

LIZIYETI ZAI CUIHUA GUOCHENGZHONG DE YINGYONG

离子液体

在催化过程中的应用

刘鹰 编著



化学工业出版社

LIZIYETI ZAI CUIHUA GUOCHENGZHONG DE YINGYONG

离子液体 在催化过程中的应用

刘鹰 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

离子液体通常是指在室温下由离子组成的液体物质。离子液体具有诸多特点与优点,在分离、催化以及电化学等多个领域中越来越受到人们的关注。作为化学反应的介质或催化剂,离子液体在催化领域中的应用较为广泛,对其研究也日益深入。本书是一本全面介绍在催化过程中,特别是在化工催化中应用离子液体的最新发展动态的图书。内容包括离子液体合成概述、离子液体的表征方法、化工中的离子液体应用技术、离子液体催化剂、离子液体催化剂应用选例、离子液体与过渡金属催化、离子液体中的过渡金属催化加氢反应以及离子液体中的烯烃聚合反应等。

本书可供从事催化工作的科研、生产和教学人员阅读,也可作为大学高年级学生及研究生的专业参考书。

4

图书在版编目(CIP)数据

离子液体在催化过程中的应用/刘鹰编著. —北京:化学工业出版社, 2008.2

ISBN 978-7-122-02071-0

I. 离… II. 刘… III. 熔融盐电解质-应用-催化-化学反应工程 IV. TQ032.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第016557号

责任编辑:郑宇印

责任校对:蒋宇

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:大厂聚鑫印刷有限责任公司

装订:三河市延风装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张13 字数262千字 2008年3月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:36.00元

版权所有 违者必究

前言

室温离子液体是指在室温附近的离子化合物或熔融盐，它们在室温附近为液态。离子液体作为一种新型液体物质有其独特的性质：①熔点低，可避免分解、歧化等副反应发生；②液态温度区间大，可达 300℃（水为 100℃，氨为 44℃），易于控制反应的动力学性能；③蒸气压小，可用于高真空体系；④溶解范围广且溶解度较大，可溶解许多无机材料、有机材料和高分子材料；⑤性质稳定，不易燃烧，可传热，可流动；⑥性质可调，通过选择阴、阳离子及其取代基就可以改变离子液体的性能，还可以根据需要设计离子液体。正是由于具有上述这些独特性质，离子液体在分离、催化以及电化学等许多领域中得到了广泛的研究，离子液体在催化中的应用则是离子液体最重要的研究方向。离子液体种类繁多，文献浩繁，有必要将离子液体在催化过程中，特别是化工催化过程中的应用情况加以总结与评论，以利于更加深入地对其进行研究。

我们编写本书的目的，就是为中、高级专业人员提供一本能够较全面了解离子液体催化发展最新动态的参考书。本书可供从事催化工作的科研生产和教学人员阅读，也可供大学高年级学生及催化专业研究生选作专业参考书。

离子液体催化是横跨多种学科的综合学科，所涉及的领域广泛、内容庞杂。限于篇幅，本书仅集中讨论了化学、化工催化中的离子液体应用情况，没有涉及离子液体在手性合成、生物催化等相关领域中的应用。

胡瑞生教授对全书进行了统稿和校订，苏海全教授提出了许多有益的意见，有关院系负责人对本书的编写也给予了大力支持，在此一并感谢。

由于笔者水平有限，书中缺陷和不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

刘鹰
2008 年 1 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 离子液体	1
1.2 离子液体应用于催化过程中的优势	1
1.3 离子液体在催化应用中的关键科学技术问题	3
第 2 章 离子液体合成概述	5
2.1 离子液体目标阳离子中间体的合成	5
2.2 阴离子交换	10
2.3 Brønsted 酸离子液体	15
2.4 碱性离子液体	16
2.5 离子液体中的杂质与纯化	17
2.6 离子液体的功能化	19
2.7 离子液体的大规模制备及其相关问题	22
参考文献	25
第 3 章 离子液体的表征方法	29
3.1 质谱检测	29
3.2 离子液体的酸性与红外表征	33
3.3 羧基咪唑离子液体及其 Brønsted 酸性的 pK_a 表征	40
3.4 Brønsted 酸-离子液体体系中酸强度的 UV-Vis 测定	43
3.5 离子液体的 NMR 表征	45
参考文献	49
第 4 章 离子液体在化工中的部分应用	51
4.1 烃加工过程	51
4.2 燃油脱硫	58
4.3 液液萃取与金属离子的分离	65
参考文献	73

第 5 章 离子液体催化剂	75
5.1 Brønsted 酸性离子液体催化剂	75
5.2 Friedel-Crafts 酰基化反应	83
5.3 Diels-Alder 反应	90
5.4 Friedel-Crafts 烷基化反应	98
5.5 氯铝酸离子液体催化剂中的其它反应	103
5.6 碱性离子液体催化	113
5.7 中性离子液体催化剂	117
参考文献	118
第 6 章 离子液体催化剂选例——催化碳四烷基化	120
6.1 碳四烷基化及离子液体烷基化催化剂的发展	120
6.2 基础氯铝酸离子液体催化剂的改性研究	124
6.3 复合离子液体与碳四烷基化	132
6.4 复合离子液体催化碳四烷基化的中试研究	142
参考文献	147
第 7 章 离子液体与过渡金属催化	150
7.1 过渡金属催化	150
7.2 过渡金属催化中离子液体的主要作用	153
7.3 几种典型的离子液体/过渡金属催化反应	157
参考文献	163
第 8 章 离子液体中的过渡金属催化加氢反应	166
8.1 加氢概述	166
8.2 离子液体参与的加氢催化体系	168
8.3 负载型离子液体催化	177
参考文献	179
第 9 章 离子液体中的烯烃聚合反应	183
9.1 烯烃的二聚与低聚	183
9.2 聚合	191
9.3 烯烃二聚的工业放大实例及其相关问题的讨论	197
参考文献	201

