

离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯的制备与应用

蒋小川 于春影 冯 婕 李春喜* 王子锦
(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要:以磷酸三丁酯和 N-甲基咪唑为原料,一步合成出了 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐。该产品为一种新型的水溶性离子液体,浅棕色,其在 25 °C 下的黏度和密度分别为 $3.45 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 和 1.045 kg/m^3 。经电喷雾质谱测定其阴阳离子分别为磷酸二丁酯 $[(\text{BuO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}]^-$ 和 1-丁基-3-甲基咪唑。由于空间位阻的影响,无论磷酸三丁酯和 N-甲基咪唑的摩尔比如何,其产物中只有磷酸二丁酯阴离子,因此产物纯度高,易分离。实验表明,该离子液体对汽油中的 3-甲基噻吩和二苯并噻吩具有良好的萃取效果,可望用于汽柴油的脱硫过程。

关键词:离子液体; 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐; 制备; 脱硫

中图分类号: TQ031.2

离子液体是指在室温附近的温度范围内均为液体的离子化合物,由于液体温度区间大、溶解范围广、蒸气压极低、热稳定性好等特性,将有望成为过程工业的一种重要绿色溶剂。离子液体最早应用在电化学领域^[1],近年来,对它的研究已经扩展到各种领域中去,如反应溶剂^[2-3],催化剂^[4],脱硫^[5]等方面的研究。

离子液体经过近 20 年的研究,其家族逐渐壮大,但基本上是由含氮或含磷有机阳离子与电荷比较分散的复杂的无机阴离子构成。所涉及的阳离子包括咪唑环取代物 $[\text{Rmim}]^+$,吡啶环取代物 $[\text{Rpy}]^+$,季胺 $[\text{R}_4\text{N}]^+$,季磷 $[\text{R}_4\text{P}]^+$ 等离子;阴离子包括 $[\text{Al}_x\text{X}_y]^{n-}$ (X 为卤素离子)、 $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 等。

本文制备了一类离子液体,其阴离子为烷基磷酸酯盐。该离子液体通过一步反应制得,反应条件温和,操作简单,产率达 90% 以上,分离简单,纯度高,具有工业化应用前景。

1 磷酸酯类离子液体的合成

1.1 主要试剂及仪器

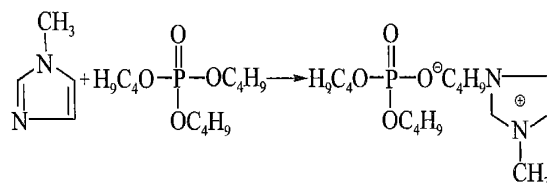
试剂 磷酸三丁酯(分析纯); N-甲基咪唑(工

业级);无水乙醚(分析纯)。

仪器 250 mL 三口烧瓶,冷凝管,HH-YS 型恒温油浴锅,分液漏斗,R-201 型旋转蒸发器,SHZ-D()循环水式真空泵,AV600MHZ 高分辨液体核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司),LCMS2010 电喷雾质谱(日本岛津公司),GC2010 气相色谱仪(日本岛津公司),旋转黏度计(上海天平仪器厂),TGS-2 热重分析仪,100 mL 密度瓶

1.2 磷酸酯类离子液体的合成

1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐可以通过 N-甲基咪唑与磷酸三丁酯一步反应制得。其反应的机理为烷基化反应,反应方程如下式所示。



将等摩尔的 N-甲基咪唑和磷酸三丁酯混合于圆底烧瓶中,烧瓶置于温度为 150 °C 的油浴锅内,反应 10 h 后,自然冷却,即得到浅棕色透明产物。反应结束后,用乙醚纯化反应产物。因为乙醚与 N-甲基咪唑和磷酸三丁酯混溶,但与离子液体产物不溶。用乙醚多次洗产物以确保完全除去 N-甲基咪唑和磷酸三丁酯,最后真空除去乙醚。离子液体的收率为 86.8%。通过 ^1H NMR 测得其纯度在 98% 以上。

将摩尔比为 3:1 和 5:1 的 N-甲基咪唑和磷酸三丁酯混合于圆底烧瓶中,采用与上述相同的反应

收稿日期: 2005-04-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20376004)

