



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.2014.05.009

离子液体[Bmim]Br 和[Bmim]PF₆的合成 及其物化性质研究

张楠, 邓天龙, 刘明明, 高道林

(天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457)

摘要: 采用超声波辅助法合成离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim]Br)和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim]PF₆),研究了超声处理时间、超声频率和原料物质的量比对[Bmim]Br 产率的影响,以及超声处理时间、超声频率和溶剂与[Bmim]Br 的质量比对[Bmim]PF₆ 产率的影响.结果表明:超声处理时间、超声频率、原料溴代正丁烷与 N-甲基咪唑物质的量比分别为 50 min、20 Hz、1.1 时,[Bmim]Br 产率可达到 98.88%;在超声处理时间、超声频率、溶剂与[Bmim]Br 的质量比分别为 50 min、20 Hz 和 1.5 时,[Bmim]PF₆ 产率可达到 86.54%.采用红外光谱、紫外吸收光谱和核磁共振氢谱对[Bmim]Br 进行结构表征,同时采用对比法,利用红外光谱、紫外吸收光谱对[Bmim]PF₆ 进行表征,并分别测定了[Bmim]Br 和[Bmim]PF₆ 的含水量及其在 10~30 °C 下的密度和折光率与温度的关系.

关键词: 超声波; 离子液体; 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐; 密度; 折光率

中图分类号: TQ252.3

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510(2014)05-0042-06

Synthesis and Physicochemical Properties of Ionic Liquids [Bmim]Br and [Bmim]PF₆

ZHANG Nan, DENG Tianlong, LIU Mingming, GAO Daolin

(Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, College of Marine Science and Engineering,
Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ([Bmim]Br) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim]PF₆) were synthesized by using ultrasonic-assisted method. The factors affecting the productivity of [Bmim]Br including reaction time, frequency, the mole ratio of reactants as well as the productivity of [Bmim]PF₆ including reacting time and mass ratio of solvent to [Bmim]Br were systematically investigated. The results show that the yield of [Bmim]Br was 98.88% under the optimal synthetic conditions of reaction time of 50 min, frequency 20 Hz and mole ratio 1.1, and the yield of [Bmim]PF₆ was 86.54% with reaction time of 50 min, frequency 20 Hz and mass ratio of solvent to [Bmim]Br 1.5. In addition, the structure of [Bmim]Br was characterized by infrared spectra, UV absorption spectra, and NMR spectra; [Bmim]PF₆ was characterized by infrared spectra and UV absorption spectra with antithesis. The contents of water and its corresponding physicochemical properties including density and refractive index between 10 °C and 30 °C were also measured.

Key words: ultrasonic; ionic liquid; 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate; density; refractive index

离子液体是一种室温熔融盐,具有蒸汽压低、电化学窗口宽、离子迁移率高、导电性和热稳定性好等性能,因而被广泛应用于萃取分离和电化学等领域^[1]. [Bmim]Br 是一种典型的二烷基咪唑类离子液体,被

广泛应用于油品脱碳等方面^[2],也是制备[Bmim]PF₆的重要原料. [Bmim]PF₆ 因其具有憎水性强、无挥发性、电化学窗口宽以及良好的溶解性等特点,在萃取分离、化学反应介质以及电沉积等多个领域具有广泛

收稿日期: 2014-04-11; 修回日期: 2014-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21276194)

作者简介: 张楠(1990—),男,安徽涡阳人,硕士研究生;通信作者: 邓天龙,教授, tldeng@tust.edu.cn.

应用^[3-4].

目前,程序升温法和微波合成法^[5-6]仍然是合成[Bmim]Br和[Bmim]PF₆的主要方法.然而,程序升温法存在耗时长且副产物多等缺点;微波合成法虽然极大地缩短了反应时间,但反应速度过快,存在反应条件难以控制和危险性较高等缺点.超声波具有空化现象^[7],可在极短的时间内在局部环境产生高温、高压,促进化学反应进行^[8].因此,超声波法被视为一种清洁、高效的有机合成途径.

本实验采用超声波辅助法合成[Bmim]Br和[Bmim]PF₆两种离子液体,研究了超声处理时间、超声频率和原料物质的量比对[Bmim]Br产率的影响,以及超声处理时间、超声频率和溶剂与[Bmim]Br质量比对[Bmim]PF₆产率的影响.

1 材料与方法

1.1 试剂与设备

N-甲基咪唑(C₄H₆N₂)、溴代正丁烷(C₄H₉Br),分析纯,沃凯国药集团化学试剂有限公司;六氟磷酸钾(KPF₆),分析纯,阿拉丁试剂有限公司;乙酸乙酯(C₄H₈O₂),色谱纯,天津光复精细化工研究所.

FS-150 N 超声波处理器,上海生析超声仪器有限公司; Nicolet 6700 傅里叶红外光谱仪,赛默飞世尔科技分子光谱部; V20 卡尔费休水分仪,梅特勒-托利多公司; DMA 4500 M 数字式密度仪、Abbemat 550 自动折光仪,瑞士安东帕有限公司; RE 3000 A 旋转蒸发仪,上海雅荣生化设备仪器有限公司; UV 2000 紫外可见光谱仪,优尼柯(上海)仪器有限公司; AVANCE 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司; KS-1 康氏振荡仪,江苏金坛市亿通电子有限公司; DZF 6050 真空干燥箱,上海博讯实业有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 合成方法

采用超声波辅助法合成[Bmim]Br和[Bmim]PF₆,合成在氮气环境的超声处理操作箱中进行,N₂的流量为50 mL/min,实验装置如图1所示.

[Bmim]Br合成:将溴代正丁烷和N-甲基咪唑按设定的比例混合,置于烧杯中,持续通入5 min N₂驱除氧.设置超声波处理器的振动时间和间歇时间分别为5 s和2 s,将超声波探头透过封口膜置于烧杯中,开启超声处理器进行反应.合成反应后的液体介质呈淡黄色,冷却至室温,将该液体转移至分液漏斗

中,再加入乙酸乙酯(样品与乙酸乙酯体积比为3:2),在康氏振荡仪上充分振荡2 min,静置10 min,移除乙酸乙酯,重复操作3次.将剩余液体转移至减压旋转蒸发仪中,80℃下减压蒸发除去残留的乙酸乙酯,纯化后的液体移至烧杯,并置于真空干燥箱中,在70℃下真空干燥36 h,即得到产物[Bmim]Br,置于常温干燥器中保存.

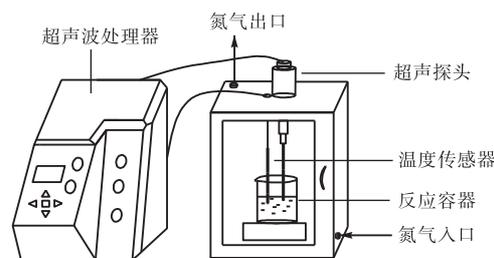


图1 实验仪器装置图

Fig. 1 Apparatus used in the experiment

[Bmim]PF₆合成:将[Bmim]Br和六氟磷酸钾在烧杯中按物质的量比1:1混合,再按设定的比例加入去离子水作为溶剂,持续通入5 min N₂除氧.设置超声波处理器的振动时间和间歇时间分别为10 s和2 s,将超声波探头透过封口膜置于烧杯中,开启超声处理器进行反应.反应结束后液体分为两层,除去上层水相,下层有机相用去离子水反复洗涤,用0.05 mol/L的AgNO₃溶液检测洗涤后的液体,直至溴离子已被完全除去为止.将下层液体转移至旋转蒸发仪中,100℃二甲基硅油油浴中减压蒸馏除去剩余水分,再置于70℃恒温干燥箱中干燥36 h,得到产物[Bmim]PF₆,置于常温干燥器中保存.

1.2.2 合成条件优化

按上述合成方法,采用单因素研究法分别依次考察了超声处理时间、超声频率以及原料溴代正丁烷与N-甲基咪唑的物质的量比对[Bmim]Br合成产率的影响,以及超声处理时间、超声频率及溶剂与[Bmim]Br的质量比对[Bmim]PF₆产率的影响.初始单因素实验参数中,原料物质的量比和质量比参照文献^[6]设定;超声频率初始设定为20 Hz.

1.2.3 谱图分析

采用傅里叶红外光谱仪、紫外光谱仪及核磁共振波谱仪对[Bmim]Br合成产物进行测定,对测得的红外光谱、紫外吸收光谱以及核磁共振氢谱进行分析,进而对实验所得[Bmim]Br产物进行结构表征.

采用傅里叶红外光谱仪、紫外光谱仪对[Bmim]PF₆合成产物进行测定,并对所得的谱图进行分析,

通过合成产物与标准品的谱图对比对[Bmim]PF₆产物进行表征.

1.2.4 物化性质测定方法

采用瑞士可控温数字化在线式密度仪和自动折光仪,分别测定离子液体[Bmim]Br和[Bmim]PF₆在10~30℃下的密度和折光率,测定温度间距为5℃.对测得[Bmim]Br和[Bmim]PF₆的密度、折光率随温度变化的数据进行拟合,并对拟合结果进行分析.

此外,室温下采用卡尔费休水分仪对保存于恒温干燥器中的[Bmim]Br与[Bmim]PF₆的含水量进行

测定.

2 结果与讨论

2.1 [Bmim]Br的合成

2.1.1 合成条件对[Bmim]Br产率的影响

超声处理时间、超声频率及溴代正丁烷与N-甲基咪唑的物质的量比对[Bmim]Br合成产率的影响见图2.

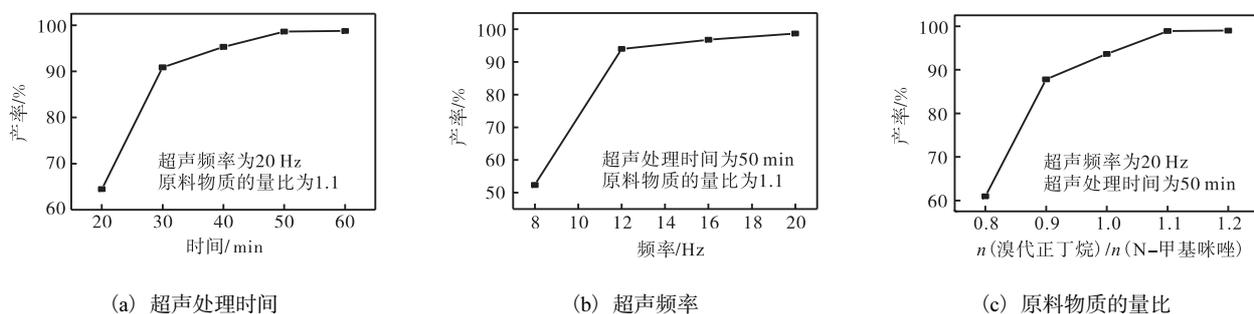


图2 合成条件对[Bmim]Br产率的影响

Fig. 2 Effect of synthetic conditions on the yield of [Bmim]Br

由图2(a)可知,[Bmim]Br的产率随着超声处理时间的增加而增加,当超声处理时间超过50 min后,延长超声处理时间对[Bmim]Br产率无明显影响.因此,确定[Bmim]Br超声处理时间为50 min.由图2(b)可知,[Bmim]Br的产率随着超声频率的升高而增加,当频率为20 Hz时,[Bmim]Br的产率最高.因此,选择超声频率为20 Hz.由图2(c)可知,[Bmim]Br的产率随着溴代正丁烷与N-甲基咪唑物质的量比的提高而增加,当物质的量比超过1.1时,产率升高并不明显,因此,选择溴代正丁烷和N-甲基咪唑物质的量比为1.1.

2.1.2 [Bmim]Br的谱图分析

测得[Bmim]Br产物的红外光谱如图3所示.

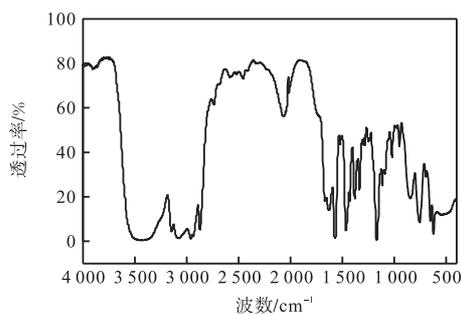


图3 [Bmim]Br的红外光谱图

Fig. 3 Infrared spectrum of the synthesized [Bmim]Br

由图3可知:波数在3440.9 cm⁻¹处为O—H键的伸缩振动峰;波数位于3141.2、3073.1、2960.4、2871.3 cm⁻¹处为咪唑环上的C—H键伸缩振动峰;波数位于1571.7 cm⁻¹和1465.2 cm⁻¹处为咪唑环上C=N的伸缩振动和芳香骨架的振动峰;波数在1166.8 cm⁻¹处为咪唑环的伸缩振动峰;合成产物的红外光谱图与文献[9]中[Bmim]Br红外光谱图吻合.

离子液体的紫外光谱分析是基于离子液体中含有的有机阳离子在紫外区具有特征吸收峰的原理,对离子液体进行表征.以乙醇为溶剂和参比,分别测定质量浓度为0.042 g/L和0.066 g/L的[Bmim]Br产物稀溶液在200~400 nm范围内的吸光度,结果见图4.

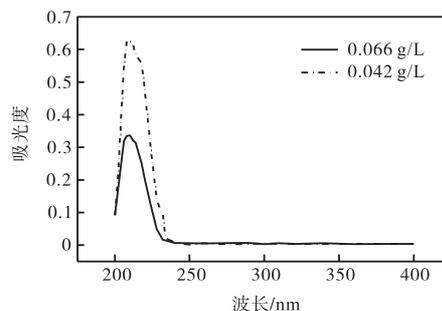
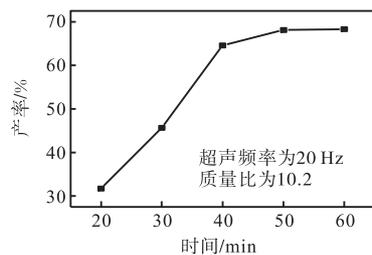


图4 [Bmim]Br的紫外吸收光谱

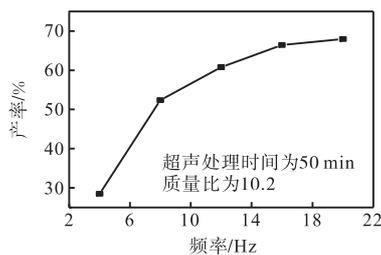
Fig. 4 UV absorption spectra of the synthesized [Bmim]Br

由图 4 可知:不同质量浓度的[Bmim]Br 产物在 200 ~ 400 nm 范围内的最大吸收波长保持不变;在 $\lambda_{\max} = 208.0$ nm,虽然咪唑杂环上的 C=N 双键和 C=C 双键有区别,由于[Bmim]Br 中阴离子 Br⁻存在,咪唑环上失去 1 个电子而剩下 6 个电子,符合休克尔规则,咪唑环为共平面的封闭共轭体系,具有芳香性,整个共轭咪唑环系形成闭合的大 π 键,由于在 [Bmim]PF₆ 分子中只有咪唑杂环对紫外有吸收,因此在 200 ~ 400 nm 范围内只有一个强吸收峰,即 $\lambda_{\max} = 208.0$ nm,与文献[4]报道一致。

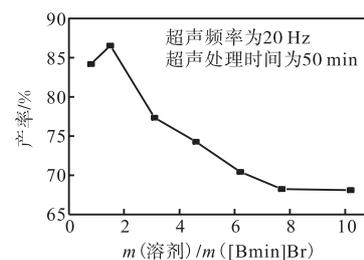
以氘代氯仿为溶剂,在 298.15 K 的温度下测定 [Bmim]Br 产物的核磁共振氢谱,结果如图 5 所示.分析如下:¹H NMR(400 MHz, CDCl₃, δ): 0.97 [t, 3 H, —CH₂CH₃], 1.406 ~ 1.387 [m, 2 H, —CH₂CH₂CH₃], 1.93 [m, 2 H, —CH₂CH₂CH₃], 4.15 [s, 3 H, —NCH₃], 4.35 ~ 4.37 [t, 2 H, —NCH₂—], 7.65 [s, 1 H, —NCH=], 7.77 [s, 1 H, —NCH=], 10.28 [s, 1 H, —NCHN—].



(a) 超声处理时间



(b) 超声频率



(c) 溶剂与[Bmim]Br 质量比

图 6 合成条件对[Bmim]PF₆ 产率的影响Fig. 6 Effect of synthetic conditions on the yield of [Bmim]PF₆

由图 6(a)可知,当超声处理时间由 20 min 增加至 50 min 时,[Bmim]PF₆ 的产率不断增加,但当超声处理时间超过 50 min 后,[Bmim]PF₆ 的产率没有明显增加,因此,选择超声处理时间为 50 min.由图 6(b)可知,[Bmim]PF₆ 的产率随着超声频率的升高而增加,当频率为 20 Hz 时产率最大,达到 67.98%,因此选择超声频率为 20 Hz.由图 6(c)可知,当溶剂与 [Bmim]Br 质量比由 10.2 降低至 1.5 时,[Bmim]PF₆ 的产率由 68.12%逐渐升高至 86.54%,若继续减少溶剂与[Bmim]Br 质量比至 0.8,[Bmim]PF₆ 的产率反而下降,因此选择溶剂与[Bmim]Br 质量比为 1.5.

2.2.2 [Bmim]PF₆ 的谱图分析

测定 [Bmim]PF₆ 产物的红外光谱,并与 [Bmim]PF₆ 标准品(市售,纯度 > 99%)进行对比,结果见图 7.由图 7 可知:在波数 3 128.3 cm⁻¹ 和 3 170.6 cm⁻¹ 处为咪唑环上 C—H 键的伸缩振动峰;

位于 2 970.8、2 934.3、2 874.5 cm⁻¹ 处为饱和烷基中 C—H 键的对称和不对称伸缩振动峰;位于 1 580.7 cm⁻¹ 和 1 470.8 cm⁻¹ 处为咪唑环骨架的振动峰;837.9 cm⁻¹ 处为 P—F 伸缩振动峰;合成的产物与标准品的红外光谱谱图一致,且与文献[6]相符。

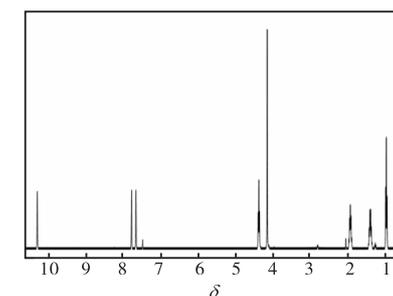


图 5 [Bmim]Br 的核磁共振氢谱

Fig. 5 ¹H NMR of the synthesized [Bmim]Br

结合红外谱图、紫外吸收光谱以及核磁共振氢谱的分析结果表明,合成产物为离子液体[Bmim]Br,由于[Bmim]Br 中阴离子为溴离子,因此对核磁氢谱没有影响。

2.2 [Bmim]PF₆ 的合成

2.2.1 合成条件对[Bmim]PF₆ 产率的影响

超声处理时间、超声频率和溶剂与[Bmim]Br 质量比对[Bmim]PF₆ 产率的影响见图 6.

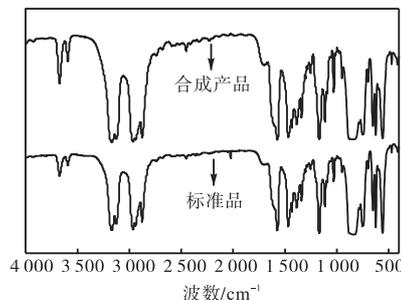


图 7 [Bmim]PF₆ 合成产物红外谱图与标准品红外谱图对比
Fig. 7 Comparison of infrared spectrum of synthesized [Bmim]PF₆ with the standard spectra

以去离子水为溶剂和参比,测定了质量浓度为 0.020 g/L 和 0.030 g/L 的[Bmim]PF₆ 稀溶液在 200 ~ 400 nm 范围内的吸光度,实验结果见图 8.

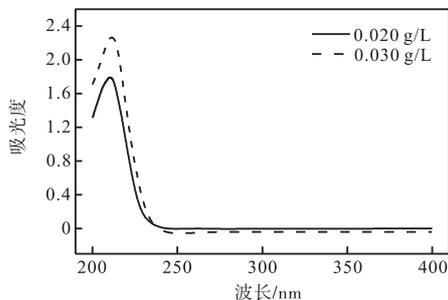


图 8 [Bmim]PF₆ 的紫外吸收光谱
Fig. 8 UV absorption spectra of [Bmim]PF₆

由图 8 可知,不同浓度的离子液体在 200 ~ 400 nm 范围内的最大吸收波长保持不变, $\lambda_{\max} = 210.0$ nm. 由于[Bmim]PF₆ 中咪唑环服从休克尔规则,整个共轭咪唑环系形成闭合的 π 键,咪唑环为共平面的封闭共轭体系,具有芳香性,[Bmim]PF₆ 分子中只有咪唑杂环对紫外有吸收,因此在 200 ~ 400 nm 范围内只有一个强吸收峰,即 $\lambda_{\max} = 210.0$ nm,与文献[4]报道一致.

通过[Bmim]PF₆ 产物与标准品的红外谱图对比,以及紫外吸收光谱表征,结果表明成功合成了产品[Bmim]PF₆.

2.3 [Bmim]Br 和[Bmim]PF₆ 物化性质研究

2.3.1 [Bmim]Br 的物化性质

[Bmim]Br 的密度和折光率与温度的关系见图 9.

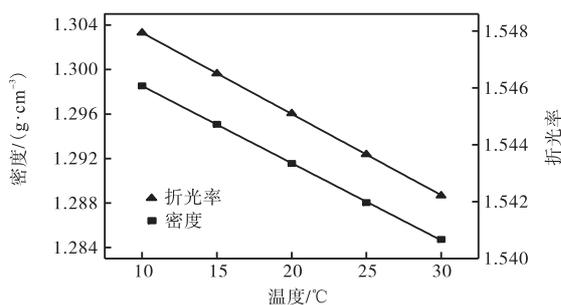


图 9 [Bmim]Br 的密度和折光率与温度的关系
Fig. 9 Relationship between densities, refractive indices of [Bmim]Br and temperature

由图 9 可知:在 10 ~ 30 °C 范围内,[Bmim]Br 密度随着温度的升高而呈线性降低,密度在 10 °C 和 30 °C 时分别为 1.298 54 g/cm³ 和 1.284 71 g/cm³,其线性关系为 $y = -0.0007x + 1.3055$ (x 为温度, y 为密度),线性相关系数 $r = 0.9999$; [Bmim]Br 折光率

随温度的变化趋势与密度相同,折光率在 10 °C 和 30 °C 时分别为 1.547 937 和 1.542 216,与温度的线性关系为 $y = -0.0003x + 1.5508$ (x 为温度, y 为折光率),线性相关系数 $r = 1$.

采用卡尔费休水分仪测定干燥后的 [Bmim]Br 样品的含水量 ($m(\text{水})/m(\text{样品}) \times 100\%$),为 0.15%.

2.3.2 离子液体[Bmim]PF₆ 的物化性质

[Bmim]PF₆ 的密度、折光率与温度的关系见图 10.

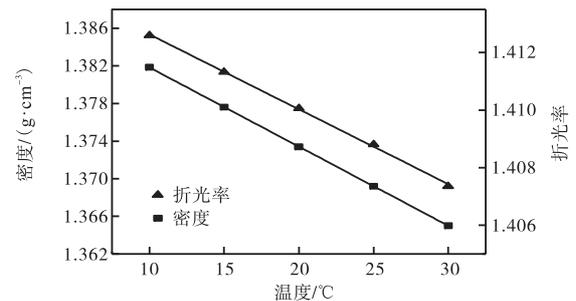


图 10 [Bmim]PF₆ 的密度和折光率与温度的关系
Fig. 10 Relationship between densities, refractive indices of [Bmim]PF₆ and temperature

由图 10 可知:在 10 ~ 30 °C 范围内,[Bmim]PF₆ 的密度随温度的升高而呈线性降低,密度在 10 °C 和 30 °C 时分别为 1.381 86 g/cm³ 和 1.365 01 g/cm³,其线性关系为 $y = -0.0008x + 1.3903$ (x 为温度, y 为密度),线性相关系数 $r = 1$; 同样,在 10 ~ 30 °C 范围内,[Bmim]PF₆ 的折光率随温度的升高而线性降低,折光率在 10 °C 和 30 °C 时分别为 1.412 598、1.407 357,其线性方程为 $y = -0.0003x + 1.4152$ (x 为温度, y 为折光率),线性相关系数 $r = 0.9992$.

采用卡尔费休水分仪测定干燥后的 [Bmim]PF₆ 样品的含水量为 0.05%.

3 结 语

在超声波条件下,合成离子液体[Bmim]Br 和 [Bmim]PF₆,采用红外光谱和紫外光谱等方法对合成的产物分别进行分析,结果表明成功合成了离子液体[Bmim]Br 与[Bmim]PF₆. 在本实验条件下,确定了[Bmim]Br 的优化合成条件为超声处理时间 50 min、超声频率 20 Hz、溴代正丁烷与 N-甲基咪唑物质的量比 1.1,此时[Bmim]Br 产率最高,为 98.88%;确定了[Bmim]PF₆ 的优化合成条件为超声处理时间 50 min、超声频率 20 Hz、溶剂与[Bmim]Br 质量比 1.5,此时[Bmim]PF₆ 产率为 86.54%. 合成产物

[Bmim]Br和[Bmim]PF₆的含水量分别为0.15%和0.05%,密度和折光率与温度均呈负相关关系。

参考文献:

- [1] Vidal L, Psillakis E, Domini C E, et al. An ionic liquid as a solvent for headspace single drop microextraction of chlorobenzenes from water samples[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 584(1): 189–195.
- [2] 梁蕾, 宣爱国, 吴元欣, 等. 离子液体[Bmim]Br的制备及应用[J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(19): 63–66.
- [3] 韩菲, 裴亮, 王理明. 离子液体在萃取分离中的应用[J]. *过滤与分离*, 2009, 19(2): 19–21.
- [4] 翁家峰. 室温离子液体中电沉积银的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [5] 关卫省, 李宇亮, 茹静, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体的合成[J]. *应用化工*, 2010, 39(6): 818–826.
- [6] 张德超, 张丽鹏, 于先进, 等. 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体的合成与表征[J]. *化工时刊*, 2012, 29(2): 5–8.
- [7] 张新波, 王家龙, 张雅娟, 等. 超声波在有机合成中的应用[J]. *化学试剂*, 2006, 28(10): 593–596.
- [8] Li Jitai, Li Tongshuangl, Li Lijun, et al. Synthesis of ethyl α -cyanocinnamates under ultrasound irradiation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 6(4): 199–201.
- [9] 何爱珍, 王坤, 刘红光, 等. 离子液体中间体1-丁基-3-甲基咪唑溴盐的合成[J]. *精细石油化工进展*, 2009, 10(11): 22–24.

责任编辑: 常涛

(上接第23页)

- [4] Zhang M, Volpert O, Shi Y H, et al. Maspin is an angiogenesis inhibitor[J]. *Nature Medicine*, 2000, 6(2): 196–199.
- [5] Liu J, Yin S, Reddy N, et al. Bax mediates the apoptosis-sensitizing effect of maspin[J]. *Cancer Research*, 2004, 64(5): 1703–1711.
- [6] Jiang N, Meng Y, Zhang S, et al. Maspin sensitizes breast carcinoma cells to induced apoptosis[J]. *Oncogene*, 2002, 21(26): 4089–4098.
- [7] Law R H, Zhang Q W, McGowan S, et al. An overview of the serpin superfamily[J]. *Genome Biology*, 2006, 7(5): 216.
- [8] Zou Z, Anisowicz A, Hendrix M J, et al. Maspin, a serpin with tumor-suppressing activity in human mammary epithelial cells[J]. *Science*, 1994, 263(5146): 526–529.
- [9] Maass N, Biallek M, Rösler F, et al. Hypermethylation and histone deacetylation lead to silencing of the maspin gene in human breast cancer[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2002, 297(1): 125–128.
- [10] Evan G I, Vousden K H. Proliferation, cell cycle and apoptosis in cancer[J]. *Nature*, 2001, 411(6835): 342–348.
- [11] Moiseeva E P, Almeida G M, Jones G D D, et al. Extended treatment with physiologic concentrations of dietary phytochemicals results in altered gene expression, reduced growth, and apoptosis of cancer cells[J]. *Molecular Cancer Therapeutics*, 2007, 6(11): 3071–3079.
- [12] Shachar B B, Feldstein O, Hacohen D, et al. The tumor suppressor maspin mediates E2F1-induced sensitivity of cancer cells to chemotherapy[J]. *Molecular Cancer Research*, 2010, 8(3): 363–372.

责任编辑: 周建军