

摘 要

由于离子液体具有可忽略的蒸汽压,良好的电导性,较高的热稳定性和化学稳定性,以及宽的电化学窗口等独特的性质,使得离子液体的研究受到人们越来越多的关注,它们在有机合成中作为溶剂、催化剂得到广泛的应用,同时在电化学领域也应用甚广。近年来,为了满足各种特殊用途的需要,合成具有某些特殊性质的离子液体(例如低的熔点,相对适中的粘度,高的电导率,可调变的酸碱性和配位性)已经逐渐成为离子液体的研究热点。

本论文主要是关于功能化离子液体的合成、表征及性能研究。论文主要分为二个部分,第一部分是关于以 C 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征及应用,第二部分是关于以 N 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征及应用。

在以 C 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征及应用中,我们首次通过含不对称二氰基酰基甲烷的钠盐、二氰基磺酰基甲烷的钾盐与季铵类、烷基吡咯类、烷基咪唑类溴盐进行离子交换,合成了一系列以 C 为中心的含氰基官能团的不对称阴离子离子液体。通过红外、核磁共振、质谱和元素分析等手段对离子液体的结构进行了表征,并且对离子液体的物化性质进行研究。热重分析表明不对称功能化离子液体具有良好的热稳定性,其分解温度在 219-319℃ 范围内。DSC 研究表明阴离子结构的不对称性、弱的阴阳离子间相互作用及正负电荷离域有利于降低离子液体的熔点。利用离子液体中氰基的配位性,将功能化离子液体 [Bmim][C(CN)₂COCH₃] 作为配体应用于无磷配体的 Suzuki 偶联反应体系中,发现与不加离子液体相比较,在反应中加入功能化离子液体 [Bmim][C(CN)₂COCH₃] 可以使反应收率提高 10-15%。

在以 N 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征及应用中,我们通过含不对称氰基酰基胺的钾盐与季铵类、烷基吡咯类、烷基咪唑类溴盐进行离子交换,合成了一系列以 N 为中心的含氰基官能团的不对称阴离子离子液体。通过红外、核磁共振、质谱对离子液体的结构进行表征,并且对离子液体的物化性质进行研究。热重分析表明不对称功能化离子液体具有良好的热稳定性,其分解温度在 224-289℃ 范围内。利用离子液体中氰基的配位性,将功能化离子液体 [Emim][N(CN)COC₂H₅] 作为配体应用于无磷配体的 Suzuki 偶联反应体系中,发现与不加离子液体相比较,在反应中加入功能化离子液体 [Emim][N(CN)COC₂H₅] 可以使反应收率提高 10-20% 左右。

关键词: 功能化离子液体,不对称阴离子, Suzuki 偶联反应, 热稳定性

Abstract

Ionic liquids have been attracting considerable attention for their unique properties. Due to their negligible vapor pressure, high conductivity, excellent thermal and chemical stabilities, as well as wide electrochemical windows, ionic liquids were widely used in organic synthesis as solvents, catalysts and electrochemical devices. In order to meet the requirements of particular applications, it is desirable to synthesize the ionic liquids which possess certain properties superior to those currently available, such as low melting point, relatively favorable viscosity, high conductivity, tunable acidity or basicity and coordination. Thus, the design and synthesis of the functionalised ionic liquids have gained wide popularity in recent years.

This thesis was mainly about the synthesis, characterization and property of functionalised ionic liquids. It was composed of two sections. The first section was about synthesis, characterization and properties of asymmetric methide anions based ionic liquids. The second section was about synthesis, characterization and properties of asymmetric amide anions based ionic liquids.

In the first section, a series of asymmetric methide anion based the ionic liquids have been synthesized for the first time using the method of ion-exchange between sodium/potassium methide and various quaternary bromide/chloride salts of trimethylamine, triethylamine, tributylamine, *N*-methylpyrrolidine, and *N*-methylimidazole. All of the functionalised ionic liquids were characterized by IR, ^1H , ^{13}C NMR, MS spectra and elemental analysis. The decomposition temperatures of ionic liquids measured via TGA ranged from 219 to 339 °C, showing their high thermal stabilities. The melting points of the typical ionic liquids are influenced by their asymmetry, interaction of cation-anion and the dispersion of positive and negative charge. The functionalised ionic liquid, [Bmim][C(CN)₂COCH₃], was used as a ligand in Suzuki coupling reaction. The yields of the coupling reaction increased 10-15% by the addition of the functionalised ionic liquid [Bmim][C(CN)₂COCH₃].

In the second section, a series of asymmetric amide anion based ionic liquids have been synthesized by the method of ion exchange of these novel asymmetric amide anions with imidazolium, pyrrolidinium or tetraalkylammonium cations. All of the functionalised ionic liquids were characterized by IR, ^1H , ^{13}C NMR, MS spectra. These functionalised ionic liquids exhibit excellent thermal stabilities, which the decomposition temperatures ranged from 224 to 289°C. The functionalised ionic liquid, [Emim][N(CN)COC₂H₅], was used as a ligand in Suzuki coupling reaction. The yields of the coupling reaction increased about 10-20% by the addition of the functionalised ionic liquid [Emim][N(CN)COC₂H₅].

Keywords: functionalised ionic liquid, asymmetric anion, coupling reaction, thermal stability

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是我在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名： 邹婷 日期： 08-6-12

学位论文授权使用声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名： 邹婷

日期： 08-6-12

导师签名： 高国华

日期： 08.06.12

第一章 绪 论

1.1 离子液体

1.1.1 离子液体的定义

离子液体 (Ionic liquids) 是完全由离子组成的在低温下呈液态的盐, 也称为低温熔融盐, 它一般由较大的有机阳离子和较小的无机阴离子所组成。传统的熔融盐一般具有高熔点、高黏度和强的腐蚀性。而离子液体与传统熔融盐的显著区别是它的熔点较低, 一般低于 150°C ^[1], 因此可以代替传统的有机溶剂和电解质, 成为化学反应与电化学体系的新型绿色介质。

1.1.2 离子液体的研究进展

离子液体的研究可追溯到1914年, 当Walden无意间将乙胺与浓硝酸混合时, 发现所形成的盐—硝酸乙基胺^[2]在室温下为液体, 这就是第一个离子液体, 但在当时并未引起人们的重视。

20世纪40年代末, 美国德克萨斯州的Hurley等在寻找室温条件下电解 Al_2O_3 的方法时, 把N-烷基吡啶加入到 AlCl_3 中并加热, 得到了澄清透明的溶液。他们发现这一体系可以和大部分溶剂互溶, Hurley等把有关内容于1951年发表, 但在当时也未引起人们太多的注意^[3]。

1967年, Swain等发表了关于用四正己基铵的苯甲酸盐作为溶剂进行动力学和电化学研究的报道^[4]。

直到70年代末, Osteryoung与Wilkes^[5]首次制备了基于N-烷基吡啶的氯铝酸盐室温离子液体, 并研究了其在电化学和光化学领域的应用, 离子液体的研究才得到进一步发展, 然而当时的研究大多集中在电化学应用领域。

80年代初, Seddon和Hussey研究小组首次将氯铝酸盐作为非水的和极性的溶剂用于过渡金属配合物方面的研究。研究小组首先在过渡金属配合物的电化学性质方面展开了一系列的研究^[6], 接着对过渡金属配合物的光谱性质作了初步的探讨^[7]。正是由于Seddon等人的工作才使得离子液体逐渐被化学工作者所熟悉。

离子液体作为新型的有机合成反应介质和催化剂的报道出现在80年代末期, 带有氯铝酸根的酸性离子液体被证实为有效的Friedel-Crafts反应的催化剂^[8], 卤化磷熔盐被成功地用于芳烃亲核取代反应^[9]。

Chauvin和Wilkes等人于1990年首次报道了离子液体被用作均相过渡金属催化剂的溶剂。Chauvin及其合作者^[10]将镍催化剂溶解于弱酸性氯铝酸盐中, 研究此离子型溶液对丙烯二聚反应的催化作用; Wilkes等人^[11]则研究了在

Ziegler-Natta催化剂作用下氯铝酸熔盐对乙烯聚合反应的影响。

离子液体的重大突破是在1992年, Wilkes领导的研究小组^[12]合成了熔点低、抗水性、稳定性强的1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体(EmimBF₄)。与传统的氯铝酸盐离子液体相比, EmimBF₄具有很好的稳定性, 因而它的出现开辟了离子液体广阔的应用领域, 尤其是在过渡金属催化方面, 为催化剂的分离与重复利用提供了方便的条件, 如EmimBF₄离子液体已经成功应用于以铈为催化剂的烯烃氢甲酰化体系中^[13]。基于Wilkes等人的研究工作, 人们开始清楚地认识到离子液体决不仅限于氯铝酸盐熔融体, 越来越多的阴离子(PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CF₃COO⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻等)可以和阳离子匹配产生众多不同种类的低熔点离子液体; 同时阴阳离子的官能化, 产生了具有特殊性质、用于特定反应的“任务专一”或“目标专一”的离子液体, 使得离子液体家族正快速地发展与壮大。至此, 离子液体在经历了三氯化铝体系(90年代前), 耐水体系(90年代)后, 正在向功能化体系迈进(本世纪)。

1.1.3 离子液体的组成与制备

离子液体种类繁多, 主要可以分为两大类: 一类是简单的盐, 由阳离子和阴离子组成, 改变阳离子与阴离子的不同组合, 可以设计合成出不同的离子液体。一般按阴、阳离子的组成可分为三种, 即有机阳离子—有机阴离子; 有机阳离子—无机阴离子; 无机阳离子—无机阴离子^[14]。离子液体中常见的阳离子类型有季铵盐类阳离子^[15,16]、季磷盐类阳离子^[17]、烷基吡啶类阳离子^[18-21]、烷基咪唑类阳离子^[22-25]等(图1.1)。阴离子主要包括金属类(如AlCl₄⁻, CuCl₂⁻等)和非金属类(如BF₄⁻, PF₆⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, CH₃COO⁻, CF₃COO⁻等)。

另一类是二元离子液体(即含有平衡的盐)。例, AlCl₃(III)和氯化1-甲基-3-乙基咪唑盐的混合物, 它含有几种不同的离子系列, 它们的熔点等性质取决于组成, 常用[Emim]Cl-AlCl₃来表示这个络合物。

离子液体的合成有两种基本方法: 直接合成法和两步合成法。

1) 直接合成法

室温离子液体的直接合成就是通过酸碱中和反应或季铵化反应一步合成离子液体, 操作经济简便, 没有副产物, 产品易纯化。例如, 硝基乙胺离子液体就是由乙胺的水溶液与硝酸中和反应制备^[26]。Hirao等^[27]用此法合成了一系列不同阳离子的四氟硼酸盐离子液体。另外, 通过季铵化反应也可以一步制备出多种离子液体^[28, 29], 如[Bmim]Cl等。

2) 两步合成法

如果利用直接法难以得到目标离子液体, 就必须使用两步合成法。首先, 通

过季铵化反应制备出含目标阳离子的卤盐（[阳离子] X型离子液体），然后用目标阴离子Y置换出X离子或加入Lewis酸MX，来得到目标离子液体。在第二步反应中，使用盐MY（常用的是AgY或NH₄Y）时，产生AgX沉淀、NH₃或HX气体而容易除去，加入强质子HY，反应要求在低温搅拌条件下进行，然后多次水洗至中性，用有机溶剂提取离子液体，最后真空除去有机溶剂得到纯净的离子液体（图1.2）。应特别注意的是，在用目标阴离子（Y⁻）交换X⁻阴离子的过程中，必须尽可能地使反应进行完全，确保没有X⁻阴离子留在目标离子液体中，因为离子液体的纯度对于其应用和物理化学特性至关重要。

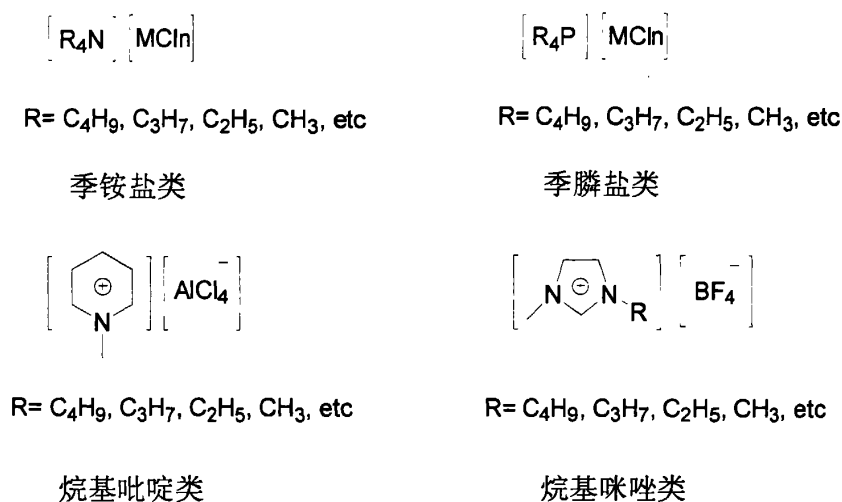


图1.1 常见离子液体阳离子种类

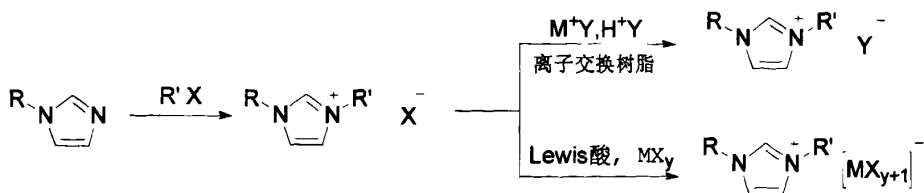


图 1.2 两步法合成离子液体路径

1.1.4 离子液体的性质

随着离子液体中阳离子和阴离子的变化,离子液体的物化性质会在很大范围内发生相应的改变。因此,可以通过对阴阳离子组成的调变,设计合成出各种所需的离子液体。离子液体的组成、结构与性质之间的关系归纳如下:

1) 熔点

评价离子液体的一个关键参数就是熔点,因此研究离子液体组成与熔点的关系非常有意义。在各种离子液体中,咪唑类离子液体的熔点较其它同碳数的铵盐要低。咪唑阳离子的大小、对称性及取代基的链长都会影响离子液体的熔点。阳离子的对称性越低,熔点越低^[30],但令人惊奇的是N,N'-二丁基、二戊基、二辛基、二壬基和二癸基咪唑的六氟磷酸盐在室温下为液体^[31],这是一个反常的例子,即不对称的二烷基咪唑阳离子形成的离子液体比对称的熔点高。异丙基取代的六氟磷酸离子液体的熔点比正丙基取代的高;阳离子上含氟链烃的离子液体的熔点比不含氟的熔点要高。1-烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和四氟硼酸盐离子液体的熔点都有随着烷基链长增加,其熔点先降后升的变化趋势^[32]。

阴阳离子之间的氢键作用对熔点的影响比较复杂。一般来说,当咪唑阳离子上的质子(特别是C-2上的质子)被烷基化后,由于阴阳离子之间氢键作用力减弱使得离子液体熔点降低。但当2位上的氢被甲基化后,如1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯盐,根据它的晶体结构^[33],阴阳离子之间不存在氢键作用力,但熔点却比未甲基化的1-丁基-3-甲基咪唑氯盐还要高,这是一个反常的例子。由表1.1中的数据可以看出,阴离子电荷数为-1时,大多数离子液体的熔点随着阴离子体积的增大而降低^[34],但是这种规律在阴离子体积特别大时并不适用^[35-36]。

阴离子的对称性也会影响离子液体的熔点。Tatsumi^[37]报导了[C₁mim][CF₃BF₃]⁻的熔点为15℃,而[C₁mim][BF₄]⁻的熔点为103℃,阴离子对称性降低,熔点也随之降低。由此可见,熔点与阴阳离子之间的相互作用有关,也就是与离子的大小、几何结构及电荷分布情况有关。一般来说,熔点较低的离子液体的阳离子具备下述特征:低对称性、弱的分子间作用力^[34]和均匀分布的阳离子电荷^[38]。

表1.1 常见离子液体的熔点(℃)

EMICl	EMIPF ₆	PMIPF ₆	iPMIPF ₆	EMIBF ₄	EMITfO	CF ₃ CH ₂ MITfO	EMITf ₂ N
89	62	40	102	11	9	45	-16

2) 溶解性

离子液体的溶解性能在催化、萃取及电化学应用中具有重要的意义,它能够溶解有机物、无机物和聚合物等多种不同的物质,是很多化学反应的优良溶剂。离子液体的溶解性主要与阴离子有关,例如水溶性,对Bmim⁺阳离子而言,其Cl⁻、NO₃⁻、CF₃CO₂⁻、CH₃SO₃⁻、C₂H₅SO₃⁻、(CN)₂N⁻盐是溶于水的,而PF₆⁻、SbF₆⁻、Tf₂N⁻、C_nH_{2n+1}BF₃⁻、BR₄⁻盐是疏水的。阳离子对水溶性也有影响,如[C_nmim][BF₄]离子液体,当n<4 时是亲水的,n>4 就会和水形成两相体系,由此可见,水溶性与阳离子上链的长短有关。在阳离子上引入-OH官能团,可以增加离子液体的亲水性。当然亲水与疏水只是一个相对的概念,疏水离子液体(如PF₆)暴露在空气中也会吸潮,经IR光谱测定,阴离子与水分子形成氢键能力的强弱顺序为^[39]: CF₃COO⁻>NO₃⁻>ClO₄⁻>Tf₂N⁻>BF₄⁻>SbF₆⁻>PF₆⁻。

离子液体一般溶于极性溶剂,如乙醇、丙酮、二氯甲烷、乙腈、四氢呋喃等,而不溶于非极性溶剂,如甲苯、己烷、乙醚等。但有的离子液体的溶解性比较特别,如[Bmim]PF₆,它既不溶于水也不溶于乙醇,但却溶于它们的混合溶液,当乙醇的摩尔分数为0.5-0.9时,这三种物质形成均匀的一相^[40]。为了寻找低粘度的适于物质分离的两相体系,Berthod 和Carda-Broch^[41]分别研究了BmimPF₆、水与乙腈、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇的三元相图。这些研究为扩展离子液体在分离萃取领域中的应用提供了一些理论基础。

超临界CO₂也可以溶解在离子液体中^[42],因此在催化和有机合成反应中,可以利用超临界CO₂从离子液体中萃取有机化合物,使产物和溶剂得以有效的分离。

MacFarlane^[43]合成了含N(CN)₂⁻的离子液体,与其它的阴离子相比,N(CN)₂⁻具有较强的配位能力,使得这种离子液体对无机盐及糖类化合物的溶解性很高。

3) 热稳定性

离子液体的热稳定性受杂原子-碳原子之间作用力和杂原子-氢键之间作用力等因素的影响^[34],因此与阴阳离子的结构和性质密切相关。一般来说,咪唑类离子液体的热稳定性比季铵类离子液体的热稳定性好^[30]。对咪唑类的离子液体来说,当阴离子相同时,咪唑阳离子2位上的H被烷基取代使得离子液体的起始热分解温度明显提高,而3位氮上的取代基为线型烷基时热稳定性较好,并且咪唑环上取代基的增多,也可以提高离子液体的热稳定性。

最近离子液体的稳定性被重新定义^[44]。即使从热重分析仪可以得到很高的热分解温度,但并不意味着离子液体就有长期的稳定性,加热10h后,即使在200℃的低温下,1-烷基-3-甲基六氟磷酸盐都有质量损失,且烷基链越长,稳定性

越差。此研究结果对离子液体在高温下的应用具有一定的指导作用。

4) 密度

密度是相分离技术中一个非常重要的参数,也是离子液体一个非常重要的性质。目前所测试的大部分离子液体的密度都比水大。离子液体的密度与阴阳离子的结构都有关系。比较1-烷基-3-甲基Tf₂N离子液体^[45],发现密度与烷基链的长度呈线性关系,随着烷基链长增加,密度减小,咪唑环上2位上的H被取代后,密度减小,这样可以通过阳离子结构的调变来控制离子液体的密度。阴离子对密度的影响更加明显,随着阴离子分子质量的增大,密度增大。因此,设计不同密度的离子液体,首先选择相应的阴离子来确定大致的范围,然后再选择阳离子对其密度进行微调。

其它外界因素也会影响离子液体的密度,如密度随着温度的升高而降低。Seddon发现,离子液体的水含量增大,密度将减小^[46]。

5) 酸碱度

将Lewis酸如AlCl₃加入到离子液体[Bmim]Cl中,当AlCl₃的摩尔分数x(AlCl₃)<0.5时,离子液体呈碱性;当x=0.5时,呈中性,阴离子仅为AlCl₄⁻;当x>0.5时,呈强酸性,有Al₂Cl₇⁻和Al₃Cl₁₀⁻等阴离子存在^[47-48]。

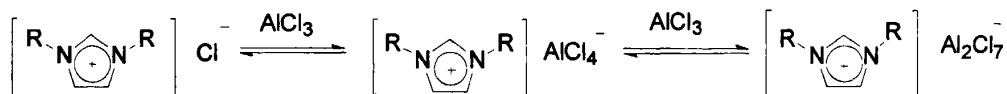


图1.3 1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐离子液体的酸碱度调节

离子液体还具有“潜酸性”和“超酸性”^[49-50]。当碱金属氯盐(MCl)加入到酸性氯铝酸离子液体中,可按方程式(1)反应使体系呈中性。



如果此体系再加入弱碱,比如N,N-二甲基苯胺、吡咯或二茂铁,离子液体就表现出明显的“潜酸性”。



当把强的无机酸加入到酸性氯铝酸离子液体中,可观察到离子液体的“超强酸”性。与传统的超酸体系相比,超酸性离子液体处理起来更安全。

6) 粘度

范德华力、氢键、阴离子的对称性^[51]等因素都可能影响离子液体的粘度。比较 20℃ 时不同离子液体的粘度，见表 1.2。

氢键对粘度的影响非常明显，例如，比较含不同组分的氯铝酸盐离子液体的粘度发现^[52]，当 $x(\text{AlCl}_3) < 0.5$ 时，随着 AlCl_3 的减少，离子液体的粘度会随之增加，这是由于咪唑阳离子中氢原子和碱性氯原子之间形成氢键的结果；当 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时，在酸性混合离子液体中，由于较大的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 的存在，使形成的氢键较弱，粘度自然降低^[53]。

阳离子的结构也会影响离子液体的粘度。比较含 $[\text{PF}_6]^-$ 离子液体的粘度发现烷基链越长，阴阳离子之间的范德华力越强，粘度越大。对于 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{NTf}_2$ 来说，粘度和烷基链的链长几乎呈线性关系，并且随着温度的升高，离子液体的粘度降低，在 25-50℃ 之间降低最为显著，在 50℃ 时的粘度只有 25℃ 时的 20-35%^[45]。当阳离子上含有 -OH 官能团时，会导致离子液体粘度的增加，主要是由于氢键的作用。表 1.2 中的粘度数据表明，离子液体的粘度比一般有机溶剂的粘度高 1-2 个数量级。

阴离子的结构对粘度的影响比较大。比较含 $[\text{Bmim}]^+$ 离子液体的粘度，从 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 到 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 、从 $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ 到 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]^-$ ，粘度明显升高^[51]，主要是由于 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 和 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]^-$ 的离子液体具有较强的范德华力从而导致了离子液体粘度的增加。一般来说，阴离子结构对粘度影响的顺序为： $[\text{PF}_6]^- > [\text{SbF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ， $[\text{PF}_6]^-$ 阴离子具有对称的八面体结构，使得它与周围的离子有较强的作用力，导致粘度增加，其它对称性高的离子 $[\text{SbF}_6]^-$ 和 $[\text{BF}_4]^-$ 粘度也比较高，Tatsumi^[54]最近报导了降低阴离子的对称性可以降低离子液体的粘度， $[\text{C}_3\text{mim}][\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (25℃)的粘度是 43CP，而 $[\text{C}_3\text{mim}][\text{BF}_4]$ (25℃)的粘度是 103CP。含 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 阴离子的离子液体粘度很低^[43]。Hagiwara 等^[55]制备的独特的离子液体 $[\text{Emim}]\text{F}-2.3\text{HF}$ 也具有相当低的粘度(4.8CP)，并且已经在太阳能电池的应用上取得了非常好的效果。

表 1.2 不同离子液体的粘度(20℃)

离子液体	粘度/cp	离子液体	粘度/cp
$[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	90	$[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})_2]$	21
$[\text{Bmim}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	373	$[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$	105
$[\text{Bmim}][\text{CF}_3\text{COO}]$	73	$[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$	308
$[\text{Bmim}][\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]$	182	$[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$	363
$[\text{Bmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$	52	$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$	425

7) 导电性和电化学稳定电位窗口

离子液体的导电性是其应用于电化学的基础。离子液体的室温离子电导率一般在 10^{-3} S/cm, 其大小与离子液体的粘度、分子量、密度、离子大小及几何构型有关^[28]。其中粘度对导电性的影响最为明显, 粘度越大, 离子导电性越差, 相反, 密度越大, 导电性越好。同时应该注意离子大小对导电性的影响, 尽管[Emim][Tf₂N]和1-丁基-3-乙基Tf₂N粘度接近, 但前者电导是后者的两倍, 就是因为[Emim]⁺的分子量小而使电导增高^[28]。对于给定阴离子的离子液体, 电导与阳离子关系为^[56]: 1-烷基-3-甲基咪唑>N,N-二烷基吡咯>四烷基铵盐, 这种变化顺序与阳离子的平面结构有关, 阳离子越趋于平面化, 其离子电导率越高。离子液体的电导率随温度的升高而增大, 且在低温下, 符合阿累尼乌斯曲线。目前电导最大的离子液体就是Hagiwara等^[55]制备的[Emim]F-2.3HF, 在25℃时可达 1.0×10^{-2} S/cm。

离子液体的电化学稳定电位窗口对其电化学应用亦非常重要。电化学稳定电位窗口就是离子液体开始发生氧化反应的电位和开始发生还原反应的电位差值。大部分离子液体的电化学稳定电位窗口为4V左右^[56], 这与一般的有机溶剂相比是比较宽的, 这也是离子液体的优点之一。离子液体的氧化电位与阴离子有关, 对目前常用的离子液体而言, 如BF₄⁻, PF₆⁻, Tf₂N⁻, 它们之间氧化电位差别不大, 一般在0.5V的范围内。而还原电位因阳离子的不同而有差异, 1-烷基-3-甲基咪唑离子液体电化学稳定性比N,N-二烷基吡咯和四烷基铵盐要差, 主要与其2位上H的酸性有关, 2位上的H被烷基化后, 电化学窗口变宽^[57]。

综合以上的讨论可知, 离子液体具有如下的特点:

- (1) 液体的存在温度可高达 300℃—— 化学工程一个惊人的参数。
- (2) 蒸汽压低, 不易挥发, 不燃烧, 极性高, 无毒无害(或毒性小)——化学工程和分离技术中难得的溶剂。
- (3) 性能具有较大的可调变性——为材料的定向设计提供了广阔的空间。
- (4) 离子液体作为电解质有约4V的电化学窗口——罕见的电化学介质材料。

由于具有这样的一些优点, 使得离子液体代替传统有机溶剂被广泛应用于有机合成反应、电化学和液—液萃取分离中, 并且已经显示出了良好的效果及应用前景。

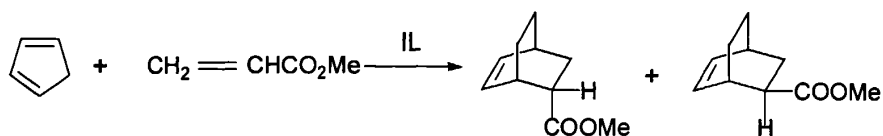
1.1.5 离子液体在有机合成中的应用

由于离子液体具有上述的独特优点, 它作为溶剂、催化剂被广泛地应用于Diels-Alder反应、Heck反应、Friedel-Crafts反应、还原反应、氧化反应、缩合反

应、亲核取代反应、亲核加成反应、亲电加成反应和偶联反应等。

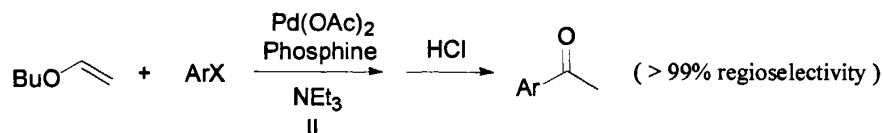
1) Diels-Alder反应

1989年, Jaeger D A^[58]等第一次应用[EtNH₃][NO₃]离子液体取代传统有机溶剂进行环戊二烯和丙烯酸甲酯、甲基乙烯基酮Diels-Alder环加成反应研究。与传统的非极性有机溶剂相比, 反应具有较高的内式选择性和快的反应速率。但与以水为溶剂相比, 反应仍有一定差距。当酸性离子液体EmimCl-AlCl₃ (xAlCl₃=51%)作为反应介质时, 其反应速率是水的10倍, 是[EtNH₃][NO₃]的175倍, 说明酸性离子液体直接促进了反应速率和选择性的提高。



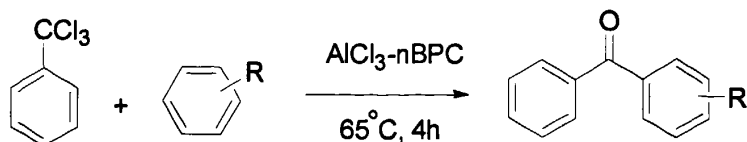
2) Heck反应

Xiao J^[59]等在BmimBF₄离子液体中考察了富电子烯烃的芳基化反应。他们选用廉价的溴代或碘代芳烃取代昂贵的芳基三氟甲磺酸酯进行反应, 芳基化反应发生在烯烃 α 位, 选择性大于99%。



3) Friedel-Crafts反应

Rebeiro G L^[60]等以三氯化铝-氯化正丁基吡啶组成的离子液体作为催化剂, 进行由苯基三氯甲烷合成苯基酮化合物的Friedel-Crafts 酰基化反应研究。发现使用三氯化铝-氯化正丁基吡啶组成的离子液体作为催化剂, 氯化铝的用量比传统工艺减少一半, 而且不用另加其他有机溶剂。



4) 氢化反应

Oliver H^[61]等以[Rh(nbd)PPh₃][PF₆] (nbd为降冰片二烯)为催化剂,进行1-戊烯, 1, 3-环己二烯, 异戊二烯等单双烯烃的加氢研究。由于组成离子液体的阴离子种类影响烯烃在其中的溶解速度及Rh(III)催化活性中间体的稳定性, 烯烃在不同离子液体中的加氢反应速率不同, 与丙酮相比, 在BmimPF₆、BmimSbF₆中的氢化反应速率明显增加, 而在BmimBF₄中的速率却慢得多。当离子液体由BmimCl-CuCl(摩尔比为1: 1.5)组成时, 1-戊烯只发生异构化反应。

顾彦龙等^[62]以BmimBF₄为介质, 过渡金属三苯基膦作为催化剂在90-150°C, 1.0-1.5MPa下研究双环戊二烯加氢制备桥式四氢双环戊二烯(endo-TCD)的反应, 获得了高的产率和反应选择性。

1.2 功能化离子液体

由于离子液体结构的“可调节性”, 人们开始研究在离子液体基本结构上引入功能化基团, 形成可以适用于特殊领域的功能化离子液体(Task-Specific Ionic Liquid)。

1.2.1 功能化离子液体的种类

1.2.1.1 阳离子的功能化

大多数功能化离子液体的研究集中在对阳离子的功能化上, 一个重要的原因是对阳离子的功能化可以一步完成, 因此实现功能化比较简便。

1.2.1.1.1 咪唑阳离子

近年来, 在咪唑环上引入不同的官能团, 使其具有特殊的性质, 如在1-烷基-3-甲基咪唑环上引入-(CH₂)_nCOOH, -(CH₂)_nSO₃H,^[63-64] -(CH₂)_nSO₂Cl^[65], -(CH₂)_nCOOR^[66-67], -OH, -OR,^[68-70] -CH₂=CH₂, -(CH₂)_nCF₃^[71], -(CF₂)_nCF₃^[72], -(CH₂)COR^[73], -SH^[74], -CONH₂^[75], -(CH₂)_nCN^[76-77], 丙烯酸酯^[78], 尿素, 硫脲, 硫醚^[79]等。已报道的咪唑阳离子功能化离子液体见图1.4。

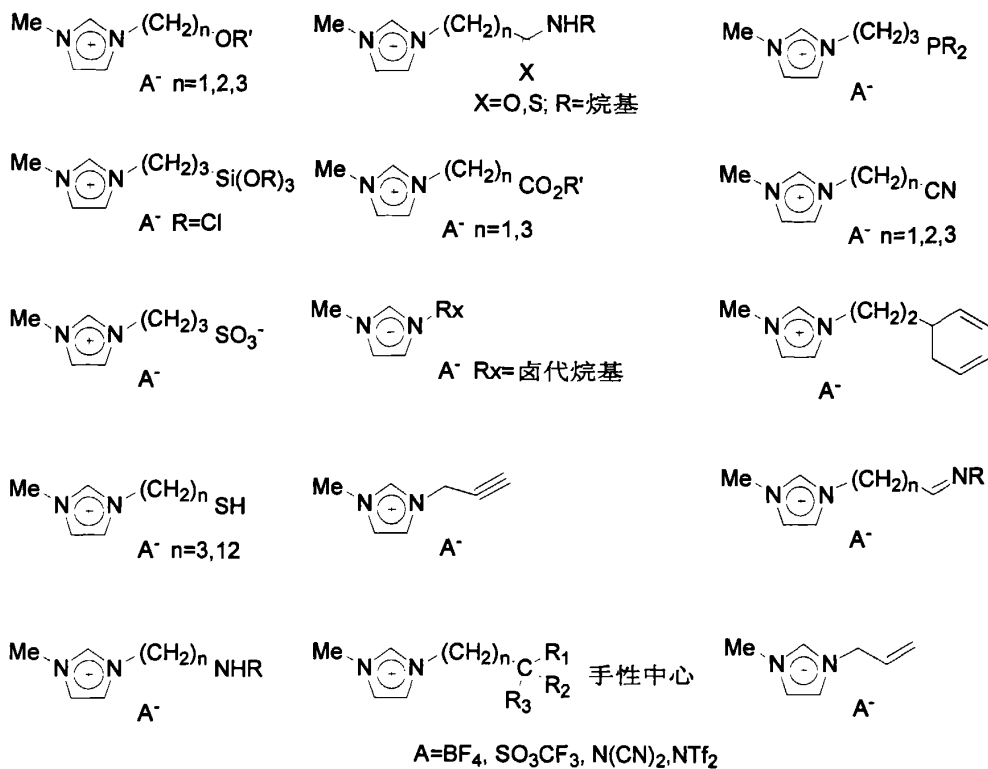


图1.4 已报道的咪唑阳离子功能化离子液体

1.2.1.1.2 新型阳离子

随着离子液体的不断发展,阳离子除了以咪唑作为骨架外,出现了一些新型阳离子,如胍类、吗啉、己内酰胺、二吡啶、哌啶、三唑、噁唑、吡唑、噻唑、异噻啉等。(图1.5)

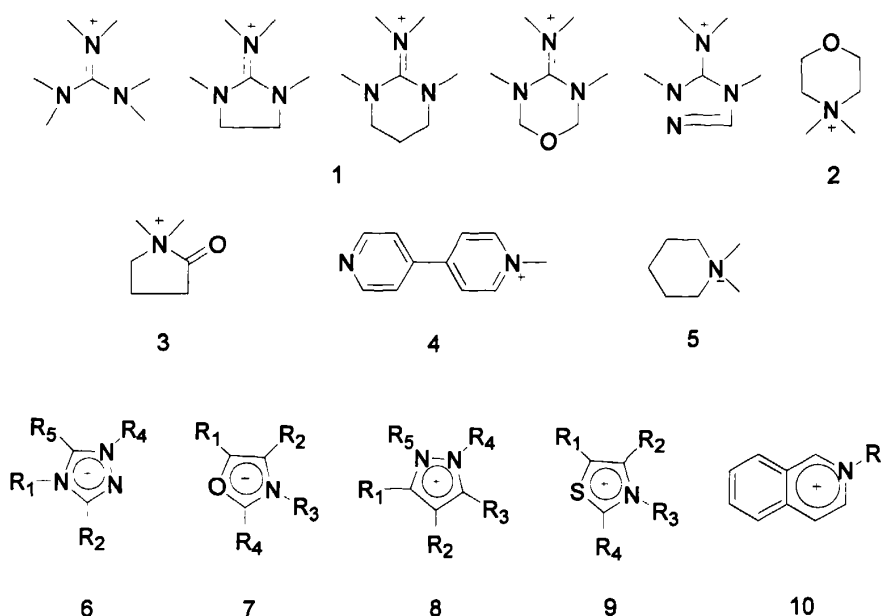


图1.5 新型阳离子的结构

1 胍类^[80] 2 吗啉^[81] 3 己内酰胺^[82] 4 二吡啶^[83] 5 哌啶^[84] 6 三唑^[85] 7 噁唑^[86] 8 吡唑^[87] 9 噻唑^[88] 10 异喹啉^[89]

1.2.1.1.3 手性阳离子

手性合成与分离在近20年的化学研究中占有突出的地位,但将手性概念引入离子液体中的研究并不多见。用手性烷基化试剂进攻氮杂环^[90]或采用手性阴离子^[91]的例子已有报道,但高额的制备成本及颇显生搬硬套的方法并没有引起人们太多的兴趣。这种局面一直持续到Wasserscheid等通过常见的手性原料合成了三种含手性阳离子的离子液体^[92]; Bao等又报道了从天然氨基酸制备稳定的手性咪唑阳离子的工作^[93]; Gaumont由胺基醇合成了噻唑的手性离子液体^[94]; Saigo合成了平面手性的离子液体^[95]。毫无疑问,手性的引入将为离子液体的发展注入新的活力。一些手性离子液体的结构见图1.6。

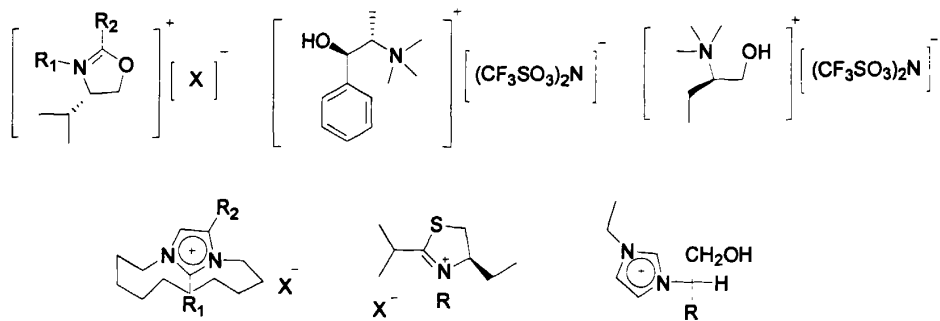


图1.6 新型手性离子液体结构

1.2.1.1.4 氨基酸阳离子

最近寇元小组报道了第一例源自生物可再生材料的离子液体。研究中采用了取自自然界的 α -氨基酸以及 α -氨基酸酯进行质子化构成离子液体阳离子部分，与多种阴离子结合构成两类新的离子液体家族。这样的离子液体和传统的离子液体相比，具有三大优势：(i) 具有生物可再生以及生物可降解的绿色特点；(ii) 前体生物质的手性中心能够保持；(iii) 在此离子液体上可继续进行功能化改性。此类离子液体的研究开发代表了新一代“更绿色”的离子液体的发展趋势。

1.2.1.1.5 多聚阳离子

Ohno等^[96-97]报道了新型聚合物凝胶电解液，聚氧化乙烯(PEO)链段或碳氢链的存在使单体聚合后离子传导率变高。Engel^[98]等报道了一类将聚铵卤盐的阴离子转化为磷酸根离子而得到离子液体磷酸盐。这类聚铵离子磷酸盐在室温下是粘稠液体，其高的电导率和宽的电化学窗口特别适合于应用于电化学方面，将其作为电化学储能电池电解液的研究正在进行中。Ogihara^[99]最近制备了低玻璃转化温度，高电导的咪唑多聚阳离子（图1.7）

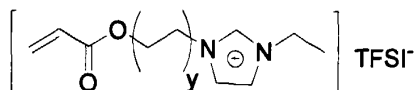


图1.7 聚阳离子的结构图

1.2.1.2 阴离子的功能化

目前组成离子液体的阴离子主要包含一些常用的有机与无机阴离子, 将阴离子以不同中心原子来分类, 大致可分为以下几大类:

1) B 为中心原子的阴离子

以B为中心原子最典型的的就是 BF_4^- 阴离子, 自从1992年Wilkes领导的研究小组^[100]合成了低熔点、抗水解、稳定性强的离子液体Emim BF_4 , 离子液体的研究迅速发展。与氯铝酸盐离子液体相比, Emim BF_4 具有很好的稳定性, 它开辟了离子液体广阔的应用领域, 尤其是在过渡金属催化方面的应用, 为催化剂的分离与重复利用提供了方便条件。

除了 BF_4^- 阴离子外, 以B为中心原子的阴离子还有硼氧阴离子离子液体, 所合成的离子液体由于阴离子结构很大, 使阴阳电荷不能紧密堆积, 室温下呈液态, 与 Li^+ 形成的离子液体可作为锂电池电解液^[101], 与咪唑类阳离子形成的离子液体有很强的范德华力, 可以对高分子物质有一定的溶解度^[102], 如图 1.8。

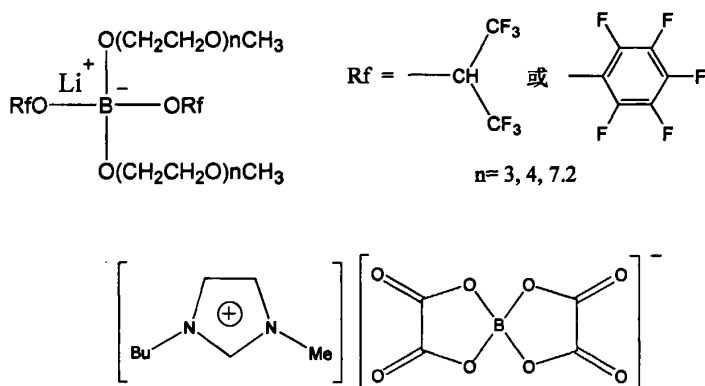


图 1.8 B 为阴离子中心原子的离子液体

2) P 为中心原子的阴离子

以P为中心原子最典型的的就是 PF_6^- , 如[BMI m] PF_6 , PF_6^- 为阴离子的离子液体较 BF_4^- 为阴离子的离子液体对极性溶剂, 如水, 溶解度稍差, 但对极性较小的有机物有很大的溶解性, 可以用于替代有机溶剂充当有机反应中的溶剂, 使有机反应绿色化。

3) 金属为中心原子的阴离子

以金属为阴离子中心原子的离子液体, 最早发现也是目前应用最广泛的是以Al为阴离子中心原子的Lewis酸性离子液体, 如 AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ 等, 但

这些阴离子对空气和水分都很敏感。

日本的 Fujinami 为了使离子液体能应用于电化学中, 合成出了体积较大的以 Al 为中心原子的阴离子^[103], 从而使离子液体熔点降低, 粘度降低, 在室温下作为锂电池电解液使用, 如图 1.9。

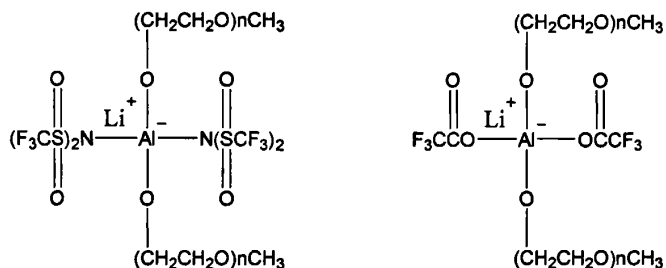


图 1.9 Al 为阴离子中心原子的离子液体

其它金属也被应用于充当离子液体阴离子中心原子, 如 SbF_6^- , CuCl_2^- , SnCl_3^- , $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 等, 这些阴离子离子液体被应用于各个方面, 如阴离子为 CuCl_2^- 的离子液体就被应用于萃取脱硫, 取得不错的效果, 而阴离子为 $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 的离子液体 $[\text{Bmim}][\text{Co}(\text{CO})_4^-]$ 可以溶解氢氧化钠, 可用于催化氢甲酰化反应等^[104]。

4) 卤素为中心原子的阴离子

卤素为阴离子中心原子的离子液体, 主要指阴离子为 Cl^- , Br^- , I^- 的离子液体, 如 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 等, 可用于离子交换, 进一步合成目标离子液体。

5) 酸根为中心的阴离子

酸根为阴离子中心的离子液体, 主要是用各类酸作为离子液体阴离子, 如 CH_3SO_3^- , CF_3SO_3^- , CH_3COO^- , CF_3COO^- , 氨基酸等, 这些以酸根为阴离子的离子液体, 根据酸根酸性的强弱, 带有一定的碱性, 酸根酸性越强, 离子液体碱性越弱, 反之, 离子液体碱性越强, 可通过与不同的酸根交换获得不同碱性的离子液体, 从而适用于不同的反应。

6) N 为中心原子的阴离子

以 N 为中心原子的阴离子, 主要有 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$, $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 等, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 可以形成低熔点, 低粘度的盐^[105], $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 在 25 °C 的粘度仅为 21cP, 水在此温度下的粘度为 21cP, $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 可以形成具有很高的热稳定性的盐, 分解温度可高达 400 °C, 并且这种阴离子能显著降低所成盐的熔点^[106-107], 而 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})]^-$ 因为阴离子结构上的不对称性, 使所形成离子液体的熔点进一步降低。

7) C 为中心原子的阴离子

以 C 为阴离子中心原子的离子液体研究较少, 主要为 $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, 将该阴离子与 1-甲基-3-乙基咪唑阳离子进行离子交换所得的离子液体 $[\text{EMIm}][\text{C}(\text{CN})_3]$, 具有低熔点、低粘度、高电导率等特点^[108]。除此之外, Olivier^[34]发现碳硼烷阴离子 ($\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$) 是现代化学中惰性最大的阴离子之一。尽管它们有很好的稳定性, 但在其阴离子 C 的位置可以发生烷基化反应生成熔点稍高于室温的新衍生物, 如: $[\text{Emim}][1\text{-C}_3\text{H}_7\text{-CB}_{11}\text{H}_{12}]$ 的熔点为 45°C。可以用强的亲电试剂取代 B-H 键, 使阴离子的性质发生系统的变化。

1.2.2 功能化离子液体的特性

1.2.2.1 功能化离子液体的物理特性

MacFarlane^[109]等通过研究吡咯、咪唑、四烷基铵的 $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 和 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 离子液体发现时, 当固定阳离子, 阴离子的氟化可以改变离子液体的性能: (1) 降低离子液体的玻璃态转化温度, 升高熔点, 这是由于 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 与阳离子之间没有 H 键作用力, 使玻璃态转化温度降低, 但 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 大的分子量却使熔点升高; (2) 改变离子液体的水溶性, $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 是溶于水的, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 是疏水的; (3) 提高离子液体的热稳定性, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 比 $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 的热分解温度要高 150°C 左右; (4) 密度增大, 主要是由于阴离子分子量加大; (5) 粘度降低, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 与阳离子之间缺少 H 键作用力和有效的电荷离域使粘度大大降低; (6) 电导升高, N-甲基-N-丁基吡咯 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 较低的粘度, 较大的密度使它的电导比 N-甲基-N-丁基吡咯 $(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 要高 30 倍。

Tatsumi^[54]最近报导了把对称性高的 $[\text{BF}_4]^-$ 变为对称性低的 $[\text{R}_f\text{BF}_3]^-$ 阴离子, 可以大大降低离子液体的熔点和粘度, 如: $[\text{C}_1\text{mim}][\text{CF}_3\text{BF}_3]$ 的熔点为 15°C, 而 $[\text{C}_1\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的熔点为 103°C; $[\text{C}_3\text{mim}][\text{CF}_3\text{BF}_3]$ (25°C) 的粘度是 43CP, $[\text{C}_3\text{mim}][\text{BF}_4]$ (25°C) 的粘度是 103CP。同时, 有机全氟烷基阴离子取代无机的 BF_4^- , 热稳定性降低, $[\text{R}_f\text{BF}_3]^-$ 的热分解温度比 $[\text{BF}_4]^-$ 的热分解温度低 100°C, 对同一个阳离子, 阴离子的热稳定性顺序为: $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^- < [\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$, $[\text{nC}_3\text{F}_7\text{BF}_3]^-$, $[\text{nC}_4\text{F}_9\text{BF}_3]^- \ll [\text{BF}_4]^-$ 。

Koten^[110-111]报导了 $[\text{Bmim}][\text{B}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{SiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13})\text{-p}\}_4]$ (图1.10) 等含功能团的氟硼化阴离子, 由于其阴离子比较大, 可以降低离子液体的极性, 从而提高了其在非极性溶剂 (苯、甲苯、乙醚及烯烃类) 中的溶解度。高极性的乙醇胺甲酸^[112]对 NaCl、KBr、KCl、Na₂SO₄、多铵盐及纤维素的溶解性较好。Shreeve 制备了密度比较大的咪唑环上带氟的离子液体^[71]。

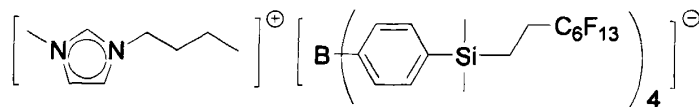


图1.10 新型离子液体的结构图

1.2.2.2 功能化离子液体的酸性

通常所说的酸性离子液体是由金属卤化物 MCl_x 和有机卤化物（如卤化的四级铵盐、四级磷盐）混合制成。当 MCl_x 的摩尔分数足够大时，离子液体可呈Lewis酸性。这类具有Lewis酸性的离子液体中最具有代表性的是氯铝酸类离子液体。阴离子的存在形态随 $AlCl_3$ 摩尔分数的不同而不同。实验证明，氯铝酸类离子液体可以催化多数由 $AlCl_3$ 催化的有机反应，其液态特征更有利于分离操作和循环使用。

由于 $AlCl_3$ 对水很不稳定，这类离子液体也存在着操作不便、有潜在的污染、回收利用困难等问题，因此在对酸度要求不高的反应中，有报道采用以 $FeCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_2$ 为阴离子的离子液体。

最早的关于Brønsted酸性离子液体的报道见于1989年，Smith^[113]等向 $[Emim]Cl/AlCl_3$ 体系中添加HCl气体，得到了超强酸体系。2002年，Wasserscheid^[114]等合成了含 $[B(HSO_4)_4]^-$ 阴离子的离子液体，这种离子液体在苯/十二烯烷基化反应中作为硫酸的添加剂可以同时增加质子的酸性和对底物的溶解性。由此，将常见的Brønsted酸与常见的中性离子液体混合也可以得到一系列酸性可调的新型Brønsted酸体系。

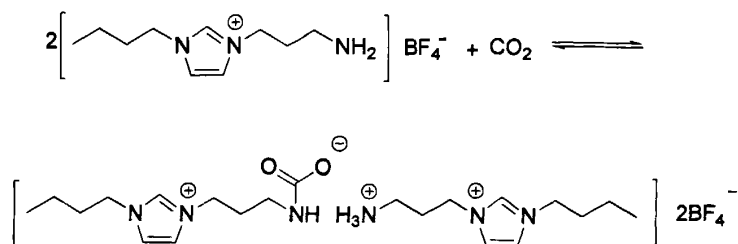
从理论上说制备兼具Lewis和Brønsted酸性的离子液体是可行的，但目前为止还没有相关报道。最近，北京大学绿色催化实验室成功地合成了含羧酸基团的Brønsted酸性离子，它们可以进一步与酸性 $[Bmim]Cl/AlCl_3$ 离子液体互溶，用于烷基化反应的研究。尽管这是一个混合物，但的确是第一个兼具Lewis和Brønsted酸性的完全由离子构成的液体体系。

纵观酸性离子液体的发展，Lewis酸性的离子液体尤其是 $AlCl_3$ 类离子液体的发展较早，应用也较广，相比之下，Brønsted酸性离子液体的合成才刚刚起步。从已有研究可以看到，要开发适于工业应用的酸性离子液体，应充分发挥酸性离子液体类似固体酸和液体酸的优势，还需要进一步提高Brønsted酸性离子液体的酸强度，并发展兼具Lewis和Brønsted酸性的离子液体的合成方法。

1.2.3 功能化离子液体的应用

1.2.3.1 化学分离与萃取

天然气中CO₂的脱除是目前的一个研究热点。传统的化学吸收剂由于其不同程度的挥发性而使应用受到限制。为了利用离子液体的不挥发性, Bates^[115]等设计合成了含—NH₂官能团的离子液体, 该离子液体具有良好的CO₂化学脱气效果, 其化学原理示于图1.11。

图1.11 新型离子液体吸收CO₂的机理

Visser等合成了含尿素、硫脲、硫醚官能团的离子液体(图1.12)^[79], 将S、N等配体直接嫁接于离子液体的阳离子, 避免了以往萃取金属离子时需要加入辅助络合剂的缺点。该离子液体已应用于Hg(II)、Cd(II)的萃取中, 它们大多具有令人满意的分离系数。

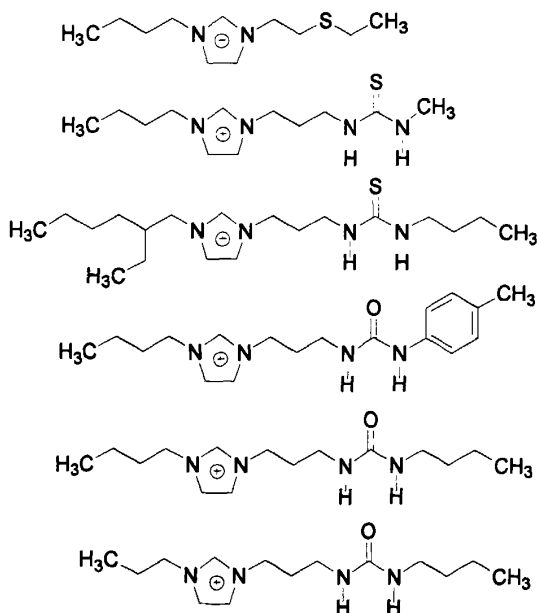


图1.12 用于萃取金属离子的离子液体的阳离子部分结构示意图

2000年,含异喹啉类阳离子的离子液体问世^[89](图1.13),由于异喹啉比咪唑具有更强的芳香性和疏水性,它们在芳香族化合物的萃取分离方面很具潜力。

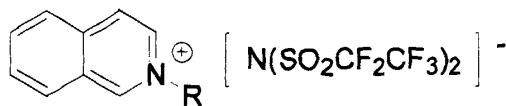
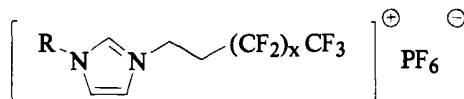


图1.13 含异喹啉类阳离子的离子液体结构

1.2.3.2 表面活性剂

2000年, David^[72]等报道了含氟取代烷烃链的离子液体(图1.14),该离子液体作为表面活性剂可将全氟取代烃(即氟碳化合物)分散其中,这一发现无疑将推动两种新型绿色溶剂在应用中的结合。这说明离子液体的广阔应用前景只有在与专业需求结合后才能得到充分的体现。同时也可以预言,任务专一性(task specific)强的新型离子液体将是未来几年内的研究重点。



1 R=Me, x=5 2 R=n-Bu x=5
3 R=Me, x=7 4 R=n-Bu x=7

图1.14 含氟取代烷烃链的离子液体结构

1.2.3.3 催化剂

1) 酸催化剂

Lewis酸催化剂

很早人们就注意到了的氯铝酸类离子液体可以代替传统的Lewis酸催化剂应用于酯化反应^[122]和酰基化反应^[123]中,但它对水的敏感性一直是困扰人们的难题。其后以各种过渡金属、非过渡金属代替AlCl₃的研究也相继出现。

Brønsted 酸催化剂

尽管比起Lewis酸的引入,离子液体中Brønsted酸的研究是很少的。具代表性的报道有:氯化咪唑盐/AlCl₃/HCl体系中HCl具有超酸性^[116],含B(HSO₄)₄⁻的离子

液体作为浓硫酸添加剂，可提高体系的催化效率^[125]等。

2002年，Cole^[64]等首次报道了具有较强Brønsted酸性的离子液体的合成（图1.15）。这种阳离子中引入了磺酸基团的离子液体可以成功的用于酯化、成醚、频那醇重排等酸催化的反应，显示了很好的催化性能和循环使用效果。尽管由于更像一个酸碱缓冲体系，新物质的酸强度仍值得置疑，但这种设计思想无疑为寻找新的，甚至酸性更强的离子液体带来了启发。

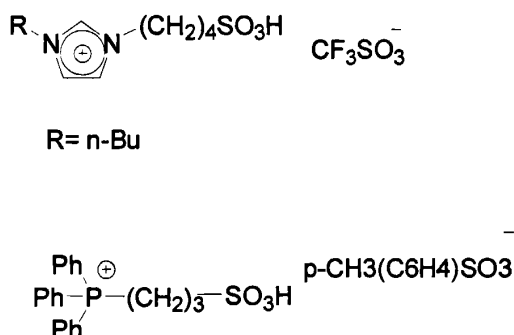


图 1.15 具有 Brønsted 酸性的离子液体的结构

邓友全等利用咪唑类的离子液体研究了脂肪酸和烯烃的酯化反应。离子液体既作溶剂又做催化剂，反应产率高，也具有产物易分离，催化剂可以重复利用的优点。此类离子液体还可以用于烯烃的低聚反应^[117]、脱钙反应^[118]、贝克曼重排反应^[65]等有机反应。

何鸣元等^[125]报道了[Hmim]BF₄（[Hmim]为1-甲基咪唑阳离子）离子液体的合成及其在催化酯化反应中的应用。该酸性离子液体通过N-甲基咪唑与HBF₄水溶液在0℃条件下直接混合制得，在酯化反应中显示了很好的催化性能和循环使用效果。

功能化离子液体还可用来合成金、铂的纳米材料^[74]以及用作电化学中锂电池的电解质。

除了酸性催化外，2001年，Co(CO)₄⁻出现在了离子液体中。Co(CO)₄⁻是催化烯烃氢甲酰化的工业催化剂前体，其他的羰基金属化合物如含Mo(CO)₅⁻，HFe(CO)₄⁻的离子液体也有研究报道。Dyson等也报道了用Monsanto催化剂作为反应物合成类似的离子液体[Bmim][Rh(CO)₂I₂]。尽管对于新环境中CO配体的灵活性及整个催化剂的活性还有待证实，但这无疑为开发新的具有反应活性的离子液体拓展了思路。

2) 碱催化剂

相对酸性功能化离子液体的研究来说,对离子液体的碱性研究较少,但近几年来,也有越来越多的碱性离子液体的合成及应用的报道,碱性功能化离子液体的制备,主要是将路易斯碱性阴离子与咪唑类阳离子交换合成离子液体或者在咪唑阳离子上引进碱性基团如 $-\text{NH}_2$ 等,使离子液体带有不同的碱性。

浙江大学Xu^[126]等人利用碱性离子液体[Bmim]OH为催化剂,代替传统强酸或强碱来催化Markovnikov加成反应,取得了很好的效果。

3) 催化剂载体

设计具有功能团的离子液体,使之在催化反应中扮演反应介质和催化剂载体的双重角色,对催化体系的设计具有非常现实的意义:即大大降低催化剂从离子液体的流失,这对使用昂贵过渡金属催化剂以及昂贵配体的反应,其意义就更为明显。传统的非功能化离子液体的配位性是非常弱的。Shreeve研究小组设计了一种具有配位能力的2,2-双咪唑离子液体并且用于Suzuki偶联反应中,结果证实此催化体系可重复使用10次以上而未见明显的催化剂失活^[119]。此时催化剂成了离子液体的组成部分,因此在反应结束分离产物时可大大降低催化剂的损失。

一个更有效的体系是采用吡啶氰基功能化的离子液体(图1.16)^[120]。在钯催化的碳-碳偶联反应中(Suzuki反应, Stille反应),与传统非功能化离子液体相比,功能化的离子液体表现出更高的活性并且催化体系能重复使用9次以上。采用等离子体光谱对反应产物中钯催化剂进行催化剂流失测定,结果证实从非功能化离子液体分离的产物中钯催化剂浓度超过100 mg/L,而功能化离子液体中低于10 mg/L。另外,一种环己二烯功能化的离子液体也成功地固定了钌催化剂用于相转移氢化反应^[121]。

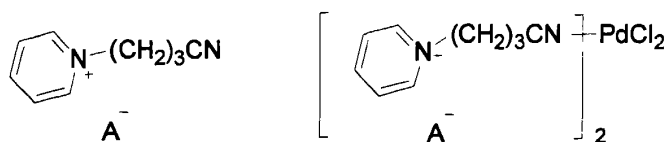


图1.16 采用CN功能化离子液体实现催化剂的固载

1.3 论文的设想和研究内容

目前, 大多数的功能化离子液体的研究集中在对阳离子的功能化上, 一个重要的原因是对阳离子的功能化可以一步完成, 因此实现功能化比较简便。然而, 在阳离子被功能化以后, 离子液体往往出现熔点以及黏度增加的现象, 而熔点和黏度等物化性能对于大规模化学过程以及太阳能燃料电池的应用是至关重要的。最近的研究发现, 将阴离子进行功能化以后, 许多离子液体的熔点和黏度不升高, 反而有下降的趋势。然而, 同阳离子功能化的离子液体相比, 阴离子功能化的研究报道却少之又少。这主要是由于阴离子的功能化往往需要多重步骤和较严格的有机合成技巧。到目前为止, 对阴离子结构与离子液体物化性质的关系还缺乏系统的研究, 这就迫切需要合成不同结构的阴离子, 来研究两者之间的规律。本论文从阴离子着手, 设计合成了一系列分别以C、N为中心原子的新型不对称阴离子离子液体, 并对不对称阴离子结构与所合成的功能化离子液体物化性质的关系作出了初步的探究。

参考文献

1. Huddleston, J.G.; Visser, A.E.; Reichert, W.M.; Willauer, H.D.; Broker, G.A.; Rogers, R.D. *Green Chem.* **2001**, 3, 156.
2. Sugden, S.; Winkins, H. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
3. Hurley, F.H. U.S. Patent 2,446,331, **1948**.
4. Swain, C.G.; Ohno, A.; Roe, D.K.; Brown, R.; Maugh, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2648-2649
5. Chum, H.L.; Koch, V.R.; Miller, L.L.; Ostreyoung, R.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3264-3265.
6. Scheffler, T.B.; Hussey, C.L.; Seddon, K.R.; Kear, C.M.; Armitage, P.D. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3247-3251
7. Apleby, D.; Hussey, C.L.; Seddon, K.R.; Turp, J.E. *Nature.* **1986**, 323, 614-616
8. Boon, J.A.; Levisky, J.A.; Pflug, J.L.; Wilkes, J.S. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480-483
9. Fry, S.E.; Pienta, N.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6399-6400
10. Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *Chem. Commun.* **1990**, 1715-1716
11. Carlin, R.T.; Ostreyoung, R.A. *J. Mol. Catal.* **1990**, 63, 125-129.
12. Wilkes, J.S.; Zaworotko, M.J. *Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
13. Chauvin, Y.; Olivier, H. *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2941-2943
14. Dai, L.; Yu, S.; Shan, Y.; He, M. *Euro. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2, 237-241
15. Hill, M. C.; Lamanna, W. M.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4690.

16. Sun, J.; Forsyth, M.; Farlana, D. R. M. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 8858.
17. Olivier, B. H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182-183, 419.
18. Gale, R. J.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2240.
19. Tait, S.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4352.
20. Hagiwara, R.; Ito, Y. *J. Fluorine Chem.* **2000**, 105, 221.
21. Ann, E. V.; Richard, P. S.; Reichert, W. M. *Chem. Commun.* **2001**, 135.
22. Ikes, S. W.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263.
23. Fannin, J. A. A.; King, L. A.; Levisky, J. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2609.
24. Fannin, J. A. A.; Floreani, D. A.; King L. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2614.
25. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, K. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168.
26. Sugden, S.; Wilkins, H. *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291.
27. Hirao, M.; Sugimoto, H.; Ohno, H. *J. Electro. Chem. Soc.* **2000**, 147, 4168.
28. Karodia, N.; Guise, S.; Newlands, C. *Chem. Commun.* **1998**, 2341.
29. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Pagageorigiou, N. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168.
30. Ngo, H.L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; *Thermochimica Acta.* **2000**, 357-358
97-102
31. Sergej, V.; Richard, A. *Chem. Commun.* **2001**, 1466-1467
32. John, D.; Holbrey, K.; Seddon, R. *Dalton Trans*, **1999**, 2133-2139
33. Philipp, K.; Richard, D. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2803-2809
34. Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772-37898
35. Larsen, A S.; Holbrey, J. D.;Tham, F. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**,122, 7264-7272
36. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; DeSouza, R. F.; *Chem. Eur. J.* **2000**,6, 2377-2381
37. Zhou, Z.B.; Hajime Matsumoto, K. T. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6581-6591
38. Wasserscheid, P.; Boesmann, A.; Bolm, C. *Chem. Commun.* **2002**, 200
39. Cammarata, L.; Kazarian, S.G.; Salter, P.A.; Welton, T. *Phys. Chem.* **2001**, 23,
5192-5200
40. Richard, P. S.; Ann, E. V.; Reichert, W. M. *Chem Commun*, **2001**, 2070-2071
41. Berthod, A.; Carda-Broch, S.; Liq, J. *Chromatogr. Relat. Technol.* **2003**, 26 1493
42. Anthony, J.L.; Maginn, E.J.; Brennecke, J.F. *J. Phys. chem. B* **2001**,105 10942
43. MacFarlane, D.R.; Forsyth, S.A.; Deacon, G.B. *Green Chemistry.* **2002**,4, 444-448
44. Kosmulski, M.;Gustafsson, J.; Rosenholm, J.B. *Thermochimica Acta.* **2004**, 412,
47-53
45. Dzyuba, S. V.; Bartsch, R.A. *Phys. Chem.* **2002**, 3, 161-166
46. Seddon, K. R.; Maria, A.S. *Pure. Appl. Chem.* **2000**,72, 2275-2287

47. Tait, S.; Osteryoung, R. A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352-4360.
48. Abdul-Sada, A. A. K.; Seddon, K R. *Org. Mass. Spectrom.* **1993**, *28*, 759-765.
49. Quarmby, I. C.; Mantz, R. A.; Goldenberg, L. M. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 3558-3561.
50. Quarmby, I. C.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2649-2650.
51. Chiappe, C.; Pieraccini, D. *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275-297
52. Fannin, A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614-2621.
53. Ma, M.; Johnson, K E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1508-1513.
54. Zhou, Z.B.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6581-6591
55. Hagiwara, R.; Hirashige, T.; Tsuda, T. *J. Flu. Chem* **1999**, *99*, 1-3
56. Marisa, C.; Buzzeo, Richard, G; *Phys. Chem* **2004**, *5*, 1106-1120
57. Koch, V.R.; Nanjundiah, C.; Appetecchi, G. B.; Scrosati, B. *J. Electro. Chem. Soc.* **1995**, *142*, 116
58. Jaeger, D. A.; Tucker, C. E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1785
59. Xu, L.; Chen, W.; Ross, J.; Xiao, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 295
60. Rebeiro, G L.; Khadilkar, B. M. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 1605
61. Wong, D.; Shan, H.; Chen, J. P. *Fluid Phase Equilibria*, **2002**, *194-197*, 1089
62. 顾彦龙, 杨宏洲, 邓友全. *石油化工*, **2002**, *31*, 34
63. Cole, A. C.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962-5963
64. Li, D. M.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y. Q. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3582-3585
65. Gui, J.Z.; Deng, Y.Q.; Hua, Z.D.; Zhao, L. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2681-2683
66. Teresa, G.; Nicholas, G.; Peter, J. S. *Green. Chem.* **2005**, *7*, 9-14
67. Nicholas, G.; Peter, J. S. *Green Chem.* **2004**, *6*, 166-175
68. James, F.; Wisharta, R. E. *Radiation Physics and Chemistry.* **2005**, *72*, 99-104
69. Dubreuil, J. F.; Bazureau, J. P. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 6121-6130
70. Moura Ramos, J. J. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2003**, *71*, 659-666
71. Singh, R. P.; Shreeve, J. M. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9497-9499
72. Travis, L.; Merrigan, S. C.; Dorman, J.H.; Davis, J. *Chem. Commun.* **2000**, 2051-2052
73. Wasserscheid, P.; Christian Steffensa, H. *Chem Commun*, **2003**, 2038-2039
74. Kim, K.S.; Dembereinyamba, D.; Lee, H. *Langmuir.* **2004**, *20*, 556-560
75. Lee, K.M.; Lee, Y. T.; Lin, I. J. B. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1079-1084
76. Zhao, D.B.; Fei, Z.F.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197-2205

77. Minato Egashiraa, Diego Alejandro Drib, *Journal of Power Sources*. **2004**, 138, 240-244
78. Anjaiah, S.; Chandrasekhar, S.; Gree, R. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45 569-571
79. Visser, A. R. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36,2523-2529
80. (a) Nuno, M. M.; Mateus, L. C.; *Green Chemistry*, **2003**, 5, 347-352
(b) Zhao, D.B.; Fei, Z.F.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15876-15882
(c) Xie, H.B.; Zhang, S.B.; Duan, H.F. *Tetrahedron Lett.* **2004**,45, 2013-2015
81. Kim, K.S.; Lee, B.B.; Mun, S.J. *Chem Commun*, **2004**,828-829
82. Demberelnyamba, D.; Shin, B. K.; Lee, H. *Chem Commun.* **2002**, 1538-1539
83. (a) Rajendra, P.; Shreeve, S. J. M. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7416-7421
(b) Rajendra, P.; Shreeve, S. J. M. *Chem Commun*, **2003**, 1366-1367
84. Sakaebe, H.; Matsumoto, H. *Electrochem. Commun.* **2003**, 5, 594-598
85. Bjerrum, V. B.; Pertrushina, N.J.; Hjuler, I. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140, 3108
86. Tomoharu, N. JP 11273734 **1999**
87. Mamantov, G. J.C.; Dunstan, T.D.J. US Patent 5552241 **1996**
- 88.(a) Yousef, R.; Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9340-9345
(b) Davis, J. H.; Forrester, K. J. *Tetrahedron Lett.* **1999**,40, 1621-1622
(c) Schreiter, E. R.; Stevens, J.E.; Ortwerth, M. F. *Inorg. Chem* **1999**, 38, 3935-3937
(d) Deetlefs, D.; Raubenheimer, H.D.; Esterhuysen, M.W. *Catalysis Today*. **2002**, 72, 29-41
89. Visser, A. E.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D. *Chem. Commun.* **2001**, 2484-2485
90. Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormac, P. *Tetrahedron Lett.* **1997**,38,3097
91. Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R. *Green Chemistry*. **1999**,1, 23
92. Wasserscheid, P.; Bosmanna, A.; Bolmb, C. *Chem. Commun.* **2002**,200-201
93. Bao, W. L.; Wang, Z. M.; Li, Y. X. *J. Org. Chem.* **2003**,68:591-593
94. Levillain, J.; Gulea, M.; Gaumont, A.C. *Chem commun*, **2003**, 2914-2915
95. Ishida, Y.; Miyauchib, H.; Saigo, K. *Chem Commun*, **2002**, 2240-2241
96. Kito, N.; Nishina, H.O. *Electrochimica Acta*, **2000**,45:1295~1298.
97. Ohno, H. *Electrochimica Acta*, **2001**,46:1407~1411.
98. SILall, S. Castro, R. Engeletal. *Chem. Commun.*, **2000**:2413-2414.
99. Ohno, H.; Ogihara, W. *Electrochimica Acta*, **2004**, 50, 255-261
- 100 Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- 101 Shobukawa, H.; Tokuda, H.; Tabata, S. I.; Watanabe, M. *Electrochim. Acta*, **2004**,

- 50, 1.
- 102 Xu, W.; Wang, L. M.; Nieman, R. A.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, 107, 11749.
- 103 Fujinami, T.; Buzoujima, Y. *J. Power. Sourc.* **2003**, 119–121, 438.
- 104 Richard, J. C. B.; Paul, J. D.; David, J. E.; Thomas, W. *Chem. Commun.* **2001**, 1862.
- 105 Olivier, B. H.; Magna, L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182–183, 419.
- 106 Sergei, V. D.; Richard, A. B. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 4657.
- 107 Russell, G. E.; Oleksiy, V. K.; Hardacre, C. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 556, 179.
- 108 Yoshida, Y.; Muroi, K.; Otsuka, A.; Saito, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1458.
109. Pringle, J. M.; MacFarlane, D. R. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1504–1510
110. Broeke, J.; Kotten, G. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2798–2811
111. Broeke, J. Deelman, B. *Org. Lett.* **2002**, 4, 3851–3854
112. Bicak, N. *Journal of Molecular Liquids.* **2005**, 116, 15–18
113. Smith, G P.; Pagni, R M.; Zingg, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 525–530
114. Wasserscheid, P.; Sessing, M.; Korth, W. *Green Chem.* **2002**, 4, 134–138
115. Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 926–927
116. 陈慧, 戴立益, 单永奎, 何鸣元. *应用化学*, **2003**, 20, 829
117. Gu, Y.L.; Shi, F.; Deng, Y.Q. *Catal. Commun.* **2003**, 4, 597–601
118. Li, D.M.; Shi, F.; Guo, S.; Deng, Y.Q. *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 265–268
119. Xiao, J.C.; Shreeve, J. M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 3072–3078
120. Zhao, D.B.; Fei, Z.F.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15876–5882
121. Geldbach, T. J.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8114–8115
- 122 Deng, Y.; Shi, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, 165, 33.
- 123 Valkenberg, M. H.; De, C. C. *Appl. Catal. A: General.* **2001**, 215, 185.
- 124 Wasserscheid, P.; Sessing, M.; Korth, W. *Green Chem.* **2002**, 4, 134.
- 125 Zhu, H. P.; Yang, F.; He, M.Y. *Green Chem.* **2003**, 5, 38.
- 126 Xu, J. M.; Liu, B. K.; Wu, W. B.; Qian, C.; Wu, Q.; Lin, X. F. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3991.

第二章 以 C 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征及应用

2.1 前言

目前, 大多数的功能化离子液体的研究集中在对阳离子的功能化上^[1-3], 一个重要的原因是对阳离子的功能化可以一步完成, 因此实现功能化比较简便。然而, 在阳离子被功能化以后, 离子液体往往出现熔点以及黏度增加的现象。而熔点和黏度的影响对于大规模化学过程以及太阳能染料电池的应用是至关重要的。人们发现, 将阴离子进行功能化以后, 某些离子液体的熔点和黏度不升高, 反而有下降的趋势。在离子液体研究领域, 阴离子是影响离子液体性质的一个决定性因素的观点已被广泛认同。但关于阴离子功能化的工作报道却少之又少, 跟阳离子功能化的离子液体相比, 目前只有为数不多的双功能化离子液体报道出现^[4-5]。对离子液体的阴离子进行功能化的一个难点是反应往往需要多重步骤和较严格的有机合成技巧, 同时对阴离子结构与离子液体物理性质间关系的了解缺乏, 也是阴离子功能化研究滞后的一个原因。

近年来, 有关离子液体中包含氰基官能团的报道屡见不鲜。Dyson 等合成了以 $[\text{C}_3\text{CNpy}]^+$ 为阳离子的氰基功能化离子液体, 也合成了在咪唑引入一个氰基基团和两个氰基基团的氰基功能化离子液体, 上述离子液体用作反应介质和催化剂载体, 在钯催化的多相 Suzuki, Heck 和 Stille 偶联反应中^[6-8]具有良好的催化活性, 并且实现了催化剂的重复使用。Dyson 等随后又合成了一系列由功能化咪唑阳离子和氰基功能化阴离子 $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{BF}_3)\text{CH}_2\text{CN}]$ 组成的双功能化离子液体, 这些离子液体具有更低的熔点和粘度^[5]。MacFarlane 等合成出了一系列以二氰基胺为阴离子的新型离子液体, 由于这些离子液体具有低熔点, 水溶性, 低粘度等优越的性能, 被认为可以作为反应的介质得到广泛应用^[9-10]。

虽然碳负离子用于有机, 无机合成的例子多不胜数^[11], 但是将它作为离子液体的阴离子的例子却少之又少。就我们目前知道的, 将碳负离子作为离子液体阴离子的例子只有 Yoshida 等报道的 $[\text{C}(\text{CN})_3]$ 离子液体^[12]和 Olivier 发现碳硼烷 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ 离子液体。 $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ 阴离子与 1-甲基-3-乙基咪唑阳离子进行离子交换所得的离子液体 $[\text{EMIm}][\text{C}(\text{CN})_3]$ 具有低熔点、低粘度、高电导率等特点; 硼烷阴离子 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ 是现代化学中惰性最大的阴离子之一。尽管它们有很好的稳定性, 但在其阴离子 C 的位置可以发生烷基化反应生成熔点稍高于室温的新衍生物, 如: $[\text{Emim}][1-\text{C}_3\text{H}_7-\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]$ 的熔点为 45°C。可以用强的亲电试剂取代 B-H 键, 使阴离子的性质发生系统的变化。

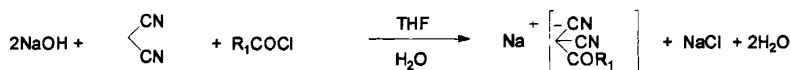
在本章中, 我们首次合成了不对称的二氰基酰基甲烷的钠盐和二氰基磺酰基

甲烷的钾盐，再与咪唑、吡咯、季铵卤盐进行离子交换，合成了一系列含氰基官能团的以 C 为中心的不对称阴离子功能化离子液体。通过红外、核磁共振、质谱和元素分析对离子液体的结构进行表征；并对不对称阴离子结构与所合成的功能化离子液体物化性质的关系作出了初步的探究。

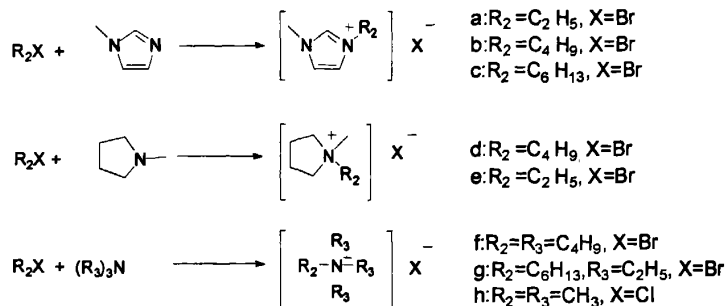
2.2 结果及讨论

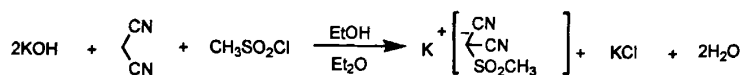
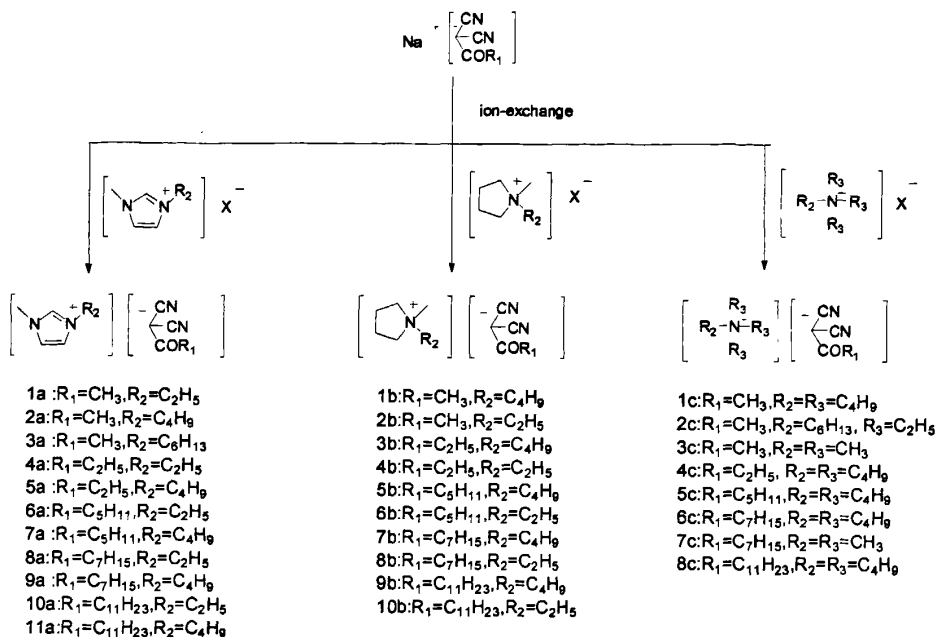
2.2.1 离子液体的合成

离子液体的合成路线首先是合成了一系列二氰基酰基甲烷的钠盐和二氰基磺酰基甲烷的钾盐，再与咪唑、吡咯、季铵卤盐进行离子交换，合成了一系列含氰基官能团的以 C 为中心的不对称阴离子功能化离子液体(图2.1)。在合成的第一步，不同的二氰基酰基甲烷的钠盐和二氰基磺酰基甲烷的钾盐是通过丙二腈，氢氧化钠（钾）和烷基酰氯（磺酰氯）反应制得，收率为37—65%。在合成的第二步，不同的钾盐、钠盐与不同种类的季铵化卤盐在丙酮/乙腈混合溶剂中进行离子交换，通过除去溶液中不溶的卤化钠（钾），得到一系列不同种类的离子液体，收率为80—100%（表2.1）。为了使离子液体获得更高的收率和纯度，我们尝试将合成的钾盐（钠盐）转变成相应的银盐，再和不同种类的季铵化卤盐进行离子交换，结果发现在多数情况下，两种合成方法制得的功能化离子液体具有相近的收率和纯度。



1:R₁=CH₃, 2:R₁=C₂H₅, 3:R₁=C₆H₁₁, 4:R₁=C₇H₁₅, 5:R₁=C₁₁H₂₃





6

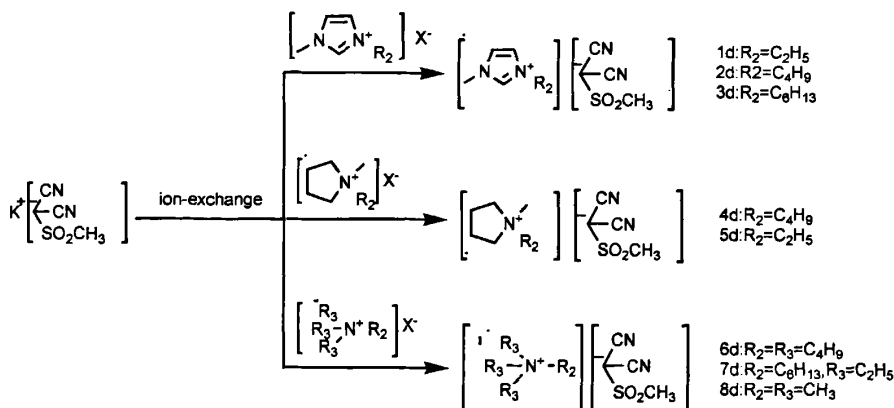


图2.1 以C为中心的不对称阴离子离子液体的合成

利用红外、氢谱、碳谱、元素分析、质谱等对所有合成的不对称阴离子的功能化离子液体的结构进行了表征。

表2.1 离子交换法合成不对称阴离子离子液体^a

Sodium/potassium methide	Quaternary ammonium halide	Product	Yield/% ^b
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	EmimBr	[Emim][C(CN) ₂ COCH ₃](1a)	98
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	BmimBr	[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃](2a)	100
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	C ₆ mimBr	[C ₆ mim][C(CN) ₂ COCH ₃](3a)	99
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][C(CN) ₂ COCH ₃](1b)	95
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][C(CN) ₂ COCH ₃](2b)	100
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COCH ₃](1c)	98
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	N ₆₂₂₂ Br	[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ COCH ₃](2c)	95
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	N ₁₁₁₁ Cl	[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COCH ₃](3c)	92
Na[C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	EmimBr	[Emim][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅](4a)	81
Na[C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	BmimBr	[Bmim][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅](5a)	79
Na[C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅](3b)	95
Na[C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅](4b)	88
Na[C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅](4c)	80
Na[C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	EmimBr	[Emim][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁](6a)	87
Na[C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	BmimBr	[Bmim][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁](7a)	88
Na[C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁](5b)	87
Na[C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁](6b)	87
Na[C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁](5c)	76
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	EmimBr	[Emim][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅](8a)	98
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	BmimBr	[Bmim][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅](9a)	100
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅](7b)	93
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅](8b)	98
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅](6c)	97
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	N ₁₁₁₁ Cl	[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅](7c)	94
Na[C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	EmimBr	[Emim][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃](10a)	85
Na[C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	BmimBr	[Bmim][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃](11a)	82
Na[C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃](9b)	97
Na[C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃](10b)	86
Na[C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃](8c)	92
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	EmimBr	[Emim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](1d)	96
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	BmimBr	[Bmim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](2d)	95

K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	C ₆ mimBr	[C ₆ mim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](3d)	99
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](4d)	92
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](5d)	96
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](6d)	100
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	N ₆₂₂₂ Br	[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](7d)	93
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	N ₁₁₁₁ Cl	[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃](8d)	99

^a 反应条件: n(钾盐或钠盐):n(季铵化卤盐)=1:1, 溶剂: 丙酮 (10mL) 和乙腈 (10mL), 室温, 24h.

^b 分离收率.

2.2.2 离子液体的红外表征

不对称的二氰基酰基(磺酰基)甲烷功能化离子液体的红外谱图主要包含两个特征吸收峰—氰基和羰基(磺酰基)。阴离子上两个氰基基团的特征吸收峰在 2150-2170 cm⁻¹, 2180-2200 cm⁻¹。在离子液体1a-8c中, 阴离子中的羰基吸收峰在 1570-1590 cm⁻¹(见表2.2), 在离子液体1d-8d中, 阴离子中的磺酰基吸收峰在 1294-1298 cm⁻¹, 1132-1134 cm⁻¹(见表2.3)。

表2.2 含羰基的离子液体(1a-8c)的红外特征峰

Compound	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$
Na[C(CN) ₂ COCH ₃]	2218	2196	1574
[Emim][C(CN) ₂ COCH ₃]	2195	2170	1574
[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃]	2195	2170	1574
[C ₆ mim][C(CN) ₂ COCH ₃]	2194	2168	1574
[P ₁₄][C(CN) ₂ COCH ₃]	2193	2169	1574
[P ₁₂][C(CN) ₂ COCH ₃]	2192	2167	1584
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COCH ₃]	2188	2161	1584
[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ COCH ₃]	2193	2167	1578
[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COCH ₃]	2205	2183	1595
Na[C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	2215	2185	1544
[Emim][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	2192	2160	1580
[Bmim][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	2192	2160	1575
[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	2192	2159	1583
[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	2194	2161	1575
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	2187	2158	1584
Na[C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	2209	2186	1563
[Emim][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	2193	2166	1574
[Bmim][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	2193	2166	1568
[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	2191	2164	1575
[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	2194	2166	1572
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	2189	2161	1587
Na[C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2209	2178	1554
[Emim][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2193	2166	1572
[Bmim][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2193	2166	1572
[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2190	2163	1583
[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2191	2164	1580
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2187	2159	1584
[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	2191	2163	1583
Na[C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	2204	2180	1572
[Emim][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	2193	2166	1573
[Bmim][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	2193	2166	1574
[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	2190	2163	1582

[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	2191	2164	1576
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	2189	2162	1587

表2.3 含磺酰基的离子液体(1d-8d)的红外特征峰

Compound	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{SO}_2} (\text{cm}^{-1})$
K[C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2194	2167	1302, 1128
[Emim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2188	2160	1294, 1133
[Bmim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2189	2160	1294, 1133
[C ₆ mim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2186	2158	1294, 1132
[P ₁₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2187	2160	1295, 1133
[P ₁₂][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2186	2160	1294, 1133
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2186	2160	1297, 1134
[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2185	2160	1297, 1134
[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	2194	2154	1298, 1134

2.2.3 离子液体的核磁共振

除了对应的阴离子显示的谱峰外,离子液体与它相应的季铵化溴盐具有相似的氢谱和碳谱。在碳谱中,我们发现氰基的化学位移在122-123 ppm,羰基的化学位移在196 ppm。与相应的未交换的钠盐或钾盐相比较,交换后的离子液体的化学位移没有发生明显的变化。

2.2.4 离子液体的热稳定性研究

由于离子液体具有较小的蒸气压,所以他们使用时的温度上限由它们的热分解温度决定。在本论文中,离子液体的分解温度是在N₂气氛保护下通过TGA测定的,相应的数据列在表2.4中。离子液体在200 °C以下没有发现失重,并且大部分离子液体在300 °C保持稳定,表现出了宽的液态范围。几个典型的以咪唑,吡咯,季铵盐为阳离子[C(CN)₂COC₂H₅]离子液体的失重曲线在图2.2中可以看到。

Yukihiro Yoshida 等报道过[Emim] [C(CN)₃]的分解温度在240°C,与[Emim] [C(CN)₃]相比较,我们合成的含有相同阳离子- [Emim]的离子液体具有更高的分解温度,例如[Emim][C(CN)₂COCH₃](311°C), [Emim][C(CN)₂COC₂H₅] (309°C), [Emim][C(CN)₂COC₅H₁₁](297°C), [Emim][C(CN)₂COC₇H₁₅] (312°C), [Emim][C(CN)₂COC₁₁H₂₃] (339°C), [Emim] [C(CN)₂SO₂CH₃] (315°C) (表2.4)。从

表2.4中的数据可以看出, 功能化离子液体的分解温度取决于阳离子和阴离子的结构。

表2.4 离子液体的热稳定性

Compound	T _{decomp} /°C	Compound	T _{decomp} /°C
[Emim][C(CN) ₂ COCH ₃]	311	[Bmim][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	308
[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃]	312	[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	318
[C ₆ mim][C(CN) ₂ COCH ₃]	312	[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	291
[P ₁₄][C(CN) ₂ COCH ₃]	324	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	305
[P ₁₂][C(CN) ₂ COCH ₃]	294	[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	314
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COCH ₃]	306	[Emim][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	339
[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ COCH ₃]	305	[Bmim][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	344
[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COCH ₃]	316	[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	315
[Emim][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	309	[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	316
[Bmim][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	312	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₁₁ H ₂₃]	297
[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	321	[Emim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	315
[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	292	[Bmim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	307
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	230	[C ₆ mim][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	309
[Emim][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	297	[P ₁₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	315
[Bmim][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	292	[P ₁₂][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	306
[P ₁₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	276	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	315
[P ₁₂][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	281	[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	312
[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	219	[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	320
[Emim][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	312		

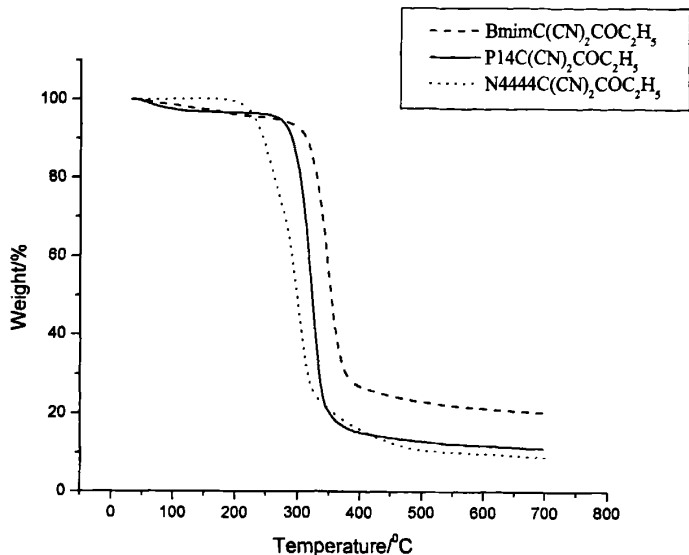


图2.2 几个典型的以咪唑，吡咯，季铵盐为阳离子
[C(CN)₂COC₂H₅]⁻离子液体的失重曲线

2.2.5 离子液体的熔点测定

通过 DSC 测定了典型的功能化离子液体的熔点，表 2.5 列出了阴离子为 C(CN)₂COCH₃ 时，不同阳离子离子液体的熔点。总的来说，三种阳离子形成的离子液体的熔点具有以下规律：咪唑类<吡咯类<季铵盐类(entries 1-6)，其顺序与离子液体中阳离子正电荷的分散程度有着紧密的关系，正电荷分散程度越高，离子液体的熔点越低。对于季铵盐类阳离子，其离子液体的熔点不但与阳离子的大小有关，而且与阳离子的对称性有关。具有最小阳离子的离子液体 [N₁₁₁₁][C(CN)₂COCH₃]⁻的熔点最高，而对于大小可比的阳离子 [N₄₄₄₄] 和 [N₆₂₂₂]，具有不对称阳离子的离子液体 [N₆₂₂₂][C(CN)₂COCH₃]⁻的熔点较低(entries 4-6)。阴离子对离子液体的熔点也有很大影响，在具有相同阳离子 N₄₄₄₄ 的离子液体中，[N₄₄₄₄][C(CN)₂SO₂CH₃]⁻的熔点最低 (entries 6-10)，这主要是由于 SO₂CH₃ 基团具有更强的吸电子能力。强的吸电子能力使得离子液体的负电荷分散更好，从而减少阴阳离子间的相互作用进而降低熔点。阴离子的侧链长度对于离子液体的熔点也有一定影响，随着阴离子上侧链长度的增加，离子液体的熔点下降(entries 8-10)。

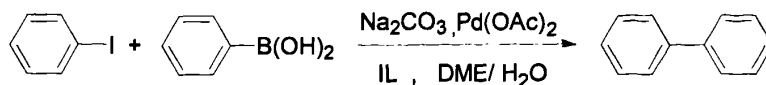
总而言之，低的对称性，弱的阴阳离子间相互作用，电荷的离域等因素都有利于降低功能化离子液体的熔点。

表 2.5 典型的功能化离子液体的熔点

Entry	Functionalised IL	$T_m/^\circ\text{C}$
1	[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃]	9
2	[C6mim][C(CN) ₂ COCH ₃]	11
3	[P ₁₂][C(CN) ₂ COCH ₃]	14
4	[N ₁₁₁₁][C(CN) ₂ COCH ₃]	141
5	[N ₆₂₂₂][C(CN) ₂ COCH ₃]	9
6	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COCH ₃]	73
7	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ SO ₂ CH ₃]	47
8	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₂ H ₅]	73
9	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₅ H ₁₁]	66
10	[N ₄₄₄₄][C(CN) ₂ COC ₇ H ₁₅]	54

2.2.6 离子液体在 Suzuki 偶联反应中的应用

利用离子液体中氰基的配位性,将功能化离子液体[Bmim][C(CN)₂COCH₃]作为配体应用于无膦配体的Suzuki偶联反应体系中。以碘苯和苯硼酸作为反应物, Pd(OAc)₂作为催化剂, 考察了离子液体[Bmim][C(CN)₂COCH₃]对反应的影响, 结果列在表2.6中。当反应温度为75°C, 催化剂用量为0.5mol%, 反应时间为2h时, 加入[Bmim][C(CN)₂COCH₃]使产物的收率从87%增加到97%; 当反应温度不变, 催化剂用量减为0.25mol%, 反应时间为2h时, 加入[Bmim][C(CN)₂COCH₃]使产物的收率从85%增加到95%; 当催化剂用量为0.25mol%, 反应温度降为40°C, 反应时间为2.5h时, 加入[Bmim][C(CN)₂COCH₃]使产物的收率从84%增加到99%。在不同的反应温度, 钯催化剂用量和反应时间条件下, [Bmim][C(CN)₂COCH₃]的加入均可使产物收率提高10-15%。

表 2.6 碘苯和苯硼酸的偶联反应^a

Entry	Cat amount /mol%	Functionalised IL	Temp/°C	Time/h	Yield/% ^b
1	0.5	[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃]	75	2	97
2	0.5	Without IL	75	2	87
3	0.25	[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃]	75	2	95
4	0.25	Without IL	75	2	85
5	0.25	[Bmim][C(CN) ₂ COCH ₃]	40	2.5	99
6	0.25	Without IL	40	2.5	84

^a 反应条件: 碘苯:2mmol, 苯硼酸: 2.4mmol, [Bmim][C(CN)₂COCH₃]:10mol%, 催化剂: Pd(OAc)₂, 溶剂: DME: 5mL, H₂O:5mL, 碱: Na₂CO₃: 4mmol, N₂

^bGC 收率

2.3 实验部分

2.3.1 药品及仪器

1-甲基咪唑, N-甲基吡咯, 三甲基胺, 三丁基胺的季铵化溴盐是按照文献的方法合成的^[13]。乙酰氯, 丙酰氯, 己酰氯, 辛酰氯是从 Alfa Aesar 购买的, 十二烷酰氯是从 Aldrich 购买的。所有的溶剂使用时都没有进行纯化。

核磁: 日本 JEOL 公司, 400MHz

红外: Nicolet NEXUS 670

热重: Mettler teledo TGA/SDTA 851°

(起始温度: 30°C, 终止温度: 700°C, 升温速率: 10°C/min, N₂气氛下)

高效液相色谱-质谱联用仪: Agilent 1100 LC/MSD VL

差热扫描量热仪: 美国 TA 仪器 DSC 2010

元素分析: German Elementar VarioEL3

气相色谱: Shimadzu GC-14B

气质联用色谱: Agilent 6890 series GC system, Agilent 5973 network Mass selective detector

2.3.2 阳离子的合成

2.3.2.1 咪唑类阳离子的合成

以 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐的合成为例,如图 2.3 所示,在氮气保护的 500mL 三颈烧瓶中加入 N-甲基咪唑(0.25mol, 20.75g)的 50mL 甲苯溶液,慢慢滴入正溴丁烷(0.29mol, 39.73g),约 1h 滴完,回流 7-8h,有不溶于甲苯的油状液体生成。反应完全后,冷至室温,静置结晶,所得微黄色晶体用少量丙酮重结晶,得到白色晶体,即得所需 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐(35.6g, 65%)。

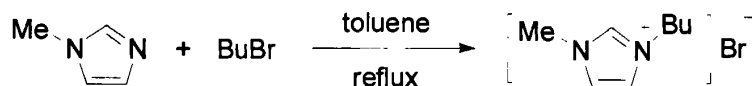


图2.3 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐的合成

2.3.2.2 吡咯烷类阳离子的合成

以 N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐的合成为例,如图 2.4 所示,在氮气保护的 500mL 三颈烧瓶中加入 N-甲基吡咯烷(0.25mol, 21.25g)的 50mL 乙腈溶液,慢慢滴入正溴丁烷(0.29mol, 39.73g),约 1h 滴完,回流过夜。反应完全后,冷至室温,静置结晶,所得晶体用少量乙腈重结晶,如仍有点发黄,用少量乙醚洗涤几次后抽干,即得所需 N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(32.2g, 58%)。

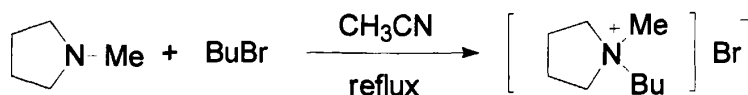
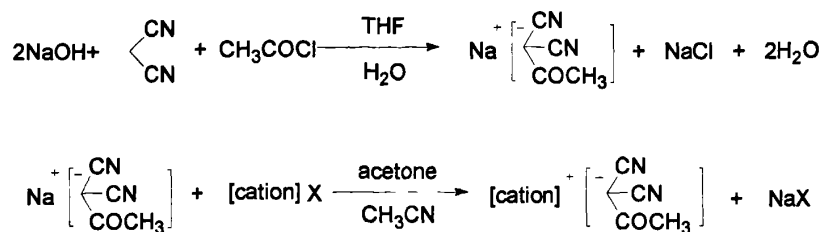


图2.4 N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐的合成

2.3.3 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]^-$ 的离子液体

cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 2.5 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]^-$ 的离子液体的合成

2.3.3.1 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]$ 的合成

$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]$: 将丙二腈 (0.66g, 10mmol) 与乙酰氯 (0.79g, 10mmol) 的 10mL 四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钠 (0.8g, 20mmol) 的 10mL 水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应 5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钠粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末 (0.78g, 60%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 1.84 (s, 3H)。 ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.82, 123.18, 120.97, 46.86, 25.52。IR (KBr, cm^{-1}): 2218(ν_{CN}), 2196(ν_{CN}), 1574(ν_{CO})。Electrospray MS: MS^- : m/z 107.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]^-$ 。

2.3.3.2 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

$[\text{Emim}][\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]$: 将合成的纯净的 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]$ (0.13g, 1mmol) 的 10mL 丙酮溶液加入 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.191g, 1mmol) 的 10mL 乙腈溶液中, 室温下搅拌 24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤 (除去少量的 NaBr), 将滤液抽干, 得到产物 (0.214g, 98%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 1.44 (t, $J = 4.0$ Hz, 3H), 1.85 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 4.20 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 9.15 (s, 1H)。 ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.64, 136.19, 123.52, 123.19, 121.92, 121.00, 46.65, 44.12, 35.67, 25.46, 15.02。IR (liquid film, cm^{-1}): 2195(ν_{CN}), 2170(ν_{CN}), 1574(ν_{CO})。Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$: C, 60.53; H, 6.47; N, 25.67; found C, 60.09; H, 6.69; N, 25.20。Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.1 $[\text{Emim}]^+$ 。 MS^- : m/z 107.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]^-$ 。

$[\text{Bmim}][\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]$: 制备方法同 $[\text{Emim}][\text{C}(\text{CN})_2(\text{COCH}_3)]$ (0.246g, 100%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 0.90 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.26 (qt, $J_q = J_t = 7.5$ Hz, 2H),

1.77 (tt, $J_t=7.5$ Hz, 2H), 1.83 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 4.17 (t, $J = 4.0$ Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 9.15 (s, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.61, 136.46, 123.56, 123.18, 122.22, 120.97, 48.50, 46.69, 35.71, 31.29, 25.44, 18.72, 13.18. IR (liquid film, cm^{-1}): 2195(ν_{CN}), 2170(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$: C, 63.39; H, 7.37; N, 22.75; found C, 62.95; H, 7.57; N, 22.29. Electrospray MS: MS^+ : m/z 139.2 $[\text{Bmim}]^+$. MS^- : m/z 107.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]^-$.

[C₆mim][C(CN)₂(COCH₃)]: 制备方法同[Emim][C(CN)₂(COCH₃)] (0.271g, 99%). ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.86 (s, 3H), 1.27 (s, 6H), 1.79 (s, 2H), 1.79-1.87 (m, 5H), 3.87 (s, 3H), 4.17 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 9.16 (s, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.53, 136.37, 123.47, 123.12, 122.12, 120.98, 48.73, 46.61, 35.65, 30.44, 29.24, 25.36, 25.04, 21.67, 13.65. IR (liquid film, cm^{-1}): 2194(ν_{CN}), 2168(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$: C, 65.67; H, 8.08; N, 20.42; found C, 65.34; H, 8.31; N, 20.15. Electrospray MS: MS^+ : m/z 167.1 $[\text{C}_6\text{mim}]^+$. MS^- : m/z 107.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]^-$.

2.3.3.3 阴离子为[C(CN)₂(COCH₃)]⁻的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄][C(CN)₂(COCH₃)]: 将合成的Na[C(CN)₂(COCH₃)] (0.13g, 1mmol)的10mL丙酮溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(0.222g, 1mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.237g, 95%). ^1H NMR (500MHz, D_2O) δ 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.31 (qt, $J_q = J_t = 7.3$ Hz, 2H), 1.70 (tt, $J_t = 4.0$ Hz, 2H), 2.02 (s, 3H), 2.13 (s, 4H), 3.00 (s, 3H), 3.23-3.26 (m, 2H), 3.41-3.42 (d, 4H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.56, 123.23, 121.03, 63.40, 62.89, 47.54, 46.60, 25.46, 24.89, 21.07, 19.26, 13.41. IR (liquid film, cm^{-1}): 2193(ν_{CN}), 2169(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$: C, 67.43; H, 9.30; N, 16.85; found C, 67.01; H, 9.41; N, 16.45. Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.1 $[\text{P}_{14}]^+$. MS^- : m/z 107.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]^-$.

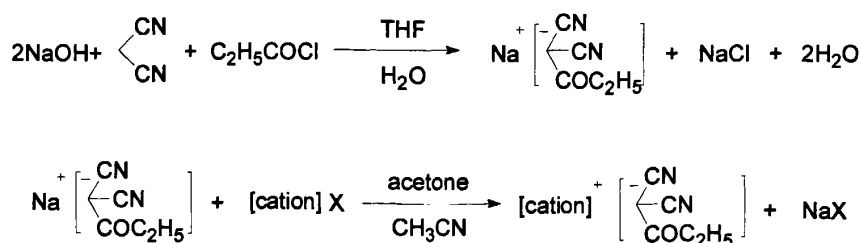
[P₁₂][C(CN)₂(COCH₃)]: 制备方法同[P₁₄][C(CN)₂(COCH₃)] (0.221g, 100%). ^1H NMR (500MHz, D_2O) δ 1.29-1.32 (m, 3H), 2.03 (s, 3H), 2.13 (s, 4H), 2.95 (s, 3H), 3.31-3.43 (m, 6H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.48, 123.22, 121.02, 62.90, 58.36, 46.96, 46.52, 25.44, 21.05, 8.75. IR (liquid film, cm^{-1}): 2192(ν_{CN}), 2167(ν_{CN}), 1584(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$: C, 65.13; H, 8.65; N, 18.99; found C, 64.75; H, 8.86; N, 18.76. Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.1 $[\text{P}_{12}]^+$. MS^- : m/z 107.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COCH}_3]^-$.

2.3.3.4 阴离子为[C(CN)₂(COCH₃)]⁻的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [C(CN)₂(COCH₃)]: 将合成Na[C(CN)₂(COCH₃)] (0.13g, 1mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.322g, 1mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量CH₂Cl₂, 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.342g, 98%)。 (T_m=73°C) ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ1.02 (t, J = 8.0 Hz, 12H), 1.42-1.47 (m, 8H), 1.62-1.68 (m, 8H), 2.07 (s, 3H), 3.24 (t, J = 8.0 Hz, 8H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ192.12, 123.96, 121.90, 58.82, 48.31, 25.72, 23.81, 19.59, 13.48. IR (KBr, cm⁻¹): 2188(ν_{CN}), 2161(ν_{CN}), 1584(ν_{CO}). Anal. calcd for C₂₁H₃₉N₃O: C, 72.16; H, 11.25; N, 12.02; found C, 72.01; H, 11.42; N, 12.21. Electrospray MS: MS⁺: m/z 242.2 [N₄₄₄₄]⁺. MS⁻: m/z 107.0 [C(CN)₂COCH₃]⁻.

[N₆₂₂₂] [C(CN)₂(COCH₃)]: 制备方法同[N₄₄₄₄] [C(CN)₂(COCH₃)] (0.278g, 95%)。 ¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ0.91 (t, J = 8.0 Hz, 3H), 1.35-1.39 (m, 15H), 1.67 (q, J = 8.0 Hz, 2H), 2.07 (s, 3H), 3.15-3.19 (m, 2H), 3.34-3.39 (m, 6H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ192.49, 123.53, 121.74, 57.34, 53.10, 48.47, 30.98, 25.87, 25.61, 22.22, 21.64, 13.68, 7.54. IR (liquid film, cm⁻¹): 2193(ν_{CN}), 2167(ν_{CN}), 1578(ν_{CO}). Anal. calcd for C₁₇H₃₁N₃O: C, 69.58; H, 10.65; N, 14.32; found C, 69.12; H, 10.76; N, 14.01. Electrospray MS: MS⁺: m/z 186.2 [N₆₂₂₂]⁺. MS⁻: m/z 107.0 [C(CN)₂COCH₃]⁻.

[N₁₁₁₁] [C(CN)₂(COCH₃)]: 制备方法同[N₄₄₄₄] [C(CN)₂(COCH₃)] (0.167g, 92%)。 (T_m=141°C) ¹H NMR (400MHz, DMSO) δ1.84 (s, 3H), 3.10 (s, 12H). ¹³C NMR (100MHz, DMSO) δ189.47, 123.23, 121.04, 54.38, 46.56, 25.84. IR (KBr, cm⁻¹): 2205(ν_{CN}), 2183(ν_{CN}), 1595(ν_{CO}). Electrospray MS: MS⁺: m/z 74.1 [N₁₁₁₁]⁺. MS⁻: m/z 107.0 [C(CN)₂COCH₃]⁻.

2.3.4 阴离子为[C(CN)₂COC₂H₅]⁻的离子液体

cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 2.6 阴离子为[C(CN)₂COC₂H₅]⁻的离子液体的合成

2.3.4.1 Na[C(CN)₂COC₂H₅]的合成

Na[C(CN)₂COC₂H₅] : 将丙二腈 (1.9830g, 30mmol) 与丙酰氯 (2.62ml, 30mmol) 的25mL四氢呋喃溶液, 在0℃下慢慢滴入氢氧化钠 (2.4036g, 60mmol) 的25mL水溶液中, 滴加完后, 保持0℃下继续反应5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钠粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末 (2.3185 g, 54%)。¹H NMR (500MHz, DMSO)δ0.92 (t, *J*=7.5Hz, 3H), 2.17 (q, *J*=7.7Hz, 2H)。¹³C NMR (125MHz, DMSO)δ193.56, 122.96, 121.19, 45.66, 30.60, 9.87。IR (KBr, cm⁻¹): 2215(ν_{CN}), 2185(ν_{CN}), 1544(ν_{CO})。Electrospray MS: MS⁻: m/z 121.1 [C(CN)₂COC₂H₅]⁻。

2.3.4.2 阴离子为[C(CN)₂COC₂H₅]⁻的咪唑类离子液体的合成

[Emim] [C(CN)₂COC₂H₅]⁻: 将合成的纯净的Na[C(CN)₂COC₂H₅] (0.4182g, 2.9mmol) 的10mL丙酮溶液加入1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.5600g, 2.9mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量CH₂Cl₂, 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.5442g, 81%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ1.06 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.56 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 2.38 (q, *J* = 7.3Hz, 2H), 4.00 (s, 3H), 4.30 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.39(s, 1H), 7.41 (s, 1H), 9.60 (s, 1H)。¹³C NMR (125MHz, CDCl₃)δ197.32, 137.05, 123.59, 123.08, 122.40, 121.88, 77.39, 77.13, 76.88, 47.50, 45.30, 36.50, 31.39, 15.35, 10.17。IR (liquid film, cm⁻¹): 2192(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1580(ν_{CO})。Anal. calcd for C₁₂H₁₆N₄O: C, 62.05; H, 6.94; N, 24.12; found C, 61.69; H, 7.19; N, 23.98。Electrospray MS: MS⁺: m/z 111.2 [Emim]⁺。MS⁻: m/z 121.1 [C(CN)₂COC₂H₅]⁻。

[Bmim] [C(CN)₂COC₂H₅]⁻: 制备方法同[Emim] [C(CN)₂COC₂H₅] (0.5846g, 79%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.94 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.05 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.35 (qt, *J*_q = 7.5 Hz, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.85 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 2.38 (q, *J* = 7.7 Hz, 2H), 3.99 (s, 3H), 4.22 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.34 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 9.55 (s, 1H)。¹³C NMR (125MHz, CDCl₃)δ197.35, 137.21, 123.47, 122.86, 122.23, 122.06, 49.82, 47.57, 36.44, 31.89, 31.29, 19.30, 13.21, 10.08。IR (liquid film, cm⁻¹): 2192(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1575(ν_{CO})。Anal. calcd for C₁₄H₂₀N₄O: C, 64.59; H, 7.74; N, 21.52; found C, 64.10; H, 7.89; N, 21.26。Electrospray MS: MS⁺: m/z 139.2 [Bmim]⁺。MS⁻: m/z 121.1 [C(CN)₂COC₂H₅]⁻。

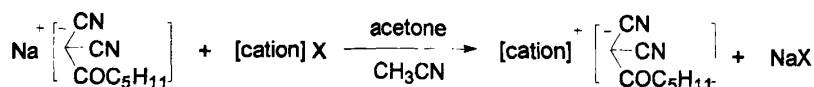
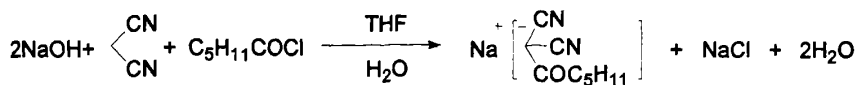
2.3.4.3 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$: 将合成的 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]$ (0.2877g, 2mmol)的10mL丙酮溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(0.4440g, 2mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4976g, 95%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 1.01 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.45 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.79 (tt, $J_t = 8.0$ Hz, 2H), 2.31-2.40 (m, 6H), 3.15 (s, 3H), 3.40-3.44 (m, 2H), 3.61-3.64 (m, 4H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 196.74, 123.48, 122.46, 64.65, 64.65, 48.74, 47.11, 31.47, 25.79, 21.75, 19.71, 13.52, 10.24。IR (liquid film, cm^{-1}): 2192(ν_{CN}), 2159(ν_{CN}), 1583(ν_{CO})。Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}$: C, 68.40; H, 9.57; N, 15.95; found C, 68.50; H, 9.95; N, 16.20。Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.2 $[\text{P}_{14}]^+$ 。 MS^- : m/z 121.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 。

[P₁₂] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$: 制备方法同[P₁₄] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ (0.5838g, 88%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 1.07(t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), 1.47 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H), 2.31-2.40 (m, 6H), 3.16 (s, 3H), 3.57-3.65 (m, 6H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 196.50, 123.38, 122.33, 64.05, 59.71, 48.07, 46.87, 31.33, 21.66, 10.12, 9.30。IR (liquid film, cm^{-1}): 2194(ν_{CN}), 2161(ν_{CN}), 1575(ν_{CO})。Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{O}$: C, 66.07; H, 9.38; N, 17.78; found C, 65.96; H, 9.31; N, 17.80。Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.2 $[\text{P}_{12}]^+$ 。 MS^- : m/z 121.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 。

2.3.4.4 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$: 将合成 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]$ (0.3767g, 2.6mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.8436g, 2.6mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.7597g, 80%)。 ($T_m=73^\circ\text{C}$) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 1.03 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H), 1.09 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.47 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 8H), 1.65-1.71 (m, 8H), 2.40 (q, $J = 7.7$ Hz, 2H), 3.29 (t, $J = 8.0$ Hz, 8H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 195.90, 123.91, 122.24, 58.83, 46.92, 31.36, 23.86, 19.59, 13.46, 10.12。IR (KBr, cm^{-1}): 2187(ν_{CN}), 2158(ν_{CN}), 1584(ν_{CO})。Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.3 $[\text{N}_{4444}]^+$ 。 MS^- : m/z 121.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 。

2.3.5 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ 的离子液体

cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图2.7 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ 的离子液体的合成

2.3.5.1 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]$ 的合成

$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]$: 将丙二腈 (2.6402g, 40mmol) 与己酰氯 (5.6ml, 40mmol) 的25mL四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钠 (3.2122g, 80mmol) 的25mL水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钠粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末(3.4998 g, 47%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 0.83 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H), 1.17-1.25 (m, 4H), 1.42 (tt, $J_t=7.5\text{Hz}$, 2H), 2.13 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H)。 ^{13}C NMR (125MHz, DMSO) δ 192.83, 123.01, 121.22, 46.35, 37.42, 31.01, 25.04, 21.91, 13.82。 IR (KBr, cm^{-1}): 2209(ν_{CN}), 2186(ν_{CN}), 1563(ν_{CO})。 Electrospray MS: MS^- : m/z 163.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ 。

2.3.5.2 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

[Emim] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$: 将合成的纯净的 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]$ (0.3614g, 1.9mmol) 的10mL丙酮溶液加入1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.3740g, 1.9mmol) 的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4626g, 87%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 0.83 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H), 1.29-1.25 (m, 4H), 1.51-1.57 (m, 5H), 2.34 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 3.97 (s, 3H), 4.28 (q, $J=7.7\text{Hz}$, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.37(s, 1H), 9.63 (s, 1H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 196.41, 136.72, 123.06, 122.59, 121.98, 121.34, 47.77, 44.84, 37.93, 36.03, 31.14, 25.42, 21.99, 14.86, 13.49。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2193(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1574(ν_{CO})。 Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$: C, 65.67; H, 8.08; N, 20.42; found C, 65.23; H, 8.19; N, 20.11。 Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.2 $[\text{Emim}]^+$ 。

MS⁻: m/z 163.1 [C(CN)₂COC₅H₁₁]⁻.

[Bmim] [C(CN)₂COC₅H₁₁]: 制备方法同[Emim] [C(CN)₂COC₅H₁₁] (0.4821g, 88%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.29-1.32 (m, 4H), 1.38(qt, *J*_q = 7.5 Hz, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.59 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.89 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 2.39 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 4.26 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.37 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 9.71 (s, 1H)。¹³C NMR (125MHz, CDCl₃) δ196.84, 137.46, 123.38, 122.88, 122.33, 121.98, 49.83, 48.33, 38.31, 36.46, 31.92, 31.54, 25.84, 22.39, 19.32, 13.88, 13.23。IR (liquid film, cm⁻¹): 2193(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1568(ν_{CO})。Anal. calcd for C₁₇H₂₆N₄O: C, 67.52; H, 8.67; N, 18.53; found C, 67.10; H, 8.88; N, 18.11。Electrospray MS: MS⁺: m/z 139.2 [Bmim]⁺。MS⁻: m/z 163.1 [C(CN)₂COC₅H₁₁]⁻。

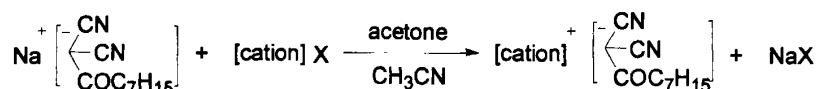
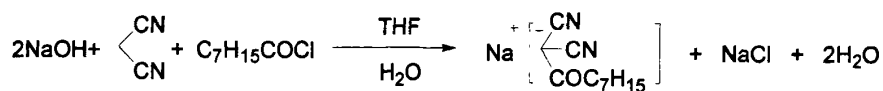
2.3.5.3 阴离子为[C(CN)₂COC₅H₁₁]⁻的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄] [C(CN)₂COC₅H₁₁]: 将合成的Na[C(CN)₂COC₅H₁₁] (0.3413g, 1.8mmol)的10mL丙酮溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(0.3996g, 1.8mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量CH₂Cl₂, 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4856g, 87%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.00 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.28-1.30 (m, 4H), 1.44 (qt, *J*_q = 7.5 Hz, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.56 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.77 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 2.29-2.35 (m, 6H), 3.15 (s, 3H), 3.41-3.44 (m, 2H), 3.62-3.63 (m, 4H)。¹³C NMR (125MHz, CDCl₃) δ196.04, 123.45, 122.43, 64.54, 64.47, 48.65, 47.66, 38.38, 31.56, 25.85, 25.71, 22.38, 21.65, 19.63, 13.88, 13.44。IR (liquid film, cm⁻¹): 2191(ν_{CN}), 2164(ν_{CN}), 1575(ν_{CO})。Anal. calcd for C₁₈H₃₂N₃O: C, 70.78; H, 10.23; N, 13.76; found C, 70.80; H, 10.53; N, 13.71。Electrospray MS: MS⁺: m/z 142.2 [P₁₄]⁺。MS⁻: m/z 163.1 [C(CN)₂COC₅H₁₁]⁻。

[P₁₂] [C(CN)₂COC₅H₁₁]: 制备方法同[P₁₄] [C(CN)₂COC₅H₁₁] (0.4740g, 87%)。¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.30-1.33 (m, 4H), 1.47 (t, *J* = 7.5Hz, 3H), 1.56 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 2.31-2.36 (m, 6H), 3.15 (s, 3H), 3.55-3.64 (m, 6H)。¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ195.95, 123.33, 122.29, 63.98, 59.66, 47.99, 47.52, 38.27, 31.44, 25.74, 22.27, 21.58, 13.80, 9.24。IR (liquid film, cm⁻¹): 2194(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1572(ν_{CO})。Anal. calcd for C₁₆H₂₈N₃O: C, 69.02; H, 10.14; N, 15.09; found C, 68.97; H, 10.03; N, 15.02。Electrospray MS: MS⁺: m/z 114.2 [P₁₂]⁺。MS⁻: m/z 163.1 [C(CN)₂COC₅H₁₁]⁻。

2.3.5.4 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [C(CN)₂COC₅H₁₁]: 将合成 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ (0.3095g, 1.7mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.5359g, 1.7mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.5129g, 76%)。($T_m=66^\circ\text{C}$) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 0.87 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H), 1.02 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 1.29-1.31 (m, 4H), 1.45 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 8H), 1.58 (tt, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.66 (tt, $J_t = 8.0$ Hz, 8H), 2.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.26 (t, $J = 8.5$ Hz, 8H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 195.19, 123.80, 122.09, 58.63, 47.46, 38.27, 31.49, 25.73, 23.69, 22.29, 19.45, 13.74, 13.34. IR (KBr, cm^{-1}): 2189(ν_{CN}), 2161(ν_{CN}), 1587(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{25}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}$: C, 74.02; H, 11.68; N, 10.36; found C, 73.87; H, 12.01; N, 10.24. Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.3 $[\text{N}_{4444}]^+$. MS^- : m/z 163.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$.

2.3.6 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 的离子液体

cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图2.8 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 的离子液体的合成

2.3.6.1 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 的合成

$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$: 将丙二腈 (0.66g, 0.01mol) 与辛酰氯 (1.63g, 0.01mol)的10mL四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钠 (0.8g, 0.02mol) 的10mL水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钠粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末(1.33g, 62%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.86 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 1.23 (s, 8H), 1.39-1.46 (m, 2H), 2.14 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (DMSO, 100MHz) δ 192.75, 123.01, 121.24, 46.32, 37.47, 31.18, 28.76, 28.52, 25.37, 22.04,

13.88. IR (KBr, cm^{-1}): 2209(ν_{CN}), 2178(ν_{CN}), 1554(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^- : m/z 191.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$.

2.3.6.2 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

[Emim] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$: 将合成的纯净的 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]$ (0.2140g, 1mmol)的10mL丙酮溶液加入1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.1910g, 1mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的 NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.2950g, 98%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.85 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 1.23 (s, 8H), 1.39-1.44 (m, 5H), 2.14 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 3.85 (s, 3H), 4.20 (q, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 9.13 (s, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 196.77, 136.87, 123.45, 122.81, 122.27, 121.73, 48.07, 45.14, 38.31, 36.34, 31.58, 29.27, 28.95, 26.07, 22.41, 15.16, 13.88. IR (liquid film, cm^{-1}): 2193(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1572(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$: C, 67.52; H, 8.67; N, 18.53; found C, 67.31; H, 8.91; N, 18.38. Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.1 $[\text{Emim}]^+$. MS^- : m/z 191.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$.

[Bmim] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$: 制备方法同 $[\text{Emim}] [\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ (0.3300g, 100%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.85 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 0.90 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 1.23 (s, 8H), 1.27 (q, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 1.40-1.45 (m, 2H), 1.74-1.79 (m, 2H), 2.14 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 3.85 (s, 3H), 4.16 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 7.71 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 9.13 (s, 1H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 196.74, 137.17, 123.40, 122.80, 122.24, 122.02, 49.73, 48.15, 38.29, 36.35, 31.84, 31.58, 29.28, 28.96, 26.09, 22.42, 19.24, 13.87, 13.16. IR (liquid film, cm^{-1}): 2193(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1572(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}$: C, 69.05; H, 9.15; N, 16.95; found C, 68.68; H, 9.56; N, 16.52. Electrospray MS: MS^+ : m/z 139.1 $[\text{Bmim}]^+$. MS^- : m/z 191.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$.

2.3.6.3 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P14] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$: 将合成的 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]$ (0.2140g, 1mmol)的10mL丙酮溶液加入 N,N -甲基丁基吡咯烷溴盐(0.2220g, 1mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的 NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.3100g, 93%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.81 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 0.96 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 1.22 (s, 8H), 1.40 (q, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 1.48-1.53 (m, 2H), 1.72-1.75 (m, 2H), 2.25-2.32 (m, 6H), 3.10 (s, 3H), 3.35-3.39 (m, 2H), 3.85 (s, 4H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 196.02, 123.37, 122.39, 64.49, 48.61, 47.60, 38.41, 31.60, 29.32, 28.99, 26.15, 25.65, 22.43, 21.60, 19.58, 13.90, 13.38. IR (liquid film,

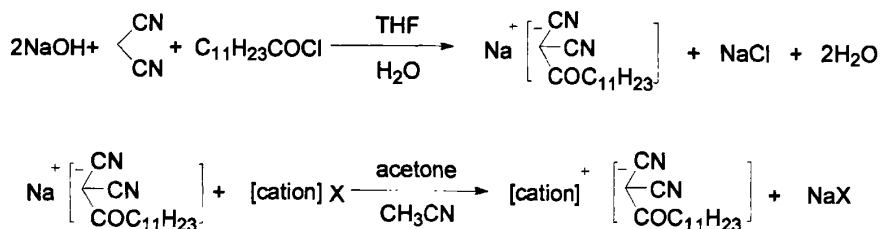
cm^{-1}): 2190(ν_{CN}), 2163(ν_{CN}), 1583 (ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}$: C, 72.03; H, 10.58; N, 12.60; found C, 71.80; H, 10.86; N, 12.48. Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.1 [P_{14}] $^+$. MS^- : m/z 191.1 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}$] $^-$.

[P₁₂] [C(CN)₂COC₇H₁₅]: 制备方法同[P₁₄] [C(CN)₂COC₇H₁₅] (0.2990g, 98%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): 80.82 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 1.22 (s, 8H), 1.43 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 1.47-1.53 (m, 2H), 2.26-2.33 (m, 6H), 3.10 (s, 3H), 3.49-3.60 (m, 6H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 196.18, 123.19, 122.36, 64.02, 59.70, 48.02, 47.61, 38.37, 31.58, 29.28, 28.95, 26.12, 22.41, 21.61, 13.88, 9.24. IR (liquid film, cm^{-1}): 2191(ν_{CN}), 2164(ν_{CN}), 1580 (ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}$: C, 70.78; H, 10.23; N, 13.76; found C, 70.54; H, 10.49; N, 13.53. Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.1 [P_{12}] $^+$. MS^- : m/z 191.1 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}$] $^-$.

2.3.6.4 阴离子为[C(CN)₂COC₇H₁₅] $^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [C(CN)₂COC₇H₁₅]: 将合成 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}]$ (0.2140g, 1mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.3220g, 1mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4200g, 97%)。 ($T_m=54^\circ\text{C}$) ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.86 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 0.94 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 12H), 1.23 (s, 8H), 1.29-1.34 (m, 8H), 1.41-1.45 (m, 2H), 1.57-1.60 (m, 8H), 2.14 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 3.18 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 8H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 192.39, 123.09, 121.24, 57.52, 46.09, 37.38, 31.14, 28.73, 28.49, 25.30, 23.02, 21.99, 19.13, 13.81, 13.36. IR (KBr, cm^{-1}): 2187(ν_{CN}), 2159(ν_{CN}), 1584(ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{27}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}$: C, 74.77; H, 11.85; N, 9.69; found C, 74.32; H, 11.99; N, 9.39. Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.2 [N_{4444}] $^+$. MS^- : m/z 191.1 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}$] $^-$.

[N₁₁₁₁] [C(CN)₂COC₇H₁₅]: 制备方法同[N₄₄₄₄] [C(CN)₂COC₇H₁₅] (0.2490g, 94%)。 ($T_m=85^\circ\text{C}$) ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.80 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 1.19-1.22 (m, 8H), 1.49 (t, $J = 6.0\text{Hz}$, 2H), 2.29 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 3.22-3.34 (m, 12H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 192.60, 123.03, 121.31, 54.38, 46.11, 37.41, 31.11, 28.71, 28.44, 25.30, 21.96, 13.81. IR (KBr, cm^{-1}): 2191(ν_{CN}), 2163(ν_{CN}), 1583 (ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$: C, 67.88; H, 10.25; N, 15.83; found C, 67.46; H, 10.70; N, 15.49. Electrospray MS: MS^+ : m/z 74.1 [N_{1111}] $^+$. MS^- : m/z 191.1 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_7\text{H}_{15}$] $^-$.

2.3.7 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]^-$ 的离子液体

cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图2.9 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]^-$ 的离子液体的合成

2.3.7.1 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]$ 的合成

$\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]$: 将丙二腈 (1.9800g, 30mmol) 与十二烷酰氯 (6.93ml, 30mmol)的25mL四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钠 (0.8g, 0.02mol) 的25mL水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钠粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末 (3.028 g, 37%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 0.86 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 3H), 1.24-1.29 (m, 16H), 1.42 (tt, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 2.14 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H)。 ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 192.72, 122.95, 121.21, 46.30, 37.46, 31.24, 28.99, 28.94, 28.86, 28.81, 28.65, 25.35, 22.02, 13.82。IR (KBr, cm^{-1}): 2204(ν_{CN}), 2180(ν_{CN}), 1572(ν_{CO})。Electrospray MS: MS^- : m/z 247.1 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]^-$ 。

2.3.7.2 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

[Emim] $[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]^-$: 将合成的纯净的 $\text{Na}[\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}]$ (0.4141g, 1.5mmol)的10mL丙酮溶液加入1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.2954g, 1.5mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4673g, 85%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H), 1.25-1.29 (m, 16H), 1.55-1.60 (m, 5H), 2.40 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 4.01 (s, 3H), 4.32 (q, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 7.33 (s, 1H), 7.34 (s, 1H), 9.73 (s, 1H)。 ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 196.76, 136.98, 123.45, 122.90, 122.31, 121.72, 48.09, 45.18, 38.37, 36.36, 31.72, 29.44, 29.39, 29.15, 26.14, 22.48, 15.17, 13.91。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2193(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1573 (ν_{CO})。 Anal. calcd for $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}$: C, 70.35; H, 9.56; N, 15.63; found C, 70.00; H, 9.77; N, 15.55。 Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.1

[Emim]⁺. MS⁻: m/z 247.1 [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]⁻.

[Bmim] [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]: 制备方法同[Emim] [C(CN)₂COC₁₁H₂₃] (0.5053g, 82%)。 ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.25-1.41 (m, 18H), 1.58 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.88 (tt, *J*_t = 7.0 Hz, 2H), 2.40 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.02 (s, 3H), 4.25 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 9.76 (s, 1H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ196.69, 137.48, 123.38, 122.96, 122.40, 122.02, 49.80, 48.09, 38.38, 36.40, 31.88, 31.73, 29.50, 29.45, 29.42, 29.15, 26.15, 22.49, 19.29, 13.91, 13.18. IR (liquid film, cm⁻¹): 2193(ν_{CN}), 2166(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Anal. calcd for C₂₃H₃₈N₄O: C, 71.46; H, 9.91; N, 14.49; found C, 71.03; H, 10.04; N, 14.34. Electrospray MS: MS⁺: m/z 139.2 [Bmim]⁺. MS⁻: m/z 247.1 [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]⁻.

2.3.7.3 阴离子为[C(CN)₂COC₁₁H₂₃]⁻的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄] [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]: 将合成的Na[C(CN)₂COC₁₁H₂₃] (0.3694g, 1.4mmol)的10mL丙酮溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(0.3108g, 1.4mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量CH₂Cl₂, 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.5196g, 97%)。 ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.01(t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.25-1.29 (m, 16H), 1.44 (qt, *J*_q = 7.5 Hz, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.56 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 1.75-1.82 (m, 2H), 2.31-2.38 (m, 6H), 3.16 (s, 3H), 3.41-3.45 (m, 2H), 3.61-3.67 (m, 4H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ196.00, 123.43, 122.49, 64.54, 48.70, 47.59, 38.48, 31.74, 29.46, 29.17, 26.20, 25.70, 25.50, 21.67, 19.62, 13.92, 13.40. IR (liquid film, cm⁻¹): 2190(ν_{CN}), 2163(ν_{CN}), 1582(ν_{CO}). Anal. calcd for C₂₄H₄₃N₃O: C, 73.98; H, 11.12; N, 10.78; found C, 73.51; H, 11.54; N, 10.49. Electrospray MS: MS⁺: m/z 142.2 [P₁₄]⁺. MS⁻: m/z 247.1 [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]⁻.

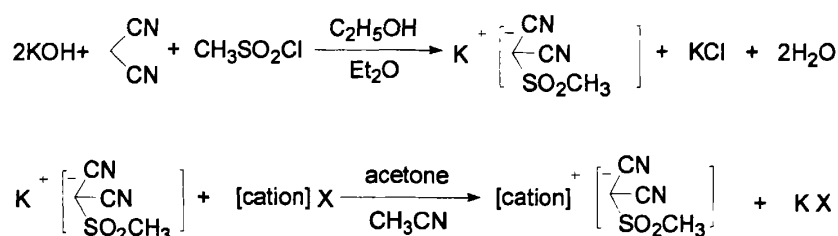
[P₁₂] [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]: 制备方法同[P₁₄] [C(CN)₂COC₁₁H₂₃] (0.4579g, 86%)。 ¹H NMR (500MHz, CDCl₃) δ0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.24-1.28 (m, 16H), 1.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.54 (tt, *J*_t = 7.5 Hz, 2H), 2.30-2.36 (m, 6H), 3.13 (s, 3H), 3.52-3.64 (m, 6H). ¹³C NMR (100MHz, CDCl₃) δ196.34, 123.16, 122.33, 64.10, 59.81, 48.14, 47.81, 38.45, 31.73, 29.50, 29.46, 29.42, 29.38, 29.16, 26.21, 22.49, 21.68, 13.92, 9.24. IR (liquid film, cm⁻¹): 2191(ν_{CN}), 2164(ν_{CN}), 1576(ν_{CO}). Anal. calcd for C₂₂H₃₉N₃O: C, 73.08; H, 10.87; N, 11.62; found C, 72.76; H, 10.99; N, 11.41. Electrospray MS: MS⁺: m/z 114.2 [P₁₂]⁺. MS⁻: m/z 247.1 [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]⁻.

2.3.7.4 阴离子为[C(CN)₂COC₁₁H₂₃]⁻的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [C(CN)₂COC₁₁H₂₃]: 将合成Na[C(CN)₂COC₁₁H₂₃] (0.3661g, 1.4mmol)的

10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.4369g, 1.4mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的NaBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.6104g, 92%) ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 0.88 (t, $J=7.0$ Hz, 3H), 1.02 (t, $J=7.5$ Hz, 12H), 1.25-1.29 (m, 16H), 1.44 (qt, $J_q=7.5$ Hz, $J_t=7.5$ Hz, 8H), 1.56 (tt, $J_t=7.0$ Hz, 2H), 1.63-1.69 (m, 8H), 2.35 (t, $J=7.5$ Hz, 2H), 3.25 (t, $J=8.5$ Hz, 8H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 195.37, 123.93, 122.26, 58.72, 47.54, 38.50, 31.74, 29.52, 29.50, 29.48, 29.17, 26.21, 23.78, 22.51, 19.57, 13.93, 13.46. IR (KBr, cm^{-1}): 2189(ν_{CN}), 2162(ν_{CN}), 1587 (ν_{CO}). Anal. calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}$: C, 76.01; H, 12.14; N, 8.58; found C, 76.48; H, 12.46; N, 8.19. Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.3 [N_{4444}] $^+$. MS^- : m/z 247.1 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{COC}_{11}\text{H}_{23}$].

2.3.8 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ 的离子液体



cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 2.10 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ 的离子液体的合成

2.3.8.1 $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]$ 的合成

$\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]$: 将丙二腈 (10mmol, 0.66g)与甲基磺酰氯(10mmol, 1.15g)的20mL 乙醚溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钾 (20mmol, 1.12g) 的20mL 乙醇溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应5h, 得微黄色固体及无色透明液体。将过滤得到的固体用大量丙酮溶解, 过滤, 得微黄清液及白色氯化钾粉末, 将所得清液旋干, 得到微黄色固体, 用少量丙酮溶解后, 用大量乙醚进行沉降, 过滤, 抽干得白色粉末(1.18g, 65%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 2.87 (s, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 119.45, 45.36, 41.29. IR (KBr, cm^{-1}): 2194(ν_{CN}), 2167(ν_{CN}), 1302(ν_{SO_2}), 1128(ν_{SO_2}). Electrospray MS: MS^- : m/z 143.0 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3$].

2.3.8.2 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

[Emim] $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$: 将合成的 $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]$ (1mmol, 0.182g)的10mL乙腈溶液加入1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (1mmol, 0.191g)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.244g, 96%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 1.42 (t, $J = 4.0$ Hz, 3H), 2.89 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 4.19 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 9.09 (s, 1H)。 ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 136.10, 123.48, 121.88, 119.38, 45.28, 44.09, 41.20, 35.62, 14.96。IR (liquid film, cm^{-1}): 2188(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1294(ν_{SO_2}), 1133 (ν_{SO_2})。Anal. calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C, 47.23; H, 5.55; N, 22.03; found C, 47.05; H, 5.89; N, 22.33。Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.1 $[\text{Emim}]^+$ 。 MS^- : m/z 143.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3]^-$ 。

[Bmim] $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$: 制备方法同[Emim] $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ (0.268g, 95%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.89 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 1.25 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.72-1.77 (m, 2H), 2.87 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 4.15 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.68 (s, 1H), 7.74 (s, 1H), 9.08 (s, 1H)。 ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 136.39, 123.52, 122.17, 119.38, 48.50, 45.27, 41.20, 35.69, 31.25, 18.70, 13.14。IR (liquid film, cm^{-1}): 2189(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1294(ν_{SO_2}), 1133 (ν_{SO_2})。Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C, 51.04; H, 6.43; N, 19.84; found C, 50.86; H, 6.59; N, 19.68。Electrospray MS: MS^+ : m/z 139.1 $[\text{Bmim}]^+$ 。 MS^- : m/z 143.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3]^-$ 。

$[\text{C}_6\text{mim}] [\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$: 制备方法同[Emim] $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ (0.307g, 99%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 0.86 (s, 3H), 1.27 (s, 6H), 1.78 (s, 2H), 2.88 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 4.16 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.69 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 9.09 (s, 1H)。 ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 136.44, 123.56, 122.21, 119.34, 48.73, 45.24, 41.18, 35.64, 30.41, 29.20, 25.02, 21.73, 13.67。IR (liquid film, cm^{-1}): 2186(ν_{CN}), 2158(ν_{CN}), 1294(ν_{SO_2}), 1132 (ν_{SO_2})。Anal. calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$: C, 54.17; H, 7.14; N, 18.05; found C, 54.02; H, 7.32; N, 17.88。Electrospray MS: MS^+ : m/z 167.1 $[\text{C}_6\text{mim}]^+$ 。 MS^- : m/z 143.0 $[\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3]^-$ 。

2.3.8.3 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P14] $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$: 将合成的纯净的 $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]$ (1mmol, 0.182g)的10mL乙腈溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(1mmol, 0.222g)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.262g, 92%)。 ^1H NMR (400MHz, d-acetone) δ 0.99 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 1.44 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.87-1.91 (m, 2H), 2.31 (s, 4H), 2.90 (s, 3H),

3.22 (s, 3H), 3.50-3.55 (m, 2H), 3.71 (s, 4H). ^{13}C NMR (100MHz, d-acetone) δ 120.39, 65.11, 64.90, 49.00, 45.35, 42.17, 26.19, 22.32, 20.32, 13.73. IR (liquid film, cm^{-1}): 2187(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1295(ν_{SO_2}), 1133 (ν_{SO_2}). Anal. calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 54.71; H, 8.12; N, 14.72; found C, 54.55; H, 8.46; N, 14.33. Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.1 [P_{14}] $^+$. MS^- : m/z 143.0 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3$].

[P₁₂] [C(CN)₂(SO₂CH₃)]: 制备方法同[P₁₄] [$\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)$] (0.247g, 96%)。 ^1H NMR (400MHz, d-acetone) δ 1.49 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 2.32 (s, 4H), 2.89 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 3.59-3.66 (m, 2H), 3.70 (s, 4H). ^{13}C NMR (100MHz, d-acetone) δ 120.41, 64.65, 60.33, 48.41, 45.33, 42.17, 22.34, 9.42. IR (liquid film, cm^{-1}): 2186(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1294(ν_{SO_2}), 1133 (ν_{SO_2}). Anal. calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 51.34; H, 7.44; N, 16.33; found C, 50.98; H, 7.66; N, 16.02. Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.2 [P_{12}] $^+$. MS^- : m/z 143.0 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3$].

2.3.8.4 阴离子为 $[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [C(CN)₂(SO₂CH₃)]: 将合成的纯净的 $\text{K}[\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)]$ (1mmol, 0.182g) 的10mL乙腈溶液加入四丁基溴化铵(1mmol, 0.322g)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.385g, 100%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.99 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H), 1.39-1.47 (m, 8H), 1.57-1.65 (m, 8H), 2.97 (s, 3H), 3.18 (t, $J = 8.0$ Hz, 8H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 120.03, 58.61, 44.98, 41.90, 23.70, 19.50, 13.44. IR (KBr, cm^{-1}): 2186(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1297(ν_{SO_2}), 1134(ν_{SO_2}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.3 [N_{4444}] $^+$. MS^- : m/z 143.0 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3$].

[N₆₂₂₂] [C(CN)₂(SO₂CH₃)]: 制备方法同[N₄₄₄₄] [$\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)$] (0.306g, 93%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 0.84 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H), 1.28-1.37 (m, 15H), 1.61 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 2.94 (s, 3H), 3.06-3.10 (m, 2H), 3.23-3.31 (m, 6H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 119.97, 57.23, 53.01, 45.04, 41.78, 30.93, 25.81, 22.18, 21.54, 13.68, 7.46. IR (KBr, cm^{-1}): 2185(ν_{CN}), 2160(ν_{CN}), 1297(ν_{SO_2}), 1134(ν_{SO_2}). Anal. calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 58.32; H, 9.48; N, 12.75; found C, 58.01; H, 9.68; N, 12.81. Electrospray MS: MS^+ : m/z 186.2 [N_{6222}] $^+$. MS^- : m/z 143.0 [$\text{C}(\text{CN})_2\text{SO}_2\text{CH}_3$].

[N₁₁₁₁] [C(CN)₂(SO₂CH₃)]: 制备方法同[N₄₄₄₄] [$\text{C}(\text{CN})_2(\text{SO}_2\text{CH}_3)$] (0.215g, 99%)。 ($T_m=78^\circ\text{C}$) ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 2.87 (s, 3H) 3.09 (s, 12H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 119.39, 54.36, 45.31, 41.21. IR (KBr, cm^{-1}): 2194(ν_{CN}), 2154(ν_{CN}), 1298(ν_{SO_2}), 1134(ν_{SO_2}). Anal. calcd for $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}$: C, 44.22; H, 6.96; N, 19.34; found C, 44.01; H, 7.21; N, 19.02. Electrospray MS: MS^+ : m/z 74.1 [N_{1111}] $^+$. MS^- :

m/z 143.0 [C(CN)₂SO₂CH₃].

2.3.9 Suzuki 偶联反应:

在100 mL的两口圆底烧瓶中, 氮气保护下, 将碘苯(2mmol)加入到Pd(OAc)₂ (0.01mmol), ([Emim][C(CN)₂COCH₃]) (0.2mmol)的DME(5mL) / H₂O(5mL)混合溶液中, 再加入无水的Na₂CO₃ (4mmol)和苯硼酸(2.4mmol), 反应混合物加热到75°C, 充分反应2h. 反应结束后, 用无水乙醚萃取三次(10mL*3), 将萃取液合并, 并用饱和食盐水和蒸馏水洗涤多次, 最后用无水MgSO₄干燥. 反应产物联苯的收率是通过GC测定(使用十二烷作为内标). 纯净的产物是通过进一步柱层析得到, 使用GC-MS确定产物的分子量和结构.

2.4 本章小结

首次通过不对称的二氰基酰基甲烷的钠盐、二氰基磺酰基甲烷的钾盐与咪唑、吡咯、季铵卤盐进行离子交换, 合成了一系列含氰基官能团的以 C 为中心的不对称阴离子功能化离子液体. 通过红外、核磁共振、质谱和元素分析对离子液体的结构进行表征; 并对不对称阴离子结构与所合成的功能化离子液体物化性质的关系作出了初步的探究. 结果发现不对称功能化离子液体具有良好的热稳定性, 其分解温度在 219-319°C 范围内; 并且发现阴离子结构的不对称性、弱的阴阳离子间相互作用, 及正负电荷的离域有利于降低离子液体的熔点. 将功能化离子液体[Bmim][C(CN)₂COCH₃]作为配体应用于无膦配体的 Suzuki 偶联反应, 发现在反应中加入功能化离子液体[Bmim][C(CN)₂COCH₃]可以使反应收率提高 10-15%.

参考文献

- (a) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 926.
(b) Kim, J.; Singh, R. P.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2960.
(c) Tao, G. H.; He, L.; Sun, N.; Kou, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 1.
(d) Gerhard, D.; Alpaslan, S. C.; Gores, H. J.; Uerdingen, M.; Wasserscheid, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5080.
- (a) Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.*, **2003**, 4275.
(b) Fei, Z. F.; Zhao, D. B.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics.* **2004**, 23,

- 1622.
3. (a) Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Moura Ramos, J. J.; Alfons, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3671. (b) Fei, Z. F.; Geldbach, T. J.; Zhao, D. B.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2122.
 4. (a) Bottaro, J. C.; Penwell, P. E.; Schmitt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9405.
(b) Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y. *Chem. Commun.* **2002**, 1726.
(c) Xu, W.; Wang, L. M.; Nieman, R. A.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 11749.
 5. Zhao, D. B.; Fei, Z. F.; Ohlin, A.; Laurencyzy, G.; Dyson, P. J. *Chem. Commun.* **2004**, 2500.
 6. Zhao, D. B.; Fei, Z. F.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2197.
 7. Fei, Z. F.; Zhao, D. B.; Pieraccini, D.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Chiappe, C.; Dyson, P. J. *Organometallics.* **2007**, *26*, 1588.
 8. Zhao, D. B.; Fei, Z. F.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15876.
 9. MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430.
 10. MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Golding, J.; Deacon, G. B. *Green Chem.* **2002**, *4*, 444.
 11. (a) Elvidge, J. A.; Judson, P. N.; Percival, A.; Shah, R. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.*, **1983**, 1741.
(b) Waller, F. J.; Barrett, A. G. M.; Braddock, D. C.; Ramprasad, D.; McKinnell, R. M.; White, A. J. P.; Williams, D. Ducray, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2910.
 12. Yoshida, Y.; Muroi, K.; Otsuka, A.; Saito, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458.
 13. Bonhote, P.; Dias, A. -P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Graetzel, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.

第三章 以 N 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征及应用

3.1 前言

离子液体的诸多性质,如熔点、黏度、密度以及溶解能力都能通过改变离子液体的结构而得到调整;因此,我们可以将功能团引入到离子液体的阳离子或阴离子上,使这些功能团赋予了离子液体独特的性质。到目前为止,对于功能化离子液体的研究重点主要集中在阳离子的功能化上^[1],例如在阳离子上引入烯基^[2],羟基,羧基^[3]等功能基团。而阴离子的功能化研究相对较少,但也逐渐引起人们的兴趣^[4]。在离子液体的阴离子研究中,含N为中心原子的阴离子逐渐引起人们的兴趣,其中最具代表性的就是 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ^[5], $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ ^[6], $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ^[7], $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{COCF}_3)^-$ ^[8]。这主要是由于该类离子液体不仅对水稳定,还兼具低粘度、低熔点、高导电性的优点。更值得一提的是,2001年,Golding等报道的 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 类离子液体不但具有以上所列举的优点,还具有配位能力,因为它们能够很好的溶解 CuCl_2 、 CoCl_2 等金属化合物,这一发现为离子液体应用于金属多相催化领域开辟了广阔的空间。2002年,Matsumoto等报道合成了以不对称胺为阴离子($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N-COCF}_3$)的离子液体,由于阴离子结构的不对称性,这种离子液体能够进一步的降低熔点与粘度;研究发现,当小体积的脂肪族季铵阳离子与不对称胺阴离子($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{-N-COCF}_3$)相结合,制备出的离子液体在室温下呈液态,这在其它离子液体中是未曾发现的。基于以上的研究,我们考虑设计合成既具有配位能力,能够用于金属催化反应,又具有不对称阴离子结构,熔点、粘度更低的离子液体。同时针对阴离子结构与离子液体物化性质的关系还缺乏系统研究的现状,合成一系列不同结构的阴离子,来研究两者之间的规律就显得极为重要。

在本章中,我们首次通过制备不对称的氰基酰基胺的钾盐,再与咪唑、吡咯、季铵卤盐进行离子交换,合成了一系列含氰基官能团的以N为中心的不对称阴离子功能化离子液体,并对不对称阴离子结构与所合成的功能化离子液体物化性质的关系作出了初步的探究。

3.2 结果及讨论

3.2.1 离子液体的合成

离子液体的合成路线首先是合成一系列氰基酰基胺的钾盐,再与咪唑、吡咯、季铵卤盐进行离子交换,合成了系列的含氰基官能团的以N为中心的不对称阴离

子功能化离子液体(图3.1)。在合成的第一步,不同的氰基酰胺基胺的钾盐是通过氰基胺,氢氧化钾和烷基酰氯反应制得,收率为41-60%。在合成的第二步,不同的钾盐与不同种类的季铵化卤盐在丙酮/乙腈混合溶剂中进行离子交换,通过除去溶液中不溶的卤化钾,得到一系列不同种类的离子液体,收率为79-97% (表3.1)。为了使离子液体获得更高的收率和纯度,我们尝试将合成的钾盐转变成相应的银盐,再和不同种类的季铵化卤盐进行离子交换,结果发现在多数情况下,两种合成方法制得的功能化离子液体具有相近的收率和纯度。

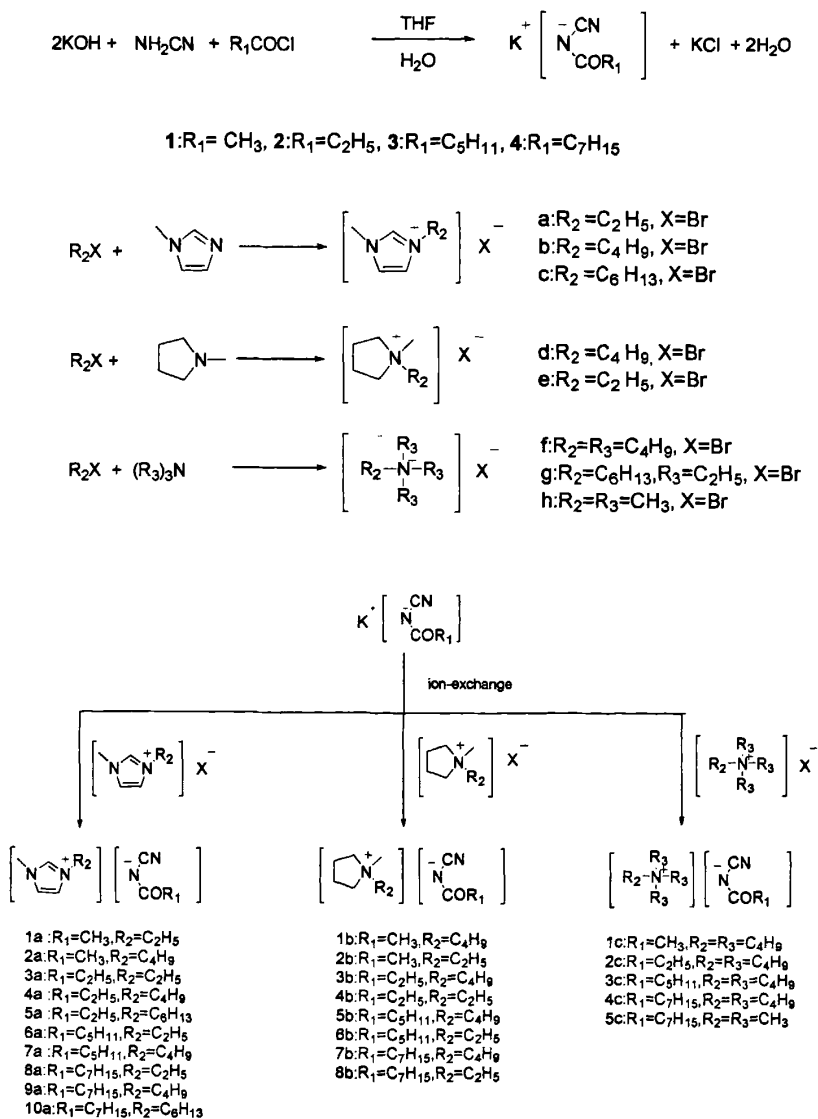


图3.1 以N为中心的不对称阴离子离子液体的合成

利用红外、氢谱、碳谱、质谱等对所有合成的不对称阴离子的功能化离子液体的结构进行了表征。

表 3.1 离子交换法合成不对称阴离子离子液体^a

Potassium amide	Quaternary ammonium halide	Product	Yield/% ^b
K[N(CN)COCH ₃]	EmimBr	[Emim][N(CN)COCH ₃](1a)	79
K[N(CN)COCH ₃]	BmimBr	[Bmim][N(CN)COCH ₃](2a)	82
K[N(CN)COCH ₃]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][N(CN)COCH ₃](1b)	89
K[N(CN)COCH ₃]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][N(CN)COCH ₃](2b)	84
K[N(CN)COCH ₃]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][N(CN)COCH ₃](1c)	90
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	EmimBr	[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅](3a)	90
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	BmimBr	[Bmim][N(CN)COC ₂ H ₅](4a)	85
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	C ₆ mimBr	[C ₆ mim][N(CN)COC ₂ H ₅](5a)	90
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][N(CN)COC ₂ H ₅](3b)	94
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][N(CN)COC ₂ H ₅](4b)	89
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₂ H ₅](2c)	93
K[N(CN)COC ₅ H ₁₁]	EmimBr	[Emim][N(CN)COC ₅ H ₁₁](6a)	85
K[N(CN)COC ₅ H ₁₁]	BmimBr	[Bmim][N(CN)COC ₅ H ₁₁](7a)	87
K[N(CN)COC ₅ H ₁₁]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][N(CN)COC ₅ H ₁₁](5b)	86
K[N(CN)COC ₅ H ₁₁]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][N(CN)COC ₅ H ₁₁](6b)	87
K[N(CN)COC ₅ H ₁₁]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₅ H ₁₁](3c)	88
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	EmimBr	[Emim][N(CN)COC ₇ H ₁₅](8a)	88
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	BmimBr	[Bmim][N(CN)COC ₇ H ₁₅](9a)	85
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	C ₆ mimBr	[C ₆ mim][N(CN)COC ₇ H ₁₅](10a)	82
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	P ₁₄ Br	[P ₁₄][N(CN)COC ₇ H ₁₅](7b)	92
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	P ₁₂ Br	[P ₁₂][N(CN)COC ₇ H ₁₅](8b)	85
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	N ₄₄₄₄ Br	[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₇ H ₁₅](4c)	82
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	N ₁₁₁₁ Cl	[N ₁₁₁₁][N(CN)COC ₇ H ₁₅](5c)	97

^a 反应条件: n(不对称钾盐):n(季铵化卤盐)=1:1, 溶剂: 丙酮 (10mL)/ 乙腈 (10mL), 室温, 24h.

^b 分离收率.

3.2.2 离子液体的红外表征

不对称的氰基酰基胺功能化离子液体的红外谱图主要包含两个特征吸收峰—氰基和羰基。阴离子上氰基的特征吸收峰在 $2142\text{-}2161\text{cm}^{-1}$ ，羰基的特征吸收峰在 $1569\text{-}1598\text{cm}^{-1}$ (见表 3.2)，从红外谱图中可以清楚的看出，我们成功的合成了一系列以 N 为中心的不对称阴离子离子液体。

表 3.2 离子液体的红外特征峰

Compound	$\nu_{\text{CN}} (\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$
K[N(CN)COCH ₃]	2166	1583
[Emim][N(CN)COCH ₃]	2150	1574
[Bmim][N(CN)COCH ₃]	2149	1574
[P ₁₄][N(CN)COCH ₃]	2148	1598
[P ₁₂][N(CN)COCH ₃]	2147	1587
[N ₄₄₄₄][N(CN)COCH ₃]	2143	1591
K[N(CN)COC ₂ H ₅]	2169	1595
[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅]	2192	1580
[Bmim][N(CN)COC ₂ H ₅]	2149	1574
[C ₆ mim][N(CN)COC ₂ H ₅]	2151	1574
[P ₁₄][N(CN)COC ₂ H ₅]	2148	1583
[P ₁₂][N(CN)COC ₂ H ₅]	2147	1583
[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₂ H ₅]	2187	1584
K[N(CN)COC ₅ H ₁₁]	2160	1564
[Emim][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	2148	1575
[Bmim][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	2149	1575
[P ₁₄][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	2149	1576
[P ₁₂][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	2151	1576
[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	2148	1580
K[N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2159	1565
[Emim][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2146	1575
[Bmim][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2146	1575
[P ₁₄][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2147	1579
[P ₁₂][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2147	1595
[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2142	1593
[N ₁₁₁₁][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	2161	1569

3.2.3 离子液体的核磁共振

除了对应的阴离子显示的谱峰外,离子液体与它相应的季铵化溴盐具有相似的氢谱和碳谱。在碳谱中,我们发现氰基的化学位移在122-123 ppm,羰基的化学位移在179 -186ppm。与相应的未交换的钾盐相比较,交换后的离子液体的化学位移没有发生明显的变化。

3.2.4 离子液体的热稳定性研究

由于离子液体具有较小的蒸气压,所以他们使用时的温度上限由它们的热分解温度决定。在本论文中,离子液体的分解温度是在 N₂ 气氛保护下通过 TGA 测定的,相应的数据列在表 3.3 中。所有的离子液体在 200℃ 以下没有发现失重,表现出了良好的热稳定性。在含有相同阴离子的离子液体中,季铵盐类离子液体的热稳定性最差,吡咯烷类离子液体次之,咪唑类离子液体具有最好的热稳定性,这一规律表现在每一系列离子液体中。在含有相同阳离子的离子液体中,随着阴离子中烷基链的增长,离子液体的分解温度并没有发生明显的变化。因此我们认为阴离子中烷基链的链长对于离子液体分解温度的影响很小。

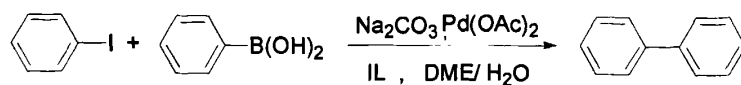
表 3.3 离子液体的热稳定性研究

Compound	T _{decomp} /°C	Compound	T _{decomp} /°C
[Emim][N(CN)COCH ₃]	289	[Bmim][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	286
[Bmim][N(CN)COCH ₃]	285	[P ₁₄][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	258
[P ₁₄][N(CN)COCH ₃]	260	[P ₁₂][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	263
[P ₁₂][N(CN)COCH ₃]	268	[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	237
[N ₄₄₄₄][N(CN)COCH ₃]	224	[Emim][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	284
[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅]	285	[Bmim][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	284
[Bmim][N(CN)COC ₂ H ₅]	279	[C ₆ mim][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	285
[C ₆ mim][N(CN)COC ₂ H ₅]	284	[P ₁₄][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	256
[P ₁₄][N(CN)COC ₂ H ₅]	258	[P ₁₂][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	261
[P ₁₂][N(CN)COC ₂ H ₅]	267	[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	239
[N ₄₄₄₄][N(CN)COC ₂ H ₅]	225	[N ₁₁₁₁][N(CN)COC ₇ H ₁₅]	250
[Emim][N(CN)COC ₅ H ₁₁]	286		

3.2.5 离子液体在 Suzuki 偶联反应中的应用

利用离子液体中氰基的配位性,将功能化离子液体[Emim][N(CN)COC₂H₅]作为配体应用于无膦配体的Suzuki偶联反应体系中。以碘苯和苯硼酸作为反应物,Pd(OAc)₂作为催化剂,考察了离子液体[Emim][N(CN)COC₂H₅]对反应的影响,结果列在表3.4中。当固定Pd(OAc)₂的用量为1mol%,反应时间为1h时,加入[Emim][N(CN)COC₂H₅]使产物的收率从69%增加到79%;随着反应时间的延长,收率差别逐渐减少,反应时间为3h,收率都达到98%(entries1-6)。降低催化剂用量,当Pd(OAc)₂的用量分别为0.5mol%、0.25mol%时,随着反应时间的延长,加入[Emim][N(CN)COC₂H₅]使产物收率的增加幅度逐渐减小(entries7-14)。实验结果发现,以碘苯为底物,在不同的钯催化剂用量和反应时间条件下,加入10mol% [Emim][N(CN)COC₂H₅]比不加[Emim][N(CN)COC₂H₅]的收率要高10%左右,收率的增加是由于功能化离子液体中氰基的配位性稳定了钯催化剂造成的。

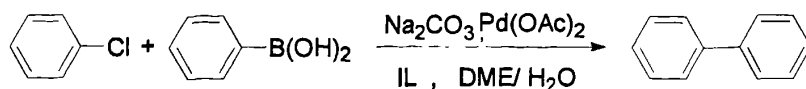
以氯苯和苯硼酸作为反应物进行偶联反应,同样以Pd(OAc)₂作为催化剂,考察了离子液体[Emim][N(CN)COC₂H₅]对反应的影响,结果列在表3.5中。由于氯苯的反应活性比碘苯低,所以反应在80°C条件下进行,当催化剂用量为1mol%时,加入[Emim][N(CN)COC₂H₅]使得反应速率加快,9.5h几乎完全反应,收率为96%(entries1-4)。而不加入[Emim][N(CN)COC₂H₅]时,即使反应时间延长到11.5h,收率才达到92%(entries5-9)。实验结果发现,在以氯苯为底物的反应条件下,加入10mol% [Emim][N(CN)COC₂H₅]比不加[Emim][N(CN)COC₂H₅]的收率要高20%左右。对于不活泼的反应底物,功能化离子液体的加入使得收率增加更为明显。

表3.4 碘苯和苯硼酸的偶联反应^a

Entry	Cat amount /mol%	Temp/ °C	Functionalised IL	Time/h	Yield/% ^b
1	1	40	[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅]	1	79
2				2	90
3				3	98
4	1	40	Without IL	1	69
5				2	84
6				3	98
7	0.5	40	[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅]	1	76
8				2	86
9	0.5	40	Without IL	1	71
10				2	82
11	0.25	40	[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅]	1	72
12				2	81
13	0.25	40	Without IL	1	61
14				2	72

^a反应条件: 碘苯:2mmol, 苯硼酸: 2.4mmol, [Emim][N(CN)COC₂H₅]:10mol%, 催化剂: Pd(OAc)₂, 溶剂: DME: 5mL, H₂O:5mL, 碱: Na₂CO₃: 4mmol, N₂

^bGC 收率

表3.5 氯苯和苯硼酸的偶联反应^a

Entry	Cat amount /mol%	Temp/ °C	Functionalised IL	Time/h	Yield/% ^b
1	1	80	[Emim][N(CN)COC ₂ H ₅]	3	72
2				5	82
3				7	90
4				9.5	96
5	1	80	Without IL	3	53
6				5	61
7				7	67
8				9.5	74
9				11.5	92

^a 反应条件: 氯苯:2mmol, 苯硼酸: 2.4mmol, [Emim][N(CN)COC₂H₅]:10mol%, 催化剂: Pd(OAc)₂, 溶剂: DME: 5mL, H₂O:5mL, 碱: Na₂CO₃: 4mmol, N₂

^bGC 收率

3.3 实验部分

3.3.1 药品及仪器

1-甲基咪唑, N-甲基吡咯, 三甲基胺, 三丁基胺的季铵化溴盐是按照文献的方法合成的。乙酰氯, 丙酰氯, 己酰氯, 辛酰氯是从 Alfa Aesar 购买的, 十二烷酰氯是从 Aldrich 购买的。所有的溶剂使用时都没有进行纯化。

核磁: 日本 JEOL 公司, 400MHz

红外: Nicolet NEXUS 670

热重: Mettler teledo TGA/SDTA 851^c

(起始温度: 30°C, 终止温度: 700°C, 升温速率: 10°C/min, N₂气氛下)

高效液相色谱-质谱联用仪: Agilent 1100 LC/MSD VL

差热扫描量热仪: 美国 TA 仪器 DSC 2010

元素分析: German Elementar VarioEL3

气相色谱: Shimadzu GC-14B

气质联用色谱: Agilent 6890 series GC system, Agilent 5973 network Mass selective detector

3.3.2 阳离子的合成

3.3.2.1 咪唑类阳离子的合成

以 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐的合成为例,如图 3.2 所示,在氮气保护的 500mL 三颈烧瓶中加入 N-甲基咪唑(0.25mol, 20.75g)的 50mL 甲苯溶液,慢慢滴入正溴丁烷(0.29mol, 39.73g),约 1h 滴完,回流 7-8h,有不溶于甲苯的油状液体生成。反应完全后,冷至室温,静置结晶,所得微黄色晶体用少量丙酮重结晶,得到白色晶体,即得所需 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐(35.6g, 65%)。

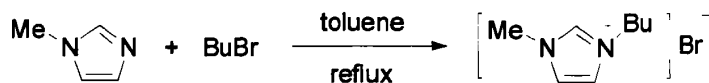


图3.2 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐的合成

3.3.2.2 吡咯烷类阳离子的合成

以 N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐的合成为例,如图 3.3 所示,在氮气保护的 500mL 三颈烧瓶中加入 N-甲基吡咯烷(0.25mol, 21.25g)的 50mL 乙腈溶液,慢慢滴入正溴丁烷(0.29mol, 39.73g),约 1h 滴完,回流过夜。反应完全后,冷至室温,静置结晶,所得晶体用少量乙腈重结晶,如仍有点发黄,用少量乙醚洗涤几次后抽干,即得所需 N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(32.2g, 58%)。

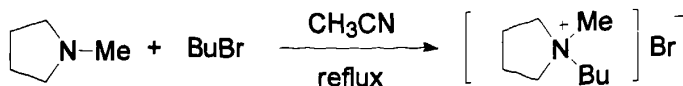
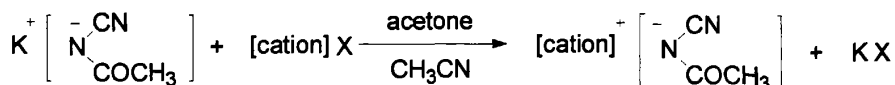
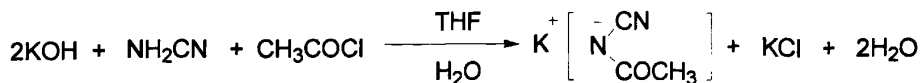


图3.3 N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐的合成

3.3.3 阴离子为[N(CN)(COCH₃)]⁻的离子液体

cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 3.4 阴离子为[N(CN)(COCH₃)]⁻的离子液体的合成

3.3.3.1 K[N(CN)(COCH₃)]⁻的合成

K[N(CN)(COCH₃)]⁻: 将氰基胺 (0.63g, 0.015mol) 与乙酰氯 (1.2ml, 0.015mol) 的 20mL 四氢呋喃溶液, 在 0℃ 下慢慢滴入氢氧化钾 (1.68g, 0.03mol) 的 20mL 水溶液中, 滴加完后, 保持 0℃ 下继续反应 5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钾粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末 (1.10 g, 60%)。¹H NMR (500MHz, DMSO) δ 1.84 (s, 3H), ¹³C NMR (100MHz, DMSO) δ 189.82, 123.18, 120.97, 46.86, 25.52. IR (KBr, cm⁻¹): 2166(ν_{CN}), 1583(ν_{CO}). Electrospray MS: MS⁻: m/z 83.0 [N(CN)COCH₃]⁻.

3.3.3.2 阴离子为[N(CN)(COCH₃)]⁻的咪唑类离子液体的合成

[Emim][N(CN)(COCH₃)]⁻: 将合成的纯净的 K[N(CN)(COCH₃)]⁻ (0.2155g, 1.8mmol) 的 10mL 丙酮溶液加入 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.3390g, 1.8mmol) 的 10mL 乙腈溶液中, 室温下搅拌 24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH₂Cl₂, 过滤 (除去少量的 KBr), 将滤液抽干, 得到产物 (0.2707g, 79%)。¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 9.19 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 4.24-4.18 (m, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.66 (t, J = 12.0 Hz, 3H), 1.41 (t, J = 4.0 Hz, 3H)。¹³C NMR (100MHz, DMSO) δ 179.56, 136.21, 123.47, 122.52, 121.88, 44.05, 35.56, 25.17, 14.96. IR (liquid film, cm⁻¹): 2150(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Electrospray MS: MS⁺: m/z 111.1 [Emim]⁺. MS⁻: m/z 83.0 [N(CN)COCH₃]⁻.

[Bmim][N(CN)(COCH₃)]⁻: 制备方法同 [Emim][N(CN)(COCH₃)]⁻ (0.3784g, 82%)。¹H NMR (400MHz, DMSO) δ 9.15 (s, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 4.16 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.79-1.61 (m, 5H), 1.25 (qt, J_q = 8.0 Hz, J_t = 8.0 Hz, 2H), 0.88 (t,

$J = 6.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO) δ 179.61, 136.51, 123.53, 122.53, 122.21, 48.43, 35.66, 31.29, 25.18, 18.68, 13.13. IR (liquid film, cm^{-1}): 2149(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 139.2 $[\text{Bmim}]^+$. MS^- : m/z 83.0 $[\text{N}(\text{CN})\text{COCH}_3]^-$.

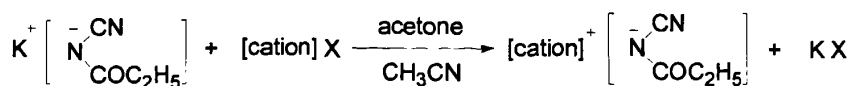
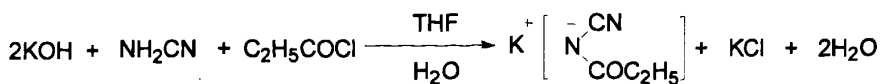
3.3.3.3 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]^-$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]^-$: 将合成的 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]$ (0.2053g, 1.7mmol)的10mL丙酮溶液加入 N,N -甲基丁基吡咯烷溴盐(0.3004g, 1.7mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.3372g, 89%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 3.50-3.29 (m, 6H), 2.99 (s, 3H), 2.09 (s, 4H), 1.72-1.65 (m, 5H), 1.32 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 0.94 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, DMSO) δ 180.45, 122.38, 63.68, 63.23, 47.76, 25.10, 21.28, 19.44, 13.59. IR (liquid film, cm^{-1}): 2148(ν_{CN}), 1598(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.1 $[\text{P}_{14}]^+$. MS^- : m/z 83.0 $[\text{N}(\text{CN})\text{COCH}_3]^-$.

[P₁₂] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]^-$: 制备方法同 $[\text{P}_{14}] [\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]^-$ (0.3059g, 84%)。 ^1H NMR (400MHz, DMSO) δ 3.50-3.36 (m, 6H), 2.97 (s, 3H), 2.07 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H), 1.65 (t, $J = 10.0$ Hz, 3H), 1.30-1.25 (m, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, DMSO) δ 179.49, 122.53, 62.91, 58.37, 46.96, 25.28, 21.10, 8.82. IR (liquid film, cm^{-1}): 2147(ν_{CN}), 1587(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.1 $[\text{P}_{12}]^+$. MS^- : m/z 83.0 $[\text{N}(\text{CN})\text{COCH}_3]^-$.

3.3.3.4 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]^-$: 将合成 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COCH}_3)]$ (0.3499g, 2.9mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.9230g, 2.9mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.8377g, 90%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3.26 (t, $J = 8.0$ Hz, 8H), 1.95 (s, 3H), 1.61-1.60 (m, 8H), 1.42-1.36 (q, $J = 8.0$ Hz, 8H), 0.95 (t, $J = 8.0$ Hz, 12H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 181.83, 122.92, 58.60, 24.89, 23.73, 19.43, 13.35. IR (KBr, cm^{-1}): 2143(ν_{CN}), 1591(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.2 $[\text{N}_{4444}]^+$. MS^- : m/z 83.0 $[\text{N}(\text{CN})\text{COCH}_3]^-$.

3.3.4 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]^-$ 的离子液体


cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 3.5 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]^-$ 的离子液体的合成

 3.3.4.1 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]$ 的合成

$\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]$: 将氰基胺 (1.26g, 0.03mol) 与丙酰氯 (2.62ml, 0.03mol) 的 25mL 四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钾 (3.36g, 0.06mol) 的 25mL 水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应 5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钾粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末 (1.99 g, 49%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 1.94 (q, $J=7.3\text{Hz}, 2\text{H}$), 0.91 (t, $J=7.5\text{Hz}, 3\text{H}$)。 ^{13}C NMR (125MHz, DMSO) δ 193.56, 122.96, 121.19, 45.66, 30.60, 9.87。 IR (KBr, cm^{-1}): 2169(ν_{CN}), 1595(ν_{CO})。 Electrospray MS: MS^- : m/z 97.0 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 。

 3.3.4.2 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

$[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]$: 将合成的纯净的 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]$ (0.3544g, 2.6mmol) 的 10mL 丙酮溶液加入 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.4970g, 2.6mmol) 的 10mL 乙腈溶液中, 室温下搅拌 24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤 (除去少量的 KBr), 将滤液抽干, 得到产物 (0.4880g, 90%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 9.60 (s, 1H), 7.41 (s, 1H), 7.39 (s, 1H), 4.30 (q, $J=7.3\text{ Hz}, 2\text{H}$), 4.00 (s, 3H), 2.38 (q, $J=7.3\text{Hz}, 2\text{H}$), 1.56 (t, $J=7.5\text{ Hz}, 3\text{H}$), 1.06 (t, $J=7.5\text{ Hz}, 3\text{H}$)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 197.32, 137.05, 123.59, 123.08, 122.40, 121.88, 77.39, 77.13, 76.88, 47.50, 45.30, 36.50, 31.39, 15.35, 10.17。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2192(ν_{CN}), 1580(ν_{CO})。 Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.2 $[\text{Emim}]^+$ 。 MS^- : m/z 97.0 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5]^-$ 。

$[\text{Bmim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]$: 制备方法同 $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_2\text{H}_5)]$ (0.4618g, 85%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 9.87 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 4.28 (t, $J=6.0$

Hz, 2H), 4.08 (s, 3H), 2.28 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.88 (tt, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.43-0.94 (m, 8H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 186.12, 137.52, 123.37, 121.88, 49.54, 36.22, 31.82, 31.08, 19.17, 13.09, 10.43. IR (liquid film, cm^{-1}): 2149(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 139.2 [Bmim] $^+$. MS^- : m/z 97.1 [$\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5$] $^-$.

[C₆mim] [N(CN)COC₂H₅]: 制备方法同[Emim][N(CN)(COC₂H₅)] (0.2743g, 90%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 9.93 (s, 1H), 7.50 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 4.28 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 4.05 (s, 3H), 2.27(q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.89 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.36-1.30 (m, 6H), 1.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.88 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 186.40, 137.64, 123.35, 121.79, 49.84, 36.24, 31.16, 30.79, 29.92, 25.62, 22.10, 13.64, 10.51. IR (liquid film, cm^{-1}): 2151(ν_{CN}), 1574(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 167.1 [C_6mim] $^+$. MS^- : m/z 97.0 [$\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5$] $^-$.

3.3.4.3 阴离子为[N(CN)(COC₂H₅)] $^-$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄] [N(CN)(COC₂H₅)]: 将合成的K[N(CN)(COC₂H₅)] (0.3247g, 2.4mmol)的10mL丙酮溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(0.4257g, 2.4mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.5385g, 94%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3.64 (s, 4H), 3.45-3.41(m, 2H), 3.14 (s, 3H), 2.23-2.13 (m, 6H), 1.70 (tt, $J_t=8.0$ Hz, 2H), 1.36 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.02-0.90 (m, 6H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 185.66, 123.33, 64.01, 48.32, 31.22, 25.50, 21.43, 19.40, 13.24, 10.56. IR (liquid film, cm^{-1}): 2148(ν_{CN}), 1583(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.2 [P_{14}] $^+$. MS^- : m/z 97.0 [$\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5$] $^-$.

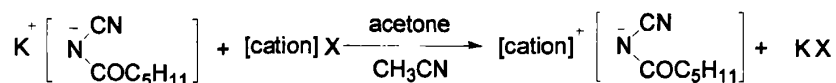
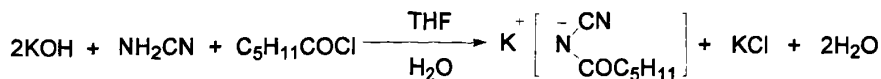
[P₁₂] [N(CN)(COC₂H₅)]: 制备方法同[P₁₄] [N(CN)(COC₂H₅)] (0.4329g, 89%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3.68-3.56 (m, 6H), 3.19 (s, 3H), 2.30-2.17 (m, 6H), 1.46 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 3H), 1.07(t, $J=8.0\text{Hz}$, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 185.66, 123.30, 63.77, 59.41, 47.82, 31.24, 21.53, 10.60, 9.12. IR (liquid film, cm^{-1}): 2147(ν_{CN}), 1583(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.2 [P_{12}] $^+$. MS^- : m/z 97.0 [$\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5$] $^-$.

3.3.4.4 阴离子为[N(CN)(COC₂H₅)] $^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [N(CN)(COC₂H₅)]: 将合成K[N(CN)(COC₂H₅)] (0.2720g, 2mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.6445g, 2mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.6305g, 93%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3.30 (t, $J = 8.0$ Hz, 8H), 2.22 (q, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.67-1.65 (m, 8H), 1.45 (qt, $J_q = 8.0$ Hz, $J_t = 8.0$ Hz, 8H),

1.10-0.99 (m, 15H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ 185.33, 123.42, 58.59, 31.37, 23.74, 19.47, 13.38, 10.72. IR (KBr, cm^{-1}): 2187(ν_{CN}), 1584(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.3 [N_{4444}] $^+$. MS^- : m/z 97.0 [$\text{N}(\text{CN})\text{COC}_2\text{H}_5$] $^-$.

3.3.5 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]^-$ 的离子液体



cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 3.6 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]^-$ 的离子液体的合成

3.3.5.1 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$ 的合成

$\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$: 将氰基胺 (1.26g, 0.03mol) 与己酰氯 (4.19ml, 0.03mol) 的 25mL 四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钾 (3.36g, 0.06mol) 的 25mL 水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应 5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钾粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末 (2.20 g, 41%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 1.92 (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.43 (tt, $J_t=7.5\text{Hz}$, 2H), 1.27-1.18 (m, 4H), 0.86 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, DMSO) δ 182.42, 122.64, 37.92, 31.16, 25.66, 21.91, 13.80. IR (KBr, cm^{-1}): 2160(ν_{CN}), 1564(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^- : m/z 139.2 [$\text{N}(\text{CN})\text{COC}_5\text{H}_{11}$] $^-$.

3.3.5.2 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

$[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$: 将合成的纯净的 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$ (0.3233g, 1.8mmol) 的 10mL 丙酮溶液加入 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.3487g, 1.8mmol) 的 10mL 乙腈溶液中, 室温下搅拌 24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤 (除去少量的 KBr), 将滤液抽干, 得到产物 (0.3875g, 85%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 10.02 (s, 1H), 7.37 (s, 2H), 4.29 (q, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 3.98 (s, 3H), 2.16 (t, $J=8.0\text{Hz}$, 2H), 1.55-1.49 (m, 5H), 1.26-1.22 (m, 4H), 0.80 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 186.01, 137.44, 123.58, 123.32, 121.55, 44.93, 38.35, 36.16,

31.53, 26.13, 22.25, 15.20, 13.76. IR (liquid film, cm^{-1}): 2148(ν_{CN}), 1575(ν_{CO}).
Electrospray MS: MS^+ : m/z 111.2 $[\text{Emim}]^+$. MS^- : m/z 139.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$.

[Bmim] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$: 制备方法同 $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$ (0.4275g, 87%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 9.99 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 4.24 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 4.00 (s, 3H), 2.19 (t, $J = 8.0$ Hz, 2H), 1.83 (tt, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.56 (tt, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.34-1.24 (m, 6H), 0.92 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 186.39, 138.07, 123.59, 123.24, 121.72, 49.70, 38.48, 36.40, 31.98, 31.69, 26.30, 22.44, 19.33, 13.94, 13.27. IR (liquid film, cm^{-1}): 2149(ν_{CN}), 1575(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 139.2 $[\text{Bmim}]^+$. MS^- : m/z 139.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$.

3.3.5.3 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]^-$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P14] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$: 将合成的 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$ (0.3261g, 1.8mmol)的10mL丙酮溶液加入N,N-甲基丁基吡咯烷溴盐(0.3271g, 1.8mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4453g, 86%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 3.66-3.58 (m, 4H), 3.41-3.39 (m, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.23(s, 4H), 2.11(t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.73-1.68 (m, 2H), 1.51 (tt, $J_t = 7.0$ Hz, 2H), 1.37 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.25-1.19 (m, 4H), 0.93 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.81 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 185.54, 123.31, 64.42, 64.22, 48.59, 38.52, 31.70, 26.31, 25.71, 22.40, 21.65, 19.64, 13.91, 13.47. IR (liquid film, cm^{-1}): 2149(ν_{CN}), 1576(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 142.2 $[\text{P14}]^+$. MS^- : m/z 139.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$.

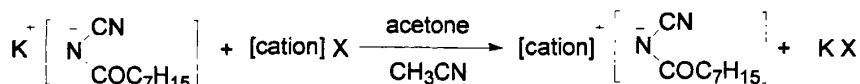
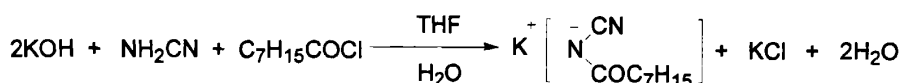
[P12] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$: 制备方法同 $[\text{P14}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$ (0.3980g, 87%). ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 3.70-3.59 (m, 6H), 3.19 (s, 3H), 2.29 (s, 4H), 2.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.57 (tt, $J_t = 7.5$ Hz, 2H), 1.46 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.32-1.26 (m, 4H), 0.87 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 185.38, 123.34, 63.90, 59.53, 47.97, 38.49, 31.64, 26.26, 22.33, 21.64, 13.85, 9.25. IR (liquid film, cm^{-1}): 2151(ν_{CN}), 1576(ν_{CO}). Electrospray MS: MS^+ : m/z 114.2 $[\text{P12}]^+$. MS^- : m/z 139.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$.

3.3.5.4 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N4444] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$: 将合成 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_5\text{H}_{11})]$ (0.2598g, 1.5mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.4724g, 1.5mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽

干, 得到产物(0.4906g, 88%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 3.27 (t, $J = 8.5$ Hz, 8H), 2.15 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.65-1.53 (m, 10H), 1.40 (qt, $J_q = 7.5$ Hz, $J_t = 7.5$ Hz, 8H), 1.25-1.23 (m, 4H), 0.96 (t, $J = 7.0$ Hz, 12H), 0.82 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 184.83, 123.60, 58.70, 38.73, 31.83, 26.49, 23.86, 22.50, 19.61, 13.96, 13.55。 IR (KBr, cm^{-1}): 2148(ν_{CN}), 1580(ν_{CO})。 Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.3 $[\text{N}_{4444}]^+$ 。 MS^- : m/z 139.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_5\text{H}_{11}]^-$ 。

3.3.6 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]^-$ 的离子液体



cation : 咪唑阳离子, 吡咯烷阳离子, 季铵阳离子

图 3.7 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]^-$ 的离子液体的合成

3.3.6.1 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$ 的合成

$\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$: 将氰基胺 (0.63g, 0.015mol) 与辛酰氯 (2.59ml, 0.015mol) 的20mL四氢呋喃溶液, 在 0°C 下慢慢滴入氢氧化钾 (1.68g, 0.03mol) 的20mL水溶液中, 滴加完后, 保持 0°C 下继续反应5h, 呈淡黄色澄清溶液。用旋蒸仪将溶剂旋干, 得到淡黄色固体, 用大量丙酮溶解后, 得到淡黄色清液和白色氯化钾粉末, 过滤, 将清液旋干得到淡黄色固体, 将固体用少量丙酮溶解, 用大量乙醚进行沉降, 过滤得白色粉末(1.68g, 54%)。 ^1H NMR (500MHz, DMSO) δ 1.91 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.41 (tt, $J_t = 7.0$ Hz, 2H), 1.28-1.18 (m, 8H), 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (DMSO, 125MHz) δ 182.96, 122.95, 38.06, 31.29, 29.02, 28.67, 26.12, 22.10, 13.91。 IR (KBr, cm^{-1}): 2159(ν_{CN}), 1565(ν_{CO})。 Electrospray MS: MS^- : m/z 167.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 。

3.3.6.2 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]^-$ 的咪唑类离子液体的合成

$[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$: 将合成的纯净的 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$ (0.4051g, 2mmol) 的10mL丙酮溶液加入1-甲基-3-乙基咪唑溴盐 (0.3770g, 2mmol) 的10mL

乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的 KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.4803g, 88%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3) δ 10.12 (s, 1H), 7.33 (s, 2H), 4.31 (q, $J = 7.0\text{Hz}$, 2H), 4.00 (s, 3H), 2.19 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 1.59-1.52 (m, 5H), 1.25-1.21 (m, 8H), 0.82 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 186.01, 137.32, 123.55, 123.32, 121.54, 44.90, 38.39, 36.13, 31.48, 29.27, 28.87, 26.44, 22.30, 15.16, 13.76。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2146(ν_{CN}), 1575(ν_{CO})。 Electro spray MS: MS^+ : m/z 111.1 $[\text{Emim}]^+$ 。 MS^- : m/z 167.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 。

[Bmim] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$: 制备方法同 $[\text{Emim}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$ (0.5139g, 85%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 10.14 (s, 1H), 7.33 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 4.22 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.17 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 2H), 1.85-1.77 (m, 2H), 1.57-1.50 (m, 2H), 1.34-1.19 (m, 10H), 0.94-0.76 (m, 6H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 185.89, 137.65, 123.55, 123.29, 121.81, 49.46, 38.36, 36.13, 31.79, 31.45, 29.26, 28.85, 26.41, 22.27, 19.11, 13.72, 13.04。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2146(ν_{CN}), 1575(ν_{CO})。 Electro spray MS: MS^+ : m/z 139.1 $[\text{Bmim}]^+$ 。 MS^- : m/z 167.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 。

3.3.6.3 阴离子为 $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$ 的吡咯烷类离子液体的合成

[P₁₄] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$: 将合成的 $\text{K}[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$ (0.4300g, 2mmol)的10mL丙酮溶液加入 N,N -甲基丁基吡咯烷溴盐(0.3738g, 2mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的 KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.5954g, 92%)。 ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ 3.63-3.62 (d, $J = 4.0\text{Hz}$, 4H), 3.43-3.39 (m, 2H), 3.13 (s, 3H), 2.23-2.06 (m, 6H), 1.75-1.67 (m, 2H), 1.51-1.47 (m, 2H), 1.42-1.31 (m, 2H), 1.21-1.19 (m, 8H), 0.94 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H), 0.79 (t, $J = 8.0\text{Hz}$, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 184.85, 122.92, 63.93, 63.76, 48.05, 38.14, 31.20, 29.01, 28.58, 26.18, 25.24, 22.00, 21.18, 19.17, 13.46, 12.99。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2147(ν_{CN}), 1579 (ν_{CO})。 Electro spray MS: MS^+ : m/z 142.1 $[\text{P}_{14}]^+$ 。 MS^- : m/z 167.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 。

[P₁₂] $[\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$: 制备方法同 $[\text{P}_{14}][\text{N}(\text{CN})(\text{COC}_7\text{H}_{15})]$ (0.5713g, 85%)。 ^1H NMR (500MHz, CDCl_3): δ 3.61-3.53 (m, 6H) , 3.11 (s, 3H), 2.21(s, 4H), 2.09 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H), 1.48 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 2H), 1.37 (t, $J = 7.0\text{Hz}$, 3H), 1.19-1.16 (m, 8H), 0.77 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3) δ 185.20, 123.40, 63.77, 59.39, 47.79, 38.49, 31.50, 29.32, 28.88, 26.53, 22.31, 21.51, 13.78, 9.18。 IR (liquid film, cm^{-1}): 2147(ν_{CN}), 1595 (ν_{CO})。 Electro spray MS: MS^+ : m/z 114.1 $[\text{P}_{12}]^+$ 。 MS^- : m/z 167.1 $[\text{N}(\text{CN})\text{COC}_7\text{H}_{15}]^-$ 。

3.3.6.4 阴离子为 $[N(CN)(COC_7H_{15})]^-$ 的季铵盐类离子液体的合成

[N₄₄₄₄] [N(CN)(COC₇H₁₅)]: 将合成 $K[N(CN)(COC_7H_{15})]$ (0.3684g, 1.7mmol)的10mL丙酮溶液加入四丁基溴化铵(0.5773g, 1.7mmol)的10mL乙腈溶液中, 室温下搅拌24h, 过滤, 将滤液旋干, 加入过量 CH_2Cl_2 , 过滤(除去少量的KBr), 将滤液抽干, 得到产物(0.6001g, 82%)。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 3.25 (t, $J = 8.5$ Hz, 8H), 2.15 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.64-1.50 (m, 10H), 1.38 (qt, $J_q = 7.0$ Hz, $J_t = 7.0$ Hz, 8H), 1.22-1.19 (m, 8H), 0.94 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H), 0.79 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ 184.57, 123.40, 58.56, 38.62, 31.58, 29.45, 29.01, 26.65, 23.74, 22.38, 19.47, 13.81, 13.39。IR (KBr, cm^{-1}): 2142(ν_{CN}), 1593(ν_{CO})。Electrospray MS: MS^+ : m/z 242.2 $[N_{4444}]^+$. MS^- : m/z 167.1 $[N(CN)COC_7H_{15}]^-$.

[N₁₁₁₁] [N(CN)(COC₇H₁₅)]: 制备方法同 $[N_{4444}] [N(CN)(COC_7H_{15})]$ (0.4792g, 97%)。 1H NMR (500MHz, $CDCl_3$) δ 3.31 (s, 12H), 2.13 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.51 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.27-1.23 (m, 8H), 0.84 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR (125MHz, $CDCl_3$) δ 185.97, 123.03, 55.76, 38.66, 31.73, 29.51, 29.08, 26.63, 22.53, 13.97。IR (KBr, cm^{-1}): 2161(ν_{CN}), 1569 (ν_{CO})。Electrospray MS: MS^+ : m/z 74.1 $[N_{1111}]^+$. MS^- : m/z 167.1 $[N(CN)COC_7H_{15}]^-$.

3.3.7 Suzuki 偶联反应:

在100 mL的两口圆底烧瓶中, 氮气保护下, 将碘苯(2mmol)加入到 $Pd(OAc)_2$ (0.01mmol), ($[Emim][N(CN)COC_2H_5]$) (0.2mmol)的DME(5mL) / H_2O (5mL)混合溶液中, 再加入无水的 Na_2CO_3 (4mmol)和苯硼酸(2.4mmol), 反应混合物加热到40°C, 充分反应2h。反应结束后, 用无水乙醚萃取三次(10mL*3), 将萃取液合并, 并用饱和食盐水和蒸馏水洗涤多次, 最后用无水 $MgSO_4$ 干燥。反应产物联苯的收率是通过GC测定(使用十二烷作为内标)。纯净的产物是通过进一步柱层析得到, 使用GC-MS确定产物的分子量和结构。

3.4 本章小结

首次通过不对称的氰基酰基胺的钾盐与咪唑、吡咯、季铵卤盐进行离子交换, 合成了系列的含氰基官能团的以 N 为中心的不对称阴离子功能化离子液体。通过红外、核磁共振、质谱对离子液体的结构进行表征; 并对不对称阴离子结构与所合成的功能化离子液体物化性质的关系作出了初步的探究。结果发现不对称功

能化离子液体具有良好的热稳定性, 其分解温度在 224–289°C 范围内。利用功能化离子液体中氰基的弱配位性, 将功能化离子液体[Emim][N(CN)COC₂H₅]作为配体应用于无膦配体的 Suzuki 偶联反应, 发现在反应中加入功能化离子液体[Emim][N(CN)COC₂H₅]可以使反应收率提高 10–20%。

参考文献

1. (a) Tao, G. H.; He, L.; Sun, N.; Kou, Y. *Chem. Commun.* **2005**, 1–3; (b) Gerhard, D.; Alpaslan, S. C.; Gores, H. J.; Uerdingen, M.; Wasserscheid, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5080–5082. (c) Bates, E. D.; Mayton, R. D.; Ntai, I.; Davis, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 6, 926–927. (d) Kim, J.; Singh, R. P.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2960–2966.
2. (a) Schottenberger, H.; Wurst, K.; Horvath, U. E. I.; Cronje, S.; Lukasser, J.; Polin, J.; McKenzie, J. M.; Raubenheimer, H. G. *Dalton Trans.*, **2003**, 4275; (b) Fei, Z. F.; Zhao, D. B.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. *Organometallics*. **2004**, 23, 1622.
3. (a) Branco, L. C.; Rosa, J. N.; Moura Ramos, J. J.; Alfons, C. A. M. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3671; (b) Fei, Z. F.; Geldbach, T. J.; Zhao, D. B.; Dyson, P. J. *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 2122–2130.
4. (a) Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y. *Chem. Commun.* **2002**, 1726–1727. (b) Bottaro, J. C.; Penwell, P. E.; Schmitt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9405–9410. (c) Xu, W.; Wang, L. M.; Nieman, R. A.; Angell, C. A. *J. Phys. Chem. B*. **2003**, 107, 11749–11756.
5. (a) Bonhote, P.; Dias, A. –P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K. and Graetzel, M. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168–78. (b) Sun, J.; MacFarlane, D. R. and Forsyth, M. *eIonics*, **1997**, 3, 356–362. (c) Sun, J.; Forsyth, M. and MacFarlane, D. R. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8858–8864.
6. Bottaro, J. C.; Penwell, P. E. and Schmitt, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9405–9410.
7. (a) Gerhard, D.; Alpaslan, S. C.; Gores, H. J.; Uerdingen, M.; Wasserscheid, P. *Chem. Commun.* **2005**, 5080–5082. (b) MacFarlane, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M. and Deacon, G. B. *Chem. Commun.* **2001**, 1430–1431. (c) MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Golding, J. and Deacon, G. B. *Green Chemistry*. **2002**, 4, 444–448.
8. Matsumoto, H.; Kageyama, H.; Miyazaki, Y. *Chem. Commun.* **2002**, 1726–1727.

攻读硕士期间发表论文目录

- (1) **Ting Zou**, Liang Lu, Xiuli Liu, Zhan Zhang, Libing Wang, Xianlei Fu, Guohua Gao*. Synthesis, Characterization and Properties of Asymmetric Methide Anion Based Ionic Liquids Containing Nitrile Group. Chinese Journal of Chemistry. (in press)
- (2) Guohua Gao*, Liang Lu, **Ting Zou**, Jinbao Gao, Ming-Yuan He. Basic ionic liquid: a reusable catalyst for Knoevenagel condensation in aqueous solution. Chemical Research in Chinese Universities, 2007,23(2),169-172.
- (3) 邹婷, 陆亮, 张展, 王丽冰, 付贤磊, 高国华*. 以 C 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征与性质研究. 中国化学会第 26 届学术年会,01-0-008.
- (4) 邹婷, 陆亮, 张展, 杨瑜, 李才猛, 高国华*. 以 N 为中心的新型不对称阴离子离子液体的合成、表征与性质研究. 中国化学会第 26 届学术年会,01-P-063.
- (5) 高国华*, 陆亮, 邹婷, 高金宝, 何鸣元. 水相 Knoevenagel 缩合反应的研究 II: 碱性离子液体催化剂. 中国化学会第十二届学术年会, 01-0-009.
- (6) 王丽冰, 邹婷, 高金宝, 陆亮, 高国华*. 功能化离子液体的合成及在 Knoevenagel 缩合反应中的研究, 第十届全国络合(均相)催化学术讨论会, 0-27.
- (7) 王丽冰, 陆亮, 邹婷, 高金宝, 高国华*. 碱性离子液体在 Henry 反应中的研究, 第十届全国络合(均相)催化学术讨论会, p-38.
- (8) 高国华, 付贤磊, 冀海英, 王丽冰, 邹婷. 吡啶-1-甲酸甲酯及其衍生物的制备方法. 申请号: 200710170453.9

致 谢

弹指间，又是三年。

在本论文完成之际，我要感谢我的导师高国华教授，本论文是在他的悉心指导下完成的。高老师在学术上勇于钻研、努力进取，在生活上不求奢华、但求朴实的作风让我受益良多。而且，不论在科研上还是生活上，高老师都给予了我莫大的帮助，在此表示衷心的感谢。

感谢本实验室的各位老师：陆嘉星、路勇、杨建国、吴鹏、高恩庆、刘月明、王一萌、吴海虹、刘晔、李晓虹、薛青松，感谢他们在学习期间给予的种种帮助。

感谢本实验组的冀海英，王丽冰，司晓娟，张展，付贤磊，李才猛，杨榆，安莹以及已经毕业的陆亮、高金宝、程时富，大家相亲相爱，互相帮助，和家人一样，让我终身难忘。

最后就是感谢我的家人对我一直以来的关心与支持，他们永远是最坚实的依靠。