

新型离子液体 1-烷基-3-甲基咪唑苯甲酰基三氟硼酸盐的合成与性质

郭一江 陈庆德* 沈兴海*

(北京大学化学与分子工程学院 放射化学与辐射化学重点学科实验室,
北京分子科学国家研究中心 北京大学应用物理与技术研究中心 北京 100871)

摘要 合成了新型离子液体 1-烷基-3-甲基咪唑苯甲酰基三氟硼酸盐 $[C_n\text{mim}][\text{BTB}]$ ($n = 4, 6, 8$) , 并通过 NMR、差热、热重等方法研究了其基础物化性质。结果发现 3 种离子液体的分解温度在 200 °C 左右; 随着阳离子碳链的增长, 离子液体的粘度、熔点逐渐升高, 并从亲水性变为疏水性。尤其是疏水性的 $[C_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[C_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 在与水长时间的混合中表现出较好的稳定性, 基本解决了四氟硼酸盐离子液体亲水性强、 BF_4^- 易水解的缺点, 有望用于乏燃料后处理并提高临界安全。

关键词 含硼离子液体; 酰基三氟硼酸盐; 疏水性; 稳定性

中图分类号: O645.4; O652.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2019)10-1186-08

DOI: 10.11944/j.issn.1000-0518.2019.10.190163

离子液体是一类熔点低于 100 °C 的新型有机盐。相对于传统有机溶剂, 其具有诸多优点^[1]: 1) 化学稳定性和热稳定性较高, 不可燃; 2) 蒸汽压低; 3) 电化学窗口宽, 电导率高; 4) 溶解能力强, 对于很多有机物、无机物具有很好的溶解能力; 5) 可改变阴、阳离子组成来调节其理化性质。由于自身独特的优点, 其在电化学、有机合成、液液萃取、催化和纳米材料等方面得到了广泛研究^[2-3]。

Harmon 等^[4] 曾通过蒙特卡罗核粒子运输程序计算得到了 Pu 在 H_2O 、1-乙基-3-甲基咪唑氯铝酸盐 ($[C_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$) 和 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ($[C_2\text{mim}][\text{BF}_4]$) 中的最小临界浓度分别为 8、150 和 1000 g/L, 说明 $[C_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的使用可以大大提高临界安全。但四氟硼酸盐类离子液体普遍存在的亲水性强、 BF_4^- 易水解等缺点限制了其应用^[5]。虽然增长阳离子碳链可增强离子液体疏水性, 但 BF_4^- 的水解却更为严重^[6]。于是, 人们主要采用全氟烷基^[7-15] 或氰基^[16-18] 替代氟, 以增强离子液体的疏水性和稳定性。但是, 前者仍呈现出一定程度的亲水性, 而后者则在合成中易产生剧毒废物。

2007 年, Nozaki 等^[19] 首次公开了一种新型酰基三氟硼酸钾盐的合成。随后, 多个课题组^[20-26] 对该类化合物的合成方法进行了优化。值得注意的是, 此类化合物的稳定性得到 Molander 等^[20] 的肯定。但到目前为止, 尚未见其用于离子液体合成的报道。为了解决四氟硼酸盐类离子液体的上述缺点, 我们尝试合成一系列以苯甲酰基三氟硼酸根 (BTB^-) 为阴离子的新型离子液体, 并对其稳定性等物化性质进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

二异丙胺(北京化玻站生物分析技术有限公司); 正丁基锂(2.5 mol/L 己烷溶液)、硼酸三乙酯、碘乙烷购自苏州星科元信息科技有限公司; 丙酮、氢氟酸(质量分数 40% 的水溶液)、*N,N*-二甲基硫代甲

2019-06-04 收稿, 2019-07-24 修回, 2019-08-29 接受

国家自然科学基金(U1830202, U1507203) 资助

通讯联系人: 陈庆德, 副教授; Tel: 010-62755200; E-mail: qdchen@pku.edu.cn; 研究方向: 超分子化学与核燃料化学

共同通讯联系人: 沈兴海, 教授; Tel: 010-62765915; E-mail: xshen@pku.edu.cn; 研究方向: 超分子化学与核燃料化学

酰胺购自北京翰隆达科技发展有限公司; 氟化钾、碳酸钾购自北京百灵威科技有限公司。碘苯购自北京百捷生物科技有限公司; 四氢呋喃(超干溶剂)购自艾览化工科技公司; 以上均为分析纯试剂。1-烷基-3-甲基咪唑溴盐 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Br}$ ($n=4, 6, 8$) 购自中国科学院兰州化学物理研究所, 纯度高于 99%。