第 1 章

绪 论

1.1 离子液体

离子液体 (Ionic Liquids) 是近年来化学化工领域中研究的热点。离子液体是由离子组成的液体, 是低温 ($<100^{\circ}\text{C}$) 下呈液态的盐, 有时也称其为低温熔融盐 (Molten Salts), 它一般由有机阳离子和无机阴离子组成。与传统的有机溶剂、电解质及催化剂相比, 离子液体具有一系列突出的优点: ①几乎没有蒸气压, 不易挥发; ②液体状态温度范围宽, 从低于或接近室温到 300°C , 较好的化学稳定性及较宽的电化学稳定电位窗口; ③通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、有机物及聚合物的溶解性, 并且其酸度可调至超强酸; ④可与其它溶剂形成两相或多相体系, 密度大易分相, 适合做反应介质、催化剂、分离溶剂或构成反应/分离耦合新体系。由于离子液体的这些特殊性质, 它被认为与超临界 CO_2 和双水相一起构成三大绿色溶剂与催化介质, 具有广阔的应用前景。

1.2 离子液体应用于催化过程中的优势

1.2.1 温和、可调、优异的催化剂

离子液体具有明显的“绿色”环保性质, 因此将它用到某些催化反应之中, 可以替代有毒、污染严重的传统非环保型催化剂, 以实现较好的社会和经济效益。例如, 工业中异丁烷与丁烯的烷基化反应, 通常需要使用浓硫酸和浓氢氟酸作为催化剂以生产高品质的烷基化汽油, 在生产过程中浓硫酸或氢氟酸常常会造成设备腐蚀和人身伤害等问题, 严重影响了生产过程的安全性和环保性。此外, 有研究表明使用硫酸催化异丁烷与丁烯的烷基化反应, 每生产 1t 烷基化汽油就要损失 100kg 硫酸, 损失的硫酸与烃类原料和中间产物形成强酸性“红油”, 难以处理, 对环境危害影响很大。实验研究显示, 氯铝酸离子液体有可能替代这些传统强酸进行异丁烷与丁烯的烷基化反应, 离子液体本身性质温和, 对环境的影响和人身伤害很小, 催化过程中不会形成“红油”等废弃物, 极大地降低了生产过程中及催化剂后续处理中的危险性, 充分体现了离子液体的“绿色”优势。

就催化反应本身而言, 反应速率和选择性始终是催化过程最关注的两个方面。离子液体种类繁多, 可以根据反应和催化过程本身的特点适当调变和修饰阴阳离子, 就有可能使离子液体作为具有某些特定功能的新型催化材料满足反应所需, 因此将离子液体应用于催化过程之中, 对改善反应的收率、选择性以及反应速率具有明显的优势。

例如, $[\text{HBIM}][\text{BF}_4]$ 催化的丙烯酰基噁唑烷酮与环戊二烯的 Diels-Alder 反应, 若在 $[\text{HBIM}][\text{BF}_4]$ 中添加 1% 的 ZnCl_2 , 其 Diels-Alder 反应结果可达到文献报道的最好值: 环状加合物收率为 68%, 其中内向/外向加成产物比例可达 92.8%。与之相比, 在 $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ 中或将 ZnCl_2 溶解到传统溶剂 CH_2Cl_2 、 Et_2O 中进行上述 Diels-Alder 反应, 其目的产物收率只有 2%~13%。这一实例展现了离子液体的可调性在具体催化过程中的应用。

又如, Pechmann 香豆素(氧杂萜邻酮)环化合成反应, 其传统催化剂为硫酸或三氯化铝, 而使用 $[\text{BMIM}]\text{Cl}/2\text{AlCl}_3$ 离子液体催化该反应后, 产物收率可达到文献报道的最大值, 反应时间也比传统催化剂快许多。此外, AlCl_3 催化剂需要较高的反应温度才能合成香豆素, 但在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}/2\text{AlCl}_3$ 中, 即使在室温下进行 Pechmann 反应, 香豆素的收率也能很高, 反应中 $[\text{BMIM}]\text{Cl}/2\text{AlCl}_3$ 起到了催化剂和溶剂的双重作用。在强酸性氯铝酸离子液体中还有一些值得一提的优点, 如在给定条件下进行 3-甲氧基苯酚的 Pechmann 环化缩合反应时, 未发现 3-甲氧基苯酚脱甲基作用, 而在 AlCl_3 催化剂中, 由于 Pechmann 反应需在高温下进行, 因此会大量发生脱甲基等副反应。

再如前面提到的用于催化异丁烷烷基化反应的离子液体, 对比研究后发现, $[\text{BMIM}]\text{Cl}/2\text{AlCl}_3$ 等强 Lewis 酸性氯铝酸离子液体虽然可以催化异丁烷与丁烯的烷基化反应, 并且具有很高的反应活性, 但目的产物三甲基戊烷(异辛烷)的选择性很差, 烷基化汽油的研究法辛烷值(RON 值)低于 80。好在离子液体中阴、阳离子具有进一步修饰和调变的能力, 在制备氯铝酸离子液体时, 针对原有氯铝酸离子液体反应选择性差的现实, 通过对其中的阴离子进行复合, 并进一步功能化, 就能够达到既提高烷基化反应催化活性, 又能够提高三甲基戊烷选择性的目的。中试证明, 使用复合离子液体能够催化得到 RON 值在 100 以上的烷基化汽油产品, 催化活性和选择性远远超过了硫酸和氢氟酸催化剂, 充分展示了离子液体强大而灵活的调变能力。