第一作者: 男,1967 年生,博士生

*通讯联系人

E-mail: Licx@mail.buct.edu.cn

条件,反应结束后,用旋转真空蒸发仪蒸出未反应的 N-甲基咪唑,再用乙醚洗涤纯化,离子液体的收率在 95% 以上,通过 ^1H NMR 测其纯度 98% 以上。

1.3 产品质量分析

将纯化后的离子液体用 AV600MHz 核磁共振波谱仪,以 4,4-二甲基-4-杂戊磺酸钠 DSS 为内标测定的结果如图 1 所示。

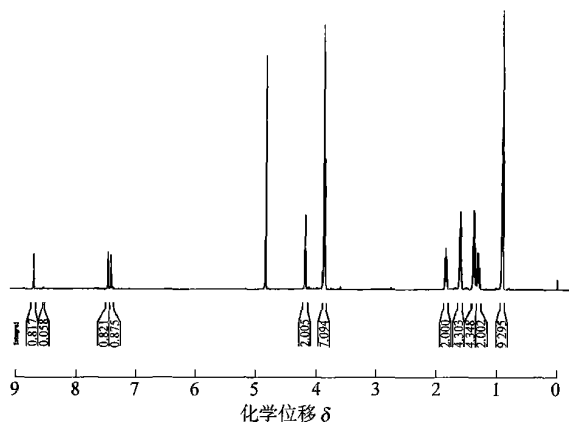


图 1 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐 ^1H NMR 谱图

Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate

δ : 8.707 (1H, s, NCHN), 7.467 (1H, s, NCH), 7.418 (1H, s, NCH), 4.186 (2H, t, 偶合常数 $J = 7.2$ Hz, NCH₂), 3.879 (3H, s, NCH₃), 3.857 (4H, q, $J = 6.6$ Hz, (—OCH₂)₂), 1.838 (2H, m, $J = 7.2$ Hz, NCH₂CH₂), 1.602 (4H, m, $J = 6.6$ Hz, (—OCH₂CH₂)₂), 1.369 (4H, m, $J = 7.2$ Hz, (—OCH₂CH₂CH₂)₂), 1.300 (2H, m, $J = 7.2$ Hz, NCH₂CH₂CH₂), 0.907 (6H, t, $J = 7.2$ Hz, (—OCH₂CH₂CH₂CH₃)₂), 0.914 (3H, t, $J = 7.2$ Hz, NCH₂CH₂CH₂CH₃)

由图 2 可见, m/z : 139.1 [BuMeN₂⁺(CH)₃, 100%]; 209.1 [(BuO)₂P(O)O⁻, 100%], Bu 为丁基 C₄H₉—, Me 为甲基 CH₃—。图 2 中阳离子的相对分子质量为: 139.1 和 487.5, 阴离子相对分子质量为: 209.1 和 557.6。其中 487.5 和 557.6 分别对应于阳离子簇 [C₂A]⁺ (487.5 = 139.1 × 2 + 209.1) 和阴离子簇 [CA₂]⁻ (557.6 = 139.1 + 209.1 × 2)。说明离子液体中存在着大量的离子簇, 其电荷与单个阴阳离子相同, 但其体积要大的多, 这在很大程度上限制了离子簇的电迁移速度, 因此离子液体的电导要比金属熔盐为低。但在电喷雾质谱图中未发现有其

它类型的离子簇 [C_xA_y]ⁿ⁻ 存在, 这说明在该离子液体中只存在单个离子和三离子团簇。

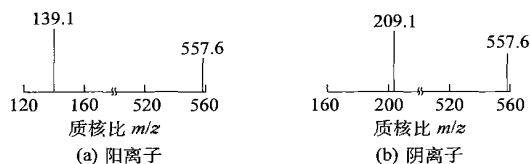


图 2 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯质谱图

Fig. 2 MS spectrum of 1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate

采用 TGS-2 热重分析仪测定的 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐的热分解温度为 274.96, 起始分解温度为 210.37。

采用旋转黏度计和比重瓶法分别测定了 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐在 20 ~ 50 的黏度和密度数据, 结果如表 1 所示。可见, 在 20 ~ 50 内, 其黏度随温度的升高迅速降低而密度变化极小, 不超过 0.6%。

表 1 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐在不同温度下的物性

Table 1 Physical property of 1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate at various temperatures

温度/	黏度/ (Pa·s)	密度/ (g/cm ³)
20	4.8	1.046
25	3.45	1.045
30	1.01	1.045
35	0.73	1.044
40	0.58	1.042
45	0.45	1.041
50	0.32	1.040