采用 Bruker-500 MHz 型核磁共振仪(NMR, 瑞士 Bruker 公司) 采集离子液体的 ^1H NMR、 ^{19}F NMR 和 ^{13}C NMR 谱图。采用 Vario EL 型元素分析仪(德国 Elementar Analysensysteme GmbH 公司) 进行元素分析。离子液体中的水含量通过 DL31 型卡尔费休水份测定仪(瑞士 METTLER TOLEDO 公司) 进行测定。经检测, 各离子液体的水含量均低于 300 mg/L。离子液体的粘度在 DV3T 型粘度计(美国 BROOKFIELD 公司) 上测定, 测量的温度范围为 25 ~ 75 °C。离子液体的分解温度通过 Q600 SDT 型热重-差热同步测定仪(TG-DSC, 美国 TA 公司) 在 N_2 气氛下测定, 升温速率为 10 °C/min, 测量的温度范围为 25 ~ 600 °C。离子液体的熔点通过 Q100 型差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司) 在 N_2 气氛下测定, 升温速率为 10 °C/min, 测量的温度范围为 -80 ~ 40 °C。水溶液中 B 元素的浓度采用 Prodigy 全谱直读电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Leeman 公司) 测量。

1.2 苯甲酰基三氟硼酸钾(K[BTB])的合成

采用文献[25]所述方法合成: 干燥 N_2 气氛下, 将 10.2 g (0.1 mol) 的 *N,N*-二异丙胺溶于 200 mL 四氢呋喃中, 用干冰-丙酮浴将其冷却至 -78 °C, 搅拌 15 min, 加入 40.4 mL 2.5 mol/L 正丁基锂的己烷溶液并搅拌 10 min。在干冰-丙酮浴中加入适量液氮使丙酮凝固以控制温度在 -110 °C 左右, 搅拌 15 min。加入 14.7 g (0.1 mol) 硼酸乙酯并反应 15 min 后, 逐滴加入 9.01 g (0.1 mol) *N,N*-二甲基硫代甲酰胺。待丙酮完全融化后, 继续反应 1 h。随后移出干冰-丙酮浴, 继续反应 25 min。再次用干冰-丙酮浴降温至 -78 °C, 加入 26.4 mL 质量分数 40% 的氢氟酸水溶液, 反应 2 h。升温至 0 °C, 加入 62.8 g (0.45 mol) 碳酸钾固体, 剧烈搅拌 10 min。随后, 加入 100 mL 二氯甲烷, 充分搅拌, 过滤。将滤饼在真空 60 °C 真空干燥 12 h, 得 *N,N*-二甲基硫代氨基甲酰基三氟硼酸钾(产物 I)。

将产物 I 溶于 300 mL 丙酮中, 加入 18.81 g (0.12 mol) 碘乙烷, 室温下反应 19 h。旋蒸除去溶剂, 得(乙硫基)(*N,N*-二甲亚铵基)甲基三氟硼酸盐(产物 II)的粗产品。将其用二氯甲烷多次提取, 合并提取液, 旋蒸除去溶剂, 在 60 °C 条件下真空干燥 24 h, 得产物 II。

在干燥 N_2 气氛下, 将 0.2 g (1.08 mmol) 产物 II 和 0.22 g (1.08 mmol) 碘苯溶于 2 mL 四氢呋喃中, 用干冰-丙酮浴冷却至 -78 °C。逐滴加入 0.432 mL 2.5 mol/L 正丁基锂的己烷溶液。1 h 后, 加入 0.08 mL (1.08 mmol) 丙酮终止反应。10 min 后, 加入 0.5 mL 6.5 mol/L KF 溶液, 移出干冰-丙酮浴, 继续搅拌 1 h。然后, 加入 2 mL 二氯甲烷搅拌, 过滤。用二氯甲烷多次洗涤固体产物, 弃去洗涤液。残余固体用丙酮多次提取, 合并提取液, 旋蒸除去溶剂后得到 K[BTB], 产率 37%。