1.2.2 优良的催化与反应介质

如前所述, 离子液体作为催化剂可直接对某些反应进行催化作用, 另一方面, 由于离子液体具有饱和蒸气压低, 液相温度范围较宽, 不燃、不易挥发等诸多优点, 因此常可作为催化助剂或传统有机溶剂的“绿色”替代品用于催化过程之中。

例如, 利用离子液体选择性溶解的特性, BASF 公司于 2002 年成功开发了制备烷氧基苯基膦的 BASIL (biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids) 工艺。烷氧基苯基膦是重要的化工中间体, 是制备光敏引发剂的前体。烷氧基苯基膦通常通过氯代苯基膦和醇的反应制备得到, 反应过程产生 HCl 。为避免产物降解及产物污染, 反应后 HCl 必须予以去除。老工艺采用三乙胺作为捕获剂除去酸, 但三乙胺和酸反应会生成固体物质, 而从反应体系中将固体除去不但需要大量的有机溶剂, 同时设备复杂。BASF 新开发的 BASIL 工艺利用 N -甲基咪唑作为酸(HCl)的捕获剂, 生成熔点为 75°C 的 $[\text{HMIM}]\text{Cl}$ (1-甲基-3-氢氯代咪唑盐, 操作温度下为液体), 生成的 $[\text{HMIM}]\text{Cl}$ 与产物烷氧基苯基膦不混溶而分层。目前该工艺已经达到数吨级生产规模, 利用离子液体选择性溶解特性以及较低温度下呈液体的特性, 针对制备烷氧基苯基膦开发的 BASIL 工艺

具有产物分离简便,体系传热性能好,可连续化操作等优点,值得一提的是,该工艺是离子液体实现规模化应用的最早实例。

又如,离子液体在烃加工中的应用,利用离子液体与某些烯烃、烷烃、芳烃相互作用之间的差异,可以方便地利用离子液体分离烯烃、烷烃、芳烃混合物,避免了通过普通精馏手段分离这些烃类混合物而产生的昂贵操作成本。再如,工业中汽、柴油脱硫往往采用加氢精制手段,但催化裂化汽油中80%以上的硫化物是噻吩,其中苯并噻吩(BT)和二苯并噻吩(DBT)很难通过加氢脱硫的方法除去,而在脱硫的同时,烯烃也常被加氢饱和,会明显降低催化裂化汽油的辛烷值。因此,近来的研究者利用离子液体优良的溶剂及催化特性,研究了燃油中噻吩类硫化物和烯烃发生烷基化的可能性,试图开发出含硫燃油的非加氢脱硫技术,取得了一定的成果。

更重要的是,离子液体的出现在均相和多相催化反应之间架起了一座桥梁。众所周知,两相或多相催化在很多方面具有优势,如多相催化的产物易于分离,催化剂损失较小、催化剂循环使用能力高等。在离子液体中的过渡金属催化反应就可视为液体载体上的多相催化反应,这要比把它视作为有机溶剂中的均相催化反应更贴近实际。在离子液体/过渡金属催化过程中,离子液体载体-催化剂之间的相互作用能够起到活化催化剂的作用,离子液体能够起到稳定中间过渡态的作用,离子液体在某些时候还能够兼具溶剂与催化助剂的双重作用,离子液体/过渡金属催化过程产物分离容易,催化剂损失较小,催化体系循环能力强,这些都体现了离子液体作为多相催化载体或介质的优势。同时与经典的多相催化剂载体相比,使用离子液体作为催化载体,又体现了均相反应的特点,可以说离子液体的出现,将传统的均相催化反应的一些典型特点融合到了“多相”催化反应之中,为以过渡金属催化为代表的两相/多相催化过程开辟了一条崭新的道路。

1.3 离子液体在催化应用中的关键科学技术问题

尽管在许多工业应用领域,离子液体已经展现了其对传统反应或催化过程的良好替代可能,但作为一项新兴的技术,离子液体作为催化介质,在应用的道路上尚有许多关键科学技术问题有待解决。离子液体是一种“新化学品”,其基础理论和实验研究尚不够充分和深入,关于离子液体环境、安全和健康方面的评价和研究较为缺乏。离子液体的生产成本高,制约着离子液体走向大规模的产业化应用。在工程应用方面,尚存在离子液体稳定性、如何循环再生利用以及适宜的反应器设计等诸多问题。

(1) 离子液体的物化、热力学等数据缺乏 离子液体的合成、表征和工业化应用需要大量的物化性质的测量,它们包括:密度、熔点、极性、蒸气压、酸强度、热稳定性、电导率、表面张力、扩散系数、黏度等,与有机溶剂的相行为:液液平衡、气液平衡、分配系数、溶解度等。据估计,有成百上千的阴阳离子适合组成离子液体,通过对阴阳离子的简单排列组合,潜在的离子液体数量约为 10^{18} 。随阴阳离子的不同,每一种离子液体都表现出自己的特殊性质。测定各种离子液体纯物质物化数据以及离子液体混合物的各项性质的工作量是极其巨大的,但对离子液体的产业化而言是十分重要和必要的

数据。

(2) 研究离子液体结构与性质之间的关系尚不充分和深入,缺乏离子液体性质的预

预测模型 离子液体种类繁多,测定每一种离子液体的性质成为不可能完成的任务。因此,必须从分子层次上研究离子液体结构和性质的相互关系,建立起离子液体的基本物化性质,联系离子液体物化性质和宏观过程效果的预测模型。这种预测能力十分重要,有助于研究者在耗费巨大的实验工作量进行尝试前,运用模型预测的方法剔除低功能化的离子液体,或根据模型的预测结果,合成具有特定功能的任务专一型离子液体,但目前这方面的工作还刚刚起步。

