

咪唑类离子液体的合成与表征

许玥^{1,2}, 解田^{2,3,4*}, 全宏冬^{2,3}, 杨秀国^{2,3}, 李鸿雁^{2,3}

1. 贵州大学化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 内蒙古自治区多元醇化工新材料企业重点实验室, 内蒙古 赤峰 024076;
3. 赤峰瑞阳化工有限公司, 内蒙古 赤峰 024076;
4. 中低品位磷矿及其共伴生资源高效利用国家重点实验室, 贵州 贵阳 550016)

摘要:通过两步法合成了阳离子含亲水性咪唑离子基和疏水烷基链结构、阴离子相同的1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac)、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([Bmim]Ac)、1-己基-3-甲基咪唑醋酸盐([Hmim]Ac)3种离子液体。利用红外光谱对其进行结构表征,并探究温度对pH的影响;考察温度、离子液体质量浓度、有机溶剂对电导率的影响;测定临界胶束浓度和溶解性。结果表明,[Emim]Ac、[Bmim]Ac、[Hmim]Ac碱性递减,其在不同溶剂中的电导率随温度(28~60℃)的升高、离子液体质量浓度(6~20 g/L)的增加而增大,且受溶剂性质影响;临界胶束浓度分别为11.46、9.92 g/L和9.72 g/L;其溶解性随溶剂极性的增强、侧链烷基的伸长而增大。

关键词:咪唑类离子液体;表征;合成;电导率;溶解性

中图分类号:TQ031.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)08-0105-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.022

Synthesis and characterization of imidazole ionic liquids

XU Yue^{1,2}, XIE Tian^{2,3,4*}, QUAN Hong-dong^{2,3}, YANG Xiu-guo^{2,3}, LI Hong-yan^{2,3}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025, China;
2. Key Laboratory of Polyol Chemical New Materials Enterprises, Inner Mongolia Autonomous Region, Chifeng 024076, China;
3. Chifeng Ruiyang Chemical Co., Ltd., Chifeng 024076, China;
4. National Key Laboratory for Efficient Utilization of Low Grade Phosphate Rocks and Their Associated Resources, Guiyang 550016, China)

Abstract: Three kind of ionic liquids containing hydrophilic imidazole ionic group and hydrophobic alkyl chain structure with the same anions, including 1-ethyl-3-methyl-imidazole acetate ([Emim]Ac), 1-butyl-3-methyl-imidazole acetate ([Bmim]Ac), and 1-hexyl-3-methyl-imidazole acetate ([Hmim]Ac), are synthesized by two-step method. The structure of samples are characterized by means of infrared spectroscopy, and the influence rule of temperature on pH value is explored. The effects of temperature, mass concentration and organic solvent on electrical conductivity are investigated. Critical micelle concentration and solubility of the ionic liquids samples are determined. Results show that the alkalinity of [Emim]Ac, [Bmim]Ac and [Hmim]Ac decreases in turn. Their electrical conductivity in different solvents increases with the increases of temperature (28-60℃) and mass concentration (6-20 g·L⁻¹), and is affected by the properties of the solvent. The critical micelle concentrations of [Emim]Ac, [Bmim]Ac and [Hmim]Ac are 11.46 g·L⁻¹, 9.92 g·L⁻¹ and 9.72 g·L⁻¹, respectively. The solubility increases with increasing polarity of solvent and elongation of side chain alkyl groups.

Key words: imidazolium ionic liquids; characterization; synthesis; conductivity; solubility

咪唑类离子液体由咪唑阳离子、卤素或无机酸阴离子构成,是离子液体(ILs)的一类。与传统的离子液体相比,咪唑类离子液体具有较宽电化学窗口、低蒸汽压及较好的导电性、化学稳定性、离子迁移速度以及较强溶解性,因此广泛应用于萃取^[1]、电化学^[2-3]、催化^[4-6]、天然物成分提取^[7-8]、溶剂^[9]等领域,所以关于其热稳定性^[10]、溶解性^[11-12]、电导率、临界胶束浓度^[13]的研究有着十分重要的作用。

笔者制备了1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐和1-己基-3-甲基咪唑醋酸盐3种咪唑类离子液体,并对其进行红外光谱、酸碱性、电导率、临界胶束浓度和溶解性等一系列表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂如表1所示。

收稿日期:2021-09-05;修回日期:2022-06-09

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1900206)

作者简介:许玥(1996-),女,硕士研究生,主要从事精细化工相关研究,E1026804058@qq.com;解田(1963-),男,学士,研究员,研究方向为磷化工,通讯联系人,627476227@qq.com。

表 1 实验试剂

名称	生产厂家	质量分数/%
N-甲基咪唑	阿拉丁科技有限公司	99.0
溴乙烷	阿拉丁科技有限公司	98.0
氯代正丁烷	罗恩试剂	98.0
溴代正己烷	阿拉丁科技有限公司	99.0
乙酸乙酯	天津市致远化学试剂有限公司	99.5
乙酸钾	阿拉丁科技有限公司	99.0
甲醇	重庆川东化工有限公司	99.5
乙腈	阿拉丁科技有限公司	99.0

