

新型 Brønsted 酸性离子液体的合成与表征

吴 芹^{1,2}, 董斌琦¹, 韩明汉^{1*}, 左宜赞¹, 金 涌¹

1. 清华大学化工系, 北京 100084

2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081

摘 要 制备了五种对水稳定性好、带 -SO₃H 官能团的磺酸类 Brønsted 酸离子液体, 用核磁共振(NMR)、红外光谱(IR)、电喷雾质谱(ESI-MS)、热重分析(TG)等表征手段对制备的离子液体进行了表征。结果表明, 制备的离子液体与预期设计的结构一致, 离子液体纯度大于 95%; 热重分析发现离子液体具有高的热稳定性和较宽的液态范围, 其分解温度均高于 300 °C; 五种离子液体均存在四种离子存在形式, H⁺ 可以单独以离子形式存在, 并不是通常所认为的仅有两种离子存在形式。另外, 研究了离子液体在常用溶剂中的溶解性, 发现制备的离子液体易溶于水、甲醇, 不溶于乙醚、甲苯和乙酸乙酯。

关键词 离子液体; 红外光谱; 核磁共振; 电喷雾质谱; 热重

中图分类号: O643

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)10-2027-05

引 言

离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和液体酸催化剂, 具有其他有机、无机溶剂和传统催化剂所不具备的优点, 它同时拥有液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性; 酸性可以超过固体超强酸, 并且酸性可以根据需要进行调节; 催化剂和产物容易分离; 液体范围宽; 高的热稳定性; 且种类繁多, 具有结构可调性, 其物理化学性质在很大程度上取决于应用的阴阳离子种类, 是真正意义上可设计的绿色溶剂和催化剂^[1-4]。因此, 酸性离子液体具有取代传统工业酸催化剂的潜力, 近年来受到人们广泛的关注^[5-7]。目前被广泛研究的是氯铝酸离子液体, 它具有优良的物理化学性质及很好的催化活性, 但对水汽和空气十分敏感, 操作条件比较苛刻, 限制了其应用范围^[8-11]。因此, 研究制备对水稳定性好的酸性离子液体成为人们关注的热点。本文制备了五种对水稳定性好、带 -SO₃H 官能团的磺酸类 Brønsted 酸离子液体, 用 NMR, IR, ESI-MS, TG 等表征手段对制备的离子液体进行了表征, 并对其结果进行了深入的研究探讨。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

JOEL JNM-ECA600 型 600 兆脉冲傅里叶变换核磁共振谱仪, TMS 为内标; Nicolet 公司 Nexus670 型红外光谱仪; 北京光学仪器厂的 WCT-2A 型微机差热天平; Thermo

Electron Corporation 公司的 FINNIGAN LTQ 型电喷雾质谱仪。

吡啶、三乙胺、H₂SO₄、甲苯和无水乙醚均为分析纯试剂; N-甲基咪唑, 纯度 ≥98%; 1,3-丙基磺酸内酯、1,4-丁基磺酸内酯, 纯度均 ≥99%。

1.2 磺酸类离子液体的制备

磺酸类离子液体的制备依文献[12, 13]进行。

1.2.1 两性离子的合成

在无溶剂条件下, 将吡啶(或 N-甲基咪唑、三乙胺)和等摩尔的烷基磺酸内酯在三口烧瓶中混合, 温度 40 °C, 搅拌 1 d, 得到白色固体, 提纯, 真空干燥, 制得两性离子 R⁺(CH₂)_nSO₃⁻(R 为吡啶、N-甲基咪唑或三乙胺)。此固体易溶于水而不溶于甲苯、丙酮等有机溶剂, 在空气中极易吸潮。

1.2.2 磺酸类离子液体的制备

将制得的两性离子和等摩尔的 H₂SO₄ 在三口烧瓶中混合, 温度 40 °C, 搅拌 2~3 d, 直至两性离子全部溶解、液化为止, 提纯, 真空干燥, 制得 SO₃H 类离子液体。制备了五种不同含氮官能团及不同碳链长度的离子液体, 如图 1 所示, 分别用 1a, 1b, 2a, 2b 和 3a 表示五种离子液体。

2 结果与讨论

2.1 核磁共振分析

用核磁共振谱仪测得的五种离子液体的 ¹H NMR,

收稿日期: 2006-06-08, 修订日期: 2006-09-16

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20436050)和北京理工大学基础研究基金项目(20070542005)资助