1.4 离子液体的合成

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ 的合成路线如图 1 所示, 具体如下: 将等物质的量的 K[BTB] 与 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 溶于适量丙酮中, 在室温下反应 12 h。旋蒸除去溶剂后加入适量二氯甲烷和水, 振荡后分相。旋蒸除去所收集有机相中的溶剂后, 在 60 °C 真空干燥 24 h, 得黄色透明液体, 产率 67%。 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 与 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 的合成方法与之相似, 二者产率均为 90%。

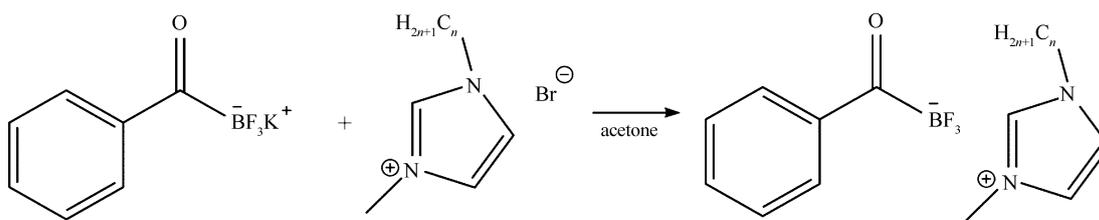


图 1 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BTB}]$ ($n=4, 6, 8$) 的合成路线图

Fig. 1 Synthetic route of $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BTB}]$ ($n=4, 6, 8$)

通过 ^1H NMR(见辅助材料图 S1)、 ^{13}C NMR(见辅助材料图 S2)和元素分析对其进行了表征。结果如下:

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$: ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3) δ : 9.32(s, 1H) 8.09(d, $J=7.0$ Hz, 2H) 7.43~7.35(m, 3H) 7.26(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 7.20(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 4.13(t, $J=7.4$ Hz, 2H) 3.90(s, 3H) 1.79~1.72(m, 2H) 1.32~1.23(m, 2H) 0.87(t, $J=7.4$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3) δ : 137.51, 131.42, 128.34, 128.04, 123.43, 121.85, 49.74, 36.26, 31.98, 19.38, 13.29。元素分析值/%: C 57.79, H 6.44, N 8.90(理论值/%: C 57.72, H 6.48, N 8.97)。

$[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$: ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3) δ : 9.32(s, 1H) 8.09(d, $J=7.0$ Hz, 2H) 7.43~7.35(m, 3H) 7.26(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 7.20(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 4.13(t, $J=7.4$ Hz, 2H) 3.90(s, 3H) 1.79~1.72(m, 2H) 1.32~1.23(m, 6H) 0.87(t, $J=7.4$ Hz, 3H)。 ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3) δ : 137.45, 131.40, 128.34, 128.02, 123.46, 121.83, 49.99, 36.26, 30.99, 30.06, 25.81, 22.32, 13.86。元素分析值/%: C 60.00, H 7.14, N 8.29(理论值/%: C 60.00, H 7.12, N 8.23)。

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$: ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3) δ : 9.32(s, 1H) 8.09(d, $J=7.0$ Hz, 2H) 7.43~7.35(m, 3H) 7.26(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 7.20(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 4.13(t, $J=7.4$ Hz, 2H) 3.90(s, 3H) 1.79~1.72(m, 2H) 1.32~1.23(m, 10H) 0.87(t, $J=7.4$ Hz, 3H)。 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 的 ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3) δ : 137.43, 131.41, 128.34, 128.02, 123.48, 121.83, 50.00, 36.25, 31.66, 30.13, 28.92, 26.18, 22.56, 14.03。元素分析值/%: C 61.93, H 7.70, N 7.57(理论值/%: C 61.97, H 7.66, N 7.61)。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的熔点与热稳定性

