

功能材料

## 季铵盐离子液体的合成及表征

梁卫东 李海风 张 硕 张国栋

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:**以三乙胺和苄氯为原料,通过中间体氯化苄基三乙胺盐( $[N_{bz222}]Cl$ )的阴离子交换反应合成了5种目标产物:苄基三乙胺四氟硼酸盐( $[N_{bz222}]BF_4$ ),苄基三乙胺六氟磷酸盐( $[N_{bz222}]PF_6$ ),苄基三乙胺硫酸氢盐( $[N_{bz222}]HSO_4$ ),苄基三乙胺磷酸二氢盐( $[N_{bz222}]H_2PO_4$ )和苄基三乙胺咪唑盐( $[N_{bz222}]Im$ ),产物的结构通过FTIR、 $^1H$ NMR、 $^{13}C$ NMR、ESI-MS、元素分析得以确认。除 $[N_{bz222}]PF_6$ 之外,其余4种目标产物的熔点均低于100℃。热分析表明,目标离子液体的热稳定性顺序为: $[N_{bz222}]HSO_4 > [N_{bz222}]BF_4 > [N_{bz222}]Im > [N_{bz222}]H_2PO_4$ ,其中 $[N_{bz222}]HSO_4$ 具有较好的热稳定性,热分解温度在260℃左右。目标离子液体均有一定的吸水性并在极性溶剂中有较好的溶解性。

**关键词:**季铵盐离子液体;氯化苄基三乙胺盐;吸水性;溶解性;热分析;功能材料

中图分类号:TQ203;O621 文献标识码:A 文章编号:1003-5214(2012)01-0001-06

## Synthesis and Characterization of Quaternary Ammonium-based Ionic Liquids

LIANG Wei-dong, LI Hai-feng, ZHANG Shuo, ZHANG Guo-dong

(School of Petro-Chemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, Gansu, China)

**Abstract:** The target compounds, benzyltriethylammonium tetrafluoroborate ( $[N_{bz222}]BF_4$ ), benzyltriethylammonium hexafluorophosphate ( $[N_{bz222}]PF_6$ ), benzyltriethylammonium hydrogen sulphate ( $[N_{bz222}]HSO_4$ ), benzyltriethylammonium dihydrogen phosphate ( $[N_{bz222}]H_2PO_4$ ), and benzyltriethylammonium imidazole intermediate ( $[N_{bz222}]Im$ ), were designed and synthesized by anion exchange reaction of the intermediate benzyltriethylammonium chloride which was prepared using triethylamine and benzyl chloride as starting materials. All the compounds, including the quaternary ammonium-type ionic liquids (ILs), were characterized by means of FTIR,  $^1H$ NMR,  $^{13}C$ NMR, ESI-MS and elemental analysis respectively. Meanwhile, the physical properties of the ILs were investigated. It was found that the melting points of the ILs were below 100 °C except  $[N_{bz222}]PF_6$ . The TG results indicate that the thermostability of  $[N_{bz222}]HSO_4$  was higher than that of the others, and the decomposition temperatures decrease in the order of  $[N_{bz222}]HSO_4 > [N_{bz222}]BF_4 > [N_{bz222}]Im > [N_{bz222}]H_2PO_4$ . In addition, the ILs exhibited water absorption and were miscible well with polar solvent.

**Key words:** quaternary ammonium-based ionic liquids; benzyltriethylammonium chloride; water absorption; solubility; thermoanalysis; functional materials

**Foundation items:** Supported by the Natural Science Foundation of Gansu Province (0916RJZA004); Gansu Province Department of Education Teacher Fund (0903-04)

离子液体(ILs)作为一种绿色溶剂在化学化工等领域受到广泛关注<sup>[1-2]</sup>,设计具有高效催化性能

收稿日期:2011-08-05;定用日期:2011-11-03

基金项目:甘肃省自然科学基金(0916RJZA004);甘肃省教育厅导师基金(0903-04)

