

# 含氰基离子液体的合成、表征及流变性质研究

弓胜民<sup>1</sup>, 马洪洋<sup>1</sup>, 宛新华<sup>1</sup>, 赵永峰<sup>1</sup>, 何吉宇<sup>2</sup>, 周其凤<sup>1</sup>

(1. 北京大学化学与分子工程学院高分子科学与工程系, 高分子化学与物理教育部重点实验室, 北京 100871;  
2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要** 合成、表征了一系列新的含氰基咪唑类离子液体. 测定了该离子液体的密度、熔点及溶解性等物理性质, 研究了其在稳态、瞬态和动态条件下的流变行为. 结果表明, 当剪切速率在  $0.1 \sim 50 \text{ s}^{-1}$  范围内时, 其粘度不随剪切速率的变化而变化, 但随温度升高而降低, 粘流活化能随取代基长度变化呈现规律性变化. 对于 1-丁基-3-氰乙基咪唑六氟磷酸盐离子液体, 维持剪切速率不变时, 其剪切应力和粘度均不随时间变化, 且随着温度的升高而降低; 在动态条件下, 在线性粘弹区, 复合粘度和损耗模量  $G''$  随温度升高而降低.

**关键词** 功能化离子液体; 氰基; 牛顿流体; 流变性质

**中图分类号** O631; O62

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)04-0761-06

离子液体作为新一代“绿色”溶剂, 在化学研究以及化工生产中正受到越来越多的关注<sup>[1~7]</sup>. 随着研究的不断深入, 离子液体仅仅作为反应介质已不能满足需要, 因而发展出许多在阳离子或阴离子上带有特殊官能团的离子液体<sup>[8]</sup>. 这些官能团包括羟基<sup>[9]</sup>、羧基<sup>[10]</sup>、酯基<sup>[11]</sup>、氨基<sup>[12]</sup>、氰基<sup>[13]</sup>、醚键<sup>[14]</sup>以及手性原子<sup>[15]</sup>等. MacFarlane<sup>[16]</sup>, Zhao<sup>[17]</sup>和 Yoshida 等<sup>[18]</sup>发现, 在离子液体的阴离子中引入氰基, 可大大降低离子液体的粘度, 在反应中既可作为溶剂, 又可作为催化剂的配体. Zhao 等<sup>[19]</sup>在氰丙基取代的吡啶类离子液体中研究了钯催化的 Suzuki 和 Stille 偶合反应, 结果表明, 该离子液体不仅在催化剂的回收利用上优于普通离子液体, 而且对纳米催化剂具有特殊的稳定作用. 虽然氰基功能化离子液体的合成与应用已有一些报道, 但对其结构和性能间的关系尚缺少系统深入的研究<sup>[20]</sup>. 另一方面, 离子液体无论是作为化学反应的介质和化工过程的溶剂<sup>[21]</sup>, 还是作为一种实用材料<sup>[22]</sup>, 其流变性能的研究都具有重要意义, 但这方面的研究还鲜有报道.

本文采用新的合成路线, 设计、合成、表征了一系列含氰基取代基的咪唑类离子液体, 系统地研究了其在稳态、瞬态及动态的流变行为, 探讨了阳离子结构和温度对其流变性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Varian 300(300 MHz)核磁共振谱仪, 用含 0.03% (质量分数) TMS 的 DMSO-d 为溶剂, 在 20 °C 下测试; Elemental Vario EL 元素分析仪; TA DSC 2010 示差扫描量热仪(DSC), 在氮气气氛下测试, 升温速率 10 °C/min; Rheostress 300 型流变仪, 配备 Thermo Haake 加热器, 以稳态下测得的粘度为该温度下的粘度值; 密度采用容量法, 在一定温度下称出一定体积液体的质量, 计算得到.

丙烯腈, 分析纯, 用中性氧化铝色谱柱脱除阻聚剂等杂质后减压蒸馏; 乙腈, 分析纯, 用 CaH<sub>2</sub> 干燥后蒸馏; 咪唑、溴代正丁烷、溴代正己烷、溴代正辛烷、溴代正癸烷、溴代正十二烷、溴代正十四烷、溴代正十六烷均为分析纯, 直接使用; 质量分数为 60% 的六氟磷酸 (HPF<sub>6</sub>) 水溶液; 质量分数为 40% 的四氟硼酸 (HBF<sub>4</sub>) 水溶液.

