、浓度和温度的影响, 取代基的链越长, 体积越大, 离子液体的电导率越小。并且随温度升高和浓度的增大, 离子液体的电导率也增大。

[关键词] 离子液体; 微波辐射; 电导率; [BMIm]PF₆; [PMIm]PF₆; [C₆MIm]PF₆

[中图分类号] O646.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2008)09-0092-04

1 前言

室温离子液体(RTILs)是由一系列杂环簇化合物的阳离子与多种阴离子组成的室温或近室温熔融盐^[1]。它作为一种绿色溶剂和新型的催化剂得到了各国催化界和石化界的青睐^[2]。离子液体与水及其他有机溶剂相比具有独特的性质, 如较高温度的热稳定性和化学稳定性, 极低的蒸气压, 较低的黏度, 良好的导电性, 较宽的电化学窗口, 强极性以及能溶解各种有机、无机材料的能力等^[3], 因而在很多领域得到了广泛的应用。如在分离过程中作为气体吸收剂和液体萃取剂, 在化学反应中作为反应介质, 同时又可作为催化剂; 在电化学中可作为电解质(包括制备离子导电高分子电解质), 另外在其他方面(如溶解纤维素, 作为增塑剂、润滑剂用于质谱及色谱中, 核废料处理等)也有较好的应用^[4]。

离子液体的种类很多, 其中研究较多的是咪唑

类的离子液体。有关离子液体的制备、理化性质及其应用研究已有不少成果^[5], 然而在离子液体的推广及工业使用上仍需继续积累实验数据, 如物化常数、热力学常数等。离子液体制备与有机液体物质的制备类似, 传统上采用加热回流来制备, 但制备步骤多, 反应时间长, 常常需要几十个小时; 并且为了达到理想的产率, 还需加入较多的卤代烃以及大量的有机溶剂作为反应介质^[6]。微波辐射作为一种新型的加热方式, 具有不改变分子内部结构、升温快、节约时间、提高反应选择性和产率、节约能源等优点, 因此笔者使用微波化学反应设备来制备离子液体中间体溴代 1-丁基-3-甲基咪唑([BMIm]Br)、溴代 1-丙基-3-甲基咪唑([PMIm]Br)和溴代 1-己基-3-甲基咪唑([C₆MIm]Br), 进一步分别与六氟磷酸(HPF₆)反应制备离子液体[BMIm]PF₆, [PMIm]PF₆ 和[C₆MIm]PF₆, 并对这 3 种离子液体及其在有机溶剂中的电导率进行了测定。

[收稿日期] 2007-5-29

[基金项目] 云南省中青年学术技术带头人后备人才培养计划(2006PY01-50), 云南省应用基础研究计划项目(2006E0032M)

[作者简介] 何永福(1976-), 男, 河南内黄县人, 云南师范大学硕士研究生, 主要研究方向离子液体合成与应用; 苏永庆(1964-), 男, 云南昆明市人, 博士, 云南师范大学教授

2 离子液体的合成与制备

2.1 合成原理

首先在微波辐射加热下,通过反应制备出含目标阳离子的卤盐 $[\text{RMim}]\text{Br}$ 型离子液体中间体,然后与 HPF_6 继续反应,得到咪唑类六氟磷酸盐离子液体。合成路线如图1所示。

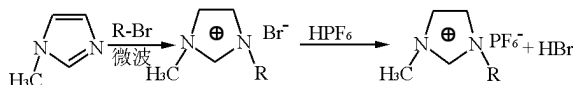


图1 咪唑类六氟磷酸盐离子液体合成路线

Fig. 1 Synthetic route of $[\text{RMim}]\text{PF}_6$

($\text{R} = \text{P}, \text{B}, \text{C}_6$) ionic liquid

2.2 离子液体中间体 $[\text{BMim}]\text{Br}$, $[\text{PMim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{Br}$ 的制备