我们对 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BTB}]$ ($n=4, 6, 8$)进行了DSC分析(图2),并进一步得到了相关过程的热力学参数(表1)。在升温过程中,测得 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ 的玻璃化转变温度为 -62.3°C ,熔化温度为 5.5°C (图2曲线a)。 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 的熔点为 17.2°C ,玻璃化转变温度为 -59.2°C (图2曲线b)。此外, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 的DSC曲线还在 -23.4°C 处出现了明显的放热峰(图2曲线b),即在升温过程中存在一个冷结晶过程,离子液体从玻璃态转变为晶体^[27]。 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 的熔点为 32.1°C (图2曲线c),因而在室温时为固态。与 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 平直的降温DSC曲线(未给出)不同, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 在降温过程中在 -6.5°C 处出现了一个明显的结晶放热峰(图2曲线d)。这使得在 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 的升温DSC曲线(图2曲线c)中 -19.2°C 处出现的吸热峰不可能是玻璃化转变的信

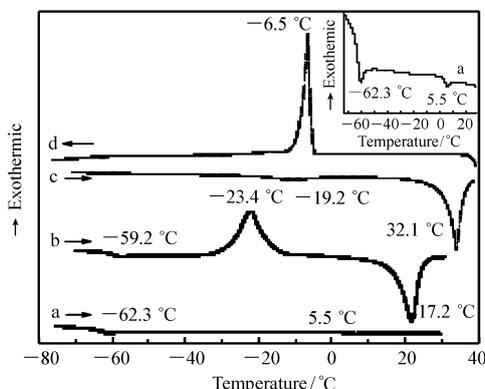


图2 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ (a)、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ (b)和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (c,d)的DSC曲线(插图:放大的曲线a)

Fig. 2 DSC curves of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ (a), $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ (b) and $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (c,d)

Inset: enlarged curve a

号,而有可能在此温度下发生了晶型的转变^[27]。由此可见,3种1-烷基-3-甲基咪唑苯甲酰基三氟硼酸盐的熔化温度均低于100℃,为离子液体。

表 1 离子液体的热力学参数

Table 1 Thermodynamic parameters of ionic liquids

		[C ₄ mim][BTB]	[C ₆ mim][BTB]	[C ₈ mim][BTB]
Melting	Temperature/°C	5.5	17.2	32.1
	$\Delta H_m / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.11	15.86	17.73
	$\Delta S_m / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	0.39	53.87	57.73
Glass transition	Temperature/°C	-62.3	-59.2	-
	$\Delta H_m / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	0.34	0.44	-
	$\Delta S_m / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	1.61	2.05	-
Crystallization	Temperature/°C	-	-	-6.5
	$\Delta H_m / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-	-	-16.96
	$\Delta S_m / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-	-	-63.64
Cold crystallization	Temperature/°C	-	-23.4	-
	$\Delta H_m / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-	-15.47	-
	$\Delta S_m / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-	-61.67	-
Solid-solid transition	Temperature/°C	-	-	-19.2
	$\Delta H / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-	-	0.12
	$\Delta S / (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	-	-	0.46

进一步通过热重分析(TGA)测试了所合成离子液体的热稳定性。如图3所示,3种离子液体皆在200℃左右开始分解,到400℃基本分解完全。这说明,此3种离子液体的热稳定性主要取决于阴离子结构,阳离子上碳链长度的变化对分解温度影响不明显。考虑到热分解温度,其在不超过200℃的环境中可放心使用。

2.2 离子液体的水溶性及稳定性

离子液体的水溶性在液液萃取等领域是需要重点关注的一项性质。为研究所合成3种离子液体的水溶性,我们将0.5g [C_nmim][BTB] (n=4, 6, 8) 与0.5mL三次水在2mL离心管中混合,25℃下振荡(240 r/min)一定时间。结果发现,3h后,尚有少量[C₄mim][BTB]未溶;6h后,基本与水混溶。12h后,停止振荡,静置, [C₆mim][BTB]及[C₈mim]

[BTB]与水保持着清晰的两相界面,离子液体位于水的下方,说明二者具有一定的疏水性。通过ICP-AES测定水相中B元素的含量,计算出[C₆mim][BTB]及[C₈mim][BTB]在水中的浓度分别为54.5和15.9mmol/L,均低于1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₄mim][PF₆])的84.5mmol/L^[11],分别与1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺([C₂mim][NTf₂])的48.9mmol/L和1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲烷磺酰亚胺([C₄mim][NTf₂])的15.7mmol/L^[28]接近(表2)。鉴于[C₂mim][NTf₂]、[C₄mim][NTf₂]和[C₄mim][PF₆]在离子液体萃取体系中最常用,有理由可以相信[C₆mim][BTB]和[C₈mim][BTB]可用于液液萃取领域。由于此类离子液体的疏水性随碳链长度的增加而增强,将来可选用不同碳链长度的咪唑阳离子来进一步调节其疏水性,以满足实际需求。

