

文章编号: 1673-9981(2010)01-0027-03

铼离子液体的合成及表征*

房大维¹, 赵飞¹, 李建新¹, 谷学军¹, 臧树良^{1,2}

(1. 辽宁大学稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以高铼酸银为起始物, 合成了在空气和湿气环境中稳定的新型稀散金属铼离子液体, 并对其进行了核磁共振、拉曼光谱及 DSC 的表征, 验证了所合成的离子液体结构的正确性, 且离子液体的含水量小于 0.7%, 纯度较高。

关键词:铼; 离子液体; 合成; 表征

中图分类号: O612.7 **文献标识码:** A

离子液体具有溶剂及催化剂的双重功能, 且对大量的无机物及有机物有良好的溶解性, 可作为许多化学反应的溶剂或催化活性载体。2004 年 Mahdi M. A. 等人^[1]对 MTO(甲基三氧化铼)在 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体中的催化环氧化反应进行了研究。结果表明, 在离子液体中一些烯烃的转化率及环氧化产率均在 95% 以上。若能合成出一类含有铼的离子液体, 并将这类新型离子液体作为催化剂应用于各类化学反应中, 不仅实现了稀散金属的特殊催化性能, 而且兼顾了离子液体的超强活性, 再通过提取产物实现催化剂的循环使用, 实现环境友好或“绿色”催化。本文以 MTO 合成过程中产生的副产物 AgReO_4 为起始物, 合成出了在空气及湿气环境中稳定的含铼离子液体, 并对其进行了表征。

1 离子液体的合成

利用离子体积较大的咪唑有机阳离子和四面体结构稳定的无机阴离子 ReO_4^- , 制备出咪唑-铼化合物。由于该化合物的咪唑阳离子中存在共轭大环, 它能很好地分散电荷, 因此离子化合物的对称性降低, 随之熔点也降低, 从而形成了液态的离子化合物,

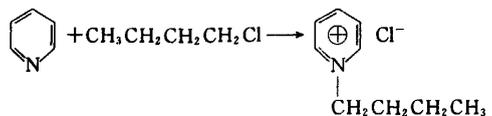
即离子液体。一般离子液体中含有不稳定的阴离子如 BMIZnCl_3 和 EMIIInCl_4 等, 在空气及湿气环境中不稳定, 易水解, 为此, 研究中选择了结构稳定的高铼酸根做为阴离子。

1.1 原料

实验用水均为二次去离子水, 吡啶、乙腈、乙酸乙酯、丙酮及氯代正丁烷均为 AR 级试剂, 所有试剂经纯化后放在保干器中待用。

1.2 $[\text{C}_4\text{Py}]\text{Cl}$ (氯化-N-丁基-吡啶)的合成

以甲苯为溶剂, 将氯代正丁烷和吡啶加热回流, 其中 $n(\text{氯代正丁烷}) : n(\text{吡啶}) = 1.5 : 1$, 控制反应体系的温度为 70 °C, 搅拌时间为 24 h, 然后进行减压蒸馏, 以除去残余的溶剂及未反应的原料, 在蒸馏后的产物中加入少量的乙腈, 重结晶 3 次后真空干燥, 最后得到淡黄色的氯化-N-丁基-吡啶晶体, 将其放入干燥器皿中备用。该合成反应如下:



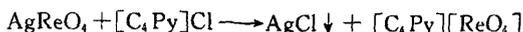
收稿日期: 2009-03-26

* 基金项目: 国家自然科学基金(NSFC 20671047); 辽宁省教育厅重点实验室项目(2008S103, 2009S041)

作者简介: 房大维(1980—), 男, 辽宁抚顺人, 副研究员, 博士。

1.3 $[C_4Py][ReO_4]$ (N-丁基-吡啶-高铼酸盐) 离子液体的合成

以丙酮为溶剂,加入等摩尔比的高铼酸银和氯化-N-丁基-吡啶,在室温下回流搅拌 48 h,然后用布氏漏斗抽滤,除去溶液中的沉淀,将所得溶液再用石英砂漏斗过滤,得到黄色的透明溶液,最后将透明溶液减压蒸馏除去溶剂,在 80 °C 下真空干燥 24 h,即得 N-丁基-吡啶-高铼酸盐离子液体.该合成反应如下:



由于离子液体是良好的溶剂,因此大多数离子液体会吸收空气中的少量湿气,且由于氢键的作用,离子液体中的微量水很难除去.而离子液体的纯度对于其性质的测定是至关重要的,因此合成的离子液体必须保证较低的含水量.