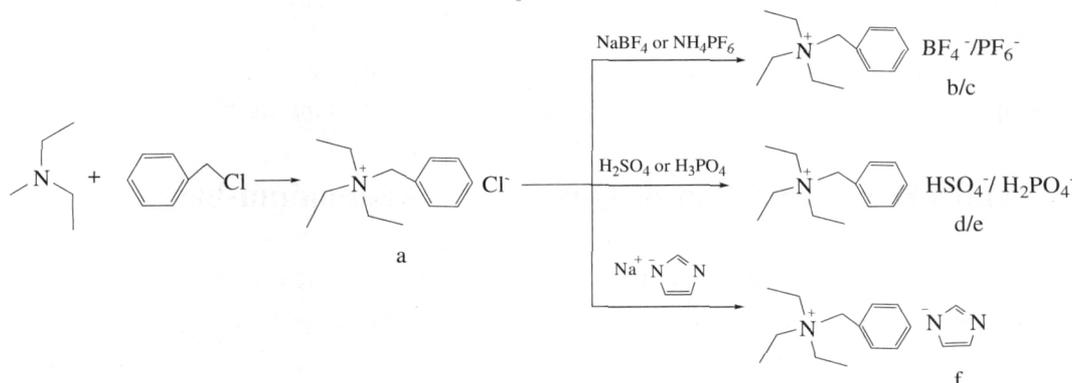
作者简介:梁卫东(1970-),男,硕士,副教授。

的酸性及碱性 ILs 是该领域的研究热点之一。酸性 ILs 含有硫酸氢根、磷酸二氢根阴离子<sup>[3-4]</sup>,磺酸官能化的阳离子<sup>[5]</sup>等;碱性 ILs 含有氢氧根<sup>[6]</sup>、二氟氨根<sup>[7]</sup>、咪唑阴离子<sup>[8]</sup>以及氨基官能化阳离子<sup>[9]</sup>等,广泛用于催化反应,如酯化反应<sup>[10]</sup>、Mannich 反应<sup>[11-12]</sup>、Michael 加成反应<sup>[13]</sup>、Knoevenagel 缩合反应<sup>[14]</sup>等,其催化效果较好、产物易于分离且环境友好。

目前研究最多、应用也较为成熟的咪唑盐类 ILs 的合成方法包括传统合成法和微波合成法,传统合成法反应条件温和、副产物少但反应时间较长;微波合成法反应时间短,但反应不易控制<sup>[15]</sup>。与咪唑盐类 ILs 相比,季铵盐类 ILs 的原料便宜易得且合成路径简便,在气体吸收<sup>[16]</sup>、催化<sup>[17-18]</sup>以及电化学<sup>[19]</sup>

等方面有着广泛的应用。Fang 等<sup>[20]</sup>设计制备了 3 种双阳离子型季铵盐 ILs,并用于催化制备生物柴油,具有很好的催化活性。Martin 等<sup>[21]</sup>合成了手性的碱性季铵盐 ILs,催化酮的氢转移还原反应,具有较好的催化性能。Zou 等<sup>[22]</sup>在季铵盐 ILs 阴离子中引入氟基官能团,提高了 ILs 的热稳定性。

有关咪唑阳离子和咪唑阴离子组成的 ILs 的应用虽有报道<sup>[23]</sup>,但季铵盐阳离子和咪唑阴离子组成的 ILs 的合成与性能研究鲜见报道,且文献报道以成本较高的咪唑型 ILs 居多。本文选择成本廉价的三乙胺和苄氯为原料,在季铵盐阳离子中引入苄基,以咪唑为阴离子合成季铵盐碱性 ILs,并对其物理性质进行了探讨,从而为进一步研究及筛选高效催化剂提供基础数据,其合成路线如下:



## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

所有试剂均为市售 AR。

Equinox 55 红外光谱仪(德国 Bruker 公司, KBr 压片); Mercury 400 MHz 核磁超导共振波谱仪(美国 Varian 公司); Finnigan LTQ 型电喷雾质谱仪(美国 Thermo Electron 公司); Flash 2000 元素分析仪(意大利 Carlo Erba 公司); STA 499C 同步热分析仪(德国 Netzsch 公司)。

### 1.2 离子液体的合成

ILs 的合成参照文献[4, 9]报道的方法并加以改进。

#### 1.2.1 氯化苄基三乙胺盐([N<sub>bz222</sub>][Cl]) (a)

量取 11 mL(80 mmol) 三乙胺于装有磁力搅拌器、回流冷凝管和温度计的 250 mL 三口烧瓶中,加入 50 mL 乙腈,在冰水浴中滴加 9.2 mL(80 mmol) 苄氯。约 30 min 滴毕,缓慢升温至 50 °C,反应 6 h,于 45 °C 旋转蒸发除去溶剂得到淡黄色晶体。丙酮为溶剂重结晶 3 次,置于真空干燥箱中在 50 °C 下干燥,得到 17.493 g 白色晶体,熔点 195 °C,产率 96%。

#### 1.2.2 苄基三乙胺四氟硼酸盐([N<sub>bz222</sub>][BF<sub>4</sub>]) (b)

称取 1.139 g(5 mmol) 氯化苄基三乙胺盐(a)于三口烧瓶中,加入 30 mL 乙腈,完全溶解后加入 0.549 g(5 mmol) 四氟硼酸钠,室温下磁力搅拌 24 h 后停止反应。过滤除去不溶物(NaCl),将滤液旋转蒸发除去溶剂,用 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 重结晶,得到 1.331 g 白色晶体,熔点 94 °C,产率 95.4%。

#### 1.2.3 苄基三乙胺六氟磷酸盐([N<sub>bz222</sub>][PF<sub>6</sub>]) (c)

将 0.911 g(4 mmol) 氯化苄基三乙胺盐(a)和 0.652 g(4 mmol) NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> 加入三口烧瓶中,溶于 30 mL 丙酮中,室温下磁力搅拌 24 h 后停止反应。过滤除去生成的白色不溶物(NH<sub>4</sub>Cl),滤液于 35 °C 旋转蒸发除去溶剂得黄棕色固体。乙酸乙酯重结晶,50 °C 下真空干燥 24 h,得到 1.212 g 白色晶体,熔点 165 °C,产率 89.8%。

