

研究简报

配位离子液体 $[3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 的合成及表征

赵地顺¹, 王 娜², 李雪刚¹

(¹ 河北科技大学化学与制药工程学院; ² 河北科技大学理学院, 河北 石家庄 050018)

关键词: 配位离子液体; 尿素; 氯化四乙基铵; 合成

中图分类号: TQ 622.6; O 622.6

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 06-1457-04

Synthesis and characteristics of coordinated ionic liquid $[3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}]$

ZHAO Dishun¹, WANG Na², LI Xuegang¹

(¹ College of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology;

² College of Science, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China)

Abstract: A coordinated ionic liquid $[3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ was synthesized from urea and tetraethyl ammonium chloride, and its structure was characterized by IR and XRD. The results showed that the IR absorption peak of carbonyl was at 1619.10 cm^{-1} compared with that of urea at 1690.72 cm^{-1} , which was due to reaction of urea and tetraethyl ammonium chloride. There was a new peak at $2\theta = 30.37^\circ$ in the XRD pattern. The range of thermal stability is from room temperature to about 250°C , and is higher than other common organic solvents.

Key words: coordinated ionic liquid; urea; tetraethyl ammonium chloride; synthesis

引 言

离子液体是一种绿色有机溶剂和催化剂, 一般是由有机阳离子和无机阴离子组成的液体, 在低温 ($<100^\circ\text{C}$) 下呈液态, 又称室温离子液体 (room temperature ionic liquids)、室温熔融盐 (room temperature melting salts) 等^[1-6]。离子液体作为环境友好和可持续发展的重要研究领域而备受关注^[7-11]。

本课题组在 1999 年制备高分子固体电解质时, 首次采用脲、硫脲、酰胺等 Y 芳香型配体和无机

盐、有机盐制备出一类离子液体^[12-13], 并将其命名为配位离子液体。2003 年, Andrew 等^[14]用氯化胆碱与尿素合成一种新颖的有机混合溶剂, 并对其电化学性质进行了研究。本文采用氯化四乙基铵与尿素为原料合成了一种新型配位离子液体, 该配位离子液体合成工艺简便, 所用原料价格相对低廉, 更适于工业化生产。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

尿素 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$, AR, 天津市标准科技有

2006-06-06 收到初稿, 2007-03-12 收到修改稿。

联系人及第一作者: 赵地顺 (1945—), 男, 教授。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20576026)。

Received date: 2006-06-06.

Corresponding author: Prof. ZHAO Dishun. E-mail: zhaodsh@hebestu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20576026).

限公司；氯化四乙基铵 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-]$ ，AR，江苏试剂有限公司；XT-4 型双目显微熔点测定仪，北京电光科学仪器厂；FTS-135 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 BIO-RAD 公司；SDT-2960 型差热-热重联用热分析仪，美国 TA 公司；D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪，德国 BRUKER-AXS 公司。

1.2 配位离子液体的合成

准确配制不同比例的 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 样品，其中含 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 的摩尔分数分别为 0.20、0.25、0.33、0.50、0.66、0.75、0.80。将不同摩尔配比的样品分别置于圆底烧瓶中，在 80°C 恒温水浴槽中加热搅拌至液态，冷却后放入真空干燥箱内干燥备用。

1.3 表征

用熔点测定仪测定物质熔点；红外光谱 (IR) 使用 KBr 压片后经 FTS-135 型傅里叶变换红外光谱仪测得；化合物的凝固点由 SDT-2960 型差热-热重联用分析仪测得，升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 的二元体系相图

图 1 是 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 的摩尔分数在 20%~80% 之间的二元体系相图。该相图呈典型固液二相体系相图的特征，可以看成是由简单低共熔混合物的相图合并而成，符合两组分形成稳定化合物体系相图的特征。其中 I 区为液态区，即是配位离子液体存在区。在 H 点和 G 点形成了稳定化合物。当 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}/(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 摩尔比为 1:3 反应时，形成一种稳定化合物 C，即 $3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ，H 点为化合物 C 的熔点，其熔程为 $(71 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。当向此化合物中加入组分 A $[(\text{NH}_2)_2\text{CO}]$ 或 B $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-]$ 时，都会使熔点降低。虽然 G 点也生成了化合物 D，但由于熔点过高，故不可取。H 点生成的化合物 C 则是所需要的物质。

从报道的二组分的离子液体来看，其熔点一般均低于 100°C 。因此，本文的季铵盐与尿素形成的二元体系，在 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 摩尔分数为 20%~80% 之间时，除含量为 33% 以外，均为离子液体。