核磁共振谱和电喷雾质谱的分析结果表明: 无论 N-甲基咪唑与磷酸三丁酯的摩尔比为 1:1、3:1 还是 5:1, 其反应产物都完全相同, 即磷酸三丁酯分子中只有一个丁基可以发生取代反应, 而不发生丁基的二级和三级取代生成 [(BuO)PO₃]²⁻ 和磷酸根 [PO₄]³⁻。这是由于磷酸三丁酯分子的空间位阻影响, 使得两种不同摩尔比的反应物得到的产物相同。

2 磷酸酯类离子液体的脱硫实验

配制汽油为正己烷 + 3-甲基噻吩, 正己烷 + 二苯并噻吩。汽油中的硫化物主要以噻吩和噻吩衍生物的形式存在, 减少噻吩类硫化物是降低汽油硫含

量的关键。

常压下,在带有磁力搅拌的 50 mL 锥形瓶中加入一定量的离子液体和一定比例的含噻吩的油样(剂油体积比为 1.2 ~ 1.0),室温搅拌,反应 10 ~ 20 min。反应结束后稍静置,反应产物与离子液体清晰分层,取出上层油样,并用气相色谱测定油样的硫含量,实验结果如图 3 所示。如图 3 所示该离子液体对汽油中的噻吩和苯并噻吩具有良好的脱除能力,油样在 5 次萃取之后,含硫量降至环保要求以内。

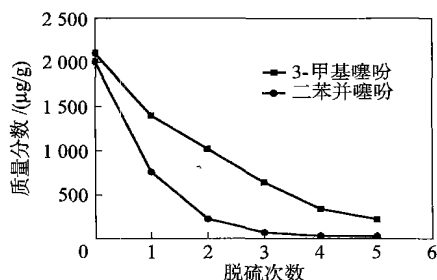


图 3 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐对不同油样的脱硫情况

Fig. 3 Desulfurization of 1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate for different oil samples

3 结论

以磷酸三丁酯与 N-甲基咪唑为原料,在 150

下反应 10 h,一步合成 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸二丁酯盐。该离子液体对汽油中的 3-甲基噻吩和二苯并噻吩脱硫效果显著。

参 考 文 献

- [1] De Souza Roberto F, Padilha Janine C, Goncalves Reinaldo S, *et al.* Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5(8): 728 - 731.
- [2] Ahmed Kamal, Gagan Chouhan. Chemoenzymatic synthesis of enantiomerically pure 1,2-diols employing immobilized lipase in the ionic liquid [bmim]PF₆[J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(48): 8801 - 8805.
- [3] Peng Y Q, Song G H. Microwave-assisted clean synthesis of 6-aryl-2,4-diamino-1,3,5-triazines in [bmim][PF₆][J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(27): 5313 - 5316.
- [4] Yadav J S, Reddy B V S, Eeshwaraiah B, *et al.* Bi(O Tf)₃/[bmim]BF₄ as novel and reusable catalytic system for the synthesis of furan, pyrrole and thiophene derivatives[J]. *Tetrahedron Letters*, 2004, 45(30): 5873 - 5876.
- [5] Lo Wen Hen, Yang Hsiao Yen, Wei Guor Tzo. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids[J]. *Journal of The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, 2003, 5(5): 639 - 642.

Synthesis and application of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate

JIANG Xiao-chuan YU Chun-ying FENG Jie LI Chun-xi WANG Zi-hao

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium dibutyl phosphate, was prepared by reacting tributylphosphate with methylimidazole directly, which is a new kind of ionic liquid being light brown and water soluble, and is solely composed of [BMim]⁺ and [(BuO)₂P(O)O]⁻ confirmed by the electric spraying mass chromatography. Its viscosity and density at 298 K are 3.450 × 10⁻³ Pa·s and 1.045 kg/m³, respectively. Only one product [BMim]⁺ [(BuO)₂P(O)O]⁻ is formed and no other anions such as [(BuO)P(O)O₂]²⁻ and [PO₄]³⁻ can be found irrespective of the variation of mole ratio of methylimidazole to tributyl phosphate due to the effect of steric hindrance. Hence the product is of high purity and easy to be separated. More importantly, this kind of ionic liquid shows good desulfurization effects on 3-methylthiophene and dibenzothiophene in gasoline.

Key words: ionic liquid; 1-butyl-3-methylimidazolium dibutylphosphate; synthesis; desulfurization