#### 1.2.4 苄基三乙胺硫酸氢盐([N<sub>bz222</sub>][HSO<sub>4</sub>]) (d)

配有干燥管的回流冷凝管装在 250 mL 三口烧瓶瓶口,将 2.278 g(10 mmol) 氯化苄基三乙胺盐(a)溶于 30 mL 二氯甲烷加入,置于冰浴中,逐滴滴加等物质量的浓硫酸(质量分数 98%)滴加完毕后反应 8 h,移入油浴升温至 50 °C。反应结束后,旋蒸除去溶剂。用无水乙醚和甲苯洗涤,真空干燥,得到

2.784 g 微黄色黏性液体,产率 96.2%。

### 1.2.5 苄基三乙胺磷酸二氢盐 ( $[N_{bz222}]H_2PO_4$ ) (e)

以磷酸(质量分数 85%)代替浓硫酸,合成方法同 1.2.4 节,得到 2.800 g 淡黄色黏性液体,产率 96.8%。

### 1.2.6 苄基三乙胺咪唑盐 ( $[N_{bz222}]Im$ ) (f)

将 0.400 g (10 mmol) NaOH 加入到 0.681 g (10 mmol) 咪唑的甲醇溶液中,室温反应 1 h,然后加入溶于 20 mL 甲醇的氯化苄基三乙胺盐 2.278 g (10 mmol),反应用 TLC 跟踪监测,室温继续反应 20 h。过滤除去不溶物(NaCl),滤液在 45 °C 下旋转蒸发除去甲醇,有少量不溶物析出。加入  $CH_2Cl_2$  洗涤直至无不溶物析出,旋转蒸发除去  $CH_2Cl_2$ 。用无水乙醚萃取,产物在 50 °C 真空干燥,得到 2.272 g 黄色黏性液体,产率 87.6%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体的表征

#### 2.1.1 红外光谱分析(FTIR)

化合物 a ~ f 的红外光谱数据见表 1。3 000 ~ 3 100  $cm^{-1}$  处是苯环 C—H 伸缩振动吸收峰,2 900  $cm^{-1}$  处是 N—CH<sub>2</sub> 上 C—H 伸缩振动吸收峰,1 500  $cm^{-1}$  处是苯环的骨架吸收峰,1 480、1 390  $cm^{-1}$  处是 N—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 上 CH<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub> 的变形振动吸收峰,770 ~ 730  $cm^{-1}$ 、690 ~ 710  $cm^{-1}$  处为单取代苯环的面外弯曲振动吸收峰。

表 1 化合物 a ~ f 的红外光谱数据

Table 1 FTIR data of compounds a ~ f

Compounds	FTIR $\nu_{max}/cm^{-1}$
a	3062(m), 3028(m), 2992(m), 1523(s), 1487(s), 1483(m), 1386(m), 728(s), 702(s)
b	3106(m), 3082(m), 2990(m), 1528(m), 1486(m), 1457(m), 1397(m), 1060(s), 722(s), 698(s)
c	3088(m), 3067(m), 2976(m), 1560(m), 1498(m), 1481(m), 1390(m), 838(s), 736(m), 699(m)
d	3053(s), 3016(s), 2987(m), 2856(m), 1523(m), 1496(m), 1481(m), 1394(m), 1204(s), 1056(s), 748(m), 702(m)
e	3057(s), 3039(s), 2972(m), 2854(m), 1586(m), 1542(m), 1489(w), 1393(w), 1176(m), 746(w), 696(w)
f	3422(s), 3166(s), 3121(s), 2907(s), 2866(s), 1601(m), 1573(m), 1519(m), 1480(m), 1478(m), 1388(m), 738(m), 701(m)

1 060  $cm^{-1}$  处为  $BF_4^-$  中 B—F 的伸缩振动峰,838  $cm^{-1}$  处为 P—F 的伸缩振动峰,在 1 204、1 056  $cm^{-1}$  处为  $HSO_4^-$  的特征吸收峰,1 176  $cm^{-1}$  处是  $H_2PO_4^-$  中 P=O 的伸缩振动峰。化合物 f 在 3 422  $cm^{-1}$  处为咪唑环 N—H 伸缩振动峰,1 601  $cm^{-1}$  处是咪唑环上 C=N 伸缩振动峰。

