

文章编号: 1005-8893 (2003) 03-0009-03

离子液体重要中间体的合成研究^{*}

秦绍清¹, 宋国强², 姚培忠³

(1. 宜兴市科学技术局, 江苏 无锡 214206; 2 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 室温离子液体由含氮的有机阳离子和无机阴离子组成, 是各种有机、无机、金属有机化合物的良好溶剂。重点介绍了包括 N-甲基咪唑在内的几种离子液体重要中间体的合成研究。

关键词: 离子液体; N-甲基咪唑; 溴化 1-甲基-3-乙基咪唑; 氯化 1-甲基-3-乙基咪唑; 溴化 1-甲基-3-丁基咪唑

中图分类号: TQ 460.31

文献标识码: A

熔融状态下的 NaCl 以离子状态存在。这就是所谓的离子液体状态。离子液体就是这样一个呈液体状态的熔盐体系^[1]。它一般在高温状态下存在, 但高温状态下的物质活性大、易分解, 很少可以作为反应、分离溶剂使用。一般, 离子化合物中存在的离子键随着阳离子半径的增大而变弱, 熔点也会随之下降; 混合物也要比组成它的纯物质的熔点低。根据这样的原理, 人们利用增大阳离子或阴离子的大小, 并进一步加重结构上的不对称性来削弱阴阳离子间的作用力, 达到室温条件下呈液体状态的目的, 并于 1951 年由 T. H. Huley 和 T. P. Wier 首次合成了室温下的离子液体溴代正丁基吡啶和氯化铝的混合物^[2]。从此, 对室温离子液体的研究迅猛发展起来, 一系列新的离子液体相继被合成出来。

总的来说, 离子液体基本上是由含氮的有机杂环正离子和无机负离子构成。常见的阳离子类型有烷基铵阳离子、烷基鎓阳离子、N-烷基吡啶阳离子和 N, N'-二烷基咪唑阳离子^[3]等。

目前, 室温离子液体主要作为有机反应的溶剂得到广泛的使用, 这是因为它与传统的溶剂相比有着显著的优点^[3]: ①它有较宽的液态范围, 这不仅对于在其中进行的反应可以进行较大程度的动力学控制, 而且对于那些易分解、歧化、降解的反应物也可以使之溶解在离子液体中; ②具有良好的溶

解性, 能够溶解一般溶剂不能溶解的物质, 而且能够达到很高的浓度; ③没有显著的蒸汽压, 不易挥发, 故可以用在高真空体系, 又由于对环境无污染, 可用在绿色化学上; ④具有良好的导电性, 可作为许多物质电化学研究的电解液, 实现了室温条件下的电解; ⑤室温离子液体具有良好的热稳定性, 化学稳定性及适宜的黏度, 可作为液相色谱的固定相。另外, 离子液体还可作为 Lewis 酸催化剂, 替代 AlCl₃、HF、H₂SO₄、HNO₃ 等, 用于傅克烷基化、芳烃的硝化等产生大量废酸的过程; 也被用于萃取特殊的化合物, 如代替 HF 溶解油母岩、由天然产物中萃取多肽等, 离子液体还可以用于核废料的回收处理上^[4]。总之, 离子液体在电化学、有机合成催化、生物化学领域都有着广泛的应用前景。20 世纪 90 年代中期, 随着绿色化学概念的提出, 离子液体的研究在全世界掀起了热潮, 至今方兴未艾。

本课题主要研究了离子液体重要中间体 N-甲基咪唑 (简称 [min]) 的合成, 以及以 [min] 为原料出发, 合成下一步的离子液体中间体溴化 1-乙基-3-甲基咪唑 (简称 [emim] Br)、氯化 1-乙基-3-甲基咪唑 (简称 [emim] Cl) 和溴化 1-丁基-3-甲基咪唑 (简称 [bmim] Br) 的方法, 并进一步研究了不同温度、配比、溶剂对产品收率的影响。

* 收稿日期: 2003-08-23

作者简介: 秦绍清 (1966-), 男, 湖北鄂州市人, 工程师; 3-本院 2003 届化学工程与工艺专业毕业生。

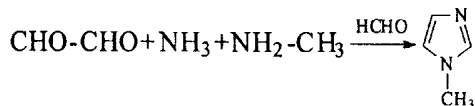
1 实验部分

1.1 实验原料

氨水; 乙二醛; 甲醛; 甲胺; 溴代正丁烷; 溴乙烷; 氯代正丁烷; 甲苯; 1, 1, 1-三氯乙烷。

1.2 N-甲基咪唑的制备方法和反应步骤

N-甲基咪唑的制备有一步环合法和咪唑取代法, 现采用一步环合法^[5]来制备, 反应原理如下:

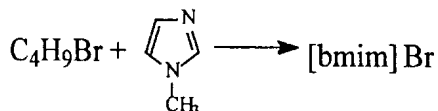


将 30% 的乙二醛 194.0 g (1.0 mol)、40% 的甲醛 75.2 g (1.0 mol)、40% 的甲胺 77.6 g (1.0 mol) 和一定量的 25% 氨水一并加入反应, 反应 4~5 h, 反应完毕旋转蒸发, 除去大部分的水, 然后减压蒸馏收集 98 °C (18 mmHg) 馏份, 用气相色谱分析。改变氨水的投料量、投料方式以及反应温度等, 分别进行了实验研究。

1.3 咪唑盐的制备^[6]

1.3.1 [bmim] Br 的制备

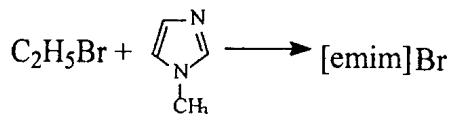
反应原理:



实验步骤: 称取 23.4 g N-甲基咪唑分别溶解在 25 mL 两种不同的溶剂 1, 1, 1-三氯乙烷和甲苯中, 然后分别向其中滴加溴代正丁烷 39.1 g, 加热进行温和回流。回流冷凝管上有一个干燥管与大气相通, 反应 2~3 h。反应完毕后, 反应产物经分层除去大部分的溶剂, 再经过减压蒸馏除去残余的溶剂和未反应的原料, 均得到红棕色的粘稠液体。反应产物用核磁共振仪和液相色谱仪进行产品的定性和定量分析。

1.3.2 [emim] Br 的制备

反应原理:

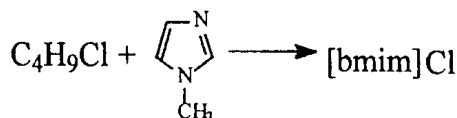


实验步骤: 同 [bmim] Br 的制备, 改滴加溴代正丁烷为溴乙烷 31.1 g, 反应条件、方式同上。前者得到红棕色的固体, 后者得到白色的固体, 反应产物用核磁共振仪和液相色谱仪进行产品的定性

和定量分析。

1.3.3 [bmim] Cl 的制备

反应原理:



实验步骤: 同 [bmim] Br 的制备, 改滴加溴代正丁烷为氯代正丁烷 26.4 g, 反应条件、方式同上。两者均得到红棕色的粘稠液体。反应产物用核磁共振仪和液相色谱仪进行产品的定性和定量分析。

2 结果与讨论

N-甲基咪唑制备过程中采用不同的投料方式、投料量和反应的温度对收率的影响见表 1

表 1 不同的实验方法对 [mim] 收率的影响

实验方法	[mim] 质量/g	[mim] 收率, %	[mim] 纯度, %
1. 直接混合, 常温反应	35.6	43.4	97.5
2. 常温搅拌滴加并保持常温反应	58.9	71.8	98.3
3. 常温搅拌滴加, 然后升温至 70 °C	67.8	82.6	98.6
4. 常温搅拌滴加, 然后升温至 70 °C, 但氨水用量变为 82.6 g (1.2 mol)	70.4	85.9	98.5

由表 1 中的数据可以得到以下结论:

(1) 实验方法 1、2 采用不同的投料方式, 从表中数据可见不同的投料方式得到的收率相差很大, 这是因为该反应为放热反应, 采用方法 1 会造成温度急剧上升, 原料氨水和甲胺容易汽化流失。

(2) 实验方法 3、4 是在不同配料比条件下进行的, 从表中数据可以看出不同的投料比对产品收率的影响不大。

(3) 实验方法 1、2 和 3、4 是在不同温度条件下进行的, 从表中的数据可以看出温度对产品收率有很大的影响, 实验得出最佳温度条件是在 70 °C。温度过低或过高都不利反应的进行。温度过低时, 反应不利于向产物方向进行; 反应温度过高时, 如在回流条件下反应, 有大量高沸物生成, 是因乙二醛和甲醛聚合所致。

[bmim] Br 制备的结果与讨论见表 2。

表 2 溶剂的种类对 [bmim] Br 收率的影响

溶剂的种类	[bmim] Br 质量/g	[bmim] Br 收率, %	[bmim] Br 纯度, %
1, 1, 1-三氯乙烷	52.5	84.1	96.6
甲苯	49.6	79.5	96.4

由表 2 可见:

(1) 溶剂的种类对产品收率影响不大, 因 1,

1, 1—三氯乙烷和甲苯的沸点不同, 两者都在回流条件下反应时, 也就是反应是在不同的温度下进行的, 所以说明温度对该反应的影响不大。

(2) 两者均得到浅红棕色的粘稠液体, 所以在此反应中不同的溶剂对产品纯度的影响也不是很大。

[bmim] Br¹HNMR 谱图数据:
δ 10.32 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 8.05 (s, 1H) 为环上的 3 个 H, 4.53 (t, 2H) 为与 3 位上 N 相连的丁基中的甲基, 4.17 (s, 3H) 为丙酮峰, 1.94 (m, 2H), 1.39 (m, 2H) 为丁基中的两个亚甲基, 0.97 (t, 3H) 为 1 位上的甲基。

标准谱图^[6]: ¹HNMR (acetone—d₃, δ_{relative} to TMS): 10.17 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 4.50 (t, 2H, *J* = 9.3 Hz), 4.16 (s, 3H), 1.96 (m, 2H), 1.37 (m, 2H, *J* = 9.5 Hz), 0.95 (t, 3H, *J* = 9.1 Hz)

[emim] Br 制备的结果与讨论见表 3。
表 3 溶剂的种类对 [emim] Br 收率的影响

溶剂的种类	[emim] Br	[emim] Br	[emim] Br
	质量/g	收率, %	纯度, %
1, 1—三氯乙烷	32.9	60.4	97.9
甲苯	36.5	67.0	98.1

由表 3 可见:
(1) 同样采用不同的溶剂 1, 1—三氯乙烷和甲苯, 可以看出温度对产品收率的影响不大。
(2) 该反应使用不同的溶剂对产品的纯度影响很大, 用甲苯为溶剂制得的产品要比 1, 1—三氯乙烷为溶剂制得的产品纯度高。

[emim] Br¹HNMR 谱图数据:
δ 10.31 (s, 1H), 7.66 (t, 2H), 4.42 (q, 2H), 4.13 (s, 3H), 1.62 (t, 3H)。

标准谱图^[6]: ¹HNMR (D₂O: δ_{relative} to DSS): 8.74 (s, 1H), 7.51 (t, 2H, *J* = 2.2 Hz), 4.25 (q, 2H, *J* = 9.3 Hz), 3.91 (s,

3H), 1.52 (t, 3H, *J* = 9.3 Hz)。
[bmim] Cl 制备的结果与讨论见表 4。
表 4 溶剂的种类对 [bmim] Cl 收率的影响

溶剂	[bmim] Cl	[bmim] Cl	[bmim] Cl
	质量/g	收率, %	纯度, %
1, 1—三氯乙烷	15.6	31.3	93.5
甲苯	18.8	37.7	94.0

由表 4 可见:
(1) 溶剂的种类对产品收率和纯度的影响都不是很大。
(2) 使用不同的卤代烷对产品的收率影响很大, 和以上采用溴代烷烃相比, 用氯代烷制得的产品收率明显偏低。

3 结 论

(1) 制备 N—甲基咪唑时温度的选择和投料方式很重要, 一般以一步环合法制取, 最佳的温度条件是 70 ℃, 投料宜采用滴加方式。
(2) 制咪唑盐时, 溶剂的选择得当可提高产品的纯度, 卤代烷的选取对产品收率有很大的影响, 一般选溴代烷比较好。

参考文献:

[1] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备与应用 [J]. 化工进展, 2002, 21 (1): 43—48.
[2] 张景涛, 朴香兰, 朱慎林. 离子液体及其在萃取中的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2002, (12): 16—19.
[3] 阎立峰, 朱清时. 离子液体及其在有机合成中应用 [J]. 化学通报, 2001, (11): 673—679.
[4] 张所波, 丁孟贤, 高连勋. 离子液体在有机反应中的应用 [J]. 有机化学, 2002, 22 (3): 159—163.
[5] 高学民, 缪留福, 李向欣. N—甲基咪唑的制备 [J]. 化学试剂, 1992, 14 (4): 248.
[6] Bonhote P, Dias A, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient—Temperature Molten Salts [J]. Inorg Chem, 1996, 35: 1168—1178.

Study on Preparation of Important Ionic Liquid Intermediates

QIN Shao—qing¹, SONG Guo—qiang², YAO Pei—zhong³

(1. Yixing Science and Technology Bureau, Wuxi 214206, China)

Abstract: Room—temperature ionic liquids were good solvents for a wide of organic, inorganic and organometallic compounds, which typically consisting of nitrogen—containing organic cations and inorganic anions. This paper focused on the preparation of several ionic liquid intermediates including 1—methyimidazole.
Key words: ionic liquid; 1—methyimidazole; 1—ethyl—3—methyl—imidazolium bromine; 1—ethyl—3—methyl—imidazolium chloride; 1—butyl—3—methyl—imidazolium bromine