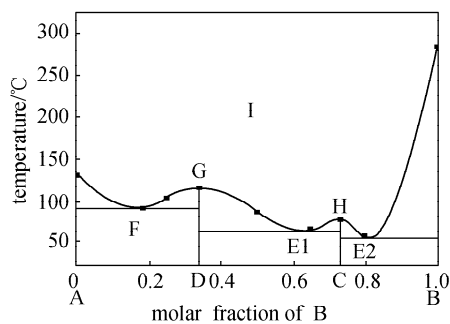


图 1 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 体系相图

Fig. 1 Phase diagram of $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ system

2.2 红外光谱分析

图 2 是化合物 C 的 IR 谱图。对比纯 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 的 IR 谱图发现，反应后 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 中羰基的吸收峰发生变化，由原来的 1690.72 cm^{-1} 转移到 1619.10 cm^{-1} 。由于季铵盐类化合物中 N^+ 并无明显的特征峰^[15]，从反应前 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 的 IR 图中发现，在 $1500 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1200 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 区有中等强度的峰，但反应后均有不同程度的红移。这是因为反应中的相互作用会削弱或破坏 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的氢键作用力，使吸收峰发生红移。而 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 中的羰基在反应前后特征峰值有所变化，说明 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 的羰基氧原子有和季铵盐配位的趋势，从而形成配位键。正是这种配位键的形成，使得 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 中的阴阳离子键减弱，导致了熔点的降低。

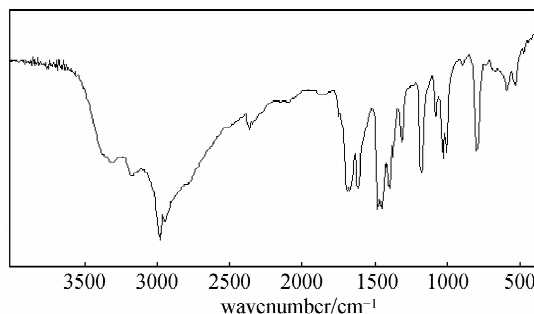


图 2 化合物 C 的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of compound C

由此可见，尿素和 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ \text{Cl}^-$ 的特征峰在反应后均有不同程度的红移，说明有新的物质生成，即化合物 C。

2.3 差热-热重分析

用 SDT-2960 型差热-热重联用分析仪对化合

物 C 进行分析。样品在 25°C 稳定数分钟后, 开始升温, 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描区间为 $0 \sim 350^\circ\text{C}$ 。图 3 是化合物 C 的差热-热重分析图。在 350°C 以下时, DTA 曲线显示 3 个吸热峰, 结合其相图分析, 化合物 C 在此温度区间可能有相变; 由图 3 的 TGA 曲线可知, 化合物 C 从 70°C 左右开始熔融, 到 250°C 左右迅速分解, 失重 80% 左右。在 330°C 左右分解达 96.01%。在室温到 250°C 区间内, 化合物 C 可以稳定存在, 分解率 $< 5\%$ 。

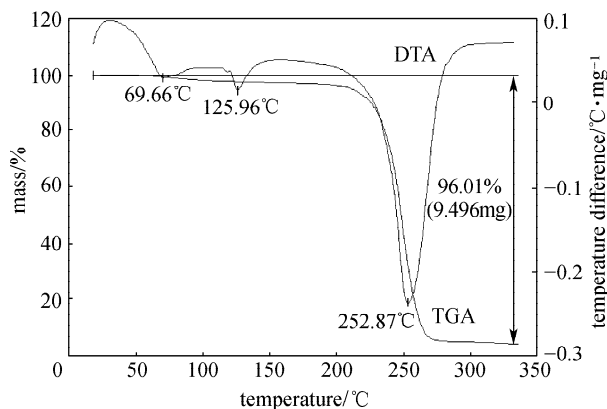


图 3 化合物 C 差热-热重图

Fig. 3 TGA-DTA diagram of compound C

2.4 X 射线粉末衍射分析

图 4 为化合物 C 的 X 射线粉末衍射图。对应尿素的 X 射线粉末衍射主要数据发现, 在 2θ 为 $12^\circ \sim 21^\circ$ 、 $26^\circ \sim 31^\circ$ 处均有特征峰, 并与反应物的 X 射线粉末衍射数据对比有明显改变。在 2θ 为 18.45° 附近出现最强的衍射峰, 对应的 d 值为 4.89819 nm 。在 2θ 为 30.37° 附近有新峰生成, 对应 d 值为 2.95263 nm 。与原料主要衍射峰相比, 化合物 C 的特征峰相对强度和衍射角均有明显变化, 并且出现了新的衍射峰, 说明化合物 C 是一种新的物质, 并不单纯是季铵盐和配位体的机械混合物。根据原料反应的摩尔比, 确定其分子式为 $3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 。