#### 2.1.2 核磁共振波谱分析(NMR)

以 DMSO 为溶剂,化合物 a ~ f 的  $^1H$ NMR、 $^{13}C$ NMR 分析数据见表 2、3。

表 2 中  $\delta$  在 1.0 ~ 1.4 处 9 个质子的三重峰、3.1 ~ 3.2 处 6 个质子的四重峰,对应于  $ILs$  结构中 N 原子上连接的  $CH_3$  和  $CH_2$  构成的乙基; $\delta$  在 4.5 处两个质子的单峰,对应于苯环上连接的  $CH_2$ ; $\delta$  在 7.5 处 5 个质子的多重峰,对应于苯环上的氢。在化合物 f 中  $\delta$  分别为 6.514、6.554、6.891,对应于咪唑环中 NCH、CHN、NCHN 的化学位移。

表 3 中,在低场出现的峰是咪唑环和苯环上的 C 原子,对于化合物 f  $\delta$  在 159.750 处对应于咪唑阴离子中 NCHN,137.741、119.671 处对应于咪唑环中 CHN、NHC; $\delta$  在 128 ~ 132 处对应于苯环上 C 原子的化学位移;59.802 处对应于连接在苯环上  $CH_2$  中 C 原子的化学位移,52.158、7.645 处对应于与 N 原子相连的  $CH_2$  和  $CH_3$  中 C 原子的化学位移。

表 2 化合物 a ~ f 的核磁共振氢谱

Table 2  $^1H$ NMR data of compounds a ~ f

Compounds	$^1H$ NMR $\delta$
a	1.22 ~ 1.28 (t, 9H, $CH_3$ ), 3.18 ~ 3.24 (q, 6H, $CH_2N$ ), 4.59 (s, 2H, $NCH_2Ar$ ), 7.48 ~ 7.53 (m, 1H, Ar), 7.56 (m, 2H, Ar), 7.57 ~ 7.59 (m, 2H, Ar)
b	1.290 ~ 1.326 (t, 9H, $CH_3$ ), 3.142 ~ 3.195 (q, 6H, $CH_2N$ ), 4.488 (s, 2H, $NCH_2Ar$ ), 7.385 ~ 7.408 (m, 1H, Ar), 7.418 ~ 7.425 (m, 2H, Ar), 7.437 ~ 7.458 (m, 2H, Ar)
c	1.290 ~ 1.325 (t, 9H, $CH_3$ ), 3.132 ~ 3.186 (q, 6H, $CH_2N$ ), 4.469 (s, 2H, $NCH_2Ar$ ), 7.508 ~ 7.513 (m, 1H, Ar), 7.521 ~ 7.531 (m, 2H, Ar), 7.537 ~ 7.548 (m, 2H, Ar)
d	1.0 ~ 1.4 (t, 9H, $CH_3$ ), 3.139 ~ 3.210 (q, 6H, $CH_2$ ), 4.490 (s, 2H, $CH_2Ar$ ), 7.048 ~ 7.548 (m, 5H, Ar)
e	1.009 ~ 1.033 (t, 9H, $CH_3$ ), 3.117 ~ 3.215 (q, 6H, $CH_2$ ), 4.542 (s, 2H, $CH_2Ar$ ), 7.424 ~ 7.553 (m, 5H, Ar)
f	1.211 ~ 1.246 (t, 9H, $CH_3$ ), 3.126 ~ 3.179 (q, 6H, $CH_2N$ ), 4.565 (s, 2H, $NCH_2Ar$ ), 6.514 (s, 1H, NCH), 6.554 (s, 1H, CHN), 6.891 (s, 1H, NCHN), 7.404 (m, 1H, Ar), 7.427 ~ 7.411 (m, 2H, Ar), 7.444 ~ 7.465 (m, 2H, Ar)

表 3 化合物 a ~ f 的核磁共振碳谱

Table 3  $^{13}C$ NMR data of compounds a ~ f

Compounds	$^{13}C$ NMR $\delta$
a	7.675, 52.097, 59.642, 128.123, 129.015, 130.188, 132.665
b	7.682, 52.135, 52.704, 128.127, 129.020, 130.191, 132.664
c	7.564, 51.987, 59.539, 128.034, 128.926, 130.099, 132.576
d	7.626, 51.885, 59.545, 128.118, 128.980, 130.140, 132.626
e	7.380, 51.891, 59.597, 128.062, 128.959, 130.185, 132.630
f	7.645, 52.158, 59.802, 119.671, 128.070, 128.977, 130.135, 132.627, 137.741, 159.750

#### 2.1.3 电喷雾质谱分析(ESI-MS)

ESI-MS 中,化合物 a ~ f 的阳离子均为

$[N_{1222}]^+$  阴离子分别为  $Cl^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $HSO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $Im^-$ ，由于阴离子  $Cl^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$  不出峰，本文仅分析阳离子及其余 3 种阴离子的电喷雾质谱。化合物 d~f (均以甲醇为溶剂) 测得的电喷雾质谱数据如下：

$MS^+ m/Z(\%)$  : 192.2  $[N_{1222}]^+$ ;  $MS^- m/Z(\%)$  : 97.5, 195.1, 202.7  $[HSO_4]^-$ ;  $MS^- m/Z(\%)$  : 97.6, 195.2, 292.8  $[H_2PO_4]^-$ ;  $MS^- m/Z(\%)$  : 262.9  $[Im]^-$ 。