将0.050 mol的N-甲基咪唑(Mim)(美国 AlfaAesar 公司)和0.055 mol的1-溴丁烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)放入250 mL圆底烧瓶,在MAS-I型常压微波辅助合成/萃取反应仪(上海新仪微波化学科技有限公司)中,温度控制为80℃回流加热10 min,得到红棕色黏稠液体,用少量乙酸乙酯洗涤,即得离子液体中间体溴代1-丁基-3-甲基咪唑($[\text{BMim}]\text{Br}$),产率为96%。按照同样的方法用1-溴丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)代替1-溴丁烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)制得黄色的黏稠液体溴代1-丙基-3-甲基咪唑($[\text{PMim}]\text{Br}$),产率为93%。用1-溴己烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)代替1-溴丁烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$)得到淡黄色的黏稠液体溴代1-己基-3-甲基咪唑($[\text{C}_6\text{Mim}]\text{Br}$),产率为97%。

2.3 离子液体 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 的制备

将 $[\text{BMim}]\text{Br}$ 溶于50 mL水中,加入0.050 mol HPF_6 ,室温搅拌4 h,溶液分为两层,除去上层的水相;下层的离子液体相用水洗涤,直至在洗涤水中滴加 AgNO_3 溶液无沉淀,且溶液呈中性时止;再分别用10 mL乙醚洗涤3次,随后在真空干燥箱中70℃下干燥24 h,得到淡黄色油状的 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$ 离子液体,产率为52%。用同样的方法制得黄色油状的 $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 离子液体,产率为48%;淡黄色油状的 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 离子液体,产率为50%。

3 离子液体电导率的测定

1) $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 的

电导率的测定。用电导率仪(DDS-11A,上海第二分析仪器厂)对 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 离子液体分别在20℃, 30℃, 40℃, 50℃, 60℃时的电导率进行测量并作图。

2) 离子液体在不同溶剂中的电导率的测定。分别以丙酮、甲醇、乙酸乙酯为溶剂,配制浓度均为20.00 g/L的 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 离子液体溶液,在不同温度下测其电导率。

3) 不同浓度离子液体电导率的测定。以丙酮为溶剂分别配制浓度为6.00 g/L, 8.00 g/L, 10.00 g/L, 20.00 g/L的 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 离子液体溶液,在20℃时分别测定它们的电导率。

4 结果与讨论

4.1 温度和咪唑上烷基取代基对离子液体电导率的影响

图2给出了 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 离子液体电导率随温度变化的关系,可以看出,离子液体的电导率随着温度的升高而增大。此外,咪唑上烷基取代基不同,其电导率亦不同,在相同的温度条件下,离子液体电导率的顺序为 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6 < [\text{BMim}]\text{PF}_6 < [\text{PMim}]\text{PF}_6$,这是因为 $[\text{PMim}]^+$ 中的侧链丙基较短,其离子液体比丁基和己基取代基的离子液体的体积要小一些,活动性

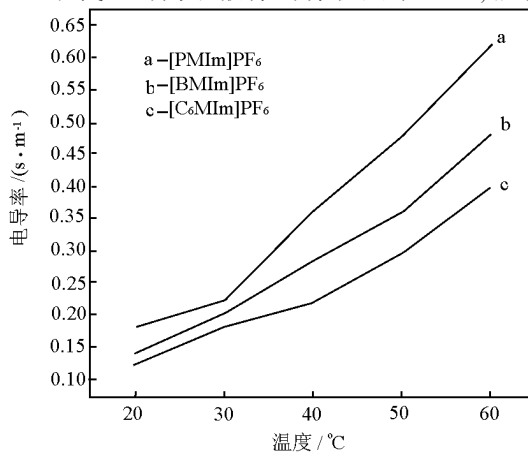


图2 $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ 离子液体在不同温度下的电导率

Fig. 2 Conductivities of $[\text{BMim}]\text{PF}_6$, $[\text{PMim}]\text{PF}_6$ and $[\text{C}_6\text{Mim}]\text{PF}_6$ ionic liquids at different temperatures

较强,所以其导电性比[BMIm]PF₆和[C₆MIm]PF₆在同温下略大。

4.2 温度和溶剂对离子液体电导率的影响

图3~图5分别给出了不同溶剂、但浓度均为20.00 g/L的[BMIm]PF₆, [C₆MIm]PF₆和[PMIm]PF₆离子液体溶液在不同温度下的电导率。可以看出,溶剂种类对离子液体溶液的电导率影响很大,其关系为 κ_a (丙酮作溶剂) > κ_b (甲醇作溶剂) > κ_c (乙酸乙酯)。另外,离子液体溶液的电导率随温度升高而增大。实际上影响离子液体导电性的主要因素有黏度、密度、离子大小及分子量等,其中受黏度的