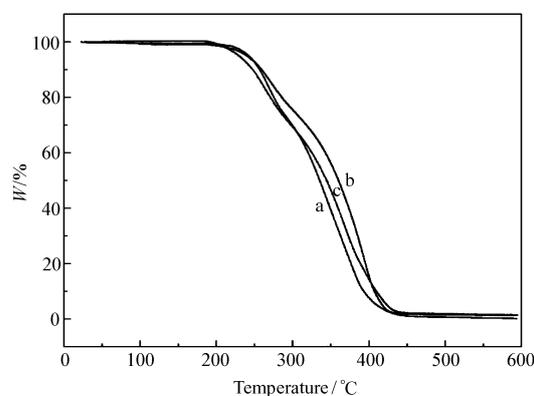


图3 [C₄mim][BTB] (a)、[C₆mim][BTB] (b) 和 [C₈mim][BTB] (c) 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of [C₄mim][BTB] (a), [C₆mim][BTB] (b) and [C₈mim][BTB] (c)

表2 离子液体的黏度及在水中溶解度(25 °C)

Table 2 Viscosity and solubility in water of ionic liquids(25 °C)

Ionic liquids	Viscosity/cP	Solubility/(mmol·L ⁻¹)
[C ₄ mim][PF ₆]	450 ^[31]	84.5 ^[9]
[C ₄ mim][BF ₄]	180 ^[29]	miscible ^[4]
[C ₂ mim][NTf ₂]	27 ^[30]	48.9 ^[28]
[C ₄ mim][NTf ₂]	69 ^[30]	15.7 ^[28]
[C ₄ mim][BTB]	220*	soluble*
[C ₆ mim][BTB]	285*	54.5*
[C ₈ mim][BTB]	344*	15.9*

* This work.

我们进一步将与水混合并振荡不同时间后的[C₆mim][BTB]、[C₈mim][BTB]进行干燥处理,测定其¹⁹F NMR谱图。两离子液体的谱图(图4)均在143.06~143.81 mg/L区间出现了对应于BTB⁻中F的核磁共振吸收峰^[25]。在经历与水不同时间的混合后,其谱图(图4)在更高位移区未出现新的峰,且BTB⁻中F的核磁共振吸收峰未出现明显的位移,说明离子液体中的BTB⁻未出现明显的水解现象^[25]。这就是说,在有水的环境中,两离子液体具有较好的稳定性,这将有利于其在液液萃取等领域中的应用。

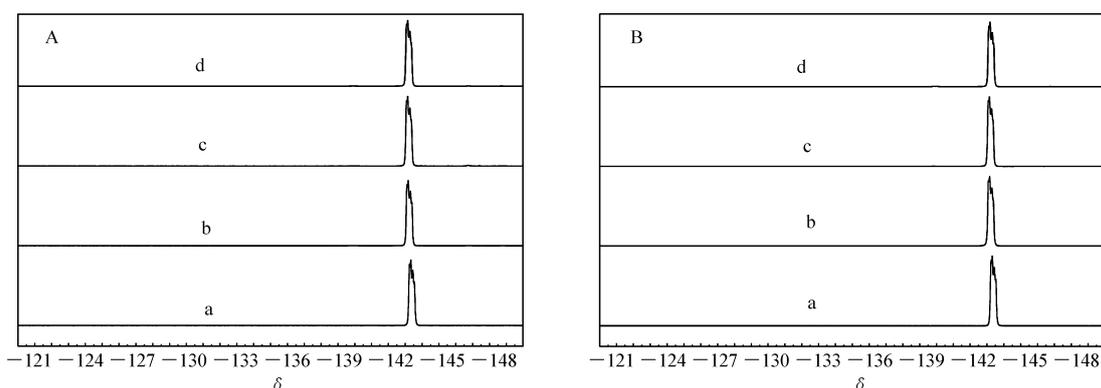


图4 [C₆mim][BTB](A)和[C₈mim][BTB](B)与H₂O混合0 h(a)、3 h(b)、6 h(c)和12 h(d)后的¹⁹F NMR谱图

Fig. 4 ¹⁹F NMR spectra of [C₆mim][BTB](A), [C₈mim][BTB](B) after mixing with H₂O for 0 h(a), 3 h(b), 6 h(c) and 12 h(d)