(3) 离子液体的表征手段缺乏 离子液体无法采用气相色谱和高效液相色谱的等常规方法进行定量分析,可靠的离子液体纯度的测定方法尚没有建立。在离子液体的实际生产和应用中,纯度的控制和测量十分重要,某些杂质的存在会极大地影响离子液体的性能。另一方面,由于表征和检测手段的缺乏、无力,妨碍了对离子液体催化反应的机理研究和深入理解,进而无法开展更为深入的基础与应用研究。因此,发展离子液体检测和表征技术应视作目前离子液体催化应用过程中最为紧迫的任务之一。

(4) 离子液体在进行催化反应的研究大多面面俱到且大多集中在咪唑、吡啶类阳离子类的离子液体上,缺乏与原有催化剂或催化过程的比较,有泛泛应用、无法深入之嫌。而与原有催化体系进行全面、细致、深入地比较,才是离子液体最终能替代传统催化介质的关键。

(5) 从离子液体的化学结构上看,离子液体由阴阳离子组成 阳离子主要有咪唑阳离子、吡啶阳离子、季铵阳离子和季磷阳离子四类。阴离子主要是强酸的共轭碱或金属卤化物。阳离子结构复杂、制备工艺复杂是离子液体生产成本居高不下的主要原因。同时,市面上绝大部分离子液体的合成原料均是试剂的生产规模,工业原料少,这也增加了离子液体的生产成本。因此,在保证必要的化学活性基础上,应选择成本相对较低的季铵阳离子和季磷阳离子,或就地取材,利用目前大宗的含氮的生物资源或其它工业原料,开发新型廉价的离子液体。

(6) 离子液体生产存在纯化困难、难以质量控制的问题 离子液体不易挥发,对无机、有机物质的溶解能力强。因此,常规的离子液体的合成存在后续纯化困难、纯化成本高的问题。同时作为大宗的化学品,质量可控是基本要求,但目前仍然没有简捷、可靠的纯度检测方法。因此如何控制离子液体的质量、减少离子液体纯化步骤是降低离子液体成本,实现离子液体大规模制备的现实问题。

离子液体在催化过程中的应用具有许多优势,可以说作为一类新型催化介质,对离子液体的研究及应用,为众多传统催化过程展现了一片崭新天地。也正由于离子液体是新型的催化介质或催化材料,因此也存在着基础理论研究不够深入、表征手段较为缺乏、制备时离子液体质量、纯度难以控制,合成成本较高,与原有催化过程或生产工艺缺乏比较等不足。但不论怎样,全面比较、总结和分析离子液体在催化过程中的应用实例是一件很有意义的事情,这些具体的应用实例可以为我们在离子液体与催化之间架起一座全面理解的桥梁。

第 2 章

离子液体合成概述

离子液体的合成与制备是离子液体催化反应的基础与核心。近年来,新型离子液体及其合成方法不断涌现,相关文献也逐年递增。大量文献一方面拓宽了人们的研究思路,但同时也为人们快速把握离子液体的基本合成方法设置了不小的障碍。仔细分析有关文献会发现,虽然人们在合成、纯化离子液体的时候使用了不同的方法与技巧,但不少新型离子液体的合成大多源自几种典型的合成方法。因此,如果对离子液体的这些典型合成方法与纯化手段加以适当的分析总结,将会有助于人们对离子液体合成技术的掌握与深入研究。在本章中还简要讨论了离子液体大规模合成、离子液体对环境、健康的影响等方面所面临的问题和挑战,希望这些内容能为读者全面、准确地理解离子液体提供一些方便。

2.1 离子液体目标阳离子中间体的合成

最早的室温离子液体(熔盐)——硝酸乙基铵($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$),是由 Walden 等^[1]在 1914 年合成出来的,其合成方法较为简单,将浓硝酸加入到乙胺中,经过蒸馏除水后就得到纯的硝酸乙基铵熔盐。硝酸乙基铵的熔点为 12°C ,在室温下呈液态,因此可以称为室温离子液体。尽管早期合成路线和制备方法有着这样那样的缺点,但利用质子化的有机物(生成目标阳离子或有机盐)与无机盐相结合,从而形成离子液体的合成思路却一直沿用至今。近年来,新型离子液体的合成与制备大多承接以上思路,其合成过程又大致分为两个阶段:①目标阳离子的生成;②为构成目标离子液体而进行的阴离子交换。咪唑类离子液体的典型合成路线如图 2-1 所示。

2.1.1 中间体合成实例

虽然目前报道的离子液体种类繁多,但构成离子液体的有机阳离子母体(有机中间体)主要有四类,分别是咪唑离子、吡啶离子、一般季铵离子和季磷离子。其中因为烷基取代的咪唑阳离子最为稳定且与其它阳离子相比构成的离子液体熔点较低而备受研究者青睐。本节中,即以具体的中间体合成为例,对制备方法的共性及特性进行探讨和叙述(图 2-2)。

(1) 咪唑类离子液体中间体 咪唑类离子液体是近年来研究的热点与重点,而离子液体重要中间体 *N*-甲基咪唑([MIM])的合成以及以 [MIM] 为原料出发,合成下一步的离子液体中间体 1-乙基-3-甲基氯代咪唑([EMIM]Cl)、1-乙基-3-甲基溴代咪唑([EMIM]Br)和 1-丁基-3-甲基溴代咪唑([BMIM]Br)的方法,则是合成此类离子液体的技术重点与难点。

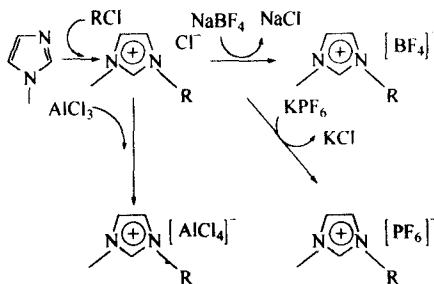


图 2-1 咪唑类离子液体的典型合成路线

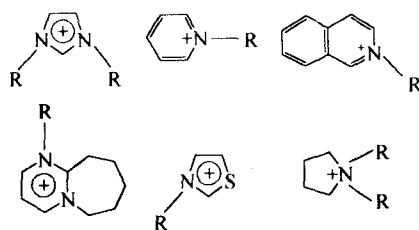
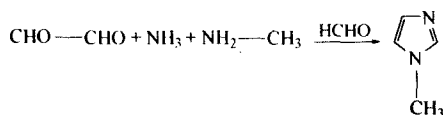