实验仪器如表 2 所示。

表 2 实验仪器

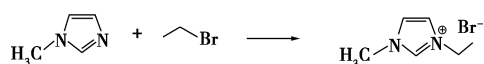
名称	型号	生产厂家
集热式恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
电子分析天平	FA2004N	上海菁海仪器有限公司
恒温磁力搅拌器	85-2A	金坛市城东新瑞仪器厂
电热鼓风干燥箱	101-0AB	天津市泰斯特仪器有限公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	北京科伟永兴仪器有限公司
原位漫反射傅里叶变换红外光谱仪	Nicolet is50	美国赛默飞仪器有限公司
pH 计	PHS-3C	上海仪电科学仪器有限公司
电导率仪	DDS-307A	上海仪电科学仪器有限公司

1.2 咪唑类离子液体的合成

制备通过两步法完成:首先合成含目标阳离子的中间物;再将卤代阴离子通过离子交换形成醋酸盐离子液体。

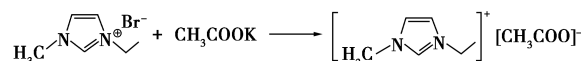
1.2.1 [Emim]Ac 的合成

(1)中间物 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐([Emim]Br)的合成:将 18.04 mL(0.24 mol)溴乙烷缓慢滴入至 25℃的 15.94 mL(0.2 mol)N-甲基咪唑溶液中,滴加时匀速搅拌,持续反应 5 h 生成奶白色固体 [Emim]Br 粗产品。待反应结束,少量多次的加入 (10 mL×3) 乙酸乙酯,并于 85℃常压蒸馏后,在 80℃下干燥 4 h,得到 53.65 g 精制 [Emim]Br,收率为 93.37%,反应式如下:



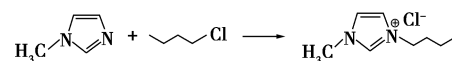
(2)目标产物 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐^[14]([Emim]Ac)的合成:称取 17.64 g(0.18 mol)乙酸钾于烧杯中,用甲醇溶解至澄清,加入 28.64 g(0.15 mol)[Emim]Br,25℃搅拌反应 24 h,产生白色固体 KBr 抽滤除去。为充分反应,在滤液中继续加入 2.94 g(0.03 mol)乙酸钾,继续搅拌反应 6 h 后抽滤,重复上述步骤 3 次。最终滤液常压蒸馏除去

甲醇,并加入 10 mL 乙醚,再抽滤,将滤液蒸馏除去乙醚便可得到 20.23 g 目标产物,收率为 79.24%,反应式如下:

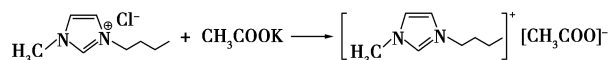


1.2.2 [Bmim]Ac 的合成

(1)中间物 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmim]Cl)的合成^[15]:取 25.06 mL(0.24 mol)氯代正丁烷缓慢滴入至 25℃的 15.94 mL(0.2 mol)N-甲基咪唑溶液中,搅拌反应 1 h 后,接冷凝回流装置并升温至 70℃继续搅拌 24 h。结束后冷却至室温,同样采用乙酸乙酯进行精制,最终得到 27.96 g 稻黄色稠状液体 [Bmim]Cl,收率为 80.34%,反应式如下:

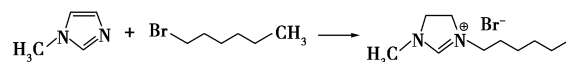


(2)目标产物 1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([Bmim]Ac)的合成^[16]:称取 17.64 g(0.18 mol)乙酸钾于烧杯中,用甲醇溶解至澄清,加入 26.10 g(0.15 mol)[Bmim]Cl。后续实验步骤与合成 [Emim]Ac 的第 2 步相同,最终得到 17.92 g 目标产物,收率为 60.34%,反应式如下:

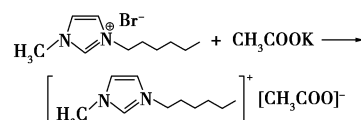


1.2.3 [Hmim]Ac 的合成

(1)中间物 1-己基-3-甲基咪唑溴盐([Hmim]Br)的合成^[17]:圆底烧瓶中依次加入 15.94 mL(0.2 mol)N-甲基咪唑和 44.69 mL(0.24 mol)溴代正己烷,25℃下充分搅拌反应 1 h 后,添加冷凝回流装置并加热至 70℃继续搅拌 24 h。冷却至常温,用乙酸乙酯精制,最终得到 35.46 g 淡黄色稠状液体 [Hmim]Br,收率为 94.86%,反应式如下:



(2)目标产物 1-己基-3-甲基咪唑醋酸盐([Hmim]Ac)的合成:称取 17.64 g(0.18 mol)乙酸钾于烧杯中,用甲醇溶解至澄清,加入 28.04 g(0.15 mol)[Hmim]Br。后续实验步骤与合成 [Emim]Ac 的第 2 步相同,得到 29.23 g [Hmim]Ac,收率为 86.22%,反应式如下:



1.3 实验方法

1.3.1 红外光谱分析

利用原位漫反射傅里叶变换红外光谱仪进行结

构表征,液体样以 KBr 片毛细管点样法,固体样以 KBr 压片法,在 $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 波数内进行检测。

1.3.2 酸碱性测定

将干燥后的 3 种咪唑类离子液体配置成不同浓度(0.1、0.01、0.001、0.000 1 mol/L)的水溶液,使用校正后的 pH 计测定酸碱性,并考察温度对 pH 的影响。