2.3 离子液体的粘度

各离子液体的动力学粘度数据如图5所示。当温度为298.15 K时,[C₄mim][BTB]的粘度为220 cP,略高于粘度为180 cP的[C₄mim][BF₄]^[29]。这可能是BTB⁻的体积大于BF₄⁻的缘故。随碳链长度增加,粘度也随之升高,[C₆mim][BTB]和[C₈mim][BTB]的粘度分别为285和344 cP,这可能是由于碳链长度增加导致范德华力增加的缘故。与离子液体萃取体系中常用的离子液体相比,[C₆mim][BTB]和[C₈mim][BTB]的粘度高于[C₄mim][NTf₂]与[C₂mim][NTf₂]^[30],但低于[C₄mim][PF₆]^[31](表2)。这将不会影响其在液液萃取领域中的应用。

对于[C₄mim][BTB],当温度从298.15 K增加至348.15 K时,其粘度从220 cP迅速降低至20 cP。[C₆mim][BTB]和[C₈mim][BTB]的变化趋势与[C₄mim][BTB]相似。当温度为348.15 K时,3种离子液体的粘度在20~30 cP之间,阳离子碳链长度的改变对粘度影响较小。

多数离子液体的粘度与温度间的关系符合VFT(Vogel-Fulcher-Tammann)经验公式(式(1))^[32]。

$$\lg(\eta) = A + B/(T - T_0) \quad (1)$$

式中A、B、T₀为与熔体组成有关的常数,η为动力学粘度(cP)。于是,我们进一步尝试用VFT公式对得到的实验粘度数据进行拟合(图5),拟合参数列于表3中。从表3可知,拟合的相关系数R²皆大于0.999,且各参数的拟合误差均低于相应拟合值。这说明,此3种离子液体的粘度与温度间的关系很好。

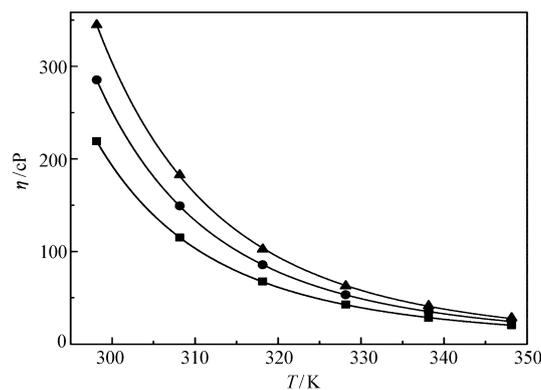


图 5 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ (■)、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ (●) 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (▲) 的粘度-温度图及 VFT 公式拟合曲线

Fig. 5 Plots and VFT formula fitting curves of viscosity vs temperature of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ (■), $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ (●) and $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (▲)

地符合 VFT 经验公式, 可以准确预测其他温度下离子液体的粘度, 有利于其应用。

表 3 VFT 公式对离子液体粘度-温度数据拟合的参数

Table 3 Fitting results of VFT formula

	A	B	T_0	R^2
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$	-0.86 ± 0.06	$(3.34 \pm 0.13) \times 10^2$	$(1.93 \pm 0.02) \times 10^2$	0.999 8
$[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$	-1.08 ± 0.03	$(4.07 \pm 0.07) \times 10^2$	$(1.83 \pm 0.01) \times 10^2$	1
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$	-1.60 ± 0.26	$(5.74 \pm 0.77) \times 10^2$	$(1.60 \pm 0.10) \times 10^2$	0.999 2

A, B, T_0 are fitting parameters, R is correlation coefficient.