图 2-2 离子液体中常见的阳离子

① *N*-甲基咪唑的制备方法和反应步骤 *N*-甲基咪唑的纯度直接影响后续离子液体的制备成败。经验表明，当 *N*-甲基咪唑的纯度为化学纯时，后续的氯化咪唑有机中间体将很难合成成功。尽管分析纯以上纯度的 *N*-甲基咪唑能够通过市场购买，但价格较高，性价比较差。实验室中通常使用一步环合法制备纯度较高的 *N*-甲基咪唑^[2]，其反应原理如下所示：



制备步骤大致如下：将 30% 的乙二醛 194.0g (1.0mol)、40% 的甲醛 75.2g (1.0mol)、40% 的甲胺 77.6g (1.0mol) 和一定量的 25% 氨水一并加入反应，反应 4~5h，反应完毕旋转蒸发，除去大部分的水，然后减压蒸馏收集 98℃ (18mmHg, 1mmHg=133.322Pa, 下同) 馏分，可得到收率 90% 的 *N*-甲基咪唑。

实验表明，投料顺序、反应时间和温度均会对产物收率和纯度有影响。乙二醛与甲醛混合后于 70℃ 滴加甲胺与氨水的混合物将有利于提高产物的收率。若在回流条件下反应，会有大量的高沸物生成，这是由于乙二醛与甲醛聚合所致。若在低温反应，反应时间需延长。最佳的反应条件应是在 70℃ 反应 3~5h，时间过短或过长，都会使收率明显下降。反应结束后，先减压蒸馏除去水，然后用分馏装置进行分馏，*N*-甲基咪唑的收率可达 90%，含量可达 98% 以上。*N*-甲基咪唑和水易形成共沸物，因此在蒸馏时前馏分中含有一定量的 *N*-甲基咪唑。重复制备时可将前馏分用于 4.4% 的氨水的配制，收率一般可提高 10% 左右。

② 1-丁基-3-甲基氯代咪唑 ([BMIM]Cl) 的制备 最常见的咪唑盐是 1-甲基咪唑盐，使用分析纯的 1-甲基咪唑盐能够为氯代咪唑中间体的制备带来很大的便利。

在 250mL 的三口烧瓶中加入 0.8mol 的氯代咪唑，搅拌加热至 70℃，在 2h 内向其中缓慢地滴加 1.0mol 的氯代正丁烷并加热、搅拌回流 48h。

在室温下 1-丁基-3-甲基氯代咪唑是黄色黏稠液体，将其送入冰箱冷冻至 0℃ 以下时，有乳白色 [BMIM] Cl 晶体析出，大约需要 1~2 天的时间才能完全析出。

合成时过量的氯代正丁烷与 1-甲基咪唑杂质会生成红色或深黄色的黏稠液体，无论是在室温还是在低温条件下，这种黏稠液体不会析出晶体，但却会附着在 [BMIM]Cl

晶体之上, 将其直接倾倒或用 1,1,1-三氯乙烷在 50℃ 的条件下反复清洗干燥后可以除去。也可以用乙酸乙酯洗涤三次后, 在真空干燥条件下烘干的方法得到纯净的 [BMIM]Cl (表 2-1)。

表 2-1 溶剂的种类对 [BMIM]Cl 合成的影响

溶剂的种类	[BMIM]Cl/g	[BMIM]Cl 收率/%	[BMIM]Cl 纯度/%
1,1,1-三氯乙烷	15.6	31.3	93.5
甲苯	18.8	37.7	94.0

注: 所用 1-甲基咪唑 23.4g, 两种溶剂分别为 25mL, 氯代正丁烷为 26.4g。

从表 2-1 可以看出, 溶剂的种类对产品收率和纯度的影响都不是很大。但使用不同的卤代烷对产品的收率影响很大, 用氯代烷烃制得的产品收率明显偏低。

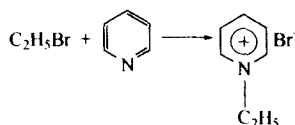
(2) 吡啶类中间体 吡啶类中间体的合成相对简单, 纯度较高的吡啶通过市场购买即可满足实验需要。通过直接合成法就可以得到制备离子液体所需的吡啶类中间体, 但在合成时应当注意通风, 吡啶类物质在受热时往往散发出难闻的气味, 经久不散, 这恐怕也是大多数研究者倾向于研究咪唑类离子液体的一个原因。

① 氯代丁基吡啶 ([BuPy]Cl, BPC 或 [BPy]Cl) 的合成 这里首先给出 Robonson 等^[3]在 1979 年文献中提到的方法, 以便对吡啶类中间体的合成技术有个完整的认识。