1.3.3 电导率的测定

用 1 mol/L KCl 溶液对数显电导率仪标定后,分别测定 3 种咪唑类离子液体及其各自中间物的电导率,考察温度、离子液体质量浓度和有机溶剂对电导率的影响。

1.3.4 临界胶束浓度的测定

通过 3 种咪唑类离子液体水溶液(28°C)在不同质量浓度下电导率的数据作图,其中纵坐标为电导率对其质量浓度的二次微分,横坐标为质量浓度。由电导法可知,图中曲线的最小值即为临界胶束浓度。

1.3.5 溶解性的测定

室温下,取少量咪唑类离子液体分别加入至试管中,再分别加入不同溶剂进行震荡,观察是否互溶。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

2.1.1 [Emim]Br 和 [Emim]Ac 的红外光谱

中间产物 [Emim]Br 和目标物 [Emim]Ac 的红外光谱图如图 1 所示。

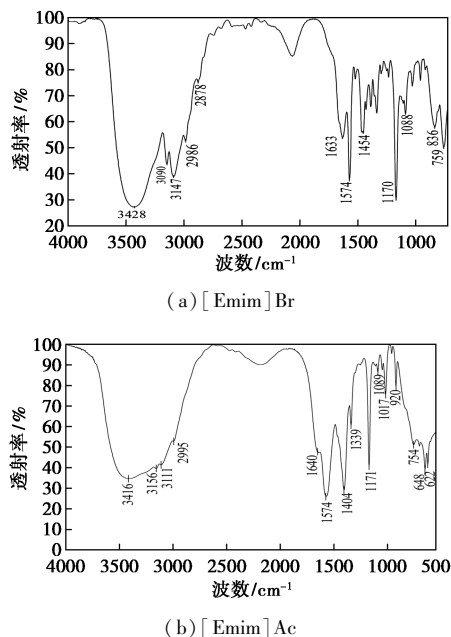


图 1 [Emim]Br、[Emim]Ac 的 IR 光谱图

由图 1 中可以看出, $3\,428$ 、 $3\,416\text{ cm}^{-1}$ 为 O—H 伸缩振动,因 ILs 极易吸潮会含有少量水分; $3\,000\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环 C—H 伸缩振动; $2\,986\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,878$ 、 $2\,995\text{ cm}^{-1}$ 处为咪唑环烷基链的—CH₂—及—CH₃ 伸缩振动; $1\,633$ 、 $1\,640\text{ cm}^{-1}$ 处为—C=C—伸缩振动;因 COO—含多电子 π 键,使 C=O、C—O 特征峰平均化^[18], $1\,574\text{ cm}^{-1}$ 为 C=N 和 C=O 伸缩振动, $1\,404\text{ cm}^{-1}$ 处为 COO—对称伸缩振动^[19]; $1\,171\text{ cm}^{-1}$ 左右为咪唑环 C—H 面内弯曲振动峰; $1\,088\text{ cm}^{-1}$ 左右为 C—Br 伸缩振动,说明 [Emim]Ac 中仍存在少量 [Emim]Br 未除去; 754 、 622 cm^{-1} 左右为 C=N 弯曲振动。因此,合成了目标物 [Emim]Ac。

2.1.2 [Bmim]Cl 和 [Bmim]Ac 的红外光谱

中间产物 [Bmim]Cl 和目标物 [Bmim]Ac 的红外光谱图如图 2 所示。

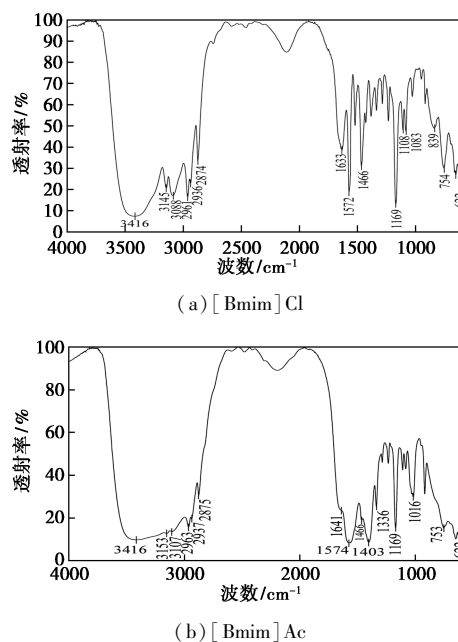
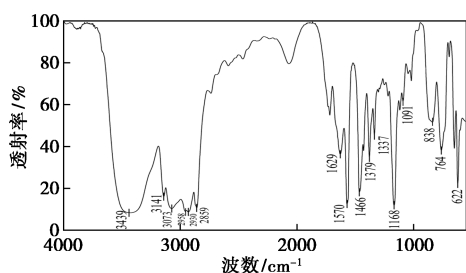


图 2 [Bmim]Cl、[Bmim]Ac 的 IR 光谱图

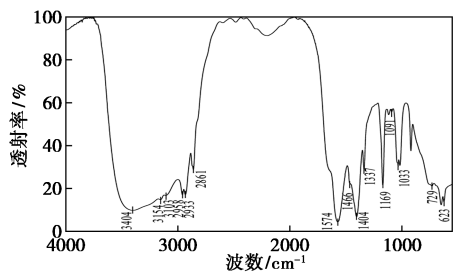
由图 2 中可以看出,[Bmim]Cl、[Bmim]Ac 除含水分外,均含有—C=C—、C=N、C=O 伸缩振动特征峰及咪唑环上 C—H 伸缩振动、C—H 面内弯曲振动特征峰和 C=N 弯曲振动特征峰; $2\,961$ 、 $2\,874\text{ cm}^{-1}$ 左右为甲基 C—H 反对称、对称伸缩振动; $2\,936$ 、 $1\,466\text{ cm}^{-1}$ 处为亚甲基 C—H 反对称伸缩振动、弯曲振动; $1\,403\text{ cm}^{-1}$ 处为 COO—对称伸缩振动。因此,合成了目标物 [Bmim]Ac。