收稿日期: 2005-03-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20174001)和国家自然科学基金杰出青年基金(批准号: 20325415)资助.

联系人简介: 宛新华(1964 年出生), 男, 教授, 博士生导师, 从事具有控制结构/确定形状的高分子的合成与功能化、液晶高分子、光学活性高分子的研究. E-mail: xhwan@pku.edu.cn

## 1.2 合成与表征

1.2.1 *N*-氰乙基咪唑(**1**)的合成 在 500 mL 的三口圆底烧瓶中加入 136.2 g (2.00 mol) 咪唑和 125.0 g (2.40 mol) 丙烯腈, 然后加入 50 mL 甲醇, 在回流温度(50 ~ 60 °C)下搅拌 10 h. 停止反应, 减压蒸馏除去未反应的丙烯腈和甲醇, 减压至 80 °C/0.085 ~ 0.09 MPa, 得到微黄色透明液体 *N*-氰乙基咪唑.

1.2.2 *N*-氰乙基-*N'*-正丁基咪唑氢溴酸盐(**2a**)的合成 在 100 mL 的单口圆底烧瓶中加入 12.1 g (0.10 mol) *N*-氰乙基咪唑(**1**)、16.4 g (0.12 mol) 溴代正丁烷及 50 mL 乙腈, 在回流下搅拌 24 h. 停止反应, 减压除去溶剂乙腈. 以二氯甲烷为淋洗液, 用硅胶色谱柱分离产物, 在 60 °C 下真空干燥 48 h, 得到淡黄色透明的粘稠状液体.

1.2.3 *N*-氰乙基-*N'*-正丁基咪唑六氟磷酸盐(**2b**)的合成 将 7.7 g (0.030 mol) *N*-氰乙基-*N'*-正丁基咪唑氢溴酸盐(**2a**)溶于 50 mL 水中, 在冰浴中, 缓慢滴入 5.2 mL HPF<sub>6</sub> 水溶液(0.035 mol). 在室温下继续反应 3 h, 体系分为两相. 加入二氯甲烷萃取油层, 并先后用质量分数为 20% 的 NaHCO<sub>3</sub> 水溶液和水洗涤至中性. 用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤后蒸去溶剂, 在 60 °C 下真空干燥 48 h, 得到淡黄色粘稠液体.

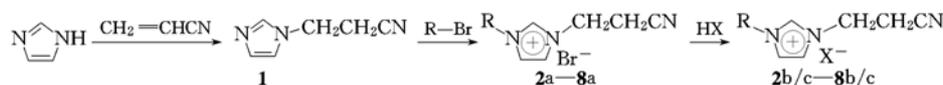
1.2.4 *N*-氰乙基-*N'*-正丁基咪唑四氟硼酸盐(**2c**)的合成 合成方法与化合物 **2b** 相似, 仅需用 HBF<sub>4</sub> (7.5 mL, 0.035 mol) 代替 HPF<sub>6</sub> 即可. 由于产物溶于水, 在反应液中加入 NaHCO<sub>3</sub> 中和体系呈中性. 减压蒸馏除去大部分的水, 加入二氯甲烷萃取, 并用无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤后蒸去溶剂, 在 60 °C 下真空干燥 48 h, 得到淡黄色粘稠液体.

1.2.5 其它离子液体的合成 *N*-氰乙基-*N'*-烷基咪唑氢溴酸盐(**3a** ~ **8a**)的合成方法同化合物 **2a**. *N*-氰乙基-*N'*-烷基咪唑六氟磷酸盐(**3b** ~ **8b**)的合成方法同化合物 **2b**. *N*-氰乙基-*N'*-烷基咪唑四氟硼酸盐(**3c** ~ **8c**)的合成方法同化合物 **2c**.

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体的合成

*N*-氰乙基-*N'*-烷基咪唑离子液体的合成路线如下:



**2**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; **3**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>; **4**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>; **5**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>;

**6**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>; **7**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>CH<sub>3</sub>; **8**: R = CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>14</sub>CH<sub>3</sub>.

a. X = Br; b. X = PF<sub>6</sub>; c. X = BF<sub>4</sub>.

咪唑与丙烯腈在甲醇中发生 Michael 加成反应生成 *N*-氰乙基咪唑(**1**). 通过此反应引入氰基, 原料便宜易得, 且产物的收率可达到 80% 以上<sup>[23]</sup>. 再用不同长度的溴代烷取代 *N*-氰乙基咪唑, 得到离子液体 **2a** ~ **8a**. 与普通离子液体如 [bmim]<sup>+</sup> [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (1-甲基-3-丁基咪唑六氟磷酸盐)的合成<sup>[24]</sup>不同的是, *N*-氰乙基咪唑与相应的溴代烷在室温下并不互溶, 加入溶剂乙腈后体系变为均相. 再用 HPF<sub>6</sub> 或 HBF<sub>4</sub> 与咪唑氢溴酸盐(**2a** ~ **8a**)在水溶液中进行复分解反应, 得到不同阴离子的离子液体 **2b/c** ~ **8b/c**. 元素分析(表 1)与核磁(表 2)的结果表明得到了纯的离子液体.

### 2.2 离子液体的物理性质

离子液体的密度、粘度、熔点及在不同溶剂中的溶解度列于表 3. 从表 3 可以看出, 离子液体的密度随取代基和阴离子的不同而呈规律性变化. 当阴离子相同时, 随着烷基取代基的增长, 离子液体的密度逐渐降低; 而当烷基长度相同时, 离子液体的密度顺序是 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>, 这与阴离子体积的大小顺序(PF<sub>6</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> > Br<sup>-</sup>)一致.

离子液体在极性不同的 4 种溶剂中的溶解性主要取决于阴离子的种类. 其中, 氢溴酸离子液体溶于水与甲醇两种强极性溶剂, 但不溶于极性较弱的丙酮和正己烷; 四氟硼酸离子液体则溶于水、甲醇和丙酮 3 种溶剂, 但不溶于正己烷; 六氟磷酸离子液体既不溶于强极性的水, 又不溶于非极性的正己烷. 因此, 从溶解性上可以判断此类离子液体的极性次序为: 氢溴酸盐 > 四氟硼酸盐 > 六氟磷酸盐.

烷基较长的离子液体在升温 DSC 曲线中有明显的熔融吸热峰. 我们取升温速率为 10 °C/min 时的

Table 1 The physical data of compounds 1—8

Comp.	$t_g/^\circ\text{C}$	$t_m/^\circ\text{C}$	Yield (%)	Elemental analysis(% , calc. )		
				C	H	N
1	—	—	84.0	59.09(59.49)	5.90(5.82)	34.61(34.69)
2a	-63.95	—	87.1	46.25(46.52)	6.63(6.25)	15.95(16.28)
2b	-53.25	34.65	92.4	36.84(37.16)	5.02(4.99)	12.77(13.00)
2c	-67.21	—	89.2	45.21(45.31)	6.15(6.08)	16.18(15.85)
3a	-64.65	—	90.7	50.20(50.36)	7.01(7.04)	14.35(14.68)
3b	-53.82	—	84.9	41.30(41.03)	5.85(5.74)	11.65(11.96)
3c	-68.67	—	86.4	49.05(49.17)	7.07(6.88)	14.03(14.34)
4a	—	25.14	79.8	53.09(53.51)	7.95(7.70)	13.35(13.37)
4b	—	20.77	88.3	44.16(44.33)	6.05(6.38)	10.93(11.08)
4c	-64.95	—	90.4	52.70(52.36)	7.70(7.53)	12.93(13.08)
5a	—	35.95	87.4	55.89(56.14)	8.33(8.24)	11.86(12.28)
5b	—	40.74	86.2	47.59(47.17)	7.18(6.93)	9.87(10.31)
5c	—	-31.91	78.5	55.39(55.03)	8.27(8.08)	11.83(12.03)
6a	—	43.75	92.4	58.79(58.37)	8.80(8.71)	11.10(11.35)
6b	—	56.25	87.5	49.55(49.65)	7.17(7.41)	9.17(9.65)
6c	—	39.30	84.9	57.07(57.30)	8.46(8.55)	10.95(11.14)
7a	—	66.87	85.6	59.86(60.29)	9.01(9.11)	10.14(10.55)
7b	—	72.21	88.4	51.75(51.83)	8.08(7.83)	8.61(9.07)
7c	—	52.77	84.7	59.48(59.26)	9.21(8.95)	9.97(10.37)
8a	—	69.70	84.7	61.52(61.96)	9.35(9.45)	9.56(9.85)
8b	—	79.08	86.4	53.48(53.76)	8.50(8.20)	8.20(8.55)
8c	—	62.55	87.6	60.61(60.97)	9.18(9.30)	9.49(9.70)

Table 2  $^1\text{H}$  NMR data of compounds 1—8

Comp.	$^1\text{H}$ NMR, $\delta$
1	2.804(t, 2H, CNCH <sub>2</sub> ), 4.242(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.032(s, 1H, CHN), 7.083(s, 1H, NCH), 7.557(s, 1H, NCHN)
2a	0.920(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.358(m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.879(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.379(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.259(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.891(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.500(s, 1H, NCH), 8.154(s, 1H, CHN), 10.277(s, 1H, NCHN)
2b	0.902(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.272(m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.779(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.212(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.217(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.497(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.792(s, 1H, NCH), 7.910(s, 1H, CHN), 9.267(s, 1H, NCHN)
2c	0.902(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.272(m, 2H, CH <sub>2</sub> ), 1.779(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.212(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.217(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.498(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.841(s, 1H, NCH), 7.853(s, 1H, CHN), 9.27(s, 1H, NCHN)
3a	0.878(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.327[m, 6H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ], 1.938(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.431(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.302(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.943(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.550(s, 1H, NCH), 8.222(s, 1H, CHN), 10.245(s, 1H, NCHN)
3b	0.881(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.265[m, 6H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ], 1.792(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.208(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.209(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.497(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.787(s, 1H, NCH), 7.844(s, 1H, CHN), 9.254(s, 1H, NCHN)
3c	0.855(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.250[m, 6H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ], 1.789(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.218(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.203(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.503(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.845(s, 1H, NCH), 7.850(s, 1H, CHN), 9.232(s, 1H, NCHN)
4a	0.888(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.266[m, 10H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ], 1.938(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.434(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.301(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.949(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.547(s, 1H, NCH), 8.245(s, 1H, CHN), 10.237(s, 1H, NCHN)
4b	0.855(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.250[m, 10H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ], 1.790(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.211(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.206(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.497(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.789(s, 1H, NCH), 7.849(s, 1H, CHN), 9.262(s, 1H, NCHN)
4c	0.858(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.263[m, 10H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> ], 1.790(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.209(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.210(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.497(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.843(s, 1H, NCH), 7.854(s, 1H, CHN), 9.245(s, 1H, NCHN)
5a	0.877(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.257[m, 14H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ], 1.934(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.429(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.288(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.949(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.485(s, 1H, NCH), 8.202(s, 1H, CHN), 10.260(s, 1H, NCHN)
5b	0.855(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.242[m, 14H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ], 1.788(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.209(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.205(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.496(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.788(s, 1H, NCH), 7.857(s, 1H, CHN), 9.254(s, 1H, NCHN)
5c	0.855(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.242[m, 14H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> ], 1.788(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.208(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.205(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.496(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.842(s, 1H, NCH), 7.854(s, 1H, CHN), 9.244(s, 1H, NCHN)
6a	0.886(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.261[m, 18H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> ], 1.941(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.436(t, 2H, NCH), 4.291(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.958(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.502(s, 1H, NCH), 8.245(s, 1H, CHN), 10.282(s, 1H, NCHN)
6b	0.854(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.238[m, 18H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> ], 1.787(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.208(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.204(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.496(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.841(m, 2H, NCHCHN), 9.255(s, 1H, NCHN)

Continued

Comp.	$^1\text{H NMR}, \delta$
6c	0.856(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.239[m, 18H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> ], 1.787(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.209(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.205(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.496(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.832(s, 1H, NCH), 7.849(s, 1H, CHN), 9.246(s, 1H, NCHN)
7a	0.879(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.256[m, 22H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> ], 1.934(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.432(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.283(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.497(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.475(s, 1H, NCH), 8.226(s, 1H, CHN), 10.296(s, 1H, NCHN)
7b	0.849(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.232[m, 22H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> ], 1.780(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.205(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.199(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.491(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.837(s, 1H, NCH), 7.844(s, 1H, CHN), 9.250(s, 1H, NCHN)
7c	0.853(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.233[m, 22H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> ], 1.785(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.208(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.201(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.494(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.841(m, 2H, NCHCHN), 9.248(s, 1H, NCHN)
8a	0.879(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.254[m, 26H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> ], 1.933(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.430(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.283(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.950(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.469(s, 1H, NCH), 8.201(s, 1H, CHN), 10.279(s, 1H, NCHN)
8b	0.856(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.237[m, 26H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> ], 1.783(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.210(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.204(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.496(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.844(m, 2H, NCHCHN), 9.254(s, 1H, NCHN)
8c	0.857(t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 1.238[m, 26H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> ], 1.786(t, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.211(t, 2H, NCH <sub>2</sub> ), 4.205(t, 2H, NCCH <sub>2</sub> ), 4.496(t, 2H, CH <sub>2</sub> N), 7.841(s, 1H, NCH), 7.853(s, 1H, CHN), 9.250(s, 1H, NCHN)

峰顶温度为熔点(表1)。可以看到,阴离子相同的离子液体其熔点随取代基的增长而升高,这与Huddleston等<sup>[25]</sup>的观察结果一致。当烷基链比较短时,DSC曲线上没有熔融转变,但能观察到玻璃化转变。该类离子液体熔点的高低还与阴离子的结构有关。阳离子结构相同时,含PF<sub>6</sub><sup>-</sup>的离子液体的熔点最高,含BF<sub>4</sub><sup>-</sup>的离子液体熔点最低。在1-烷基-3-甲基咪唑类离子液体中,Larsen等<sup>[26]</sup>曾发现含有Br<sup>-</sup>的离子液体熔点最高,而含有BF<sub>4</sub><sup>-</sup>的离子液体熔点最低,这与含氟离子液体的规律不同。

Table 3 Density, viscosity and solubility data of the room temperature ionic liquids

Ionic liquid	Density <sup>a</sup> / (g · mL <sup>-1</sup> )	Viscosity <sup>b</sup> / (Pa · s)	Solubility in common solvents <sup>c</sup>				Ionic liquid	Density <sup>a</sup> / (g · mL <sup>-1</sup> )	Viscosity <sup>b</sup> / (Pa · s)	Solubility in common solvents <sup>c</sup>			
			H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	Acetone	Hexane				H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	Acetone	Hexane
2a	1.42	0.257	mis	mis	immis	immis	3c	1.38	1.245	mis	mis	mis	immis
2b	1.60	1.324	immis	mis	mis	immis	4a	1.21	2.496	mis	mis	immis	immis
2c	1.49	0.549	mis	mis	mis	immis	4b	1.34	4.717	immis	mis	mis	immis
3a	1.31	0.824	mis	mis	immis	immis	4c	1.22	3.584	mis	mis	mis	immis
3b	1.48	1.836	immis	mis	mis	immis							

a. Determined at 20 °C; b. determined at 30 °C; c. mis: miscible, immis: immiscible.

### 2.3 离子液体的流变性能

以离子液体2b~6b为例,研究其在不同条件下的流体力学性质。

2.3.1 稳态行为 五种离子液体(2b,3b,4b,5b和6b)在不同温度(30,40,50,60,70,80和90 °C)下的稳态流变曲线很相似,图1是2b的流变曲线。

虽然5种离子液体的烷基长度不同,但都表现出相似的流变行为,即在不同的温度下,剪切应力 $\sigma$ 与剪切速率之间呈线性关系,说明在研究的剪切速率范围内离子液体的剪切粘度保持不变,具有牛顿流体的性质。

不同温度下5种离子液体的剪切粘度(表4)明显高于甘油的粘度(1.499 Pa · s, 20 °C)<sup>[27]</sup>。分析表4中数据可知,温度升高,离子液体的粘度降低。原因之一是

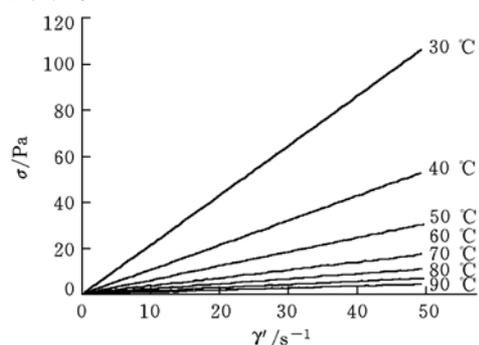


Fig. 1 The relationships between shear stress and shear rate for the ionic liquid 2b

Table 4 The viscosities of the ionic liquids and the  $E_n$  values calculated by Arrhenius equation

Ionic liquid	$\eta$ /(Pa · s)								lnK	$E_\eta$ /(kJ · mol <sup>-1</sup> )	Correlation
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C				
2b	2.154	1.075	0.621	0.357	0.228	0.147	0.096	-17.94	46.97	0.999	
3b	2.140	1.019	0.548	0.330	0.207	0.143	0.095	-17.95	46.86	0.997	
4b	2.678	1.292	0.747	0.416	0.248	0.162	0.110	-18.40	48.66	0.999	
5b	—	—	1.404	0.710	0.450	0.300	0.215	-16.59	45.22	0.994	
6b	—	—	—	2.683	1.278	0.663	0.396	-22.31	64.42	0.999	

温度升高, 分子运动能力增加; 另一个原因是由于温度升高使阴阳离子间的距离加大. 根据库仑定律:  $F = kQ_1Q_2/r^2$ , 离子间的相互作用力随之减弱. 另外, 取代基增长使其粘度增大, 则可归因于烷基链之间相互缠绕所致.

流体的粘度与温度的关系服从 Arrhenius 方程:

$$\eta_0(T) = K \exp(E_\eta/RT)$$

式中  $K$  为材料常数,  $R$  为气体常数,  $E_\eta$  为粘流活化能. 对上式两边取对数得  $\ln\eta_0(T) = \ln K + E_\eta/RT$ . 以  $\ln\eta_0(T)$  对  $1/T$  作图, 则可以求出每种离子液体的粘流活化能(表 3). 离子液体 6b 的粘流活化能明显高于其它 4 种离子液体的粘流活化能, 可能也是不同分子取代基之间缠绕程度的不同所致.

2.3.2 瞬态流动行为 图 2 是固定剪切速率为  $10 \text{ s}^{-1}$ , 在不同的温度(30, 40, 50, 60, 70, 80 和  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ )下, 离子液体 2b 的粘度及剪切应力与时间之间的关系. 当剪切速率与温度一定时, 剪切应力及粘度均不随时间的增加而变化, 这同样与牛顿流体的性质一致.

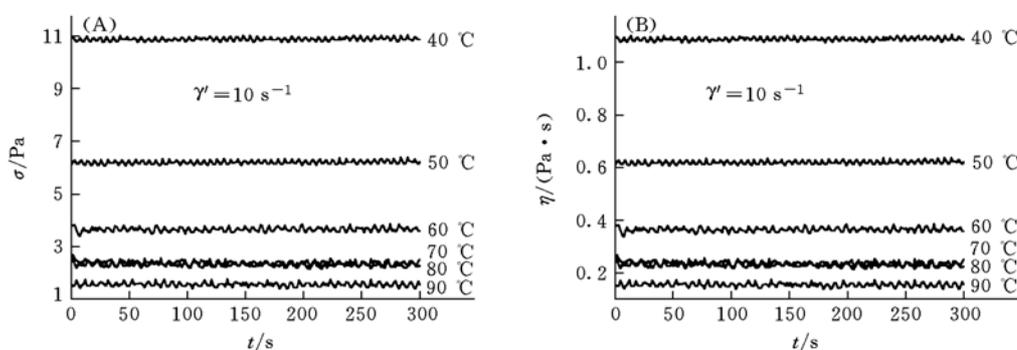


Fig. 2 The dependence of shear stress(A) and viscosity(B) on time at different temperatures under transient state conditions of ionic liquid 2b

2.3.3 动态流动行为 考察低应力下, 线性粘弹区内储能模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$  及复合粘度  $\eta^*$  随角速度的变化. 测试条件: 角速度为  $0.1 \sim 10 \text{ rad/s}$ , 动态应力为  $1 \text{ Pa}$ , 温度为  $40 \sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

由于离子液体的粘度较低, 储能模量  $G'$  的测试已经超出仪器的灵敏度范围, 所以收集到的数据很少. 在图 3 中, 标志离子液体粘性特征的损耗模量  $G''$  不仅随着角速度的增加而增大, 且随温度的升高而降低. 复合粘度也由于离子液体的牛顿流体性而不随角速度变化.

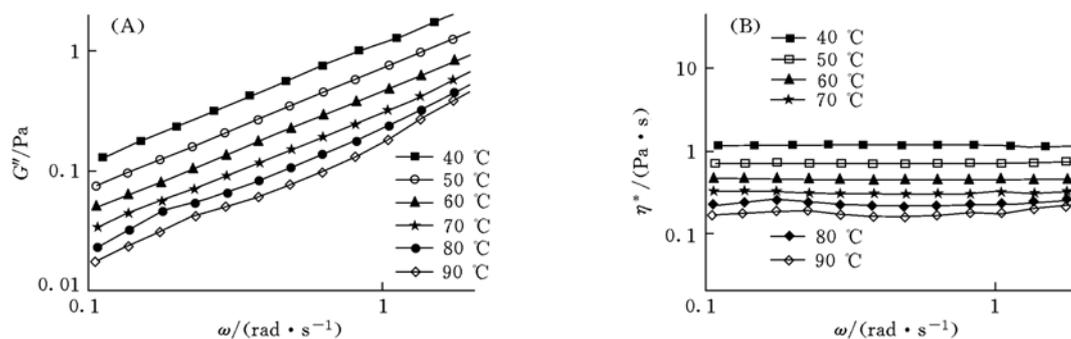


Fig. 3 The dependence of  $G''$ (A) and  $\eta^*$ (B) on  $\omega$  at different temperatures under dynamic state conditions of 2b

### 参 考 文 献

- [1] Rogers R. D., Seddon K. R.. Ionic Liquids: Industrial Applications for Green Chemistry[M], Washington DC: American Chemical Society, 2002; 2—55
- [2] Welton T.. Chem. Rev. [J], 1999, **99**(8): 2071—2083
- [3] Dupont J., de Souza R. F., Suarez P. A. Z.. Chem. Rev. [J], 2002, **102**(10): 3667—3691
- [4] Wasserscheid P., Welton T.. Ionic Liquids in Synthesis[M], New York: Wiley-VCH, 2002; 1—6
- [5] YANG Jia-Zhen(杨家振), JIN Yi(金一), CAO Ying-Hua(曹英华) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(9): 1733—1735
- [6] DUAN Hai-Feng(段海峰), ZHANG Suo-Bo(张所波), LIN Ying-Jie(林英杰) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学

- 学报)[J], 2003, **24**(11): 2024—2026
- [7] LI Gui-Hua(李桂花), ZHANG Suo-Jiang(张锁江), LI Zeng-Xi(李增喜) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, **25**(6): 1137—1138
- [8] Davis J. H.. Chem. Lett. [J], 2004, **33**(9): 1072—1077
- [9] Branco L. C., Rosa J. N., Ramos J. J. M. *et al.*. Chem. Eur. J. [J], 2002, **8**(16): 3671—3677
- [10] Li D. M., Shi F., Guo S. *et al.*. Tetrahedron Lett. [J], 2004, **45**(2): 265—268
- [11] Gathergood N., Garcia M. T., Scammells P. J.. Green Chem. [J], 2004, **6**(3): 166—175
- [12] Bates E. D., Mayton R. D., Ntai I. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2002, **124**(6): 926—927
- [13] Zhao D. B., Fei Z. F., Scopelliti R. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2004, **43**(6): 2197—2205
- [14] Kimizuka N., Nakashima T.. Langmuir [J], 2001, **17**(22): 6759—6761
- [15] Wasserscheid P., Bosmann A., Bolm C.. Chem. Commun. [J], 2002, (3): 200—201
- [16] MacFarlane D. R., Golding J., Forsyth S. *et al.*. Chem. Commun. [J], 2001, (16): 1430—1431
- [17] Zhao D. B., Fei Z. F., Ohlin C. *et al.*. Chem. Commun. [J], 2004, (21): 2500—2501
- [18] Yoshida Y., Muroi K., Otsuka A. *et al.*. Inorg. Chem. [J], 2004, **43**(4): 1458—1462
- [19] Zhao D. B., Fei Z. F., Geldbach T. J. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2004, **126**(48): 15876—15882
- [20] Freemantle M.. Chemical & Engineering News [J], 2004, **82**(45): 44—49
- [21] Harrison S., Mackenzie S. R., Haddleton D. M.. Macromolecules [J], 2003, **36**(14): 5072—5075
- [22] Ye C. F., Liu W. M., Chen Y. X. *et al.*. Chem. Commun. [J], 2001, (21): 2244—2245
- [23] WANG Xi-Xin(王西新), ZHAO Jian-Ling(赵建玲), YANG Hao(杨浩) *et al.*. Chemical Reagent(化学试剂) [J], 2001, **5**(23): 306—307
- [24] Huddleston J. G., Willauer H. D., Swatoski R. P. *et al.*. Chem Commun. [J], 1998, (16): 1765—1766
- [25] Huddleston J. G., Visser A. E., Rwachert W. M. *et al.*. Green Chemistry [J], 2001, **3**: 156—164
- [26] Larsen A. S., Holbrey J. D., Tham F. S. *et al.*. J. Am. Chem. Soc. [J], 2000, **122**(30): 7264—7272
- [27] LI Ru-Xiong(李汝雄). Green Solvent——Synthesis and Application of Ionic Liquids(绿色溶剂——离子液体的合成与应用) [M], Beijing: Chem. Industry Press, 2004: 20—27

## Synthesis and Characterization of New Cyno-group Functionalized Ionic Liquids and Their Rheological Properties

GONG Sheng-Min<sup>1</sup>, MA Hong-Yang<sup>1</sup>, WAN Xin-Hua<sup>1\*</sup>, ZHAO Yong-Feng<sup>1</sup>, HE Ji-Yu<sup>2</sup>, ZHOU Qi-Feng<sup>1</sup>

(1. Department of Polymer Science & Engineering, Key Laboratory of Polymer Chemistry & Physics of Ministry of Education, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871 China;  
2. College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract** A series of cyno-group functionalized ionic liquids were synthesized and characterized by <sup>1</sup>H NMR and elemental analysis. The density, melting point and solubility of the ionic liquids were affected by the length of substituted group and the chemical structures of anions. The rheological properties of the ionic liquids under steady, transient and dynamic state were studied with a rheometer over a wide range of temperature and frequencies. It was found that the ionic liquids studied could be considered as Newtonian fluids. Arrhenius equation was employed to describe the relationship between the viscosity and the temperature. The viscous flow activation energy of the ionic liquids calculated was changed regularly with the length change of alkyl substituent. Under transient state condition, the shear stress and viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-( $\beta$ -propanenitrile) imidazolium hexafluorophosphate, as an example, kept constant with the change of time while the shear speed was fixed. However, a decreasing trend was observed when the temperature was increased. The dynamic rheological properties of this ionic liquid were also studied. The complex viscosity and loss modulus were also decreased with increasing temperature.

**Keywords** Functionalized ionic liquid; Cyno group; Newtonian fluid; Rheological property

(Ed.: H, J, Z)