[BPy]Cl 的合成需要使用吡啶和氯代正丁烷。两种试剂在 90℃ 下, 通过回流装置等摩尔温和地混合在一起, 加热回流所需时间很长, 通常在 48h 以上。产物 [BPy]Cl 是白色晶体, 当反应进行到 2/3 时, 应及时冷却混合物并取出多余的试剂 (注意, 如果让反应继续进行, 会使部分产物分解, 造成产物的提纯十分困难)。为了得到较纯的 [BPy]Cl, [BPy]Cl 需溶解在少量沸腾的乙腈中, 并通过木炭除色、回流 15min。混合物在减压条件下用 10% (体积分数) 的乙酸乙酯洗滤后在干燥箱中冷却。当析出 [BPy]Cl 的白色晶体后, 仍需用乙酸乙酯冲洗吸滤, 而在乙酸乙酯没有彻底抽干的时候, 就应把 [BPy]Cl 直接转移到真空干燥器中 (因 [BPy]Cl 极易吸潮)。如果省略木炭除色这一步, 那么要得到 [BPy]Cl, 应当用乙腈和乙酸乙酯双溶剂重结晶 3 次以上。最后, 在得到纯 [BPy]Cl 之前, 还需在 70℃ 的减压蒸馏环境中加热 24h, 以除去其中微量的溶剂。保存时需注意, [BPy]Cl 要在干燥箱中使用暗色避光的试剂瓶保存。纯氯代丁基吡啶的熔点为 $(131.5 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ 。

② 溴代 *N*-乙基吡啶 ([EPy]Br) 的合成 根据需要, 合成吡啶类中间体某些时候无需严格遵循 [BPy]Cl 的合成路线。例如在溴代 *N*-乙基吡啶的制备过程中即体现了简便实用为主的合成思想。

溴代 *N*-乙基吡啶的合成原理和方法采用一步法合成溴代 *N*-乙基吡啶 [EPy]Br, 其反应式为:



具体步骤为^[4]: 分别量取一定量的吡啶和溴乙烷 [两者的摩尔比为 1 : (1.1~

1.9)] 混合于四口圆底烧瓶中,在一定温度的水浴中回流,并施以电力搅拌,反应一定时间后变成乳白色固体,再换成蒸馏装置升温至 100°C ,蒸除过量的溴乙烷,得到红棕色液体,室温下结晶得浅褐色晶体。

合成条件对卤代吡啶中间体的影响也十分重要,以上述的溴代 *N*-乙基吡啶为例,反应时间、反应温度及原料比对 $[\text{EPy}]\text{Br}$ 的收率都有影响。结果表明,随着反应时间、反应温度或是原料比的增加, $[\text{EPy}]\text{Br}$ 收率都逐步增加,在反应时间为 5.5h、反应温度为 70°C 以及吡啶与溴乙烷的摩尔比为 1:1.7 时,其收率分别达到最大值为 65.33%、67.19% 及 68.76%,随后都略有下降。最优的反应合成条件为:反应时间 6.5h,反应温度 80°C ,吡啶与溴乙烷的摩尔比 1:1.6;各个因素对合成 $[\text{EPy}]\text{Br}$ 的影响程度主次为:反应时间>反应温度>吡啶与溴乙烷的摩尔比。

(3) 其它卤代烷基咪唑与卤代烷基吡啶的合成 依照前面所述的合成方法,将氯代正丁烷替换为氯代正己烷即可合成出 $[\text{HMIM}]\text{Cl}$ 以及 $[\text{HPy}]\text{Cl}$,同样将氯代正丁烷替换为氯代正辛烷可合成出 $[\text{C}_8\text{MIM}]\text{Cl}$ 以及 $[\text{C}_8\text{Py}]\text{Cl}$ 。如果将氯代烷烃替换为卤代或者是碘代烷烃,那么就可以合成出相应的卤代烷基吡啶与卤代烷基咪唑。

2.1.2 目标阳离子的季铵化反应

前已述及,大多数离子液体的制备都需要合成目标阳离子中间体的步骤,而目标阳离子既可以通过和酸的质子化合成,也可以通过和卤代烃(胺、膦等也较常用)的季铵化反应生成。如首例离子液体-乙基胺硝酸盐的制备,就是由硝酸和乙基胺直接生成而得到的:将 3mol 硝酸加入冷却了的乙基胺的水溶液(胺稍过量),然后在真空中加热到 60°C 除去水和过量的胺^[5]即可。这种方法目前多用于铵类离子液体的制备,但值得注意的是,相对分子质量较大的胺在反应完成后,过量残留的胺容易污染产品,会给后续的提纯工作带来一定的麻烦。尽管有上述缺点,但通过直接酸质子化法能够合成出长链烷基取代的 1-烷基氯代咪唑、硝酸盐和四氟化碳等阳离子中间体^[6]。在实际操作中,酸都会稍微过量,因此所得到的阳离子中间体在常温下是以晶体的形式存在的。合成中该类反应多剧烈放热,因此应当先将胺冷却后再使用。

尽管很早就已经知道了胺、膦与卤代烷烃可以进行季铵化反应,但季铵化反应作为制备离子液体中必不可少的一个关键步骤还是近些年的事情。季铵化反应所用到的卤代烷烃多是氯代、溴代和碘代烷烃,在实验研究和应用中,它们的使用频度依次是氯代烷烃>溴代烷烃>碘代烷烃。应当说明的是,由于季铵化反应是亲核取代反应,故氟化盐不能通过季铵化反应形成目标阳离子中间体。

季铵化反应一般由卤代烃作为季铵化试剂,该反应较为简单:在氮气或其它惰性气体保护下将胺和卤代烷烃混合,加热搅拌得到在室温或稍低温度下为固体的卤代盐,将所得卤代盐在干燥过的乙腈或乙酸乙酯中重结晶即可得到纯度较高的卤代盐。在合成反应中可不使用溶剂,若使用则应选择和生成卤代盐不溶的溶剂,如 $[\text{EMIM}]\text{Br}$ 在溶剂中的制备方法如下:强力搅拌下将 147g(1.35mol) 新蒸馏过的溴乙烷在 1h 内滴加到 37.0g(0.45mol) 甲基咪唑和 200mL 三氯乙烷混合溶液中,将已经浑浊的混合液加热回流反应 2h。趁热将熔融盐用分液漏斗分离,并用 100mL 三氯乙烷洗涤滤饼两次,在