2.1.3 [Hmim]Br 和 [Hmim]Ac 的红外光谱

中间物 [Hmim]Br、目标物 [Hmim]Ac 的红外光谱图如图 3 所示。



(a) [Hmim]Br



(b) [Hmim]Ac

图 3 [Hmim]Br、[Hmim]Ac 的 IR 光谱图

由图 3 可知, [Hmim]Br、[Hmim]Ac 同样含有水分, $-C=C-$ 、 $C=N$ 、 $C=O$ 伸缩振动特征峰, 咪唑环上 $C-H$ 面内弯曲振动特征峰和 $C=N$ 弯曲振动特征峰; 3141 、 3073 cm^{-1} 左右为咪唑环上 $C-H$ 伸缩振动; 2958 、 2930 cm^{-1} 和 2859 cm^{-1} 处为烷基 $C-H$ 伸缩振动, 与文献[20]所述一致; 1466 cm^{-1} 处为亚甲基 $C-H$ 弯曲振动; [Hmim]Br 含有 $C-Br$ 特征峰, [Hmim]Ac 含有 $COO-$ 特征峰; 因此, 已合成目标物 [Hmim]Ac。

2.2 酸碱性测定

2.2.1 咪唑类离子液体的 pH

3 种咪唑类离子液体的 pH 如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 其碱性强弱为: [Emim]Ac > [Bmim]Ac > [Hmim]Ac。这是由于咪唑环吸电子诱导效应使电子云沿烷基链偏向阳离子, 烷基链越长, 咪唑阳离子电荷密度越大。这不仅减弱了对 2-H 的作用力, 使 2-H 离解度增加, 从而降低碱性; 还增强了离子间静电作用, 使 CH_3COO^- 水解程度减小, 从而降低碱性^[21]。因此, 当均含 CH_3COO^- 时, 侧链烷基越长, 咪唑类离子液体的碱性越弱。

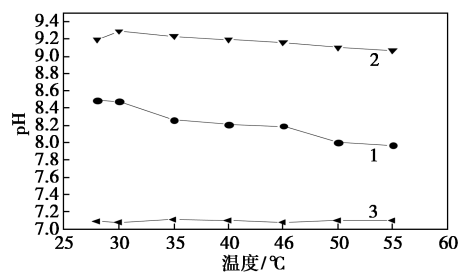
表 3 咪唑类离子液体 pH

咪唑类离子液体	浓度/(mol·L ⁻¹)	pH	pH 均值
[Emim]Ac	0.1	8.49	8.39
	0.01	8.01	
	0.001	7.45	
	0.0001	7.82	

[Bmim]Ac	0.1	9.19	7.94
	0.01	8.75	
	0.001	8.22	
	0.0001	7.39	
[Hmim]Ac	0.1	7.09	7.22
	0.01	7.18	
	0.001	7.33	
	0.0001	7.26	

2.2.2 温度对咪唑类离子液体 pH 的影响

为进一步探究温度 (T) 对 pH 的影响, 分别测定了 $28 \sim 55^\circ\text{C}$ 范围内 [Emim]Ac、[Bmim]Ac 和 [Hmim]Ac 水溶液 (0.1 mol/L) 的 pH, 如图 4 所示。由图 4 可知, 随温度的升高, [Emim]Ac、[Bmim]Ac 水溶液的 pH 均减小, 而 [Hmim]Ac 水溶液 pH 变化较为稳定。



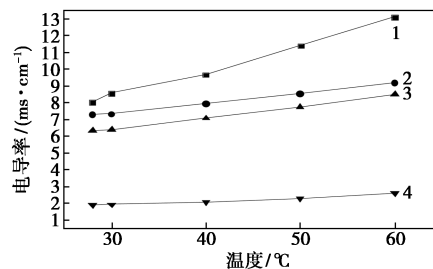
1—[Emim]Ac; 2—[Bmim]Ac; 3—[Hmim]Ac

图 4 [Emim]Ac、[Bmim]Ac 和 [Hmim]Ac 的 pH 随温度的变化曲线

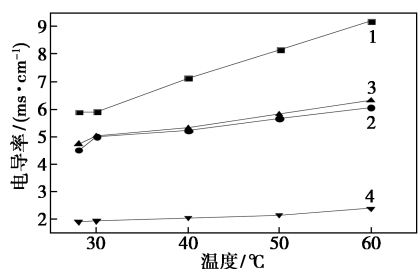
2.3 电导率测定

2.3.1 温度对咪唑类离子液体电导率的影响

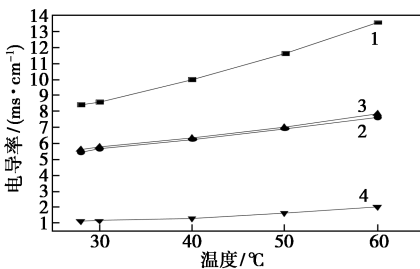
在不同溶剂 (水、乙腈、甲醇、丙酮) 混合条件下, 二元体系电导率 (κ) 随温度的变化曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 体系电导率均随温度的升高而提高, 这是因为随着温度的升高, 一方面使咪唑类离子液体溶剂化作用降低, 离子半径减小, 从而电导率提高; 另一方面, 加快了离子运动, 从而使电导率提高; 此外, 温度升高导致体系黏度减小, 使离子更易移动^[22]。



