

新型磺酸功能化离子液体理化性质的研究

周剑伟^{1,2}, 赵美廷^{1,2}, 李臻^{1*}, 陈静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 100080)

摘要: 合成了三类磺酸功能化离子液体, 通过 STA、DSC-TG、UV-Vis、运动粘度/密度计等手段考察了离子液体的热力学性质、酸度、粘度和密度等理化性质, 发现离子液体阴阳离子的结构对这些理化性质有不同程度的影响, 并对离子液体的结构与理化性质变化关系进行初步探讨.

关键词: 离子液体; 理化性质; 磺酸功能化

中图分类号: O621.2

文献标识码:

离子液体的理化性质研究是其应用于反应、分离和电化学等工业过程的前提, 也是相关工业设计和开发的重要基础. 同时, 离子液体理化性质的研究也是新型及功能化离子液体设计的基础^[1]. 离子液体随阴阳离子的变化其物理和化学特性会在很大范围内相应改变, 因而可以根据需要精心设计合成出不同特性的离子液体. 近年来, 离子液体的理化性质研究受到广泛关注, 研究者们一直试图通过对离子液体理化性质的研究得到一些规律, 如离子液体结构对其理化性质的影响、温度等环境因素对离子液体理化性质的影响、离子液体与其它物质形成的混合体系的理化性质等的规律性结果, 从而进一步认识离子液体, 发现离子液体的新性质、新用途以及指导离子液体的设计合成.

磺酸功能化离子液体由于在阳离子上引入了-SO₃H 功能团, 而具有很强的 Brønsted 酸性, 且对水和空气稳定^[2]. 因其可以取代非环境友好的液体强酸, 如硫酸、盐酸等应用于很多酸催化反应, 所以近几年来深受研究者的关注. 赵应伟等^[3]利用磺酸功能化的咪唑和吡啶类离子液体作为催化剂在醇酸酯化反应中得到了很高的产率, 0.15 mol % 的离子液体可以得到 93 % 的产率, 催化剂可以循环使用 10 次以上. 刘晓飞等^[4,5]合成了一系列双阳离子的咪唑类、吡咯烷类和吗啉类磺酸功能化离子液体, 并且在酯化反应和 Beckmann 反应中得到较高

的收率. 除此之外, 离子液体在其它反应中作为溶剂或催化剂也得到很好的效果. Valkenberg 等^[6]采用负载的离子液体催化芳烃 Friedel-Crafts 酰化和烷基化反应对苯的单烷基化产物选择性可达 98 %. Howarth 等^[7]研究了 InCl₃ 催化的一些 α, β -不饱和酮和烯丙基三甲基硅烷在离子液体 [C₄mim][PF₆] 或 [C₄mim][BF₄] 中的 Sakurai 偶联反应, 发现 InCl₃ 催化剂在这些离子液体中比通常使用的 CH₂Cl₂ 溶剂有更好的催化活性.

近年来, 设计合成新型的酸功能化离子液体, 并开展其理化性质和应用研究已经发展成为离子液体研究领域的热点. 本文合成了一系列基于四甲基胍和异丁胺的新型磺酸功能化离子液体, 并利用 UV-Vis、TG、DSC 等技术对它们的酸度、热力学性质、密度和粘度等理化性质进行了系统研究, 不但丰富了离子液体的种类, 也为其应用研究提供了理论基础.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

仪器和试剂: 磁力搅拌器; 循环水式真空泵; 旋转蒸发器; 真空干燥箱; NETZSCH DSC200F3 差式扫描量热仪; NETZSCHSTA449F3 热重分析仪; Agilent 8453 紫外光谱仪; Water ZQ 4000 ESI-MS 电喷雾质谱仪器; 运动粘度/密度计 (SVM3000 奥地利 Anton Paar 公司); Elementar Analysensysteme GmbH Vari-

收稿日期: 2011-01-10; 修回日期: 2011-02-08.

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2011CB201404).

作者简介: 周剑伟(1984 -)男, 硕士生.