6 种季铵盐阳离子均为  $[N_{1222}]^+$  (见合成路线) 相对分子质量(简称分子量,下同)为 192.27, 阴离子  $HSO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $Im^-$  的分子量依次为 97.08、97.67、08。所以 ILs(d、e、f) 的分子量依次为 289.40、289.32、259.40。从 ESI-MS 数据可知,6 种季铵盐阳离子均存在 192.2 质谱峰,与  $[N_{1222}]^+$  的分子量一致; ILs(d) 的阴离子为  $HSO_4^-$ , 质荷比为 97.5、195.1、202.7 的质谱峰分别为阴离子  $HSO_4^-$  离子峰及其发生二聚、三聚产生的离子峰。ILs(e) 的阴离子为  $H_2PO_4^-$ , 质荷比为 97.6、195.2、292.8 的质谱峰分别为阴离子  $H_2PO_4^-$  离子峰及其发生二聚、三聚产生的离子峰。ILs(f) 的阴离子为  $Im^-$ , 质荷比为 262.9 的质谱峰为阳离子与阴离子聚合后的离子峰。

通过对比分析可知,化合物 a~f 中阳离子主要以  $[N_{1222}]^+$  ( $m/Z$  192.2) 出现,不以缔合形式存在,而阴离子  $HSO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$  存在阴离子峰及它们的聚合峰,  $Im^-$  以  $[N_{1222}]^+$  与  $Im^-$  缔合形式出现。6 种化合物阴、阳离子的电喷雾质谱结果与预想的 ILs 的分子量相吻合。

2.1.4 元素分析

化合物元素分析结果列于表 4。中间体及目标化合物中 C、H、N 的实测值和理论值基本吻合,说明产物纯度较高。

表 4 化合物 a~f 的元素分析数据

Table 4 Elemental analysis data of compounds a~f

Compounds	Elemental analysis/% (calc.)		
	w(C)	w(H)	w(N)
a	68.84(68.49)	10.32(9.66)	6.15(6.14)
b	56.06(55.89)	8.24(7.88)	5.07(5.15)
c	45.88(45.75)	6.69(6.45)	4.15(4.11)
d	53.42(53.90)	7.65(7.95)	4.71(4.84)
e	53.11(53.92)	7.88(8.30)	4.76(4.84)
f	69.07(74.02)	8.57(9.64)	15.89(16.19)

注:表中括号内数据为理论值。

2.2 吸水性

在室温下,取少量化合物于蒸发皿中,在空气中铺展开,间隔一段时间称重 1 次,研究其在相同空气湿度和湿度下的吸水情况,吸水性测定结果见表 5。由表 5 可以看出,在空气湿度和温度相同的情况下,6 种化合物在空气中均具有一定的吸水性,其中,中间体  $[N_{1222}]Cl$  的吸水性很强。

表 5 24 h 内化合物 a~f 的吸水增重数据(25 °C)

Table 5 The weight growth data of compounds a~f within 24 h (25 °C)

化合物	时间*/h							24 h 增重率/%
	0	2	4	6	8	12	24	
a	0.4630	0.4695	0.5000	0.5013	0.5025	0.5034	0.5049	9.05
b	0.4939	0.4946	0.4953	0.4961	0.4974	0.4990	0.5040	2.04
c	0.4948	0.5013	0.5024	0.5028	0.5031	0.5036	0.5038	1.82
d	1.1571	1.1575	1.1583	1.1608	1.1642	1.1795	1.1845	2.37
e	0.8689	0.8741	0.8785	0.8806	0.8828	0.8837	0.8876	2.15
f	0.4180	0.4187	0.4195	0.4215	0.4247	0.4288	0.4301	2.89

\* 为吸水后质量(g)。

2.3 热分析

通过 DSC 测试,得到目标化合物 b~f 的熔点,除 c 熔点在 100 °C 以上不属于 ILs 之外,其余均属于 ILs 范畴,并且 d、e、f 在室温下即是液体。季铵盐类 ILs 的熔点与阳离子的对称性及阳离子体积大小有关。一般来说,季铵阳离子的对称性越高,所对应 ILs 的熔点就越高,季铵阳离子体积越大,所对应 ILs 的熔点越低。如  $[NBu_4]Br$  的熔点为 284 °C<sup>[24]</sup>,与其相比,本文所合成的室温下为固态的季铵盐 ILs 的熔点较低。