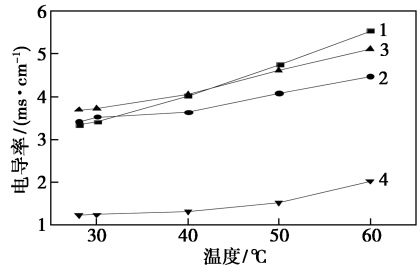
(a) [Emim]Br



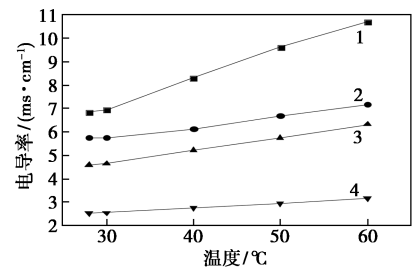
(b) [Emim] Ac



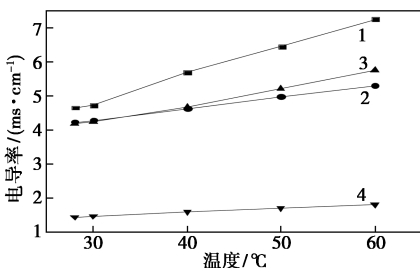
(c) [Bmim] Cl



(d) [Bmim] Ac



(e) [Hmim] Br



(f) [Hmim] Ac

1—水;2—乙腈;3—甲醇;4—丙酮

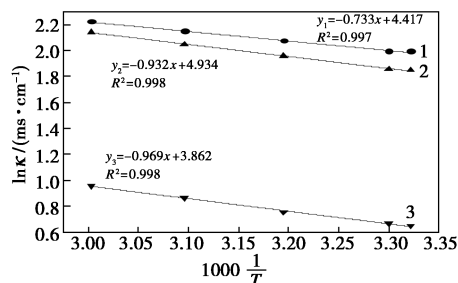
图 5 [Emim] Br、[Emim] Ac、[Bmim] Cl、
[Bmim] Ac、[Hmim] Br 和 [Hmim] Ac 在不同
溶剂中的电导率随温度的变化曲线

离子液体-有机溶剂的电导率与温度的关系遵循阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程^[23]:

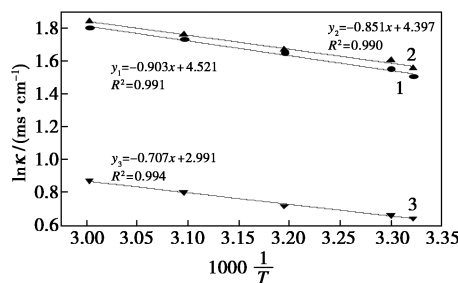
$$\kappa = A_{\infty} e^{-E_a/RT} \Leftrightarrow \ln \kappa = \ln A_{\infty} - E_a/RT$$

式中: A_{∞} 是指前因子; E_a 是活化能; $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

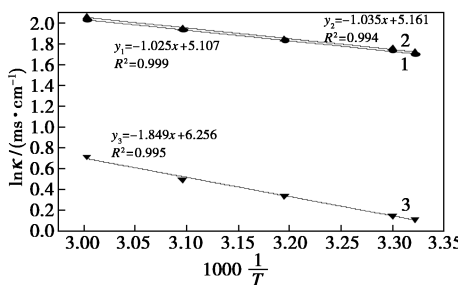
在不同溶剂(乙腈、甲醇、丙酮)中电导率与温度的 Arrhenius 关系如图 6 所示。



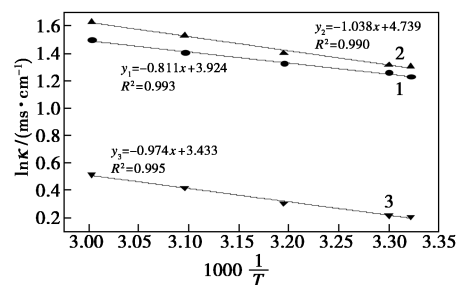
(a) [Emim] Br



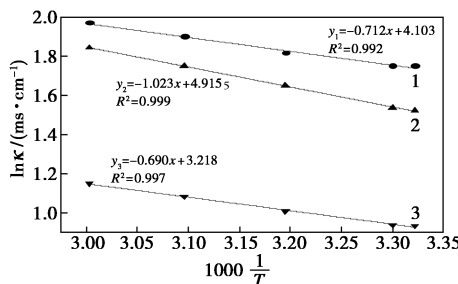
(b) [Emim] Ac



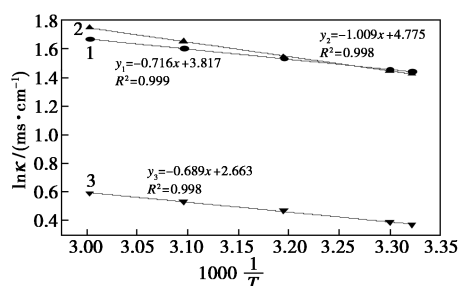
(c) [Bmim] Cl



(d) [Bmim] Ac



(e) [Hmim] Br



(f) [Hmim]Ac

1—乙醇; 2—甲醇; 3—丙酮

图 6 [Emim]Br、[Emim]Ac、[Bmim]Cl、
[Bmim]Ac、[Hmim]Br 和 [Hmim]Ac 在不同溶剂中
电导率与温度的 Arrhenius 关系