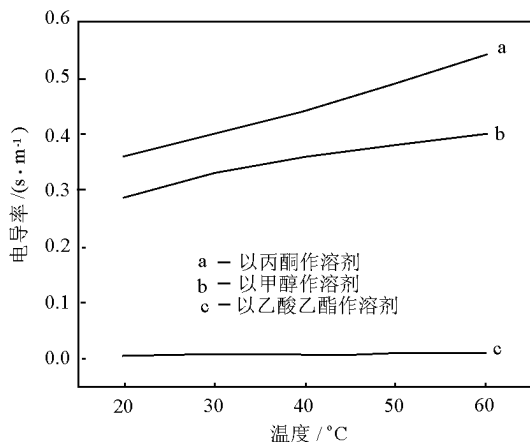


图3 不同溶剂的[BMIm]PF₆在不同温度下的电导率

Fig. 3 Conductivities of [BMIm]PF₆ in different solvents at different temperatures

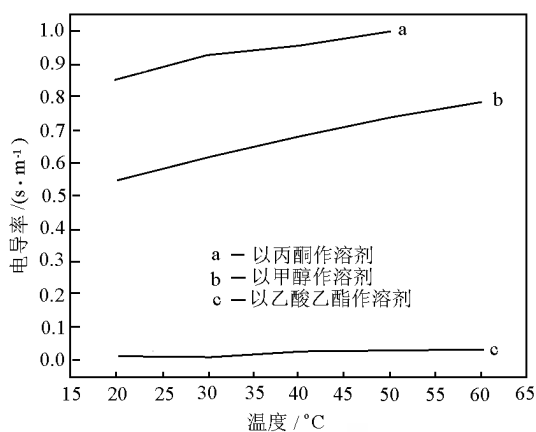


图4 不同溶剂的[C₆MIm]PF₆在不同温度下的电导率

Fig. 4 Conductivities of [C₆MIm]PF₆ in different solvents at different temperatures

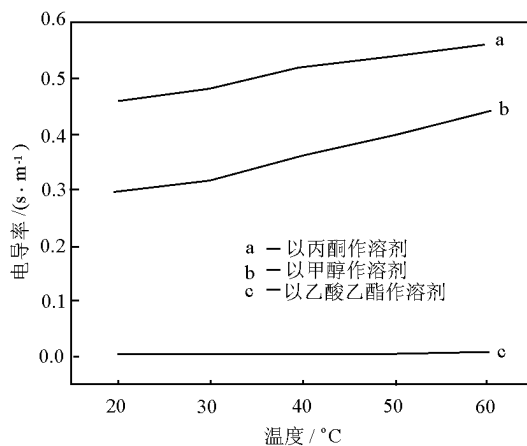


图5 不同溶剂的[PMIm]PF₆在不同温度下的电导率

Fig. 5 Conductivities of [PMIm]PF₆ in different solvents at different temperatures

影响较为显著,并且在一个较宽的范围内与黏度之间成反比关系。离子液体的黏度是由氢键和范德华力来决定的^[7],在乙酸乙酯中离子液体的范德华力要比在丙酮和甲醇中的大,故而在乙酸乙酯中离子液体的导电性较小,随温度的升高离子液体的黏度减小,导电性逐渐增强。

4.3 浓度对离子液体电导率的影响

离子液体溶液的电导率与其浓度的关系如图6所示。从图中可以看出,离子液体溶液的电导率随离子液体浓度的增大而快速增大,因为浓度越大,可导电的自由移动的离子的数目越多,但是到一定的浓度后,由于离子液体之间有相互的氢键和范德华力存在,因此离子键的相互作用会增大,离子液体导电性随之会减小。