3 结 论

我们合成了 3 种以 BTB^- 为阴离子的新型咪唑类离子液体, 并通过 NMR、差热、热重等方法研究了其基础物化性质。结果发现, 3 种离子液体开始分解的温度在 200 °C 左右, 随着碳链增长, 其粘度和熔化温度逐渐升高。其中, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 的粘度高于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 与 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, 但低于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ 为亲水性离子液体, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 则为疏水性离子液体, 二者在水中的溶解度均低于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, 而分别与 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 接近。尤为关键的是, 二者在与水长时间的混合中表现出较好的稳定性。鉴于 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 在离子液体萃取体系中最常用, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 有望用于乏燃料后处理并提高临界安全。

辅助材料(Supporting Information) [离子液体的¹H NMR 和¹³C NMR 谱图]可以免费从本刊网站(<http://yyhx.ciac.jl.cn/>) 下载。

参 考 文 献

- [1] Han X, Armstrong D W. Ionic Liquids in Separations[J]. *Acc Chem Res* 2007 **40**(11): 1079-1086.
- [2] LIU Haiwang, YANG Tao, CHEN Qingde *et al.* Extraction Behaviors of Ionic Liquid Systems and Application Perspectives in Reprocessing of Spent Nuclear Fuel [J]. *J Nucl Radiochem* 2015 **37**(5): 287-309(in Chinese).
刘海望, 杨涛, 陈庆德, 等. 离子液体体系的萃取行为及其在乏燃料后处理中的应用前景[J]. *核化学与放射化学*, 2015 **37**(5): 287-309.
- [3] Sun X Q, Luo H M, Dai S. Ionic Liquids-Based Extraction: A Promising Strategy for the Advanced Nuclear Fuel Cycle [J]. *Chem Rev* 2012 **112**(4): 2100-2128.
- [4] Harmon C D, Smith W H, Costa D A. Criticality Calculations for Plutonium Metal at Room Temperature in Ionic Liquid Solutions [J]. *Radiat Phys Chem* 2001 **60**(3): 157-159.
- [5] Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis [J]. *Chem Rev* 1999 **99**(99): 2071-