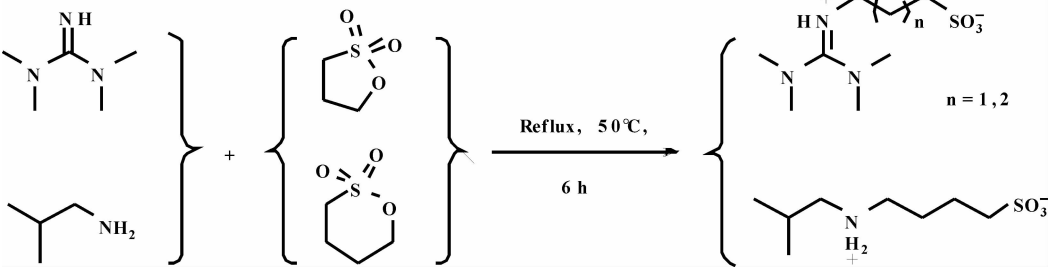
* 通讯联系人, zhenli@licp.cas.cn.

oEL 元素分析仪; Varian INOVA-400 核磁共振仪; METTLER TOLEDO DL31 Karl Fischer Titrator 水分测定仪. 异丁胺; 四甲基胍(工业级, 纯度 99 %); 1,4-丁烷磺酸内酯; 1,3-丙烷磺酸内酯; 98 % 浓硫酸; 浓盐酸; 浓硝酸; 三氟甲磺酸; 对甲苯磺酸; 甲苯; 乙醚; 以上试剂均为国产分析纯.

1.2 离子液体的制备

1.2.1 离子液体前驱体的制备

(1) 制备方法参考文献[2,8,9], 按等摩尔比



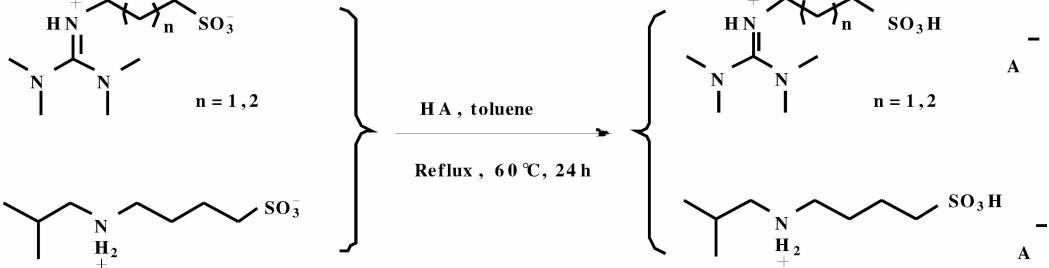
Scheme 1 Synthesis of ionic liquid precursors

1.2.2 离子液体的制备 制备方法参考文献[2,8,9], 将内盐分别与不同的酸按等摩尔混合, 以甲苯为溶剂, 加热到 60 °C 反应 24 h. 反应结束后除去上层溶剂, 然后加入等体积的甲苯振荡, 静置

加入异丁胺和 1, 4-丁烷磺酸内酯, 慢慢升温至 50 °C 回流反应 6 h 得白色固体. 用甲苯冲洗, 抽滤. 然后用乙醚冲洗 3 次, 抽滤, 真空干燥 (0.085 MPa, 60 °C) 4 h 得磺酸化异丁胺内盐.

(2) 按等摩尔比加入四甲基胍和 1, 4-丁烷磺酸内酯(1, 3-丙烷磺酸内酯), 在 50 °C 下搅拌 6 h 得白色固体. 用甲苯冲洗, 抽滤. 然后用乙醚冲洗 3 次, 抽滤, 真空干燥 (0.085 MPa, 60 °C) 4 h 得磺酸化胍内盐.

后除去上层甲苯, 减压旋蒸除去甲苯, 然后再用乙醚洗 3 次, 减压旋蒸除去乙醚, 真空干燥 (0.085 MPa, 60 °C) 4 h 得到离子液体 (IL1 ~ IL15), 离子液体的结构如图 1 所示.



Scheme 2 Synthesis of ionic liquids

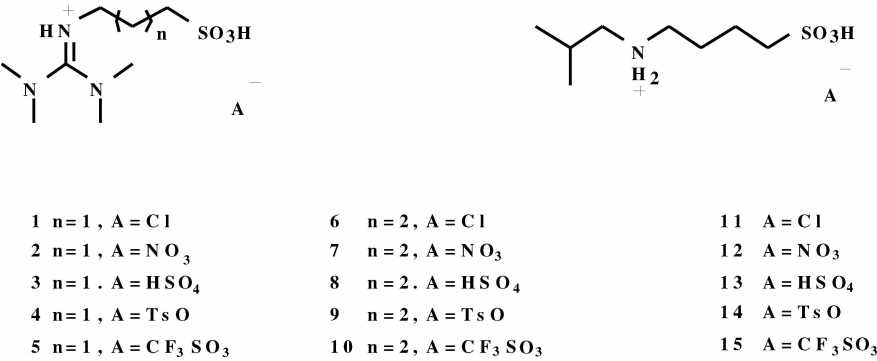


图 1 磺酸功能化离子液体的结构

Fig. 1 The structure of SO₃H functionalized ILs

所有离子液体的结构和纯度经 NMR、ESI、EA 和 Karl-Fischer 水分测定进行确证, 相关数据如下:

IL1: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.31 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.91 (s, 12H), 2.02 – 1.96 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.57, 48.05, 43.14, 38.80, 24.69. ESI-MS (M^+ , m/z): 238.1. Anal. calc. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ (273.78): C 35.10, H 7.36, N 15.35; found: C 34.81, H 7.77, N 15.45. water content: 0.87 (mass)%.

IL2: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.30 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.90 (s, 12H), 2.01 – 1.95 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.57, 48.05, 43.14, 38.79, 24.69. ESI-MS (M^+ , m/z): 238.1. Anal. calc. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$ (300.33): C 31.99, H 6.71, N 18.65; found: C 33.57, H 7.30, N 16.65. water content: 1.18 (mass)%.

IL3: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.18 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.78 (s, 12H), 1.89 – 1.83 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.50, 48.01, 43.08, 38.76, 24.63. ESI-MS (M^+ , m/z): 238.1. Anal. calc. for $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2$ (335.40): C 28.65, H 6.31, N 12.53; found: C 24.19, H 6.40, N 10.43. water content: 1.03 (mass)%.

IL4: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 7.63 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 3.27 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 2.86 (s, 12H), 2.33 (s, 3H), 2.04 – 1.84 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 142.41 (C_6H_4), 139.38 (C_6H_4), 129.39 (C_6H_4), 125.30 (C_6H_4), 48.03, 43.12, 38.76, 24.67, 20.42 (CH_3). ESI-MS (M^+ , m/z): 238.1. Anal. calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (409.52): C 43.99, H 6.65, N 10.26; found: C 44.74, H 6.78, N 9.00. water content: 0.81 (mass)%.

IL5: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.23 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.83 (s, 12H), 1.94 – 1.88 (m, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 119.59 (CF_3), 161.53, 121.16, 118.01, 48.04, 43.13, 38.77, 24.67. ESI-MS (M^+ , m/z): 238.1. Anal. calc. for $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (387.40): C 27.90, H 5.20, N 10.85; found: C 24.20, H 5.04, N 8.79. water content: 0.82 (mass)%.

IL6: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.21 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.92 (s, 12H), 1.72 (dd, J = 6.0,

4.7 Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.59, 50.30, 44.02, 39.00, 28.00, 21.38. ESI-MS (M^+ , m/z): 252.0. Anal. calc. for $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{ClN}_3\text{O}_3\text{S}$ (287.81): C 35.76, H 7.70, N 14.60; found: C 42.46, H 8.28, N 16.25. water content: 0.58 (mass)%.

IL7: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.21 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.91 (s, 12H), 1.72 (dd, J = 10.1, 6.5 Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.59, 50.32, 44.02, 39.03, 28.01, 21.39. ESI-MS (M^+ , m/z): 251.9. Anal. calc. for $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}$ (314.36): C 34.39, H 7.05, N 17.82; found: C 40.85, H 8.06, N 15.50. water content: 1.21 (mass)%.

IL8: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.16 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.87 (s, 12H), 1.68 (dd, J = 10.1, 6.5 Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.57, 50.30, 44.01, 39.02, 28.00, 21.37. ESI-MS (M^+ , m/z): 252.0. Anal. calc. for $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_7\text{S}_2$ (349.42): C 30.94, H 6.63, N 12.03; found: C 30.32, H 6.68, N 10.81. water content: 1.20 (mass)%.

IL9: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 7.62 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.30 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 3.16 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 2.87 (s, 12H), 2.33 (s, 3H), 1.67 (dd, J = 7.4, 4.6 Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.54, 142.41 (C_6H_4), 139.38 (C_6H_4), 129.39 (C_6H_4), 125.30 (C_6H_4), 50.31, 44.01, 39.02, 28.00, 21.38, 20.43 (CH_3). ESI-MS (M^+ , m/z): 252.0. Anal. calc. for $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (423.55): C 45.37, H 6.90, N 9.92; found: C 44.39, H 6.87, N 8.85. water content: 1.29 (mass)%.