依据 Arrhenius 方程和图 6 可求出各个体系的 E_a 值, 结果如表 4 所示。

表 4 咪唑类离子液体在不同溶剂中的 E_a 值

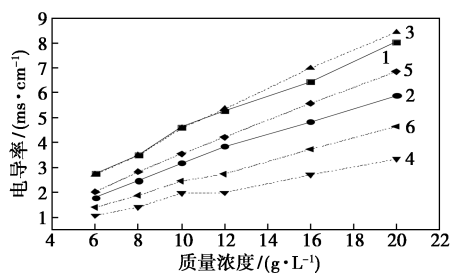
($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

咪唑类离子液体	溶剂		
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$	CH_3O	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
[Emim]Br	6.094	7.749	8.056
[Emim]Ac	7.508	7.075	5.878
[Bmim]Cl	8.522	8.605	15.373
[Bmim]Ac	6.743	8.630	8.098
[Hmim]Br	5.920	8.505	5.737
[Hmim]Ac	5.953	8.389	5.728

由表 4 可知, 各个咪唑类离子液体体系的相关系数均在 0.99 以上, 拟合度较好, 且体系电导率与温度的关系均符合 Arrhenius 式。

2.3.2 质量浓度对咪唑类离子液体电导率的影响

在水溶液中电导率随质量浓度(ρ)的变化曲线如图 7 所示。由图 7 可知, 随着离子液体质量浓度的不断增加, 各体系电导率不断升高。这是因为加入离子液体会先使体系黏度迅速降低, 在一定质量



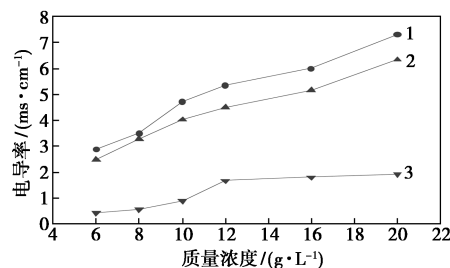
1—[Emim]Br; 2—[Emim]Ac; 3—[Bmim]Cl;
4—[Bmim]Ac; 5—[Hmim]Br; 6—[Hmim]Ac

图 7 咪唑类离子液体水溶液的电导率随
质量浓度的变化曲线

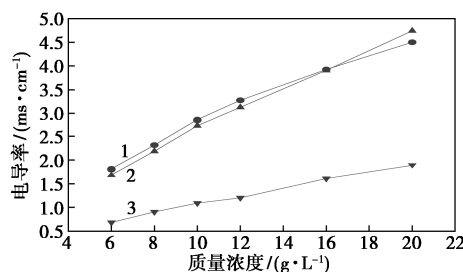
浓度内, 提高了离子的流动性, 从而使电导率均随其质量浓度的增加而升高。

2.3.3 溶剂对咪唑类离子液体电导率的影响

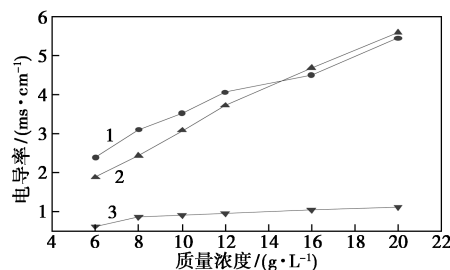
在不同溶剂(乙醇、甲醇、丙酮)中的电导率随离子液体质量浓度的变化曲线如图 8 所示。