化合物 b~f 的热失重曲线如图 1 所示。

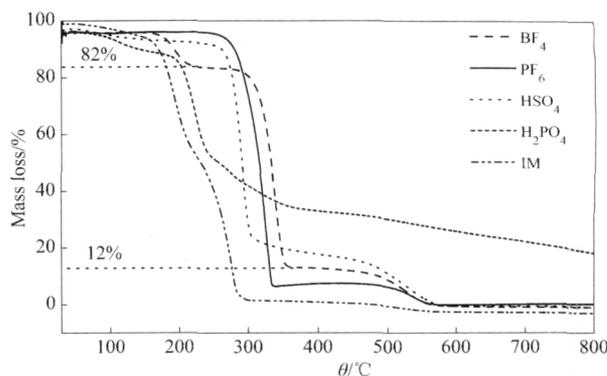


图 1 化合物的热重分析曲线

Fig.1 Thermogravimetric curves of  $[N_{1222}]BF_4$ ,  $[N_{1222}]PF_6$ ,  $[N_{1222}]HSO_4$ ,  $[N_{1222}]H_2PO_4$  and  $[N_{1222}]Im$

可以看出,5 种化合物中,失重温度最高的是  $[N_{1222}]PF_6$ ,大约 271 °C。除此之外,ILs 中较高的是  $[N_{1222}]HSO_4$ ,分解温度在 260 °C,最低的化合物是  $[N_{1222}]H_2PO_4$ ,只有 97 °C,说明 ILs 中,化合物

$[N_{bz222}]HSO_4$  具有较好的稳定性。通过比较发现, 阴离子的选择性决定了其失重温度, 化合物分解温度的顺序为:  $[N_{bz222}]PF_6 > [N_{bz222}]HSO_4 > [N_{bz222}]BF_4 > [N_{bz222}]Im > [N_{bz222}]H_2PO_4$ 。此外, 在热分解之前, 化合物 b ~ f 都有一些轻微的失重, 这是由于其中含有少量水分, 在加热的过程中逐渐释放出来, 与吸水性实验结果相符。其中,  $[N_{bz222}]BF_4$ ,  $[N_{bz222}]PF_6$ ,  $[N_{bz222}]HSO_4$  表现明显的分段分解过程。例如,  $[N_{bz222}]BF_4$  在 165 °C 开始分解, 达到 300 °C 时大约有 18% 的质量损失, 随后, 分解至 365 °C 时有 88% 的质量损失, 最后, 约 570 °C 分解完全。由此可见,  $[N_{bz222}]HSO_4$  具有较高的热稳定性,  $[N_{bz222}]H_2PO_4$  的热稳定性最低。

## 2.4 溶解性

由表 6 可知  $\rho$  种化合物溶于极性溶剂, 而不溶于非极性溶剂, 符合相似相溶原理, ILs 在常用溶剂中的溶解性主要是由阴离子决定的, 阴离子不同, ILs 的溶解性不同。阴离子极性大的 ILs 易溶于极性溶剂, 而在非极性溶剂中的溶解性很小或者几乎不溶。所合成的 ILs 均不溶于乙酸乙酯、甲苯、正庚烷。内部具有较强氢键的 ILs 如  $[N_{bz222}]HSO_4$  在极性溶剂(水、乙腈、甲醇)中具有较好的溶解性, 原因在于在极性溶剂中, 氢键作用大大加强, 从而使溶解度增加。

表 6 化合物 a ~ f 在不同溶剂中的溶解性

Table 6 Miscibility of compounds a ~ f in different solvents

化合物	水	甲醇	乙腈	乙醇	丙酮	乙酸乙酯	甲苯	正庚烷
a	+	+	+	+	-	-	-	-
b	+	+	+	-	+	-	-	-
c	-	+	+	-	+	-	-	-
d	+	+	+	+	+	-	-	-
e	+	+	+	+	-	-	-	-
f	+	+	+	+	-	-	-	-

注: + 溶解; - 不溶解; + - 部分溶解。

## 3 结论

通过两步法合成了 5 个不同阴离子的季铵盐 ILs, 经红外光谱、核磁共振波谱、电喷雾质谱及元素分析对合成的中间体及 ILs 的结构进行了分析表征。结果表明, 按照本文报道的方法合成的中间体及 ILs 的化学结构与理论结构具有很好的一致性, 且纯度较高。

季铵盐 ILs 在室温下均有一定的吸水性, 并且可以与极性大的溶剂混溶。除  $[N_{bz222}]PF_6$  熔点较高外, 其余离子液体的熔点均低于 100 °C。阴离子为  $HSO_4^-$  的季铵盐 ILs 具有较好的热稳定性, 阴离