70℃下真空干燥 1h, 可得到 78.1g 白色固体 ([EMIM]Br 产率为 91%)。其它同类反应所需的具体合成条件则要取决于所选用的卤代烃种类及碳链长短。

卤代烃中的卤离子可以为氯、溴或碘, 反应所需条件依次变得温和, 反应活性随着碳链的增长而降低。实际经验显示, 在将 1-甲基咪唑与氯代烷烃进行季铵化反应时, 需要在 80℃ 条件下反应 2~3 天才能完成反应。而将溴代烷烃与 1-甲基咪唑进行季铵化反应时, 24h 即可完成, 反应所需温度也较低 (约 50~60℃)。但应注意使用溴代烷烃进行季铵化反应时, 放热程度比氯代烷烃剧烈, 操作时尤需谨慎, 除了安全方面的考虑外, 溴代烷烃季铵化过程中, 反应所放热量如果不能及时移除, 常会导致产物变色分解。使用碘代烷烃的季铵化反应在常温下即可完成, 但碘盐对光敏感, 因此需要避光操作。

季铵化反应还有许多不同的操作方法, 但最常见的是使用简单的圆底烧瓶-回流冷凝装置进行反应。有条件的话, 季铵化应在充氮的手套箱中进行, 以尽量避免水与氧的影响。若想得到纯度较高、无色的产物, 无氧操作尤其重要。此外, 进行短链卤代烷烃的季铵化反应比较麻烦, 氯代二乙烷的沸点只有 12℃, 因此合成需要在高压釜中进行。合成时先把温度降到 12℃ 以下, 而在反应完成后, 又需要把温度升高些, 反应产物在常温下是固体, 取出时需加热溶解。

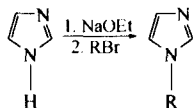
季铵化反应过程中, 由于大多数阳离子中间体都极易吸潮, 因此最重要的外部反应条件是环境干燥。使用有机溶剂可以部分地隔绝水汽, 降低反应对环境干燥程度的要求。季铵化反应过程中使用的溶剂通常有如下几种: 卤代烷烃本身过量兼做溶剂、1,1,1-三氯乙烷、乙酸乙酯、甲苯。这些溶剂有共同的特点, 它们都能够和卤代盐产物形成两相, 可以方便地对产物进行分离, 而残留在季铵化产物中的微量溶剂和起始原料通过减压加热即可除去, 但需要注意的是, 在进行此步操作时, 要格外小心加热温度, 建议加热温度不要超过 80℃, 防止季铵化反应逆向进行。

有机卤代盐在常温下通常为固体, 不过也有例外, 如 1-甲基-3-辛基咪唑盐在常温下为油状液体。对于常温下呈固体的有机卤代盐中间体, 较好的纯化方法是通过无水乙腈与乙酸乙酯进行重结晶。对于液态的有机卤代盐, 纯化方法则通常使用乙酸乙酯和 1,1,1-三氯乙烷进行冲洗。在合成过程中, 干燥箱或手套箱常常能够避免卤代盐的吸潮或潮解, 这点对于合成短链烷烃有机卤代盐的时候十分重要。实践中还发现, 合成好的 1-烷基-3-甲基卤代咪唑盐一旦冷却到室温, 会变得异常坚硬, 从圆底烧瓶中取出这些产物非常麻烦, 因此建议有条件的实验室在合成咪唑卤代盐中间体的时候, 要充分利用手套箱或干燥箱, 趁热将之倒出并与无机盐混合, 形成相应的离子液体, 除此之外也可在手套箱中趁热倾倒入铝盘中冷却后形成薄片, 以利于将来取用。

文献显示, 几乎所有的离子液体的合成都需要加热, 这一点在大规模合成离子液体中尤显重要。利用这一特点, 我们只需通过简单的加热手段就有可能达到纯化产品的目的。近年来, 在合成离子液体及其中间体时, 使用微波加热的方法屡有报道。相关文献显示^[7], 通过微波加热可以在数分钟内即可合成出收率较高的氯代咪唑中间体, 但该方法制得的离子液体及其中间体的量很少, 不太可能应用于大规模制备过程。

离子液体研究最多的类型是咪唑类, 这和咪唑类离子液体的合成方法较成熟, 阴阳

离子调变比较方便有关。但 *N*-烷基取代咪唑类离子液体的价格不便宜,这也限制了此类离子液体的商业应用。除在 2.1.1 节中提到的 *N*-烷基咪唑的合成方法外,还可以使用以下的制备路线来制取 *N*-烷基咪唑:



我们知道,被 Cl 取代的咪唑合成技术已普遍工业化,而将之与上面的合成方法相结合,可能会有助于进一步降低大规模制备烷基取代咪唑类中间体的成本。需要指出的是,文献报道中最常见的 *N*-烷基咪唑的制备方法仍如 2.1.1 节所示。

在产物纯化方面,对于易挥发的短链卤代烷烃而言,从阳离子目标产物中除掉卤代烷烃和溶剂并不太难,但对于没有反应的 1-甲基咪唑的脱除则较为困难。1-甲基咪唑的沸点高达 198℃,这意味着我们很难通过简单加热将之除去(卤代烷基咪唑产物的加热温度最好不要超过 80~90℃)。Holbrey^[8]使用简单的比色分析可鉴别合成产物中是否残存 1-甲基咪唑(加入试剂后,咪唑与试剂会形成蓝色的 $[\text{Cu}(\text{MIM})_4]^{2+}$,从而鉴别出咪唑的存在)。尽管上述分析无法去除产物中残存的咪唑,但也不失为一种有用的检测手段。