作者简介: 吴 芹, 1976 年生, 北京理工大学化工与环境学院讲师

*通讯联系人 e-mail: wuqin@tsinghua.org.cn

^{13}C NMR 数据如下。

ILs 1b

^1H NMR (600 MHz, D_2O): δ 1.225 8(m, 2H), 1.599 7(m, 2H), 2.391 6(t, 2H, $J = 7.56$ Hz), 4.085 4(t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 4.650 0(s, 2H), 7.510 8(t, 2H, $J = 6.84$ Hz), 7.981 5(t, 1H, $J = 8.22$ Hz), 8.283 8(d, 2H, $J = 5.52$ Hz)

^{13}C NMR (150 MHz, D_2O): δ 20.778 4, 29.175 4, 49.904 8, 61.069 0, 128.236 0, 144.091 8, 145.623 8

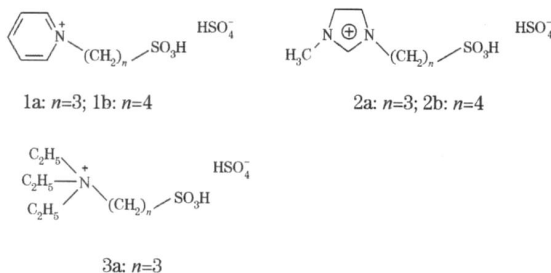


Fig 1 Structures of five SO_3H -functionalized ionic liquids

ILs 2b

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 1.540 3(m, 2H), 1.877 0(m, 2H), 2.496 6(t, 2H, $J = 7.56$ Hz), 3.852 5(s, 3H), 4.183 5(t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 7.707 4(s, 1H), 7.772 6(s, 1H), 8.226 2(bs, 2H), 9.137 8(s, 1H)

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 21.633 5, 28.536 9, 35.727 5, 48.509 9, 50.386 5, 122.312 1, 123.604 7, 136.559 4

ILs 1a

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 2.242 4(m, 2H), 2.468 0(t, 2H, $J = 6.84$ Hz), 4.738 9(t, 2H, $J = 7.56$ Hz), 7.705 1(bs, 2H), 8.157 4(t, 2H, $J = 6.9$ Hz), 8.602 9(t, 1H, $J = 8.28$ Hz), 9.094 3(d, 2H, $J = 5.46$ Hz)

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 27.777 5, 47.539 8, 60.121 1, 128.609 4, 145.489 7, 146.016 3

ILs 2a

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 2.116 4(m, 2H), 2.504 6(t, 2H, $J = 7.56$ Hz), 3.856 5(s, 3H), 4.305 5(t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 4.743 5(s, 2H), 7.682 2(s, 1H), 7.754 3(s, 1H), 9.087 4(s, 1H)

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 26.506 7, 36.251 4, 47.919 0, 48.247 2, 122.808 8, 124.136 6, 137.246 5

ILs 3a

^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 1.188 7(t, 9H, $J = 6.9$ Hz), 1.9125(m, 2H), 2.545 8(t, 2H, $J = 6.84$ Hz), 3.221 5(q, 6H, $J = 7.56$ Hz), 3.325 2(m, 2H), 3.884 6(s, 2H)

^{13}C NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.559 2, 18.448 5, 47.880 9, 52.566 3, 55.687 3

从上述五种离子液体的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 数据可以看出, 五种离子液体的谱图数据与图 1 离子液体结构式吻合一

致, 说明制备的离子液体与图 1 离子液体结构式一致。另外, ^1H NMR 谱杂质峰峰强度很小, 几乎看不到, 说明制备的离子液体纯度大于 95%, 从而说明离子液体的制备和提纯方法是可靠的, 能制得纯度高的离子液体。

2.2 红外光谱分析

离子液体的红外光谱测定采用在 KBr 片之间形成液膜, 然后测其透射光谱, 测得的离子液体红外光谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 吡啶类离子液体 1a, 1b 在 3070, 1636, 1491 cm^{-1} 附近出现吡啶环上分别为 C—H, C=N, C=C 伸缩振动, 在 2943 cm^{-1} 附近出现 CH_2 上 C—H 伸缩振动; 咪唑类离子液体 2a 和 2b 在 3156, 3116, 1575 cm^{-1} 附近出现咪唑环上分别为 N—H, C—H, C=N 伸缩振动, 在 2965 cm^{-1} 附近出现 CH_2 上 C—H 伸缩振动; 胺类离子液体 3a 在 2992 cm^{-1} 附近出现 N— CH_2 上 C—H 伸缩振动, 在 1487, 1398 cm^{-1} 附近出现 N— CH_2CH_3 上分别为 CH_2 和 CH_3 变形振动; 对于这五种离子液体在 1170, 1130 cm^{-1} 附近出现 $-\text{SO}_3\text{H}$ 上 S=O 不对称和对称伸缩振动^[14-16]。因此, 进一步证明五种离子液体的结构为图 1 结构式。

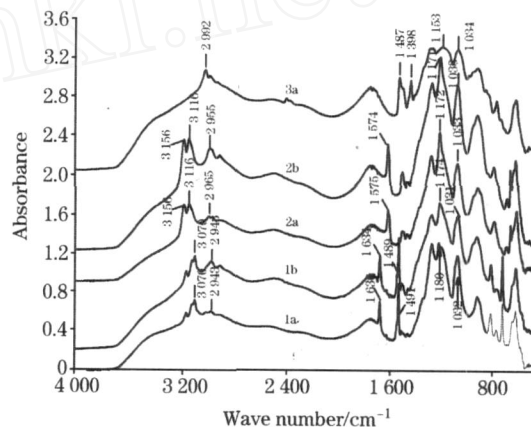


Fig 2 IR spectra of five ionic liquids

2.3 热重分析

通过热重分析测得离子液体 1b, 2b, 1a, 2a, 3a 的热失重温度(分解温度)分别为 320, 324, 319, 323, 317。说明五种离子液体有较高的热稳定性和较宽的液体范围, 液态范围可达 300 以上。

2.4 电喷雾质谱分析

为了进一步研究离子液体的分子结构、分子量大小及离子液体中阴阳离子以什么形式存在, 为研究离子液体催化反应机理奠定基础, 本文测定了五种离子液体的阳离子、阴离子模式电喷雾质谱。图 3 为五种离子液体的阳离子、阴离子模式电喷雾质谱图, 其中上图为阳离子模式质谱图, 下图为阴离子模式质谱图。从图 3 可以看出, 五种阳离子模式测得的分子量分别为 216.05, 219.08, 202.04, 205.06, 224.14, 与图 1 离子液体阳离子结构式分子量一致; 五种离子液体的阴离子相同都为 HSO_4^- , 它的分子量为 97, 从五种离子液体的阴离子模式质谱图可以看出, 均存在 97 质谱峰。因此, 通

过五种离子液体的阳离子、阴离子质谱图进一步验证了图 1 结构式。

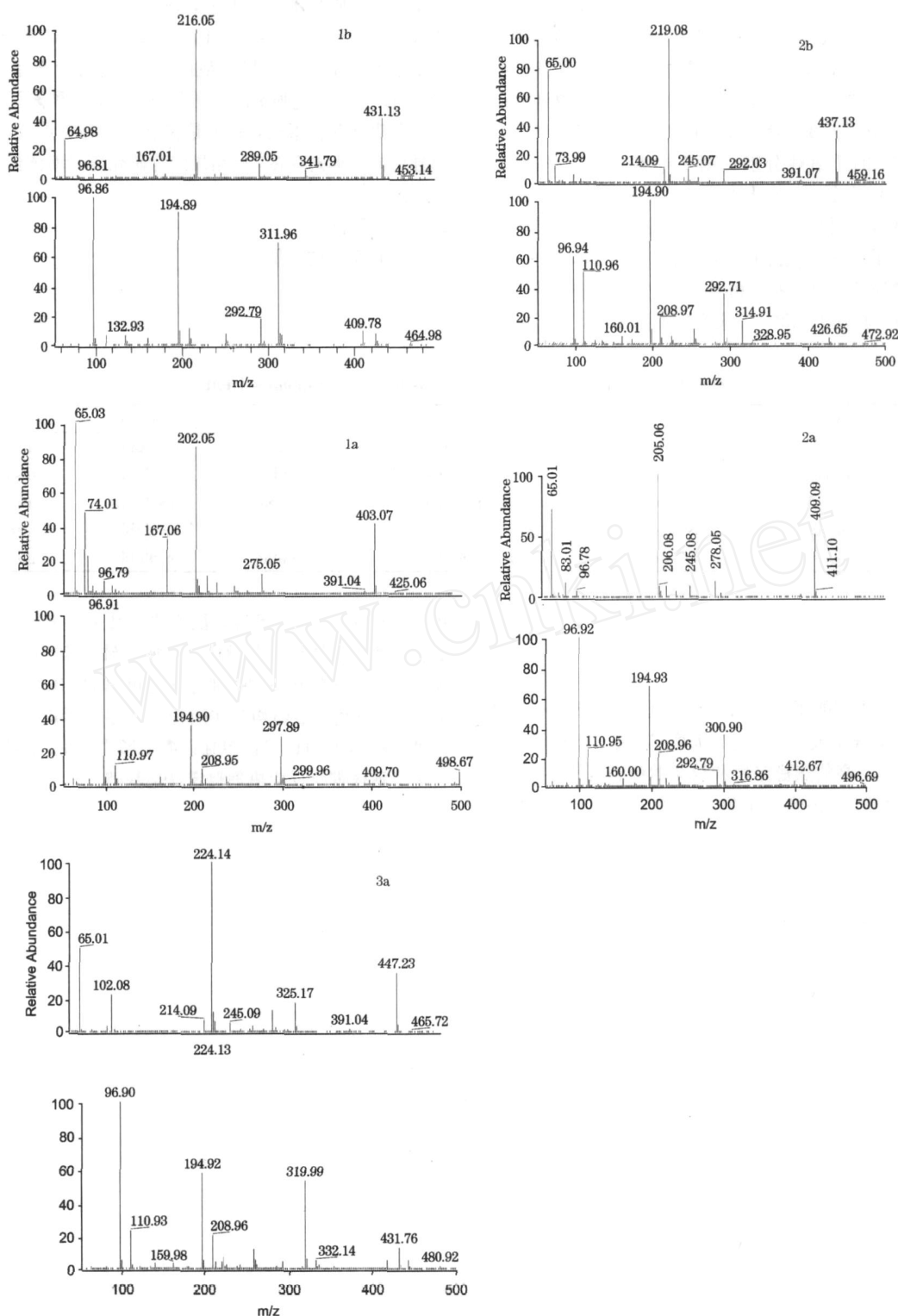


Fig 3 Electrospray ionization mass spectra (ESFMS) of five ionic liquids

以图 3-1b 为例,对离子液体阳离子、阴离子模式电喷雾质谱进行进一步分析,从图 3-1b 阳离子模式质谱图可知,质荷比为 216.05 和 431.13 的质谱峰分别为图 1 中离子液体 1b 阳离子离子峰及其发生二聚产生的离子峰,其他峰为它们的

碎片离子峰。从图 3-1b 阴离子模式质谱图可知,质荷比为 96.86, 194.89 和 292.79 的质谱峰分别为离子液体阴离子 HSO_4^- 离子峰及其发生二聚、三聚产生的离子峰;离子液体 1b 分子量为 313,质荷比为 311.96 的质谱峰分析认为是整

个离子液体 1b 分离出 H^+ 产生的阴离子形式质谱离子峰。因此, 离子液体 1b 不仅以图 1 阴阳离子结构形式存在, 而且还存在 H^+ 和整个离子液体 1b 解离出 H^+ 从而剩余部分为阴离子两种存在模式, 所以离子液体 1b 事实上是由四种离子存在形式。同理, 对图 3(2b, 1a, 2a, 3a) 进行分析, 得到相同的结论, 即: 阳离子模式质谱图中质荷比为 219.08, 202.04, 205.06, 224.14 的质谱峰分别为图 1 中离子液体 2b, 1a, 2a, 3a 阳离子离子峰, 质荷比为 437.13, 403.08, 409.09, 447.23 的质谱峰分别为其相对应的阳离子发生二聚产生的离子峰; 阴离子模式质谱图中质荷比为 96.86, 194.89, 292.79 的质谱峰各个离子液体相同, 分别为离子液体阴离子 HSO_4^- 离子峰及其发生二聚、三聚产生的离子峰, 由于五种

离子液体阴离子均为 HSO_4^- , 所以五种离子液体相同; 阴离子质谱图中质荷比为 314.91, 297.89, 300.90, 319.99 的质谱峰分别为整个离子液体 2b, 1a, 2a, 3a 分离出 H^+ 产生的阴离子形式质谱离子峰。因此, 从上述五种离子液体阳离子、阴离子模式电喷雾质谱图分析可知, 五种离子液体均存在四种离子存在形式, 并不是仅有两种存在形式, H^+ 可以单独以离子形式存在, 此结果将为研究离子液体催化反应机理奠定理论基础。

2.5 溶解性分析

溶解实验结果见表 1。

Table 1 Solubility of five ionic liquids in some common solvents

Ionic liquids	Water	Methanol	Dichloromethane	Ether	Toluene	Ethyl acetate
1a	miscible	miscible	partially miscible	insoluble	insoluble	insoluble
1b	miscible	miscible	partially miscible	insoluble	insoluble	insoluble
2a	miscible	miscible	partially miscible	insoluble	insoluble	insoluble
2b	miscible	miscible	partially miscible	insoluble	insoluble	insoluble
3a	miscible	miscible	partially miscible	insoluble	insoluble	insoluble

3 结 论

对于不同含氮官能团和不同碳链长度的带 $-SO_3H$ 官能团的 Brønsted 酸离子液体, 它们对水稳定性好, 分解温度均高于 300, 具有高的热稳定性和较宽的液态范围, 易溶于水、甲醇, 难溶于二氯甲烷, 不溶于乙醚、甲苯和乙酸乙酯。

用 NMR, IR, ESI-MS 等表征方法对其进行表征, 发现本文制备的离子液体与预期设计的结构一致, 其纯度大于 95%, 说明离子液体的制备和提纯方法是可靠的。电喷雾质谱分析发现, 五种离子液体均存在四种离子存在形式, 并不是仅有两种存在形式, H^+ 可以单独以离子形式存在, 此结果将为研究离子液体催化反应机理奠定理论基础。

参 考 文 献

- [1] Sheldon R. Chem. Commun. , 2001 , (23) : 2399.
- [2] Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Chem. Rev. , 2002 , 102(10) : 3667.
- [3] Wasserscheid P, Keim W. Angew. Chem. Int. Ed. , 2000 , 39(21) : 3773.
- [4] GU Yan-long, SHI Feng, DENG You-quan(顾彦龙, 石 峰, 邓有全). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2004 , 49(6) : 515.
- [5] Welton T. Chem. Rev. , 1999 , 99(8) : 2071.
- [6] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Catal. Today , 2002 , 74(1-2) : 157.
- [7] Xin H L, Wu Q, Han M H, et al. Applied Catalysis A: General , 2005 , 292(1-2) : 354.
- [8] Thornazeau C, Olivier-Bourbigou H, Magna L, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2003 , 125(18) : 5264.
- [9] Steven P W, Robert J G, Krishna M P, et al. Anal. Chem. , 1988 , 60(20) : 2228.
- [10] WU Qin, DONG Bir-qi, HAN Ming-han, et al(吴 芹, 董斌琦, 韩明汉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007 , 27(3) : 460.
- [11] Yoo K, Namboodiri V V, Varma R S, et al. Journal of Catalysis , 2004 , 222(2) : 511.
- [12] Cole A C, Jensen J L, Ntai L, et al. J. Am. Chem. Soc. , 2002 , 124(21) : 5962.
- [13] Yoshizawa M, Hirao M, Ito-Akita K, et al. J. Mater. Chem. , 2001 , 11(4) : 1057.
- [14] ZHANG Zheng-xing, FENG Fang, HANG Tai-jun(张正行, 冯 芳, 杭太俊). Analysis of Organic Spectrum(有机光谱分析). Beijing: People Health Press(北京: 人民卫生出版社), 1995.
- [15] CHEN Ru-yu(陈茹玉). Practical Guide to Infrared Spectrum(红外光谱实用指南). Tianjin: Tianjin Science Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1992.
- [16] WU Bo-wan, ZHANG Bing, YU Xin-qiao, et al(仵博万, 张 兵, 于新桥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006 , 26(1) : 106.

Synthesis and Characterization of Novel Brønsted Acidic Ionic Liquids

WU Qin^{1,2}, DONG Bir-qi¹, HAN Ming-han^{1*}, ZUO Yi-zan¹, JIN Yong¹

1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2. School of Chemical Engineering and the Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract Several water-stable Brønsted-acidic ionic liquids with an alkane sulfonic acid group were synthesized, and were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectrum (IR), electrospray ionization mass spectrum (ESI-MS) and thermogravimetry (TG). It was found that their structures were consistent with the designed one and all of their purities were more than 95%. These ionic liquids possess high thermal stability and wide liquid range, and their decomposition temperatures are higher than 300 °C by analyzing TG. In addition, they were found to have four kinds of ionic form, in which hydrogen ion can exist independently by analyzing ESI-MS. Moreover, the solubility of these ionic liquids was studied in some common solvents. All the ionic liquids are miscible with water and methanol, but are insoluble in ether, toluene and ethyl acetate.

Keywords Ionic liquids; Infrared spectrum; Nuclear magnetic resonance; Electrospray ionization mass spectrum; Thermogravimetry

(Received Jun. 8, 2006; accepted Sep. 16, 2006)

* Corresponding author