IL10: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.22 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 2.93 (s, 12H), 1.73 (dd, J = 3.8, 2.5 Hz, 4H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 161.57, 119.59 (CF_3), 50.31, 44.02, 39.03, 28.01, 21.38. ESI-MS (M^+ , m/z): 252.0. Anal. calc. for $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$ (401.42): C 29.92, H 5.52, N 10.47; found: C 28.64, H 5.54, N 9.35. water content: 1.53 (mass)%.

IL11: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.10 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.98 (t, J = 7.1 Hz, 2H), 2.92

(d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.02 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.85 (dd, $J = 6.7, 3.5$ Hz, 4H), 1.01 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 54.65, 50.06, 47.44, 25.52, 24.25, 21.30, 19.01. ESI-MS (M^+ , m/z): 206.3. Anal. calc. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{ClNO}_3\text{S}$ (245.77): C 39.10, H 8.20, N 5.70; found: C 44.34, H 8.98, N 6.57. water content: 0.66 (mass)%.

IL12: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.03 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.90 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.85 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.96 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.78 (dd, $J = 6.7, 3.5$ Hz, 4H), 0.94 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 54.64, 50.05, 47.43, 25.51, 24.24, 21.29, 19.00. ESI-MS (M^+ , m/z): 209.9. Anal. calc. for $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ (272.32): C 35.28, H 7.40, N 10.29; found: C 43.46, H 8.89, N 7.27. water content: 1.07 (mass)%.

IL13: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 2.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.76 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H), 2.71 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.81 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.63 (dd, $J = 6.7, 3.5$ Hz, 4H), 0.80 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 54.61, 50.05, 47.40, 25.47, 24.21, 21.27, 18.99. ESI-MS (M^+ , m/z): 209.9. Anal. calc. for $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO}_7\text{S}_2$ (307.38): C 31.26, H 6.89, N 4.56; found: C 30.45, H 5.90, N 4.19. water content: 1.37 (mass)%.

IL14: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 7.62 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 3.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.89 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H), 2.81 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 1.93 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.75 (dd, $J = 6.7, 3.4$ Hz, 4H), 0.92 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 142.44 (C_6H_4), 139.33 (C_6H_4), 129.40 (C_6H_4), 125.30 (C_6H_4), 54.64, 50.06, 47.43, 25.50, 24.24, 21.29, 20.43 (CH_3), 19.01. ESI-MS (M^+ , m/z): 209.9. Anal. calc. for $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_6\text{S}_2$ (381.51): C 47.22, H 7.13, N 3.67; found: C 46.72, H 7.18, N 3.60. water content: 1.03 (mass)%.

IL15: ^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ 3.02 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.90 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.86

(d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.96 (dt, $J = 13.8, 6.9$ Hz, 1H), 1.78 (dd, $J = 6.7, 3.5$ Hz, 4H), 0.94 (d, $J = 6.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ 119.59 (CF_3), 54.64, 50.05, 47.43, 25.51, 24.24, 21.29, 19.00. ESI-MS (M^+ , m/z): 210.1. Anal. calc. for $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{F}_3\text{NO}_6\text{S}_2$ (359.38): C 30.08, H 5.61, N 3.90; found: C 30.15, H 5.90, N 4.19. water content: 1.51 (mass)%.

2 结果与讨论

2.1 酸度

离子液体的酸度是通过 UV-Vis 测定 Hammett 常数法测定, 即

$$H_0 = pK(A)_{aq} + \log ([A]_s/[AH^+]_s)$$

其中, $pK(A)_{aq}$ 为所选择指示剂的 Hammett 常数.

实验中所用的二氯甲烷提前进行干燥处理, 离子液体在真空 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 2 小时. 离子液体浓度为 1.5×10^{-2} mol/L, 4-硝基苯胺 ($H_0 = 0.99$) 为指示剂.

表 1 离子液体在二氯甲烷中的 H_0
Table 1 H_0 values of ionic liquids in dichloromethane

	A	[B] %	[BH ⁺] %	H_0
p-Nitroaniline	2.527	100	0	—
IL1	2.246	88.9	11.1	1.89
IL2	2.140	84.6	15.4	1.73
IL3	1.494	59.1	40.9	1.15
IL4	1.996	79.0	21.0	1.56
IL5	0.365	14.5	85.5	0.22
IL6	2.256	89.3	10.7	1.91
IL7	2.223	88.0	12.0	1.85
IL8	1.800	71.2	28.8	1.38
IL9	2.172	85.9	14.1	1.78
IL10	1.072	42.4	57.6	0.86
IL11	2.428	96.1	3.9	2.38
IL12	2.303	91.1	8.9	2.00
IL13	1.988	78.6	21.4	1.56
IL14	2.206	87.3	12.7	1.83
IL15	1.230	48.6	51.4	0.97

四甲基胍和异丁胺本身是强碱性的, 由表 1 可以看出磺酸功能化后的胍盐离子液体和异丁胺离子液体具有较强的 Brønsted 酸性, 并且酸强度与阳离子和阴离子的类型有很大关系. 在阳离子相同的情况下, 其酸强度随阴离子不同而变化显著. 阴离子对离子液体酸强度影响顺序为 $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{TsO}^- < \text{HSO}_4^- < \text{CF}_3\text{SO}_3^-$, 这与其它文献报道的咪唑类和吡啶类磺酸功能化离子液体结果相类似. 磺酸功能化离子液体的最低能量构型研究表明, 其酸强度与阴离子和磺酸官能团上的氢原子之间相互作用强度密切相关, 阴离子与磺酸基团的氢原子之间的作用力越强, 其酸强度对阴离子的依赖程度就越明显^[10,11]. 通过 IL1 ~ IL5 与 IL6 ~ IL10 对比可以看出, 随阳离子烷基侧链的 C 原子数的增加, 离子液体酸度减小, 这可能是因为取代基的诱导效应随着距离的增长而减弱, 吸电子的诱导效应减弱, 酸性减小.

2.2 热力学性质

离子液体的热分解温度 (T_d) 是在 NETZSCHSTA449F3 热重分析仪上测量, 样品密封于 Al_2O_3 坩埚, 在 N_2 保护下以 10 K/min 升温速率升温; 使用 NETZSCH DSC200F3 差示扫描量热仪测试离子液体在 -130 ~ 200 °C 区间内的热性质和相行为随温度的变化情况, 扫描速度为 10 K/min, 样品密封在铝坩埚中, 在 N_2 气氛中测试, 玻璃化转变温度 T_g 为 DSC 曲线上玻璃化转变中点的温度. 表 2 给出了 15 种离子液体热力学性质的数据.

玻璃化温度是离子液体晶相向液相转变中的一个相点. 离子液体的玻璃化转变温度与离子间的相互作用力和温度降低时反抗其构象转变的能力有关. 由表 2 可以看出, 对于相同的阴离子, 随着阳离子体积的增大, 离子液体的玻璃化转变温度逐渐升高, 这是因为阳离子体积的增大增加了离子间的色散力, 不利于离子间的运动.

从表 2 中可以看出阴离子的大小对玻璃化转变温度并无直接影响, 这可能是由于阴离子的其它性质对玻璃化转变温度的影响, 如与阳离子之间的作用力等.

离子液体的热稳定性分别受杂原子-碳原子之间作用力和杂原子-氢键之间作用力的限制, 因此与组成的阳离子和阴离子的结构和性质密切相关^[12]. 由表 2 可以看出, 磺酸功能化离子液体有比较高的热稳定性, 热分解温度在 260 ~ 370 °C 之间.

各离子液体的热稳定性变化有如下规律: 随碳链的增长, 离子液体的稳定性略有降低, 这可能是因为随着碳链的增长, 阳离子体积增大, 与阴离子之间的距离变大, 引力减小, 所以在受热的过程中更容易分解. 阴离子对离子液体的分解温度影响较大, 由表 2 可以看出, 对于同一种阳离子, 阴离子为 TsO^- 的离子液体最稳定, 热分解温度最高, 而阴离子为 CF_3SO_3^- 的离子液体热分解温度较低.

表 2 离子液体的热性质数据
Table 2 Thermal properties of SO_3H -functionalized ILs

ILs	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta C_p^a/\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$
IL1	271.0	-30.1	0.614
IL2	263.3	-27.1	0.457
IL3	271.7	-54.0	0.424
IL4	329.2	-28.5	0.639
IL5	266.3	-61.4	0.381
IL6	301.1	- ^b	-
IL7	279.5	-24.6	0.118
IL8	276.7	-35.2	0.451
IL9	265.8	-14.0	0.423
IL10	260.7	-45.8	0.370
IL11	327.7	- ^b	-
IL12	329.2	-12.4	0.172
IL13	280.2	-47.3	0.610
IL14	370.1	-19.1	0.139
IL15	279.5	-40.4	0.398

^a ΔC_p : the change of specific heat at constant pressure in the glass transition.
^b - : there is no glass transition in the temperature range.