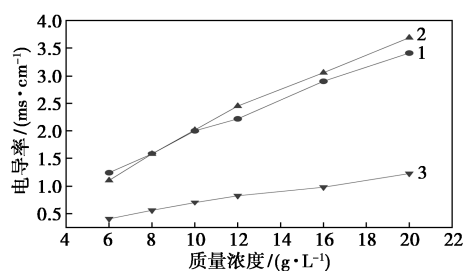
(a) [Emim]Br



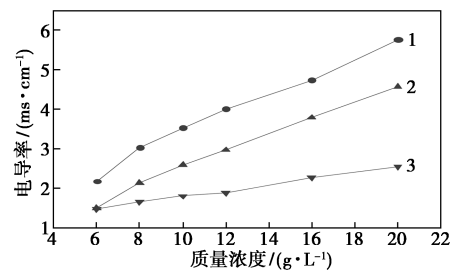
(b) [Emim]Ac



(c) [Bmim]Cl



(d) [Bmim]Ac



(e) [Hmim]Br

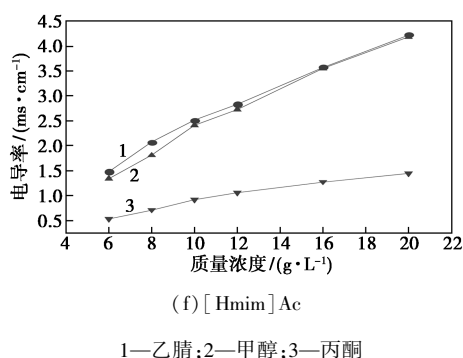


图8 [Emim]Br、[Emim]Ac、[Bmim]Cl、[Bmim]Ac、[Hmim]Br和[Hmim]Ac在不同溶剂中的电导率随质量浓度的变化曲线

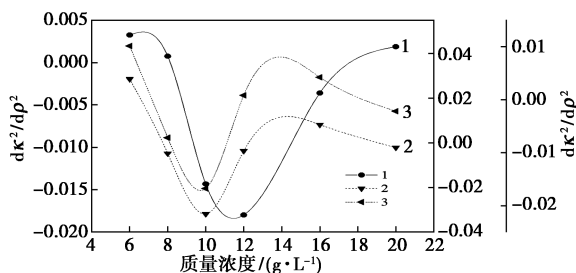
由图8可知,ILs-C₂H₃N、ILs-CH₄O体系的电导率相差较近,而这2个体系与ILs-C₂H₃N体系的电导率相差较远,总之, $\kappa(\text{ILs-C}_2\text{H}_3\text{N}) > \kappa(\text{ILs-CH}_4\text{O}) > \kappa(\text{ILs-C}_2\text{H}_3\text{N})$ 。这是由于C₂H₃N是非质子极性溶剂,黏度小且介电常数较大,使得ILs-C₂H₃N体系的电导率较大,可见溶剂性质对体系电导率的影响有着显著差异。

2.4 临界胶束浓度测定

咪唑类离子液体的临界胶束浓度(CMC)的测定结果如图9所示。由图9中曲线极小值可得:

$$CMC_{[\text{Emim}]\text{Ac}} = 11.46 \text{ g/L} > CMC_{[\text{Bmim}]\text{Ac}} = 9.92 \text{ g/L} > CMC_{[\text{Hmim}]\text{Ac}} = 9.72 \text{ g/L}$$

因此,N取代侧链烷基越长,即分子质量越大,CMC值越小。



1—[Emim]Ac; 2—[Bmim]Ac; 3—[Hmim]Ac

图9 [Emim]Ac、[Bmim]Ac和[Hmim]Ac水溶液的电导率对质量浓度二次微分的变化曲线

2.5 溶解性测定

3种咪唑类离子液体及其中间物的溶解性如表5所示。从表5可知,6个咪唑类离子液体均可在极性强的溶剂中溶解,而不与非极性或极性弱的溶剂互溶,且乙酸乙酯与[Emim]Ac不互溶,但与[Bmim]Ac、[Hmim]Ac互溶。

表5 咪唑类离子液体的溶解性

溶剂	甲醇	乙醇	乙酸乙酯	石油醚	乙腈	丙酮	苯甲醛	四氯甲烷	环己烷
[Emim]Br	+	+	-	-	+	+	-	-	-
[Emim]Ac	+	+	-	-	+	+	+	-	-
[Bmim]Cl	+	+	-	-	+	+	+	-	-
[Bmim]Ac	+	+	+	-	+	+	+	-	-
[Hmim]Br	+	+	-	-	+	+	+	-	-
[Hmim]Ac	+	+	+	-	+	+	+	-	-

注:常温下测定的溶解情况,+表示互溶,-表示不互溶。

溶剂的介电常数大小为:水>乙腈>甲醇>乙醇>丙酮>苯甲醛>乙酸乙酯>四氯甲烷>环己烷>石油醚。结合咪唑类离子液体为强极性电解质,介电常数越大极性越强,根据相似相溶理论可知,随着溶剂的极性减弱,咪唑类离子液体的溶解性逐渐减小。因咪唑类离子液体存在C—H…T氢键、H…X氢键、离子键^[24],当侧链烷基伸长,空间位阻加大,使键能减弱,从而溶解性逐渐增大。

3 结论

(1) 3种咪唑类离子液体的碱性强弱为:[Emim]Ac>[Bmim]Ac>[Hmim]Ac,碱性随侧链烷基的伸长、温度的升高(28~55℃)而减弱。

(2) 3种咪唑类离子液体及其中间物在不同溶剂中的电导率随温度(28~60℃)、质量浓度(6~20 g/L)的增加而增大,且体系电导率随温度的变化关系符合Arrhenius式。结果表明,溶剂性质对体系电导率的影响有着显著差异: $\kappa(\text{ILs-C}_2\text{H}_3\text{N}) > \kappa(\text{ILs-CH}_4\text{O}) > \kappa(\text{ILs-C}_2\text{H}_3\text{N})$ 。

(3) [Emim]Ac、[Bmim]Ac和[Hmim]Ac的CMC值分别为11.46、9.92 g/L和9.72 g/L。

(4) 3种咪唑类离子液体及其中间物的溶解性随溶剂极性的增强、侧链烷基的伸长而增大。

参考文献

- [1] 吴佳,马传彦,蒯雷,等.咪唑类氟硼酸盐型离子液体萃取烃类和噻吩类化合物的选择性[J].现代化工,2007,27(S2):275-278.
- [2] Sun L Y, Brennecke J F. Characterization of imidazolium chloride ionic liquids plus trivalent chromium chloride for chromium electroplating[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(17):4879-4890.

- [3] Yao P, Li S B, Lambert A, *et al.* Amino acid-based imidazole ionic liquid: A novel soft matrix for electrochemical biosensing applications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(11): 4157-4166.
- [4] Liu Y, Li M, Lu Y, *et al.* Simple, efficient and recyclable palladium catalytic system for heck reaction in functionalized ionic liquid network[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7(12): 985-989.
- [5] 黄金艳, 杨文娟, 蒋丽红, 等. 咪唑类离子液体催化合成正龙脑[J]. *精细化工*, 2021, 38(5): 1002-1022.
- [6] Tarkhanova I G, Anisimov A V, Buryak A K, *et al.* Immobilized ionic liquids based on molybdenum-and tungsten-containing heteropoly acids: Structure and catalytic properties in thiophene oxidation[J]. *Petroleum Chemistry*, 2017, 57(10): 859-867.
- [7] 贾晓丽, 王鑫, 赵三虎. 咪唑类离子液体在蒜素提取中的应用[J]. *化学试剂*, 2020, 42(7): 862-867.
- [8] 吴莉娟, 彭效明, 汤晨洋, 等. 咪唑类离子液体应用于天然物中萜类化合物提取的研究进展[J]. *中医药学报*, 2021, 49(5): 97-102.
- [9] Shen C H, Li D N, Zhang L, *et al.* Dissolution of konjac glucomannan with room temperature ionic liquids[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2011, 26: 703-709.
- [10] 王干, 郑忠宇, 段玮嘉, 等. 咪唑类离子液体热不稳定性的试验研究[J]. *中国安全科学学报*, 2021, 31(4): 163-170.
- [11] 叶天旭, 张予辉, 刘金河, 等. 烷基咪唑类室温离子液体的合成及其溶解性能研究[J]. *现代化工*, 2003, 23(s1): 117-119.
- [12] Xie W L, Wang Y B. Synthesis of high fatty acid starch esters with 1-butyl 3-methylimidazolium chloride as a reaction medium[J]. *Starch*, 2011, 63(4): 190-197.
- [13] Zehner B, Schmidt F, Korth W, *et al.* Determination of the critical micelle concentration of imidazolium ionic liquids in aqueous hydrogen peroxide[J]. *Langmuir*, 2019, 49(35): 16297-16303.
- [14] 王升泽, 侯海云, 黄银蓉. 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的制备及黏度和折光率的测定[J]. *西安工程大学学报*, 2012, 26(1): 41-44.
- [15] Liu F S, Li Z, Yu S T, *et al.* Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 174(1): 872-875.
- [16] Liu F S, Li L, Yu S T, *et al.* Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac][J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1): 249-254.
- [17] 马小玲. 超声辅助咪唑类离子液体提取茶叶中绿原酸的研究[J]. *当代化工研究*, 2020, 24: 147-148.
- [18] 李洪飞, 王媛, 付金伦, 等. 聚乙烯氯化原位接枝马来酸酐离聚体的制备、表征及性能[J]. *弹性体*, 2014, 24(3): 1-4.
- [19] 王蒙, 崔丽虹, 李积华, 等. 离子液体[Emin]Ac对甘蔗渣纤维素溶解性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(6): 122-128.
- [20] Wang T H, Li W H, Chang H C. Structural reorganization of imidazolium ionic liquids induced by pressure-enhanced ionic liquid-polyethylene oxide interactions[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, 22(2): 1-16.
- [21] 宋红兵. 碱性离子液体的合成、表征及其在催化反应中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [22] Xu H, Zhang D D. Viscosities and conductivities of [BMIM]Zn(Ac)_xCl_y (x = 1, 1, 2, 3; y = 3, 2, 1, 0) ionic liquids at different temperatures[J]. *Journal of Chemistry*, 2017, 45(8): 1-5.
- [23] Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, *et al.* Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. variation of alkyl chain length in imidazolium cation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6103-6110.
- [24] 于颖敏. 咪唑类离子液体的制备、性质及其在燃料油脱硫中的应用[D]. 青岛: 中国石油大学, 2008. ■
- (上接第 104 页)
- [11] Chen Y, Ai L Q, Li Y M, *et al.* Borohydride catalyzed redistribution reaction of hydrosilane and chlorosilane: A potential system for facile preparation of hydrochlorosilanes[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 17404-17407.
- [12] Weber Stockbauer M, Gutiérrez O Y, Bermejo Deval R, *et al.* The role of weak Lewis acid sites for methanol thiolation[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019, 9: 509-516.
- [13] Chen Z W, Li Z, Zhang Y, *et al.* A green route for the synthesis of nano-sized hierarchical ZSM-5 zeolite with excellent DTO catalytic performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124322.
- [14] Magzoub F, Li X, Lawson S, *et al.* 3D-printed HZSM-5 and 3D-HZM5@SAPO-34 structured monoliths with controlled acidity and porosity for conversion of methanol to dimethyl ether[J]. *Fuel*, 2020, 280: 118628.
- [15] Gu Y, Wang X H, Qin Z X, *et al.* Intra-crystalline mesoporous ZSM-5 zeolite by grinding synthesis method[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 306: 110437.
- [16] Xu W Y, Wang Y, Li S Y, *et al.* Study on the mechanism of catalytic synthesis of dimethyldichlorosilane by AlCl₃/MIL-53(Al)@ γ -Al₂O₃[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 35(1): e6030.
- [17] Xu W Y, Yan F, Yang S M, *et al.* Mechanism on the disproportionating synthesis of dichlorodimethyl-silane by ZSM-5(5T)@ γ -Al₂O₃ series core-shell catalysts[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, 34(3): e5419.
- [18] Xu W Y, Yang M, Liu Y X, *et al.* Disproportionation mechanism of methylchlorosilanes catalyzed by different clusters AlCl₃/ZSM-5[J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2018, 58: 130.
- [19] Xu W Y, Yang M, Li X Y, *et al.* Study on the Mechanism of Methylchlorosilanes Disproportionation Catalyzed by AlCl₃/(AlCl₂)^{Z+}- γ -Al₂O₃[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 92: 2634-2639.
- [20] 徐文媛, 李素颖, 汪焱, 等. 微污染源水处理技术研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(7): 51-55. ■