3 结 论

(1) 在 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}/(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 摩尔比为 $1:3$ 的条件下, 合成了一种新型的配位离子液体 $3(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{Cl}^- \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 。通过对物质进行测定、表征, 确定其为新物质。

(2) 本方法采用的合成路线简便, 反应用时较短, 生成的化合物具有很好的热稳定性和化学稳定

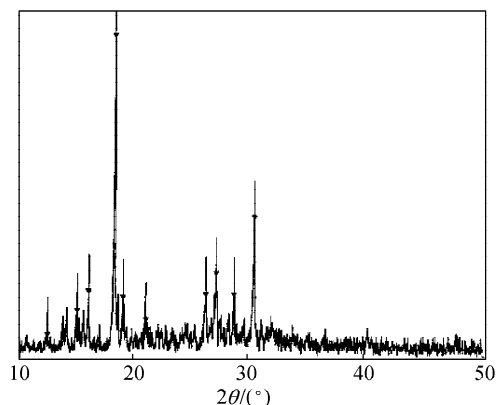


图 4 化合物 C 的 X 射线粉末衍射图

Fig. 4 XRD diagram of compound C

性。合成所需原料价格低廉, 适于工业化生产。

References

- [1] Welton T. Room temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, 1999, **99** (8): 2071-2083
- [2] Seddon K R. Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Biotec.*, 1997, **68** (4): 351-356
- [3] Wilkes J S. Properties of ionic liquid solvents for catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, **214** (1): 11-17
- [4] Olivier H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1999, **146** (1/2): 285-289
- [5] Gu Yanlong (顾彦龙), Shi Feng (石峰), Deng Youquan (邓友全). Research and application of ionic liquids in catalysis and separation. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (12): 1957-1963
- [6] Liu Liying (刘丽英), Chen Hongzhang (陈洪章). Application of ionic liquids in biocatalysis. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (3): 382-386
- [7] Wilkes J S, Zaworotko M. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1992 (13): 965-967
- [8] Tao Guohong (陶国宏), Chen Zhiyu (陈知宇), He Ling (何玲), Kou Yuan (寇元). Design of novel liquid-liquid biphasic catalytic system: π -acceptor ligand ionic liquids. *Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2005, **26** (3): 253-260
- [9] Wasserscheid P B, Smann A, Bolm C. Synthesis and properties of ionic liquids derived from the 'chiral pool'. *Chem. Commun.*, 2002 (3): 200-201
- [10] Zhang Fan (张帆), Xu Danqian (许丹倩), Liu Baoyou (刘宝友), Luo Shuping (罗书平), Yang Wenlong (杨文龙), Xu Zhenyuan (徐振元). Acetalization of aldehydes (ketones) with diols catalyzed by bronsted acidic ionic liquids.

- Chinese Journal of Catalysis* (催化学报), 2005, **26** (9): 815-818
- [11] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105** (44): 10942-10949
- [12] Zhao Dishun (赵地顺), Zhang Xingchen (张星辰), Zhou Qingze (周清泽), Li Huiyong (李会勇), Zhang Yue (张越), Xiong Peiwen (熊培文). A study of new solid electrolytes based on urea and thiourea. *Chem. J. Chin. Univ. (China)* (高等学校化学学报), 1999, **20** (5): 768-771
- [13] Zhao Dishun (赵地顺), Zhang Xingchen (张星辰), Zhou Qingze (周清泽), Li Huiyong (李会勇), Zhang Yue (张越), Xiong Peiwen (熊培文). Analysis of conductive process of the solid electrolyte based on urea and thiourea. *Chem. J. Chin. Univ. (China)* (高等学校化学学报), 2000, **21** (5): 794-796
- [14] Andrew P Abbott, Glen Capper, David L Davies, Raymond K Rasheed, Vasuki Tambyrajah. Novel solvent properties of choline chloridelurea mixtures. *Chem. Commun.*, 2003 (1): 70-71
- [15] Xie Jingxi (谢晶曦), Chang Junbiao (常俊标), Wang Xuming (王绪明). IR Using in Organic Chemistry and Medicinal Chemistry (红外光谱在有机化学和药物化学中的应用). Beijing: Science Press, 2001: 94