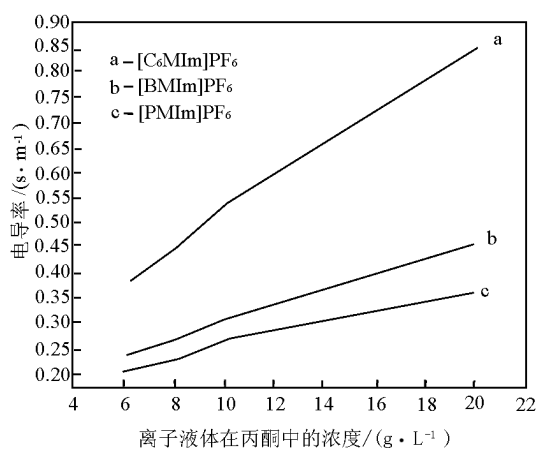


图6 电导率与离子液体溶液浓度的关系
Fig. 6 Relationships of conductivities with concentration of ionic liquids in acetone

5 结语

1) 在微波辐照下, 1-甲基咪唑分别与有机卤盐 1-溴丙烷、1-溴丁烷、1-溴己烷在 80 °C 下回流加热 10 min, 可制得咪唑类离子液体的中间体 [PMIm]Br, [BMIm]Br 和 [C₆MIm]Br, 产率达 90 % 以上。进一步与 HPF₆ 反应可制得咪唑类离子液体 [BMIm]PF₆, [PMIm]PF₆, [C₆MIm]PF₆, 产率约 50 %。

2) 咪唑上取代基不同, 则离子液体的电导率不同; 取代基的链越长, 取代基的体积越大, 离子液体的电导率越小。

3) 离子液体溶液的电导率受溶剂种类、温度和浓度的影响, 随浓度的增大而明显增大, 随温度的升高而增大。

参考文献

[1] Well T. Room temperature ionic liquids solvent for synthesis and

catalysis[J]. Chem. Rev., 1999, 99(8): 2071-2083

[2] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids - new "solution" for transitionmetal catalysis[J]. Angew. Chem., 2000, 39(21): 3772-3789

[3] 蔡月琴, 彭延庆, 宋恭华, 等. 室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的合成研究[J]. 化学试剂, 2005, 27(1): 1-2

[4] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体——的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[5] Swatoski R P, Visser A E. On the solubilization of water with ethanol in hydrophobic hexafluorophosphate ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2002, 4(2): 81-87

[6] Volker P, Bohm W, Jlermann W A. Coordination chemistry and mechanisms of metal-catalyzed C-C coupling reactions, Part 12 Nonaqueous ionic liquids: Superior reacting media for the catalytic Heck-vinylation of chloroarenes[J]. Chem. Eur., 2000, 6(6): 1017-1025

[7] 陈双平, 王寿武, 汪守建. 等 离子液体的性质和制备方法[J]. 精细化工中间体, 2004, 34(5): 10-12

Synthesis of [RMIm]PF₆ (R = P, B, C₆) ionic liquid under microwave irradiation and research of its conductivity

He Yongfu, Su Yongqing, Li Cong, Zhong Yun, Liu Limei

(Faculty of Chemistry & Chemical Engineering, Yunnan Normal University, Kunming 650092, China)

[Abstract] By microwave irradiation, the intermediate compounds of imidazolium ionic liquids, 1-Butyl-3-methylimidazolium bromide ([BMIm]Br), 1-propyl-3-methylimidazolium bromide ([PMIm]Br), 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide ([C₆MIm]Br) were synthesized from 1-methylimidazole and organic halide (1-bromopropane, 1-bromobutane, 1-bromohexane) separately under reflux heating at 80 °C. Each of them reacted separately with HPF₆ for 4 hours at room temperature to get hydrophobic imidazolium ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([BMIm]PF₆) and 1-propyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([PMIm]PF₆), 1-Hexane-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([C₆MIm]PF₆). By measuring the conductivities of these ionic liquids and them in the different solvents, i. e. acetone, carbinol and acetic ether, it was found that the conductivity was affected by the kinds of solvents, temperature, concentration and substituent in imidazole. The longer the chain of the substituent was, the bigger the bulk was and the smaller the conductivity of the ionic liquid was. The higher the temperature or the stronger the concentration was, the bigger the conductivity was.

[Key words] ionic liquids; microwave irradiation; conductivity; [BMIm]PF₆; [PMIm]PF₆; [C₆MIm]PF₆