在目标阳离子的季铵化反应中,除了卤代烷烃可以与烷基咪唑进行反应外,烷基咪唑还可以同三氟甲烷、三烷基胺、三甲基苯磺酸盐、三苯基膦以及辛基甲苯磺酸盐进行季铵化反应。其中,三氟甲烷和苯磺酸的季铵化在室温下即可进行,但由于大多数三氟烷烃和苯磺酸盐极易被空气中的水汽分解,因此需要惰性气体保护。

目标阳离子中间体采用季铵化反应的主要优点是,在生成中间体产物的时没有副产物,特别是不会产生大量的卤离子,而反应结束时所要做的也仅仅是在减压条件下用适当的溶剂洗去残存的初始原料。

2.2 阴离子交换

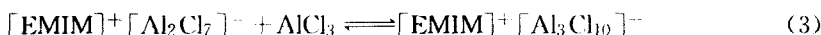
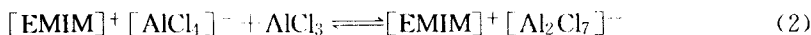
离子液体的阴离子交换反应可以分为两类:①将有机卤化盐与 Lewis 酸直接混合,直接制备离子液体;②通过阴离子的调变、置换,形成目的离子液体。这两种合成技术的实验方法差异较大,下面分别加以讨论。

2.2.1 Lewis 酸离子液体

将有机卤化盐直接与 Lewis 酸(最常用的是 AlCl_3)作用,是早期制备 Lewis 类离子液体最常用的方法。1951 年, Hurley 和 Weir 等^[9]使用 1-丁基吡啶与 AlCl_3 按 1:2 ($x=0.66$) 摩尔比按上述方法制得了室温下呈液相的熔盐(离子液体)体系,这为制备新的 Lewis 酸类离子液体开辟了道路。随后, Osteryoung 和 Wiles 发展了这种合成路线,使用 1-烷基吡啶和咪唑类阳离子 $[\text{RMIM}]^+$, $\text{R}=\text{烷基}$ 成功制备了相应的室温离子液体^[3,10,11]。自此,咪唑与吡啶类 Lewis 离子液体成为后来研究的重点和热点,更为重要的是,由此合成得到的离子液体中阴阳离子的种类可以调变。

通常将季卤化盐 (Q^+X^-) 与 Lewis 酸 (MX_n) 按照不同的比例相结合,可以产生

不同的阴离子物种, 例如:



当 $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 的物质的量大于 AlCl_3 的物质的量时, 体系中的离子形式以平衡式 (1) 呈现, 离子液体体系呈碱性。当 AlCl_3 的量比 $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 多时, 体系中的离子存在形式以平衡式 (2) 和 (3) 呈现。

将 Lewis 酸盐换成 AlEtCl_2 、 BCl_3 、 CuCl 以及 SnCl_2 可以得到含有不同阴离子种类的 Lewis 酸类离子液体, 这些离子液体的合成路线大体相似。如前所述, 最常用的合成方法就是将有机卤化盐和相应的 Lewis 酸盐简单混合、搅拌。虽然技术路线简单, 但实际操作中还是应当注意以下几个问题。

(1) 由于这类反应往往是强放热反应, 局部过热可能导致离子液体的分解或变色, 因此在操作中始终需要谨慎处理放热所带来的不利因素。为了避免合成时的剧烈放热, 通常先投入有机卤化盐, 随后分批逐次加入相应的 Lewis 酸盐。有机反应中常常采用的盘管冷却方式在离子液体合成时很少采用, 这主要是由于大多数 Lewis 酸离子液体极易吸收空气中的水蒸气, 而在手套箱或干燥箱中合成时, 采用冷却盘管移热会给操作带来不便。

(2) 由于起始原料 (Lewis 酸盐) 对水极为敏感, 因此 Lewis 酸离子液体最好的合成场所是干燥箱或手套箱, 但实际上大多数 Lewis 酸离子液体无论是在合成时还是在应用、检测时都无法避免与空气中的水汽反应。实践表明, 多数 Lewis 酸离子液体和水蒸气仅在离子液体与空气接触的表层反应, 表层离子液体水解后的固体分解产物阻挡了水汽的深入, 因此在空气中只要离子液体量充足, 并不十分影响后续的离子液体性质和应用。

(3) 另一种避免 Lewis 酸离子液体水解的有效方法, 是在合成之中与之后加入不与之反应的饱和烷烃 (最常用的是正庚烷)。通常正庚烷的密度比离子液体小, 因此在合成好的离子液体上面“覆盖”正庚烷可以有效抵抗水解。这种措施在大规模合成离子液体时尤显重要, 除了抗水解作用外, 饱和烷烃在合成时充当了导热物和溶剂, 使得 Lewis 酸盐与有机卤化物之间的放热与配位反应更加温和充分。在使用离子液体前, 将饱和烷烃从体系中蒸馏出来或分层移除即可, 不过饱和烷烃的使用, 势必也会给离子液体本身带来不同程度的污染。

在 Lewis 酸离子液体中, 由于氯铝酸、卤铝酸盐对水的敏感性极高, 即使空气中存在微量的水汽, 也会与卤铝酸盐发生放热反应并产生 HCl 气体。因此在合成和使用氯铝酸离子液体时水的影响极难避免, 而了解此类离子液体与水之间的作用关系及其所产生的离子种类, 对更好地合成利用该类离子液体十分必要。

负离子模式的快速原子轰击质谱 (FAB) 检测表明, 呈碱性的 $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 和 $[\text{Bpy}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 离子液体中含有 $[\text{Al}_2\text{Cl}_5\text{O}]^-$ [12], 通过 ^{17}O NMR 谱图可以清楚地看到这种氯铝氧化物 [13], 但在其中没有检测到 $[\text{AlCl}_3(\text{OH})]^-$, 在 FAB 检测中缺失 $[\text{AlCl}_3(\text{OH})]^-$ 表明此类碱性离子液体与水的作用应如下式所示: