

离子液体 1-仲丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的微波辅助合成、晶体结构及热稳定性

赵亚梅, 胡小玲, 管 萍, 李大鹏
(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 以具有支链结构的溴代仲丁烷作为烷基化试剂, 在微波辐射下采用两步法合成了 1-仲丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$)离子液体. 在配比为 $V(\text{水}):V(\text{乙醇}):V(\text{甲苯})=0.16:2.84:7$ 的混合溶剂体系中, 培养出晶型完整的长约 11 mm 的离子液体大单晶体. 通过单晶体 X 衍射研究了 $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ 的晶体结构. $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ 属于三斜立方晶系, 空间群为 $P2(1)/m$, 晶胞参数为 $a=0.9042(4)$ nm, $b=0.8213(3)$ nm, $c=0.9775(4)$ nm, $\gamma=116.618^\circ(6)$, $Z=2$, $V=64.909(4)$ nm³, $D_c=1.454$ g/cm³, $\mu=0.265$ mm⁻¹, $F(000)=292$. 在 $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ 晶体结构中, 阴阳离子间的离子键仍然是主要的, 同时还存在氢键和阳离子-阴离子间的非键斥力作用. 研究表明, $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ 的支化烷基结构对其晶体有效堆积、熔点、液程范围以及热分解温度等性质具有重要影响.

关键词 离子液体; 微波合成; 晶体结构; 热稳定性

中图分类号 O641.3; O743.5; O626.23 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)09-1814-05

作为新型介质和液体软功能材料, 离子液体是由体积较大、结构对称性差的阳离子和阴离子构成的、在室温或接近室温呈液体状态的盐类. 与有机分子介质相比, 离子液体具有低熔点、宽液程、没有可测蒸汽压和结构可设计等特性, 已被广泛应用于有机合成^[1]、材料制备^[2~5]和萃取分离^[6]等诸多领域. 离子液体的常规制备方法通常采用有机溶剂作为反应介质, 长时间的加热回流以及传统搅拌工艺, 这种方法普遍存在产品收率偏低、反应时间长和环境污染等问题. 微波辐射在离子液体合成中的应用, 不仅极大地缩短了反应时间, 提高了反应速率、产率和选择性, 而且具有反应中无需使用其它有机溶剂等优点^[7,8]. 此外, 由于离子液体的低熔点特征, 使得从微观分子水平上研究离子液体的结构更加困难. X 射线衍射、中子衍射以及计算机模拟等方法^[9~11]已经用于离子液体的液态结构研究, 但是这些方法都必须基于离子液体的物理参数及物理化学性质的分析和理解. 单晶 X 射线衍射是研究物质结构的有效方法之一. 目前通过单晶衍射已解析少部分的离子液体结构^[12~16]. 然而, 由于离子液体在室温或接近室温为液态, 具有低熔点和宽液程的特点, 培养出晶型完整的单晶体具有一定的技术难度.

本文在微波辐射下, 以具有支化结构的溴代仲丁烷作为烷基化试剂, 采用两步法合成了 1-仲丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$)离子液体. 首次在混合溶剂中培养出长度约为 11 mm 的单晶体, 并对 $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ 单晶体的微观结构进行了分析和表征.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基咪唑(化学纯, Alfa 公司), 溴代仲丁烷(化学纯, 中国国药上海试剂厂), 六氟磷酸钾(化学

收稿日期: 2008-10-13.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50572089)资助.

联系人简介: 胡小玲, 女, 博士, 教授, 主要从事离子液体和高分子材料等方面的研究. E-mail: huxl@nwpu.edu.cn

纯, Acros), 无水乙醇(化学纯, 西安化学试剂厂), 去离子水, 甲苯(化学纯, 科密欧化学试剂).

Brucker SMART CCD II X 射线衍射仪; TGA Q50 热重分析仪; 2910 MDSC 型差示扫描量热仪. Vario EL III 型元素分析仪; Hitachi 扫描电子显微镜.

1.2 实验过程

在 100 mL 的微波反应器中, 加入体积比为 1:1.2 的 1-甲基咪唑和溴代仲丁烷, 间隔 2 min 进行一次微波辐射, 在微波辐射下烷基化反应时间为 1 min, 间歇反应 6 次后, 得到黏稠的淡黄色产物 [s-bmim]Br. 将中间体 [s-bmim]Br 加入到 40% (质量分数) KPF₆ 水溶液中, 间隔 2 min 进行一次 90 s 的微波辐射, 间歇反应 8 次后, 放置于室温下冷却至析出 [s-bmim][PF₆] 白色晶体. 元素分析实测值 (%), [s-bmim][PF₆] 计算值): C 33.76(33.7), H 5.296(5.278), N 9.797(9.852).

在配比为 V(水): V(乙醇): V(甲苯) = 0.16:2.84:7 的混合溶剂中, 加入适量的 [s-bmim][PF₆] 晶体, 晶体溶解后, 将溶液静置. 溶剂在室温下缓慢挥发, 72 h 后培养出长度为 11 mm 的 [s-bmim][PF₆] 大单晶体. 其单晶体整体形貌如图 1(A) 所示. 通过扫描电镜对单晶体的形貌进行观察, 发现单晶体的晶型完整[图 1(B)].

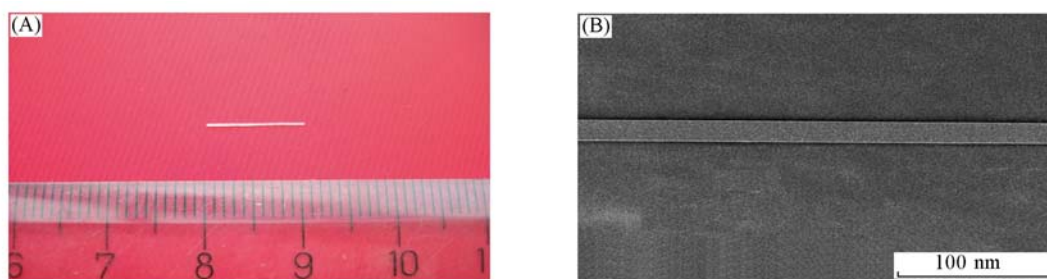


Fig. 1 Large single crystal on the size of 11 mm(A) and SEM image of the single crystal(B)

2 结果与讨论

2.1 [s-bmim][PF₆] 的微波辅助合成

在微波辐射下, 微波辐射的方式、功率和时间是 [s-bmim][PF₆] 合成过程中的重要影响因素. 对于烷基化反应的研究表明, 产物 [s-bmim]Br 的极性较强, 极易吸收微波. 单次辐射时间过长与微波功率增大, 都会使反应体系出现过热效应, 使得反应体系温度过高, 导致液体剧烈沸腾. 同时造成体系内物质发生分解, 产物的颜色由淡黄色逐渐变深, 最终成为红褐色. 因此, 适宜的反应条件为微波功率 300 W, 单次辐射时间 1 min, 间隔时间 2 min, 间歇反应 6 次. 对于阴离子交换反应, 虽然 KPF₆ 在水中溶解度较低, 而反应生成的 [s-bmim][PF₆] 具有强的疏水性能, 从而推动此反应继续进行, 也使得反应进行得更为快速和彻底. 因此, 适宜的合成条件为间隔时间 2 min, 单次辐射时间 90 s, 间歇反应 8 次.

Table 1 Comparison of microwave-assistant synthesis and traditional synthesis

Synthesis method	Reaction time	Yield of [s-bmim][PF ₆] (%)	Yield of [s-bmim]Br (%)
Microwave-assistant	46 min	81.6	73.1
Traditional	27 h	57.2	46.7

对 [s-bmim][PF₆] 进行了常规合成和微波辅助合成的对比实验研究, 在烷基化反应条件为 70 °C, 干燥 N₂ 气保护且磁力搅拌, 阴离子交换反应的水浴温度为 40 °C, 伴随磁力搅拌下, [s-bmim][PF₆] 的产率低, 反应时间长. 而根据表 1 中的数据, 在微波辐射下制备具有支化结构烷基链的 [s-bmim][PF₆] 离子液体, 不仅大大提高了反应速率, 缩短了反应时间, 显著地增加反应的产率, 且反应过程中不使用有机溶剂. 但在微波辐射下也存在反应过程难控制, 造成部分产物分解等缺点.

2.2 [s-bmim][PF₆] 晶体结构

选择尺寸为 0.35 mm × 0.29 mm × 0.14 mm 的单晶于 Brucker SMART CCD X 射线衍射仪上进行表征, 在 2.33° < θ < 25.10° 范围内共收集 2112 个衍射点, 其中 147 个独立衍射点. 通过 SHELXTL-97 对

结构修正和解析, 确定 [s-bmim][PF₆] 的晶型和晶胞参数. 图 2(A) 和 (B) 分别为 [s-bmim][PF₆] 的化学结构及晶体堆积图, 其相应的键长和键角见表 2.

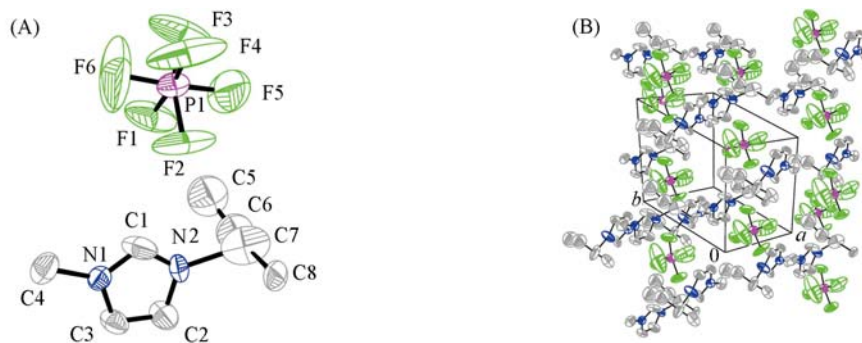


Fig. 2 Single crystal structures of [s-bmim][PF₆]

(A) ORTEP diagram with an atom numbering scheme omitting hydrogen atoms; (B) the packing diagram of a unit cell.

Table 2 Selected bond lengths (nm) and angles (°)

P1—F6	0.1428(9)	N1—C1	0.1263(10)	C1—H1	0.1331(10)	C5—H5A	0.09300
P1—F5	0.1461(8)	N1—C3	0.1352(8)	C2—C3	0.09300	C6—C7	0.1458(16)
P1—F4	0.1479(8)	N1—C4	0.1485(9)	C2—H2	0.09300	C6—H6A	0.09700
P1—F2	0.1525(9)	N2—C1	0.1310(10)	C3—H3	0.09600	C7—C8	0.09800
P1—F3	0.1532(9)	N2—C2	0.1352(9)	C4—H4A	0.1398(17)	C7—H7	0.1484(13)
P1—F1	0.1561(10)	N2—C7	0.1808(18)	C5—C6	0.09600	C8—H8A	0.09600
F6—P1—F5	171.5(18)	F4—P1—F3	90.6(4)	C1—N1—C3	124.8	N2—C1—H1	124.8
F6—P1—F4	84.9(11)	F2—P1—F3	163.4(9)	C1—N1—C4	125.7(7)	C3—C2—N2	106.3(7)
F5—P1—F4	102.0(14)	F6—P1—F1	85.7(10)	C3—N1—C4	108.3(6)	C3—C2—H2	126.8
F6—P1—F2	99.6(12)	F5—P1—F1	90.2(13)	C1—N2—C2	125.9(7)	N2—C2—H2	126.9
F5—P1—F2	85.4(9)	F4—P1—F1	70.0(9)	C1—N2—C7	107.4(7)	C2—C3—N1	107.4(6)
F4—P1—F2	90.0(6)	F2—P1—F1	188.7(3)	C2—N2—C7	122.4(10)	C2—C3—H3	126.3
F6—P1—F3	94.6(15)	F3—P1—F1	93.5(6)	N1—C1—N2	126.4(9)	N1—C3—H3	126.3
F5—P1—F3	78.2(11)			N1—C1—H1	110.4(7)		

研究表明, 在修正和解析 [s-bmim][PF₆] 的单晶结构过程中, 仲丁基在晶体结构中表现出相对混乱的现象. 这说明, 在晶体中可能存在两种或两种以上的 [s-bmim][PF₆] 异构体. 采用旋光仪分析发现, 该化合物不具有旋光性. 通过软件修正和模拟, [s-bmim][PF₆] 的空间群为 $P2_1/m$. 该化合物的晶型属于三斜立方晶系, 晶胞参数为 $a = 0.9042(4)$ nm, $b = 0.8213(3)$ nm, $c = 0.9775(4)$ nm, $\gamma = 116.618^\circ(6)$, $Z = 2$, $V = 64.909(4)$ nm³, $D_c = 1.454$ mg/cm³, $\mu = 0.265$ mm⁻¹, $F(000) = 292$, $R = 0.0998$, $wR = 0.2656$, 且单晶体沿 a 轴方向的层间距为 0.4016 nm. 其中 R 和 wR 值偏大, 这可能与 [s-bmim][PF₆] 存在对映异构体有关系.

2.3 [s-bmim][PF₆] 的阴阳离子相互作用

[s-bmim][PF₆] 由体积相对较大的 [s-bmim]⁺ 有机阳离子和体积相对较小的 [PF₆]⁻ 无机阴离子组成, 其内部存在强的库仑力, 离子键仍然为主要作用力. 根据表 3 中 C—H...F 的距离和键角, 在 [s-bmim][PF₆] 晶体结构中具有氢键存在的可能. 对于 C2—H2...F6, C2 处于咪唑环上与仲丁基相邻,

Table 3 Selected close contacts for [s-bmim][PF₆]

D—H...A	$d(D—H)/\text{nm}$	$d(H...A)/\text{nm}$	$d(D...A)/\text{nm}$	$\angle(D—H...A)/^\circ$
C1—H1...F1	0.09300	0.2502	0.3308	145.10
C1—H1...F2	0.09300	0.2499	0.3258	153.62
C2—H2...F6	0.09300	0.2462	0.3384	171.71
C3—H3...F5	0.09300	0.2640	0.3523	161.19
C4—H4C...H6A ^a	0.0965	0.2370	0.3300	115.01
C6—H6A...H4C ^b	0.0965	0.2370	0.3300	105.65
C8—H8C...H5C ^c	0.0961	0.2142	0.3001	148.13
C5—H5C...H8C ^d	0.0961	0.2142	0.3001	162.15

a. $-1+x, y, z$; *b.* $1+x, y, z$; *c.* $2-x, -1/(2+y), 1-z$; *d.* $2-x, 1/(2+y), 1-z$.

H2...F6 的距离为 0.2462 nm, 小于其范德华半径 0.267 nm, 且其键角为 171.71°, 使得 H2 具有正电性和方向性, 可以与 F6 缔合形成氢键. 而 C1—H1...F1, C1—H1...F2, C3—H3...F5 则形成非常弱的氢键. 这种氢键作用使得每个 $[\text{PF}_6]^-$ 可同时与 3 个阳离子发生 C—H...F 作用, 有利于形成晶体的空间网络, 而且对晶格能的影响也不可忽视.

根据图 3 和表 3, 除了氢键作用, 阳离子与阳离子也存在一定的相互作用. 在表 1 中, H—H 之间距离均小于范德华半径(0.24 nm)之和, 晶体结构中阳离子与阳离子之间可能存在非键斥力. 这种作用力使得一个 $[\text{s-bmim}]^+$ 阳离子最多可以同时与其相邻的 4 个 $[\text{s-bmim}]^+$ 阳离子发生作用.

2.4 $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 的热稳定性

通过 DSC 分析, 在升温过程中, 测定得到的 $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ m. p. 87.2 °C, 同时在冷却结晶过程中出现了过冷现象, 降温过程中出现 2 个放热峰 [图 4(A)]. 对于图 4(B) 中热重曲线的分析表明, $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 在 249.1 °C 时开始分解, 在 326 °C 时完全分解.

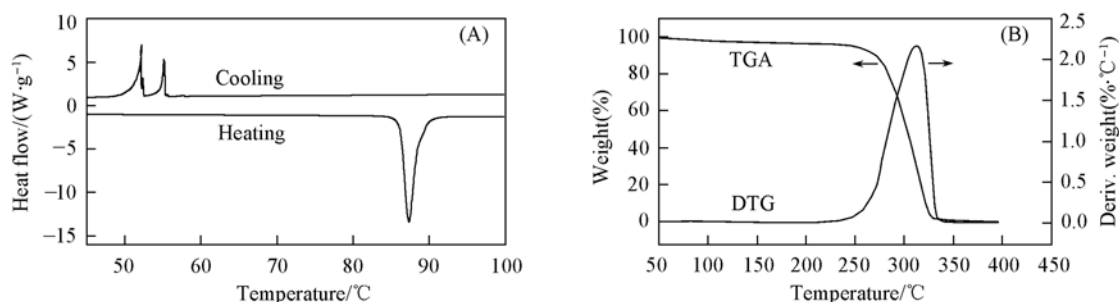


Fig. 4 DSC curve(A) and TGA-DTG diagram(B) of $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$

在分解温度附近, 温度升高使离子液体的阴离子自身结构发生一定程度的形变, 这种形变有利于离子液体的阳离子分解. 阳离子分解反应机理为 N 取代物的 E₂ 型消除反应, 即 S_N2 型取代反应的逆反应. 因此, $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 的热分解取决于阳离子的分解能力, 阴离子的亲核性和阳离子的烷基化迁移能力和消除反应的能力, 对离子液体的热稳定性具有重要的影响. 从起始分解温度可以得出, $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 在 87.2 ~ 249.1 °C 之间为液态, 在温度低于 249.1 °C 范围内稳定存在.

3 结 论

将微波辐射下合成的 $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 离子液体溶解在混合溶剂体系中, 通过溶剂蒸发法得到了晶型完整的长约 11 mm 的大单晶体. 对单晶的 X 射线衍射研究表明, $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 为三斜立方晶系, 空间群为 $P(2)/m$, 其阴阳离子间主要通过离子键相互作用, 还存在氢键和阳离子-阳离子的非键斥力作用, 且其支化烷基结构有利于其晶体有效堆积, 导致其熔点相对较高. 对热稳定性的分析表明, $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$ 在 87.2 和 249.1 °C 之间为液态, 在低于 249.1 °C 的温度范围内稳定存在.

参 考 文 献

- [1] Liao J. H., Wu P. C., Huang W. C.. Cryst. Growth Des. [J], 2006, 6(5): 1062—1063
- [2] Jacob D. S., Genish I., Klein L., et al.. J. Phys. Chem. B [J], 2006, 110(36): 17711—17714
- [3] Li Shang-Yu (李尚禹), WANG Run-Wei (王润伟), WAN Li-Feng (万利丰). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报) [J], 2008, 29(3): 465—467
- [4] Parnham E. R., Morris R. E.. Chem. Mater. [J], 2006, 18(20): 4883—4887
- [5] Li Z. H., Liu Z. M., Zhang J. L., et al.. J. Phys. Chem. B [J], 2005, 109(30): 14445—14448

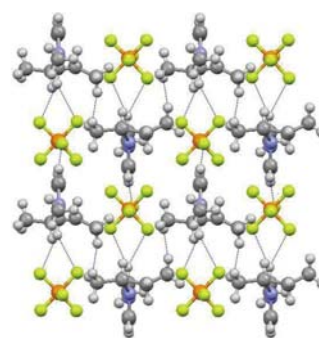


Fig. 3 Cation-anion interaction along *a*-axis in the $[\text{s-bmim}][\text{PF}_6]$

- [6] Absalan G. , Akhond M. , Sheikhian L. . Talanta[J], 2008, **77**(1) : 407—411
- [7] Kim Y. J. , Varma R. S. . Tetrahedron Lett. [J], 2005, **46**(43) : 7447—7449
- [8] Deetlefs M. , Seddon K. R. . Green Chemistry[J], 2003, **5**(2) : 181—186
- [9] Triolo A. , Mandanici A. , Russina O. , *et al.* . J. Phys. Chem. B[J], 2006, **110**(42) : 21357—21364
- [10] Iwata K. , Okajima H. , Saha S. , *et al.* . Chem. Res. [J], 2007, **40**(11) : 1174—1181
- [11] Yoshida Y. , Muroi K. , Otsuka A. , *et al.* . Inorg. Chem. [J], 2004, **43**(4) : 1458—1462
- [12] Babai A. , Mudring A. V. . Inorg. Chem. [J], 2006, **45**(13) : 4874—4876
- [13] Xue H. , Tong Z. F. , Wei F. Y. , *et al.* . C. R. Chi. [J], 2008, **11**(1/2) : 90—94
- [14] Matsumoto K. , Hagiwara R. , Mazej Z. , *et al.* . Solid State Sci. [J], 2006, **8**(10) : 1250—1257
- [15] Gordon C. M. , Holbrey J. D. , Kennedy A. R. , *et al.* . J. Mater. Chem. [J], 1998, **8**(12) : 2627—2636
- [16] Nikitenko S. I. , Hennig C. , Grigoriev M. S. , *et al.* . Polyhedron[J], 2007, **26**(13) : 3136—3142

Microwave-Assisted Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Ionic Liquid 1-sec-Butyl-3-methylimidazolium Hexfluorophosphate

ZHAO Ya-Mei, HU Xiao-Ling*, GUAN Ping, LI Da-Peng

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract In this paper, 1-sec-butyl-3-methylimidazolium hexfluorophosphate ($[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$) was synthesized with the aid of microwave. Large single crystals were formed in the water-ethanol-toluene system $[V(\text{water}):V(\text{ethanol}):V(\text{toluene})=0.16:2.84:7]$. The large single crystals are stable under the air and moisture, with the maximum length of 11 mm. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/m$, with unit-cell parameters $a=0.9042(4)$ nm, $b=0.8213(3)$ nm, $c=0.9775(4)$ nm, $\gamma=116.618^\circ(6)$, $Z=2$, $V=64.909(4)$ nm³, $D_c=1.454$ g/cm³, $\mu=0.265$ mm⁻¹, $F(000)=292$, the final $R=0.0998$, $wR=0.2656$. In the structure, the cations and anions can not form neutral ion pairs owing to the interionic interactions such as the dominant Coulombic attraction, the weak hydrogen bonds and the non-chemical-bond tension of cation-cation. Moreover, it was found that introducing the sec-butyl chain could change the asymmetry of cations and inhibit the rotation of the alky chains of $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$. The branched structure leads to the void space filling in the crystal stacking and high lattice energy. Finally, the thermal stability of $[s\text{-bmim}][\text{PF}_6]$ was discussed.

Keywords Ionic liquid; Microwave synthesis; Crystal structure; Thermal stability

(Ed. : S, I)