子为  $H_2PO_4^-$  的季铵盐 ILs 热稳定性最差。本文的研究数据可为石油化工等领域应用合适的 ILs 提供选择依据。

## 参考文献:

- [1] Liu R, Liu J F, Yin Y G *et al.* Ionic liquids in sample preparation [J]. *Anal Bioanal Chem* 2009, 393: 871 - 883.
- [2] Robin D R, Gregory A V. Ionic liquids [J]. *Accounts of Chemical Research* 2007, 40(11): 1077 - 1078.
- [3] 方东, 刘祖亮. Brønsted 酸功能化离子液体室温催化合成丙酸苯酯 [J]. *日用化学工业* 2006, 36(6): 365 - 368.
- [4] 于世涛, 马西功, 刘福胜, 等. 酸性离子液体催化合成 *N*-甲酰吗啉 [J]. *精细化工* 2008, 25(1): 57 - 61.
- [5] 黄宝华, 汪艳飞, 杜志云, 等. 酸性离子液体的合成和光谱表征 [J]. *分析测试学报* 2007, 26(4): 478 - 483.
- [6] Gong K, Wang H L, Fang D *et al.* Basic ionic liquid as catalyst for the rapid and green synthesis of substituted 2-amino-2-phenylenes in aqueous media [J]. *Catalysis Communications* 2008, 9: 650 - 653.
- [7] Douglas R M, Jennifer M P, Katarina M J. Lewis base ionic liquids [J]. *Chem Commun* 2006, 18: 1905 - 1917.
- [8] 陈学伟, 李雪辉, 宋红兵, 等. 咪唑阴离子型碱性离子液体的合成及其催化 Knoevenagel 缩合反应 [J]. *催化学报*, 2008, 29(10): 957 - 959.
- [9] Cai Y Q, Peng Y Q, Song G H. Amino-functionalized ionic liquid as an efficient and recyclable catalyst for Knoevenagel reactions in water [J]. *Catalysis Letters* 2006, 109(12): 61 - 64.
- [10] 蒋惠亮, 姚伟杰. 酸性离子液体催化合成三羟甲基丙烷三辛酸酯 [J]. *精细化工* 2011, 28(7): 726 - 728.
- [11] Fang D, Luo J, Zhou X L *et al.* Mannich reaction in water using acidic ionic liquid as recoverable and reusable catalyst [J]. *Catalysis Letters* 2007, 116(12): 76 - 80.
- [12] Gong K, Fang D, Wang H L *et al.* Basic functionalized ionic liquid catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of  $\beta$ -amino carbonyl compounds [J]. *Monatshefte für Chemie* 2007, 138: 1195 - 1198.
- [13] Brindaban C R, Subhash B, Ranjan J. Ionic liquid as catalyst and solvent: the remarkable effect of a basic ionic liquid, [bmim]OH on Michael addition and alkylation of active methylene compounds [J]. *Tetrahedron* 2007, 63: 776 - 782.
- [14] 巩凯, 方东, 施群荣, 等. 碱性功能化离子液体催化 Knoevenagel 缩合反应 [J]. *应用化学* 2007, 24(9): 1089 - 1091.
- [15] Rajender S V, Vasudevan V N. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven [J]. *Pure Appl Chem* 2001, 73(8): 1309 - 1313.
- [16] Prashant S K. A comparative study on absorption and selectivity of organic vapors by using ionic liquids based on imidazolium, quaternary ammonium and guanidinium cations [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 8470 - 8477.
- [17] Tomas F, Petr K, Lukas B *et al.* Quaternary ammonium salts ionic liquids for immobilization of chiral Ru-BINAP complexes in asymmetric hydrogenation of  $\beta$ -ketoesters [J]. *Applied Catalysis A: General* 2009, 366: 160 - 165.

(下转第 19 页)

表 1 表明, SME 为分散剂制备的炭黑分散体的稳定性明显优于 SMA, 这是因为 SME 分子中含有酯键, 能够与炭黑发生紧密吸附, 降低了高温条件下分散剂从颜料表面发生的脱吸附现象, 从而使其具有优异的耐热稳定性能。离心稳定性与分散体中颗粒的大小有关, 在黏度基本不变的条件下, 颗粒越大, 离心稳定性越差。研究结果表明, SME 制备的分散体的粒度远远小于 SMA, 故其离心稳定性较高。

### 3 结论

(1) 在 SMA 质量占反应体系总质量的 5%, 异丁醇质量占反应体系总质量的 12%, 对甲苯磺酸质量占 SMA 质量的 1%, 反应温度 80 °C, 反应时间 4 h 的条件下, SMA 部分酯化物(SME) 酸值为 271.6 mg KOH/g。

(2) SME 制备炭黑 Zeta 电位的绝对值随其酸值的降低而减小。

(3) SME 酸值降低有利于提高炭黑的分散性能, 且 SME 为分散剂制备炭黑分散体的耐热性能和离心稳定性能明显优于 SMA。

### 参考文献:

- [1] 张天永, 周春隆, 栗淑梅, 等. 水介质中颜料用聚合物分散剂合成的研究[J]. 染料工业, 1998, 35(3): 14-18.
- [2] 李小花, 强西怀, 洪新球. 苯乙烯马来酸酐及应用[J]. 皮革科学与工 程, 2009, 19(2): 42-46.
- [3] 赖小林, 孙成栋, 赵文军, 等. SMA 乙酯化产物的合成及其 pH 敏感性性能的研究[J]. 应用化工, 2008, 37(5): 498-501.
- [4] Martinez F, Uribe E, Olea A F. Copolymerization of maleic anhydride with styrene and  $\alpha$ -olefins, molecular and thermal characterization [J]. J Macromol Sci: Pure Appl Chem, 2005, 42(8): 1063-1072.
- [5] Al-Sabagh A M, Noor EL-Din M R, Morsi R E, et al. Styrene-maleic anhydride copolymer as flow improvers of waxy crude oil [J]. J Dispers Sci Technol, 2009, 30(1): 420-426.
- [6] Pal J, Singh H, Ghosh A. Modification of LLDPE using esterified styrene maleic anhydride copolymer: study of its properties and environmental degradability [J]. J Appl Polym Sci, 2004, 92(1): 102-108.
- [7] 孙成栋, 赖小林, 赵文军, 等. 苯乙烯马来酸酐共聚物智能水凝胶的制备与性能 [J]. 功能高分子学报, 2008, 21(1): 270-274.
- [8] 徐燕莉, 朱苑林. 苯乙烯-马来酸酐共聚物的部分酯化物在颜料分散中的应用 [J]. 染料工业, 2002, 39(1): 28-31.
- [9] 冯征宇, 陈爱平, 钱军, 等. 中性墨水用炭黑色浆的分散稳定性 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(4): 796-801.

(上接第 5 页)

- [18] 陈海群, 李根发, 何光裕, 等. 季铵盐离子液体催化苯胺选择性烷基化反应 [J]. 精细化工, 2009, 26(9): 870-873.
- [19] Taeun Y, Chang Y C, Junyoung M, et al. Synthesis and properties of acyclic ammonium-based ionic liquids with allyl substituents as electrolytes [J]. Molecules, 2009, 14: 1840-1851.
- [20] Fang D, Yang J M, Jiao C M. Dicationic ionic liquids as environmentally benign catalysts for biodiesel synthesis [J]. ACS Catal, 2011(1): 42-47.
- [21] Martin H, Štefan T. Hydrogen-transfer reduction of aromatic ketones in basic ionic liquids [J]. Monatsh Chem, 2009, 140: 1189-1194.
- [22] Zou T, Lu L, Liu X L, et al. Synthesis, characterization and properties of asymmetric methide anion based ionic liquids containing nitrile groups [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26: 1469-1480.
- [23] Chen X W, Li X H, Song H B, et al. Solvent-free aza-Markovnikov and aza-Michael additions promoted by a catalytic amount of imidazolide basic ionic liquids [J]. Tetrahedron Letters, 2011, 52(28): 3588-3591.
- [24] Kazarian S G, Sakellarios N, Gordon C M. High-pressure CO<sub>2</sub>-induced reduction of the melting temperature of ionic liquids [J]. Chem Commun, 2002(12): 1314-1315.

(上接第 14 页)

- [3] Lehmann A, Volkert B, Fischer S, et al. Starch based thickening agents for personal care and surfactant systems [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 331: 150-154.
- [4] Wegner M. Surfactant systems for microemulsion and their important for applications [J]. Tenside Surfactants Detergents, 2001(449): 1508.
- [5] Hauthal H G. A new anionic surfactant - alkyl polyglucoside carboxylate [J]. Surfactant Journal, 2004, 130(9): 86-88.
- [6] 王青宁, 方明峰, 杨明俊, 等. 淀粉基烷基多苷的抑菌研究 [J]. 环境与健康, 2009, 26(5): 443.
- [7] Qin Yong, Zhang Gaoyong, Zhang Jian, et al. Primary aerobic biodegradation of linear and oxo alcohol alkylpolyglucosides (APG) [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2006, 9(3): 227-230.
- [8] 国家质检报告. No: Y11013 [R]. 国家洗涤剂质量监督检测中心, 2011-04-01.
- [9] 王青宁, 宋莹, 张飞龙, 等. 甘薯淀粉糖苷表面活性剂的合成及性能研究 [J]. 化工科技, 2010, 18(2): 9-13.
- [10] M M A El-Sukkary, Nagla A Syed, Ismail Aiad. Synthesis and characterization of some alkyl polyglucosides surfactants [J]. Surfact Deterg, 2008, 11: 129-137.
- [11] 王培义, 徐宝财, 王军. 表面活性剂: 合成·性能·应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 94-96.
- [12] GB7919-87. 化妆品安全性评价程序和方法 [S].
- [13] 王玉林, 张颖. 中药药矾汤洗剂外用皮肤刺激及毒性的实验研究 [J]. 医药信息, 2010(4): 944-945.
- [14] 金泰虞. 毒理学基础 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2003: 248-260.
- [15] 侯宝杰, 吴志鸿, 徐卫鸿, 等. 医用生物蛋白胶的兔眼刺激试验 [J]. 眼科研究, 2010, 28(11): 1096.
- [16] 周丽丽, 李时恩, 李春阳, 等. 95.8% 烟噻磺隆原药的急性和局部毒性试验 [J]. 毒理学杂志, 2009, 23(6): 471-472.