将得到的离子液体用真空干燥法除水,用无水甲醇进行溶解,回流,然后旋转蒸发出多余溶剂,再真空干燥 48 h.用 Karl Fisher 滴定法,多次进行水含量的测定,其值均小于 0.7%.表明离子液体的纯度较高,且长时间暴露在空气中能够稳定存在.

2 离子液体的表征

用 VARIAN 公司生产的 Mercury-Vx 300MHz 型核磁共振波谱仪,测定化合物的核磁氢谱;用瑞士

Mettler-Toledo 公司生产的 DSC1 型差式扫描量热仪测定 DSC;用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微镜共焦光谱仪测定离子液体的 Raman 光谱,其中以氦氖激光器为激光光源,激光通过过滤器和柱面透镜聚焦在装有样品的毛细管上,照在样品上的激光功率大约为 0.90mW,将在 90° 收集的散色光通过 1800 条/mm 的光栅,最后测得 Raman 光谱.

2.1 核磁氢谱的表征

图 1 为 $[C_4Py][ReO_4]$ 的核磁共振氢谱.从图 1 可见,在化学位移 0.972 处有一三重峰,其对应基团为吡啶支链远端的 $-CH_3$;在化学位移分别为 1.413, 2.038, 4.654 处各有一多重峰,其对应的基团为吡啶支链上的其余三个亚甲基 $-CH_2-$;在化学位移 8.586 处有一个三重峰,其对应的是吡啶环上氮原子对位的氢原子;在化学位移 8.112 和 8.867 处所对应的是吡啶环上与氮原子邻位和间位的 4 个氢原子,谱图中没有发现杂质的共振峰.表明,真空干燥已经去除了大部分有机溶剂,离子液体的纯度较高.

2.2 拉曼光谱的表征

图 2 为离子液体 $[C_4Py][ReO_4]$ 的拉曼谱图.从图 2 可以看出,在位移 332.68 及 962.04 cm^{-1} 处分别出现对称和不对称峰,它们为离子液体 $[C_4Py][ReO_4]$

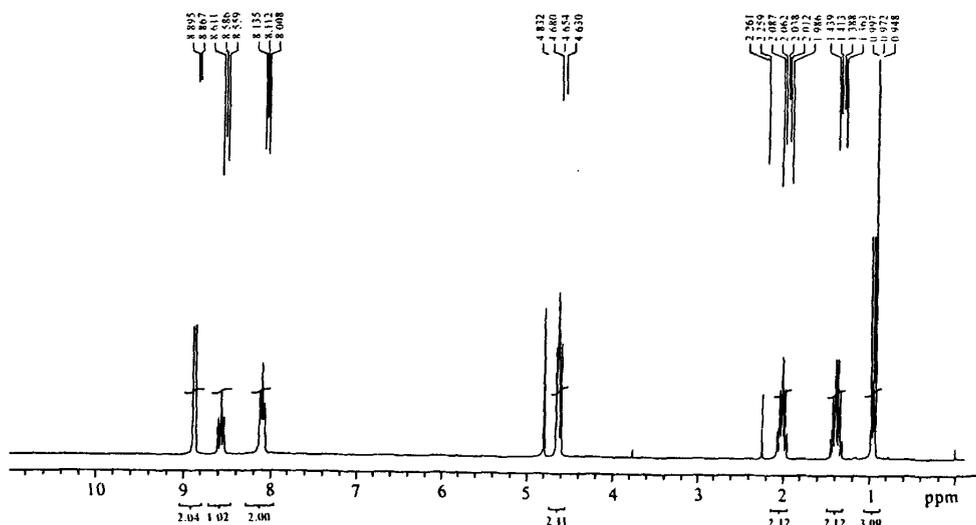


图 1 $[C_4Py][ReO_4]$ 核磁氢谱图

Fig. 1 1H NMR spectrum of $[C_4Py][ReO_4]$

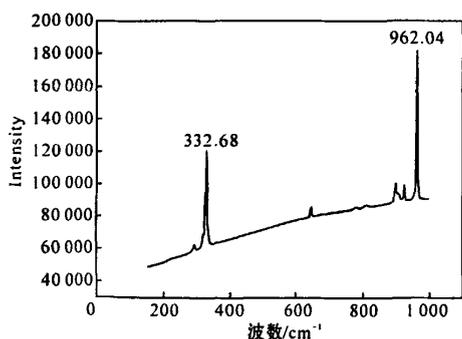


图2 离子液体 $[C_4Py][ReO_4]$ 的拉曼谱图
Fig.2 Raman spectrum of IL $[C_4Py][ReO_4]$

中 ReO_4^- 的特征峰,与文献[2]中 ReO_4^- 的特征峰值 331 cm^{-1} 和 971 cm^{-1} 基本一致,说明本离子液体的阴离子为高铼酸根,进一步确定了离子液体的结构。

2.3 差式扫描量热的表征

图3为 $[C_4Py][ReO_4]$ 的DSC曲线,由图3可见,该离子液体没有熔点,玻璃化转变温度 T_g 在 -66

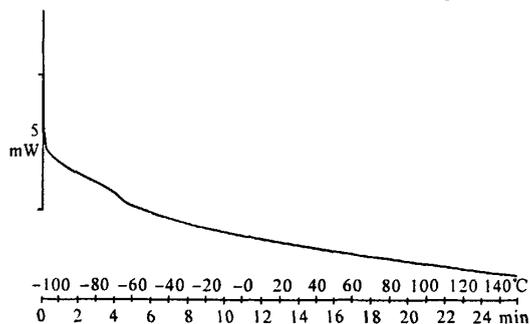


图3 $[C_4Py][ReO_4]$ 的DSC曲线
Fig.3 DSC trace of $[C_4Py][ReO_4]$

$^{\circ}C$ 附近,说明该化合物在 $-66\sim 150\text{ }^{\circ}C$ 范围内均为液态,这表明,该离子液体具备通常离子液体在常温下为液态且无熔点的特征。

离子液体的熔点比较特殊,在低温时大多数离子液体只有玻璃化转换温度而无确定的熔点,目前,测定离子液体熔点一般采用DSC法,对于目前研究较多的咪唑类离子液体,人们试图通过不同的方法找出其化学结构与熔点之间的关系,然而影响此类离子液体熔点的因素很多,如阴阳离子的组成、大小、对称性及取代基的性质等,因此,目前还没有离子液体熔点与其化学结构之间的明确规律,只是有一些由熔点数据得到的经验的总结。

3 结论

以高铼酸银为起始物,合成了新型的含有铼基的离子液体,分别以核磁氢谱、拉曼光谱及差式扫描量热仪确定了该化合物的组成及结构;得到离子液体的玻璃化转变温度为 $-66\text{ }^{\circ}C$;该离子液体的含水量小于 0.7% ,说明该离子液体长时间暴露在空气中能够稳定存在。

参考文献:

- [1] GREGORY S, OWENS, MAHDI M, et al. Methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidating in ionic liquids [J]. Chem Commun, 2000, 13:1165-1166.
- [2] SALVATI L, JONENS G L, HERCULES D M. An X-ray photoelectron (ESCA) and laser raman spectroscopic investigation of aluminum perrhenate[J]. App Spectros, 1980, 34:624-626.

Synthesis and characterization of rhenium ionic liquid

FANG Da-wei¹, ZHAO Fei¹, LI Jian-xin¹, GU Xue-jun¹, ZANG Shu-liang^{1,2}

(1. Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China)

Abstract: A new type of rare and scattered rhenium ionic liquid which is stable both in air and humidity environment was synthesized from $AgReO_4$. 1H NMR, Raman spectrum and DSC were used to investigate the composition and structure of the IL. The water content of the IL was less than 0.7% with high purity.

Key words: rhenium; ionic liquid; synthesis; characterization