

甲基丁基咪唑四羰基钴离子液体的改进合成与表征

邓凡果^{1,2}, 胡 斌¹, 孙 伟^{1*}, 夏春谷^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000

2. 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要: 对新型甲基丁基咪唑四羰基钴离子液体的合成方法进行了有效的改进, 克服了文献方法中的某些不足, 并因而能够首次稳定地以更高的纯度获得该种离子液体. 对其进行了全面的谱学表征证明了产物的结构和纯度.

关 键 词: 四羰基钴; 离子液体; 合成; 表征

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

离子液体作为近年来研究的热点, 还在持续受到学术界, 尤其是催化界的广泛关注^[1~4]. 目前离子液体在催化方面的应用, 大部分仍限于作为反应介质或同时作为溶剂和催化剂等, 但在这种应用中, 价格昂贵的离子液体用量很大是一个明显的不足, 而以催化量的离子液体实现的反应还不多见. 金属有机离子液体 (Organometallic Ionic Liquids)^[5~10] 由于将一些金属有机结构片段负载到离子液体型化合物中而具有潜在的催化性能和一定的可重复使用性, 因而可作为离子液体催化剂的一种良好选择.

四羰基钴阴离子是一种广泛应用于多种重要的均相催化反应的催化活性物种^[11~14]. 但由于其中钴金属呈-1价, 表现出极强的还原性, 因而它的大多数化合物对空气都十分敏感, 极易被空气氧化变质, 很大程度上限制了它直接作为催化剂的应用. 到目前为止, 文献报道的事实上以四羰基钴为有效成分的催化体系大多以由八羰基二钴 $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ 与碱原位形成的催化体系为主^[15~17].

自从 2001 年 Dyson 等人报道了第一例含有羰基金属阴离子的离子液体以来^[5], 这类新颖的金属有机离子液体就引起了人们的关注. 它突破了常规离子液体以 BF_4^- 或者 PF_6^- 等基团为阴离子的惯例, 创造性地将活泼的金属有机片段四羰基钴作为离子液体的阴离子部分, 得到的物质除了一定程度空气敏感以外, 具有一切常规离子液体的性质, 尤其

是还作为可循环催化剂催化溴代芳香酮的脱溴反应^[5]. 该文被广泛引用^[3,18~20], 然而, 可能的后续工作却一直很罕见. 考虑到四羰基钴优异的催化性能及其在羰基化反应中广泛的应用, 在本文中, 我们对这种化合物的合成和应用进行了进一步深入的研究. 结果表明, 改进的合成方法能够简便地得到更为纯净的目标化合物, 并进行一系列完整的谱学表征, 使我们首次对该物质的状态和性质有了更加深入和系统的认识.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有的金属有机合成操作均使用惰性气氛手套箱或经典的 Schlenk 真空线技术完成. 除单独申明以外, 所有使用的试剂均为分析纯并无需纯化直接使用. 手套箱中用到的四氢呋喃 (THF) 在 Ar 气保护下以 Na/二苯甲酮体系除水除氧处理并蒸出. 蒸馏水在使用前密封用 Ar 气鼓泡除氧气 10 分钟以上.

红外光谱使用 Bruker IFS 120HR 红外光谱仪测试, 核磁共振表征使用 Varian INOVA 400M 核磁共振仪进行, 紫外-可见光谱采用 HP 8453 型光谱仪测试, ESI 质谱采用 Waters ZQ4000 液相质谱联用仪工作在 ESI 模式, 以甲醇为溶剂进行测试, 有机元素分析数据在 Vario EL 元素分析仪上获得, 金属 Co 的 ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) 元素分析数据在 IRIS ER/S 测

收稿日期: 2008-08-27; 修回日期: 2008-10-28.

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20533080, 20625308).

作者简介: 邓凡果, 男, 1983 年生, 博士研究生.

* 通讯联系人, E-mail: wsun@lzb.ac.cn, cgxia@lzb.ac.cn.

试仪上获得. TGA 测试在德国 Netzsch STA 449C Jupiter 型同步热分析仪上完成.

1.2 甲基丁基咪唑溴盐 ([bmim]Br) 的合成

离子液体的前驱体甲基丁基咪唑溴盐按文献报道的方法合成^[21]. 将 1-甲基咪唑(8.21 g, 0.1 mol) 与溴代正丁烷(15.07 g, 0.11 mol) 加入 100 mL 圆底烧瓶中, 以 20 mL 无水乙醇为溶剂, 回流搅拌反应 24 h. 反应结束后旋转蒸发除去溶剂乙醇及未反应的溴代正丁烷, 用乙醇和乙酸乙酯重结晶, 得到白色的 [bmim]Br 盐经 ESI-MS 表征. 真空干燥后置干燥器中备用.

1.3 甲基丁基咪唑四羰基钴离子液体 ([bmim][Co(CO)₄]) 在水相中的合成

离子液体甲基丁基咪唑四羰基钴采用改进的水相离子交换方法合成. 在 Ar 气氛手套箱中使用文献方法^[22]制得 KCo(CO)₄ 盐的四氢呋喃 (THF) 溶液 (5 mmol) 作为前驱体, 密闭在 Schlenk 管中转移至真空线上, 用注射器将 [bmim]Br 的去氧蒸馏水溶液 (5.5 mmol) 注入, 反应瞬间完成, 得到亮黄色油状的液体因难溶而从水相析出. 补加 20 mL 二氯甲烷溶解之, 以更显著地形成一有机相 (二氯甲烷相). 抽去上层无色水相, 并以 3 × 20 mL 去氧蒸馏水洗涤有机相, 最后抽尽水相, 将有机相转移至事先备好的 Ar 气保护的, 装有无水硫酸镁的圆底烧瓶中干燥 2 ~ 3 h, 在 Ar 气保护下滤出浅黄色清液, 减压蒸出溶剂二氯甲烷, 即得到目标产物 [bmim][Co(CO)₄] 为亮黄色油状液体.

1.4 甲基丁基咪唑四羰基钴离子液体 ([bmim][Co(CO)₄]) 的系列谱学表征

用红外、¹H 和 ¹³C 核磁共振、ESI-MS、UV-Vis 及元素分析等手段对目标化合物进行了全系列谱学

表征. IR (KBr 压片): 1 882 cm⁻¹; ¹H NMR (全氘代丙酮): δ 9.007 (br s, 1 H), 7.663 (br s, 1 H), 7.663 (br s, 1 H), 4.316 (br s, 2 H), 4.030 (br s, 3 H), 1.904 (br s, 2 H), 1.362 (br s, 2 H), 0.920 (br s, 3 H); ¹³C NMR (全氘代丙酮): δ 136.015, 123.601, 122.242, 49.236, 35.601, 31.541, 18.844, 12.572; ¹H NMR (纯样): δ 9.052 (s, 1 H), 7.941 (s, 1 H), 7.886 (s, 1 H), 4.718 (t, 2 H), 4.466 (s, 3 H), 2.405 (quintet, 2 H), 1.823 ~ 1.915 (sextet, 2 H), δ 1.414 (t, 3 H); ¹³C NMR (纯样): δ 136.100, 124.548, 123.228, 50.686, 37.005, 32.495, 20.081, 13.870; UV-Vis: 见图 5, 图 6, ESI-MS 正模式: m/z 139 ([bmim]⁺); ESI-MS 负模式: m/z 171 ([Co(CO)₄]⁻), 143 ([Co(CO)₃]⁻), 115 ([Co(CO)₂]⁻); 有机及 ICP 元素分析计算值: C₁₂H₁₅N₂O₄Co: C, 46.46; H, 4.87; N, 9.03; Co, 20.00; 实测值: C, 47.07; H, 5.01; Co, 19.75.

2 结果与讨论

2.1 离子液体的合成与性质

甲基丁基咪唑四羰基钴是一类新型的金属有机离子液体, 除同样具有由阴阳离子组成, 在室温下为液体, 蒸气压极低等特征以外, 与常规离子液体不同, 它对空气中氧气的氧化作用是较为敏感的. 如图 1(a) 所示, 目前文献中这类化合物惟一的合成方法, 是将两种前驱体同时溶于有机溶剂 (文献中使用的是丙酮) 进行离子交换^[5], 副产物 (无机盐) 将从有机相中沉淀出来, 过滤之后蒸干有机溶剂即得到目标产物. 但是, 这种方法还存在着一些改进的可能.

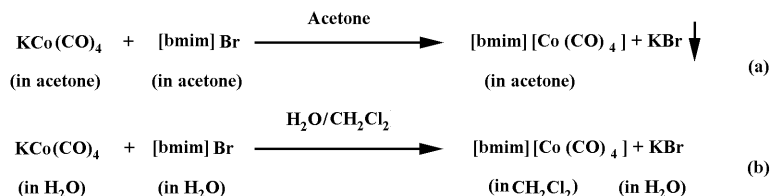


图 1 离子液体 [bmim][Co(CO)₄] 的经典 (a) 和改进 (b) 合成

Fig. 1 The literature and improved synthesis of [bmim][Co(CO)₄]

甲基丁基咪唑卤盐在丙酮中的溶解性并不好, 而在无水无氧合成操作中, 第二试剂的加入通常都是采用液体注射的形式, 因此我们在重复文献合成

方法时需要加入大量的溶剂丙酮以完全溶解试剂甲基丁基咪唑, 造成了不便. 更重要的是, 离子交换的过程在丙酮中进行, 除大部分副产物无机盐析出

以外，所有的反应物和目标产物都在同一体系中，无论两种原料之间采取如何的配比（文献中是 [bmim]Cl 过量为 1.3eq.），都将不可避免地造成原料残留于有机体系中，并继而残留于除溶剂后的目标产物中，将显著地影响目标产物的纯度。

我们考虑到离子交换反应的两种原料均为很好的水溶性盐类，并且对水均稳定，因此设计使用去氧的蒸馏水为溶剂进行离子交换，如图 1(b) 所示。此法的另一个突出优点是，反应结束后，两种原料及副产物无机盐全部溶解在水相中，而目标产物将作为惟一一种不溶于水的油状物质析出，经二氯甲

烷大量稀释后能够显著地与水相分离，从而得到很纯的目标产物的二氯甲烷溶液。

减压蒸去溶剂以后，得到的物质在常温下为亮黄色油状液体，在高真空下未见明显的质量损失，可见具有离子液体的一般特征。对其进行了一些常见的溶解性定性测试，结果总结于表 1。可见该物质由于其离子性，一般地易溶于强极性有机溶剂而不易溶于弱极性溶剂。但是，该物质与水不互溶，类似于 PF₆ 类离子液体；并且虽然易溶于二氯甲烷，却难溶于类似溶剂三氯甲烷，这可成为该类化合物的一个标志性特征。

表 1 [bmim][Co(CO)₄] 在一些常见有机溶剂中的溶解性
Table 1 The solubility of [bmim][Co(CO)₄] in common organic solvents

MeOH	THF	CH ₂ Cl ₂	Acetonitrile	Ethyl acetate
Soluble	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Et ₂ O	Toluene	CHCl ₃	C ₆ H ₁₄	H ₂ O
Partly soluble	Partly soluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

此外，该物质的流动性很好，与粘度偏大的常规离子液体相比，这是该离子液体的一个优点。这可能是因为不同于大部分常规离子液体（BF₄⁻，PF₆⁻）的两层原子，本文中离子液体的阴离子 [Co(CO)₄]⁻ 为三层原子结构（图 2），更大体积的阴离

子使得该离子液体的阴阳离子间距更大，进而导致离子间相互作用更弱；此外，[Co(CO)₄]⁻ 端基氧与常规阴离子端基氟相比，前者与阳离子烷基氢可能形成的氢键作用要远远弱于后者，这些因素都使得其粘度更低。

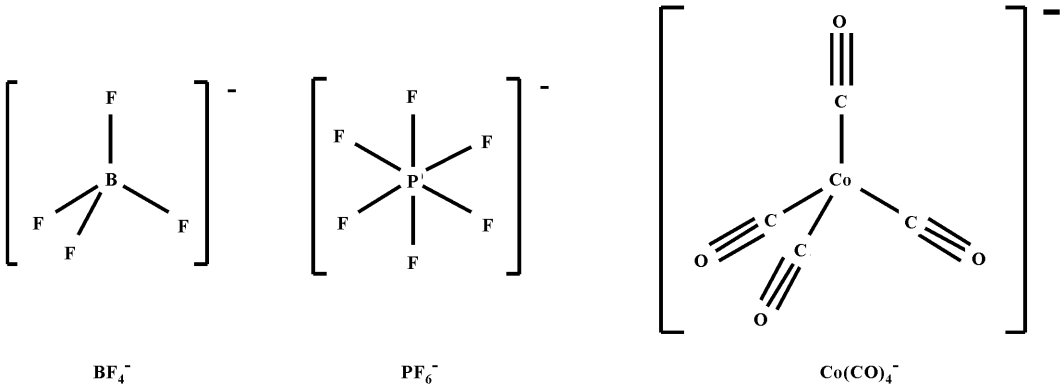


图 2 离子液体常规阴离子 (BF₄⁻，PF₆⁻) 与四羰基钴阴离子 ([Co(CO)₄]⁻) 的结构比较
Fig. 2 Structures of conventional anions of ionic liquids vs [Co(CO)₄]⁻

2.2 谱学表征

我们首次对该化合物进行了全系列谱学表征，用红外、¹H 和 ¹³C 核磁共振、ESI-MS、UV-Vis 及元素分析等手段完全证明了目标产物的结构和纯度。由于该离子液体相当的空气敏感性，尽可能严格的 Ar 气氛保护使我们能够在目标化合物不氧化变质的前提下进行正确的表征。

如图 3 所示，离子液体 [bmim][Co(CO)₄] 的红外光谱在 2 876 ~ 2 963 cm⁻¹ 波数范围内出现了它应有的甲基、亚甲基伸缩振动峰，1 383 和 1 465 cm⁻¹ 的甲基弯曲振动峰等，指示了咪唑环上的饱和烃基的存在；3 114、3 159 cm⁻¹ 为咪唑环的 C-H 伸缩振动，1 166、1 107 cm⁻¹ 为咪唑环 C-H 的面内弯曲振动，831、743 cm⁻¹ 为咪唑环 C-H 的立体弯曲振动；

1882 cm^{-1} 为典型的端羰基 T_2 吸收峰^[5,23], 当归属于 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 离子, 而 2008 cm^{-1} 为 A_1 吸收峰, 指示了 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 与标准的四面体型结构相比有一定程度的扭转变形, 这可能是四羰基钴与阳离子之间有一定的氢键作用引起的^[23,24].

从实验部分可以看到, ^1H 和 ^{13}C 核磁共振表征

确定了阳离子部分的结构和纯度. ESI-MS 进一步证明其完全纯净地由单一阴离子 ($[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$) 和单一的阳离子 ($[\text{bmim}]^+$) 所组成, 未见任何其它杂峰. 只是在电离作用下, 阴离子 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 会部分脱羰基生成相应的类似物 $[\text{Co}(\text{CO})_3]^-$ 和 $[\text{Co}(\text{CO})_2]^-$ 等. 元素分析的结果也与计算值相符.

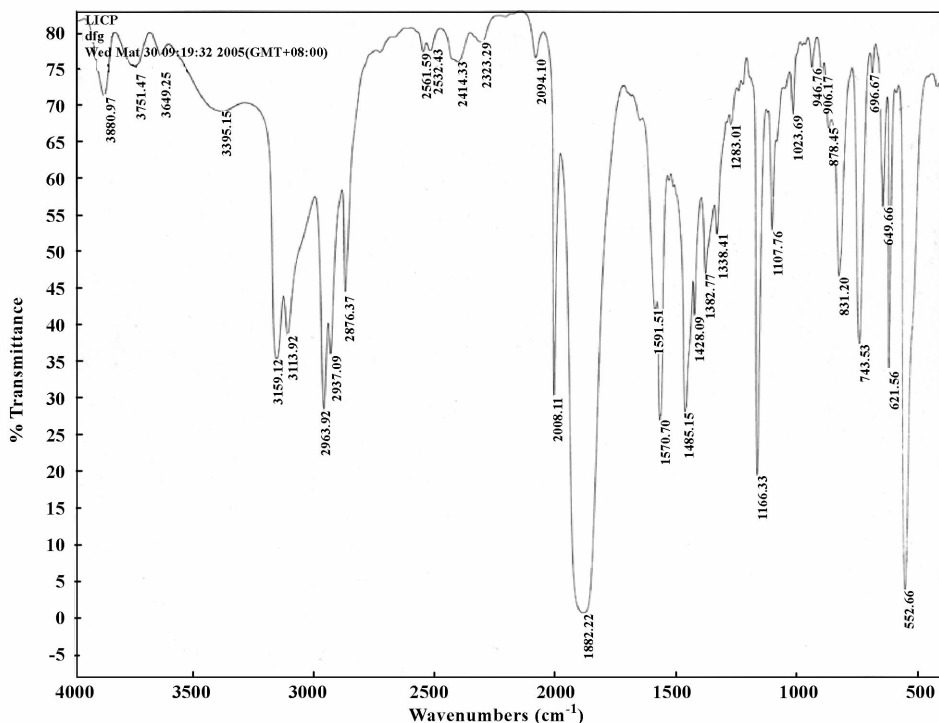


图 3 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的红外光谱

Fig. 3 The IR spectrum of $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$

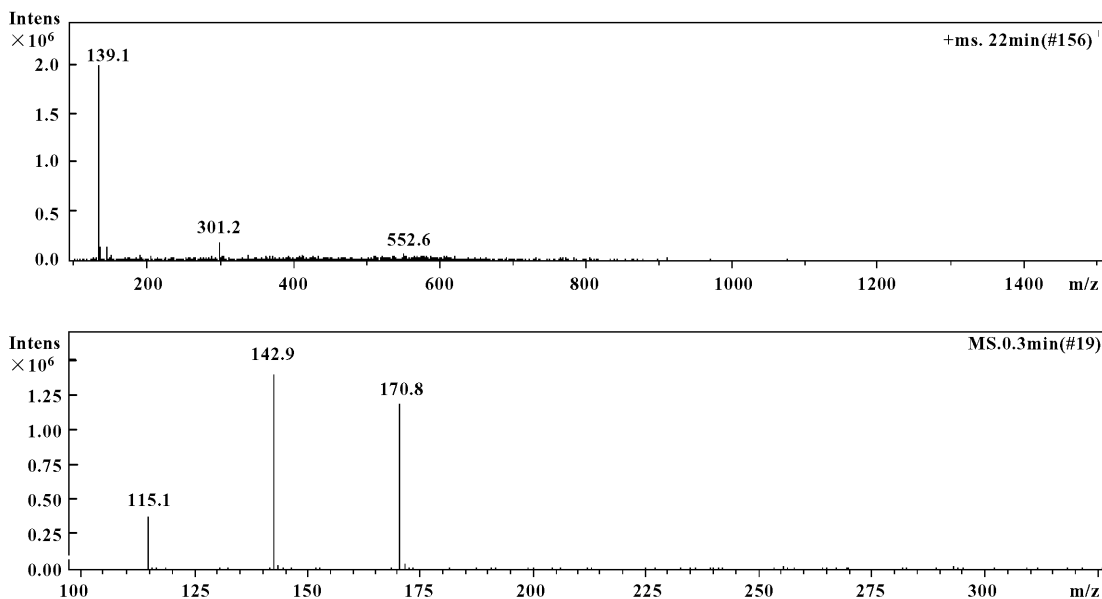


图 4 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的 ESI-MS 谱图

Fig. 4 ESI-MS spectrum of $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$

在 UV-Vis 表征(图 5, 图 6)中, 我们发现原料 $\text{KCo}(\text{CO})_4$ 与产物 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的丙酮溶液均在 332 nm 附近达到吸收峰值, 这可以归属为 $[\text{Co}(\text{CO})_4]$ 中羰基多重键的共轭作用^[25]; 而原料 $[\text{bmim}]\text{Br}$ 与产物 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的二氯甲烷溶液(因 $[\text{bmim}]\text{Br}$ 在丙酮中的吸收峰处受丙酮的远紫外区紫外噪音影响较大)一致, 均在 233 nm 附近, 体现了 $[\text{bmim}]^+$ 中咪唑环上的共轭^[26]. 因此, 产物 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 宏观上表现出单一紫外吸收峰可能是阴阳离子各自的吸收出现在同一位置, 相互叠加而形成的.

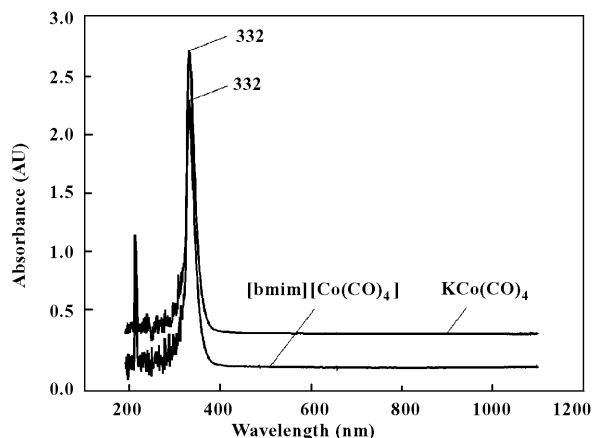


图 5 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 及其合成原料 $\text{KCo}(\text{CO})_4$

在二氯甲烷中的紫外-可见光谱

Fig. 5 UV-Vis spectra of $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ and its precursor $\text{KCo}(\text{CO})_4$

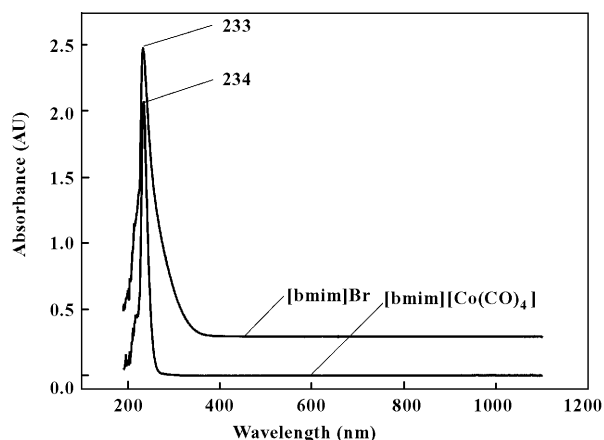


图 6 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 及其合成原料 $[\text{bmim}]\text{Br}$

在二氯甲烷中的紫外-可见光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ and its precursor $[\text{bmim}]\text{Br}$

此外, 我们还对目标化合物作了 TGA 热稳定性的表征. 从测试结果我们可以看到, 该化合物的热分解起始温度在 253.6 °C. 这样的稳定性足以满足绝大多数化学反应体系的要求. 尤其是在这类羰基钴物种催化的特效反应——多种催化羰基化反应中, 反应温度一般都不超过 200 °C, 因此该化合物完全可以胜任作为潜在的良好的羰基化反应催化剂的要求.

3 结 论

通过对文献合成方法的改进, 采用新的水相离子交换, 大大完善了新型金属有机离子液体 $[\text{bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4]$ 的合成, 与旧法(有机相离子交换)相比, 水相能够完全将所有的残余原料和副产物与产物所在的有机相分离开来, 从而能够首次以较高的纯度获得该离子液体. 此法可以应用到烷基咪唑四羰基钴离子液体或其它类似的羰基金属离子液体的合成中, 成为一种高效、广泛使用的手段. 此外, 也因而能够首次对该新颖的离子液体进行全面的谱学表征, 进一步确定了它的结构和纯度, 对该化合物的性质和特点也有了更系统深入的认识. 这将帮助对我们继续发展对此类新型离子液体的合成研究及其进一步在催化等领域中的应用.

参考文献:

- [1] a. Welton T. *Chem. Rev.* [J], 1999, **99**: 2 071 ~ 2 084
b. Wang Peng(王 鹏), Gao Jin-sen(高金森), Wang Da-xi(王大喜), *et al. J. Mol Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(3): 278 ~ 283
c. Xin Jia-ying(辛嘉英), Zhao Yong-jie(赵永杰), Xia Chun-gu(夏春谷), *et al. J. Mol Catal. (China)* (分子催化) [J], 2006, **20**(1): 76 ~ 83
- [2] a. Wasserscheid P, Keim W. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2000, **39**: 3 773 ~ 3 789
b. Deng Chang-xi(邓昌烯), Yang Yong(杨 勇), Yuan You-zhu(袁友珠). *J. Mol Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(1): 13 ~ 18
- [3] a. Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. *Chem. Rev.* [J], 2002, **102**: 3 667 ~ 3 692
b. Lu Rui-ling(路瑞玲), Li Zhen(李 臻), Chen Jing(陈 静), *et al. J. Mol Catal. (China)* (分子催化) [J], 2007, **21**(3): 268 ~ 271
c. Shao Li-li(邵丽丽), Wang Weng-juan(王雯娟), Peng Hui-qi(彭惠琦), *et al. J. Mol Catal. (China)* (分

- 子催化) [J], 2007, **21**(6): 520 ~ 524
- [4] Welton T. *Coord. Chem. Rev.* [J], 2004, **248**: 2 459 ~ 2 477
- [5] Brown R J C, Dyson P J, Ellis D J, *et al.* *Chem. Commun.* [J], 2001, 1 862 ~ 1 863
- [6] Schottenberger H, Wurst K, Horvath U E I, *et al.* *Dalton Trans.* [J], 2003, 4 275-4 281
- [7] Fei Z, Zhao D, Scopelliti R, *et al.* *Organometallics* [J], 2004, **23**: 1 622-1 628
- [8] Gao Y, Twamley B, Shreeve J M. *Inorg. Chem.* [J], 2004, **43**: 3 406 ~ 3 412
- [9] Moret M E, Chaplin A B, Lawrence A K, *et al.* *J. Organometallics* [J], 2005, **24**: 4 039 ~ 4 048
- [10] Fei Z, Geldbach T J, Zhao D, *et al.* *Chem. Eur. J.* [J], 2006, **12**: 2 122 ~ 2 130
- [11] Li Guang-xing (李光兴), Huang Han-min (黄汉民), Wang Jun-yi (王俊义). *Hubei Chemical (China) (湖北化工)* [J], 1999, **3**: 5
- [12] Steven E N J, Goodman N. *Angew. Chem. Int. Ed.* [J], 2002, **41**: 4 703 ~ 4 705
- [13] Polas A, Wilton-Ely J, Slawin A M Z, *et al.* *Dalton Trans.* [J], 2003, 4 669 ~ 4 677
- [14] Ardura D, Lopez R. *J. Org. Chem.* [J], 2007, **72**: 3 259 ~ 3 267
- [15] Kim H S, Bae J Y, Lee J S, *et al.* *Appl. Catal. A: Gen.* [J], 2006, **301**: 75 ~ 78
- [16] Liu J, Chen J, Xia J C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2006, **250**: 232 ~ 236
- [17] Tucci E R, Gwynn B H. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1964, **86**: 4 838 ~ 4 841
- [18] Lin I J B, Vasam C S. *J. Organomet. Chem.* [J], 2005, **690**: 3 498 ~ 3 512
- [19] Handy S T. *Curr. Org. Chem.* [J], 2005, **9**: 959 ~ 988
- [20] Davis J H. *Chem. Lett.* [J], 2004, **33**: 1 072 ~ 1 077
- [21] Kumar A, Pawar S S. *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2004, **208**: 33 ~ 37
- [22] Edgell W F, Lyford J. *Inorg. Chem.* [J], 1970, **9**: 1 932 ~ 1 933
- [23] Edgell W F, Yang M T, Koizumi N. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1965, **87**: 2 563 ~ 2 567
- [24] Bockman T M, Kochi J K. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1989, **111**: 4 669 ~ 4 683
- [25] Schramm C, Zink J I. *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1979, **101**: 4 554 ~ 4 558
- [26] Brown R S, Slebocka-Tilk H, Buschek J M, *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* [J], 1984, **106**: 5 979 ~ 5 984

Improved Synthesis and Full Characterization of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Tetracarbonylcobaltate

DENG Fan-guo^{1,2}, HU Bin¹, SUN Wei^{1*}, XIA Chun-gu^{1*}

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: An improved synthetic method of novel ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetracarbonylcobaltate is developed to overcome certain remaining disadvantages in literature strategy. This enables reproducible synthesis of the topical compound of high purity, and as a result, further comprehensive spectral characterization could also be accomplished for the first time, which would give rise to deeper understanding of the nature and behavior of the compound, and further applications in related areas.

Key words: tetracarbonylcobaltate; ionic liquid; synthesis; characterization