2.3 密度和粘度

密度和粘度的测量使用运动粘度/密度测量仪, 分别测定离子液体在 25 °C、40 °C、60 °C、80 °C 和 100 °C 的密度和粘度. 阴离子为 Cl^- 、 NO_3^- 、 TsO^- 的离子液体粘度很大无法测量, 本文中只测量了阴离子为 HSO_4^- 和 CF_3SO_3^- 离子液体的密度和粘度.

从图 2 可以看到密度随温度升高呈下降趋势, 而且具有非常好的线性关系.

离子液体的密度主要由阴阳离子的类型而定. 阴离子相同的情况下, 阳离子体积越大离子液体密

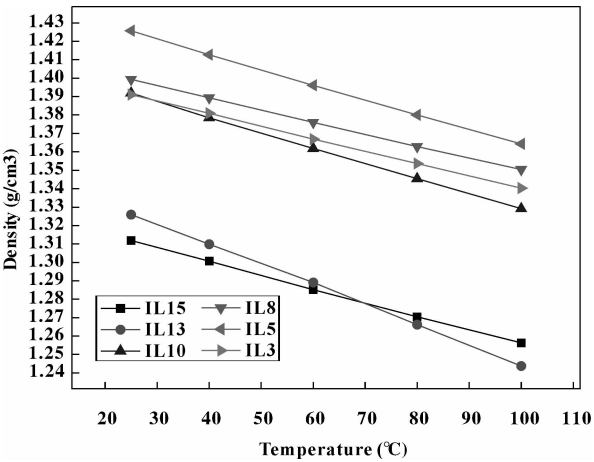


图 2 离子液体密度随温度的变化
Fig.2 Effect of temperature on density of SO₃H-functionalized ILs

度越小^[13]，在本实验中，当阴离子为 HSO₄⁻ 时，离子液体密度变化符合该规律 (IL13 > IL3 > IL8)，但是对于阴离子为 CF₃SO₃⁻ 的离子液体却不符合该规

律，这可能是因为影响密度的因素很多，不能简单的由离子体积决定，还受到范德华力、氢键作用、分子结构等影响。离子液体的密度受阴离子影响明显，阴离子体积庞大且配位能力弱的离子液体密度相对较高，反之则相反^[14]，另外实验过程中杂质的引入对离子液体的密度影响较大，一般引入水会导致密度的降低。

与传统的有机溶剂相比，离子液体的粘度普遍较高。阴阳离子的种类、组合方式等对离子液体的粘度均有较大影响。离子液体的粘度与离子间的库仑作用力、范德华力以及氢键有关^[15]，另外微量的杂质对一些离子液体的粘度也有影响^[16]。离子液体的粘度对温度变化极其敏感，一般会随温度升高而显著下降。这归因于组成离子液体的分子在高温下布朗运动的加剧，而且离子液体粘度越大，这种粘度随温度变化的趋势越显著^[17]。以 IL8 为例做温度-粘度曲线，可以看出粘度的变化规律符合 Andrade 方程。

表 3 离子液体的粘度 (mPa · s)
Table 3 The viscosities of ionic liquids

ILs	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
IL3	6092.2	1706.5	449.57	161.86	70.325
IL5	1618.8	535.09	169.95	70.219	34.659
IL8	7621.9	2236.1	617.48	226.81	101.87
IL10	896.30	337.78	120.60	53.845	26.185
IL13	69972	16547	3631.9	1113.2	430.02
IL15	5538.3	1616.1	463.10	170.59	75.106

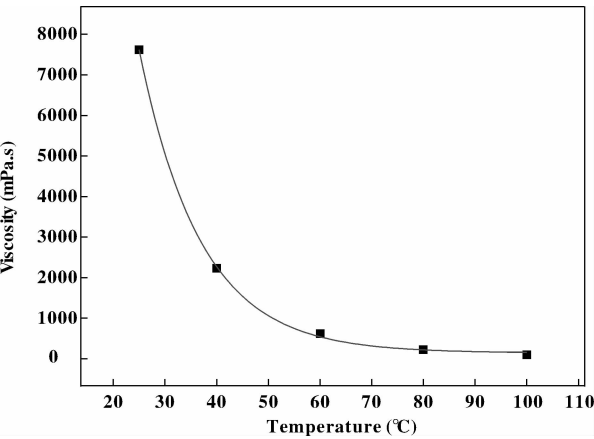


图 3 离子液体 IL8 粘度随温度变化曲线
Fig.3 Temperature-Viscosity curve of IL8

从表 4 中可以看出，胍盐离子液体粘度低于异丁胺盐离子液体，究其原因，一方面是因为胍盐阳离子中三个氮原子共轭，电荷分布均匀，减少了离子间的库仑力；另一方面异丁胺离子液体阳离子的碳链分支降低了碳链的转动自由度，从而使粘度增加。对于胍盐离子液体而言，阳离子上联有磺酸官能团的侧链长度对离子液体的粘度也有一定的影响，侧链越长，离子间的范德华力越大，离子液体的粘度越大。较长的侧链也不利于离子的自由运动，同样会导致粘度增大。

阴离子的改变对粘度的影响也很明显，通常来讲，随着阴离子的体积变大，离子液体的粘度也变大，同时还与阴离子的其它性质有关。阴离子的疏

水性越强,越倾向于产生链内或链之间的静电相互作用,从而导致离子液体粘度增加. 而阴离子电荷的离域作用会削弱其与阳离子的氢键相互作用,从而使离子液体粘度减小^[18]. 从表 4 数据可以发现,阴离子为 HSO_4^- 的离子液体粘度远大于阴离子为 CF_3SO_3^- 的离子液体,这是因为 HSO_4^- 阴离子体积较小,不能有效分散负电荷,离子间的库仑作用力和氢键作用力比较大,引起粘度增加. 而 CF_3SO_3^- 阴离子中三个 F 原子有效地分散了负电荷,但是当阴离子的体积继续增大,离子间的范德华力超过了由于电荷分散而减小的库仑作用力时,离子液体的粘度又随着阴离子体积的增大而增大.

2.4 溶解性

离子液体溶解性能的研究对离子液体在分离分

析、有机合成、均相催化中的应用提供了重要的数据支持. 研究者们对离子液体与水、乙醇、超临界 CO_2 以及多种气体等的溶解性和相行为进行了大量的研究并取得了很大成就^[19-22],为离子液体在分离萃取纯化以及气体参与的反应(氢甲酰化、加氢、氧化等)中应用奠定了基础.

本文对所合成的磺酸功能化离子液体在水、乙醇、甲苯、乙腈、乙醚和二氯甲烷中的溶解性能进行了试验,列于表 5 中. 结果表明离子液体的阳离子结构和阴离子种类都对其溶解性能有一定的影响. 磺酸功能化离子液体一般都是水溶性的,在有机溶剂(特别是非极性有机溶剂)中的溶解性比较小,但是随着阳离子烷基 C 链的增长,离子液体的非极性增强,在有机溶剂中的溶解性呈增大趋势.

表 4 离子液体的溶解性
Table 4 The solubilities^a of ionic liquids

ILs	H ₂ O	EtOH	PhCH ₃	MeCN	Et ₂ O	CH ₂ Cl ₂
IL1	M	M	I	M	I	PM
IL2	M	M	I	M	I	PM
IL3	M	M	I	M	I	PM
IL4	M	M	I	M	I	PM
IL5	M	M	I	M	I	PM
IL6	M	M	I	PM	I	PM
IL7	M	M	I	PM	I	PM
IL8	M	M	I	M	I	PM
IL9	M	M	I	M	I	PM
IL10	M	M	I	M	I	PM
IL11	M	M	I	PM	I	PM
IL12	M	M	I	PM	I	PM
IL13	M	M	I	M	I	PM
IL14	M	M	I	M	I	PM
IL15	M	M	I	M	I	PM

^a M, miscible; PM, partly miscible; I, immiscible.

所合成的 15 种离子液体与水、乙醇等极性溶 剂是混溶的,与乙醚、甲苯、二氯甲烷等极性较小

的溶剂不溶或微溶. 以阴离子为 HSO_4^- 和 CF_3SO_3^- 的离子液体为例测量它们在二氯甲烷中的溶解度, 实验方法为在 10 ml 二氯甲烷中, 25 $^\circ\text{C}$ 磁力搅拌下

一点一点滴加离子液体至不再溶解, 记录滴加的离子液体的质量, 测得溶解度如下:

表 5 离子液体在 CH_2Cl_2 中的溶解度
Table 5 The solubilities of ionic liquids in CH_2Cl_2

ILs	IL3	IL5	IL8	IL10	IL13	IL15
S(g/ml)	0.0120	0.0148	0.0426	0.0483	0.0340	0.0412

3 结 论

通过将磺酸内盐与相应的酸(盐酸、硝酸、硫酸、对甲苯磺酸和三氟甲磺酸)反应, 合成了一系列基于四甲基胍和异丁胺的磺酸功能化离子液体, 并对它们的酸强度、热力学性质、密度、粘度、溶解性等理化性质进行了系统研究, 获得了一些规律性的认识. 这些离子液体具有较高的酸强度和高的热稳定性, 有望作为催化剂或溶剂应用于有机合成反应. 此外, 研究结果表明可以通过对组成离子液体的阴阳离子结构和组成的精确调节, 来调控离子液体的理化性质, 从而获得特殊性能的功能化离子液体.

参考文献:

[1] Zhang Suo-jiang(张锁江), Lü Xing-mei(吕兴梅). *Ionic Liquids-From basic Research to Industrial Applications* (离子液体——从基础研究到工业应用) [M], Beijing: Science Press(北京科学出版社), 2006, 60

[2] Cole A C, Jensen J L, Ntai I, *et al.* *J. Chem. Soc. A.* [J], 2002, (124), 5 962 – 5 963

[3] Zhao Y W, Li Z, Xia C G, *et al.* *Catalysis Communications* [J], 2009 (10), 732 – 736

[4] Liu X F, Chen J, Xia C G, *et al.* *Catalysis Communications* [J], 2009 (10), 424 – 427

[5] Liu X F, Chen J, Xia C G, *et al.* *Chinese Journal of Chemistry* [J], 2010 (28), 2 003 – 2 008

[6] DeCastro C, Sauvage E, Valkenberg M H, *et al.* *Journal of Catalysis* [J], 2000 (196), 86 – 94

[7] Howarth J, James P, Dai J F. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* [J], 2004 (214), 143 – 146

[8] Gui J Z, Cong X H, Sun Z L, *et al.* *Catalysis Communi-*

cations [J], 2004 (5), 473 – 477

[9] Yang Y L, Kou Y. *Chemical Communications* [J], 2004, 226 – 227

[10] JiangD, Wang Y Y, Dai L Y, *et al.* *Chinese Journal of Structural Chemistry* [J], 2009 (28), 45 – 52

[11] Xing H B, Wang T, Dai Y Y, *et al.* *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* [J], 2007 (264), 53 – 59

[12] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic Liquids in synthesis* [M]. New York: Wiley – VCH, 2002

[13] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, *et al.* *Inorganic Chemistry* [J], 1996 (35), 1 168 – 1 178

[14] Dzyuba S V, Bartsch R A. *Chemphyschem* [J], 2002 (3), 161 – 166

[15] Wang Jun(王军). *Properties and application of ionic liquids*(离子液体的性能及应用) [M], Beijing: China Textile & Apparel Press (北京中国纺织出版社), 2007, 128

[16] Seddon K R, Stark A, Torres M J. *Pure and Applied Chemistry* [J], 2000 (72), 2 275 – 2 287

[17] Barnes H A. *A Handbook of Elementar Rheology* [M]. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000

[18] Zhou Z B, Matsumoto H, Tatsumi K. *Chemistry a European Journal* [J], 2004 (10), 6 581 – 6 591

[19] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. *J. Phy. Chem. B.* [J], 2002 (106), 7 315 – 7 320

[20] Arce A, Rodriguez O, Soto A. *Journal of Chemical and Engineering Data* [J], 2004 (49), 514 – 517

[21] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, *et al.* *Nature* [J], 1999 (399), 28 – 29

[22] Gutowski K E, Broker G A, Willauer H D, *et al.* *Journal of the American Chemical Society* [J], 2003 (125), 6 632 – 6 633

Physicochemical Properties of New Sulfonic Acid Functionalized Ionic Liquids

ZHOU Jian-wei, ZHAO Mei-ting, LI Zhen^{*}, CHEN Jing, XIA Chun-gu

- (1. *Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*;
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

Abstract: A series of sulfonic acid functionalized ionic liquids based on guanidinium and isobutylammonium have been synthesized. Important physicochemical properties for these ionic liquids are characterized by DSC, STA, UV-Vis and viscosimeter to determine how acidity, density, viscosity, solubility, glass transition temperature, and thermal stability are affected by changes in cation structure and the type of anion. It is found that the structures of anions and cations have a dramatic effect on the properties.

Key words: ionic liquids; physicochemical properties; sulfonic acid functionalized