- 2083.
- [6] Freire M G ,Neves C ,Marrucho I M ,*et al.* Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids [J]. *J Phys Chem A* 2010 **114**(11) : 3744-3749.
- [7] Zhou Z B ,Matsumoto H ,Tatsumi K. Low-Viscous ,Low-Melting ,Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethyltrifluoroborate [J]. *Chem Lett* 2004 **33**(6) : 680-681.
- [8] Zhou Z B ,Matsumoto H ,Tatsumi K. Structure and Properties of New Ionic Liquids Based on Alkyl- and Alkenyltrifluoroborates [J]. *ChemPhysChem* 2005 **6**(7) : 1324-1332.
- [9] Nishi N ,Imakura S ,Kakiuchi T. Wide Electrochemical Window at the Interface Between Water and a Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquid of Tetrakis [3 ,5-Bis(Trifluoromethyl) Phenyl]-Borate [J]. *Anal Chem* 2006 **78**: 2726-2731.
- [10] Zhou Z B ,Matsumoto H ,Tatsumi K. Cyclic Quaternary Ammonium Ionic Liquids with Perfluoroalkyltrifluoroborates: Synthesis ,Characterization ,and Properties [J]. *Chem Commun* 2006 **12**(8) : 2196-2201.
- [11] Nishi N ,Suzuki A ,Kakiuchi T. Hydrophobic Ionic Liquids Composed of Perfluoroalkyltrifluoroborates for Ionic Liquid-Water Two-Phase Systems [J]. *Bull Chem Soc Jpn* 2009 **82**(1) : 86-92.
- [12] Shakourian-Fard M ,Jamshidi Z ,Bayat A ,*et al.* Structural and Electronic Properties of Alkyl-Trifluoroborate Based Ionic Liquids: A Theoretical Study [J]. *J Fluor Chem* 2013 **153**: 96-100.
- [13] Iwasaki K ,Yoshii K ,Tsuda T ,*et al.* Physicochemical Properties of Phenyltrifluoroborate-Based Room Temperature Ionic Liquids [J]. *J Mol Liq* 2017 **246**: 236-243.
- [14] Prikhod'ko S A ,Shabalin A Y ,Bardin V V ,*et al.* 1-Alkyl-3-Methylimidazolium 4-Organoyloxy-2,3,5,6-Tetrafluorophenyltrifluoroborates as a New Platform for Ionic Liquids with Specific Properties [J]. *RSC Adv* 2017 **7**(28) : 17497-17504.
- [15] Johannes L ,Jan A P ,Philipp T H ,*et al.* Perfluoroalkyltricyanoborate and Perfluoroalkylcyanofluoroborate Anions-Building Blocks for Low-Viscosity Ionic Liquids [J]. *Chem Eur J* 2018 **23**: 608-624.
- [16] Kuang D ,Wang P ,Ito S ,*et al.* Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on Tetracyanoborate Ionic Liquid Electrolyte [J]. *J Am Chem Soc* 2006 **128**(24) : 7732-7733.
- [17] Pandey G P ,Hashmi S A. Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetracyanoborate-Based Gel Polymer Electrolyte for Electrochemical Capacitors [J]. *J Mater Chem A* 2013 **1**(10) : 3372-3378.
- [18] Bischoff L A ,Drisch M ,Kerpen C ,*et al.* Cyanohydridoborate Anions: Synthesis ,Salts ,and Low-Viscosity Ionic Liquids [J]. *Chem Eur J* 2019 **25**(14) : 3560-3574.
- [19] Yamashita M ,Suzuki Y ,Segawa Y ,*et al.* Synthesis ,Structure of Borylmagnesium ,and Its Reaction with Benzaldehyde to Form Benzoylborane [J]. *J Am Chem Soc* 2007 **129**(31) : 9570-9575.
- [20] Molander G A ,Raushel J ,Ellis N M. Synthesis of an Acyltrifluoroborate and Its Fusion with Aides to Form Amides [J]. *J Org Chem* 2010 **75**(12) : 4304-4306.
- [21] Curran D P ,Solov'ev A ,Brahmi M M ,*et al.* Synthesis and Reactions of *N*-Heterocyclic Carbene Boranes [J]. *Angew Chem Int Ed* 2011 **50**(44) : 10294-10317.
- [22] Molander G A ,Cavalcanti L N. Metal-Free Chlorodeboronation of Organotrifluoroborates [J]. *J Org Chem* 2011 **76**(17) : 7195-7203.
- [23] Dumas A M ,Molander G A ,Bode J W. Amide-Forming Ligation of Acyltrifluoroborates and Hydroxylamines in Water [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012 **51**(23) : 5683-5686.
- [24] He Z ,Trinchera P ,Adachi S ,*et al.* Oxidative Geminal Functionalization of Organoboron Compounds [J]. *Angew Chem Int Ed* 2012 **51**(44) : 11092-11096.
- [25] Eros G ,Kushida Y ,Bode J W. A Reagent for the One-Step Preparation of Potassium Acyltrifluoroborates(KATs) from Aryl- and Heteroarylhalides [J]. *Angew Chem Int Ed* 2014 **53**(29) : 7604-7607.
- [26] Liu S Z M ,Wu D N ,Bode J W. One-Step Synthesis of Aliphatic Potassium Acyltrifluoroborates (KATs) from Organocuprates [J]. *Org Lett* 2018 **20**(8) : 2378-2381.
- [27] Lobo Ferreira A I M C ,Rodrigues A S M C ,Villas M ,*et al.* Crystallization and Glass-Forming Ability of Ionic Liquids: Novel Insights into Their Thermal Behavior [J]. *ACS Sustainable Chem Eng* 2019 **7**(3) : 2989-2997.
- [28] Toh S L I ,McFarlane J ,Tsouris C ,*et al.* Room-Temperature Ionic Liquids in Liquid-Liquid Extraction: Effects of Solubility in Aqueous Solutions on Surface Properties [J]. *Solvent Extr Ion Exch* 2006 **24**(1) : 33-56.
- [29] Zhou Z B ,Matsumoto H ,Tatsumi K. Low-Melting ,Low-Viscous ,Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether) -3-Methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate [J]. *Chem Eur J* 2004 **10**(24) : 6581-6591.
- [30] Froba A P ,Kremer H ,Leipertz A. Density ,Refractive Index ,Interfacial Tension ,and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM] [EtSO₄] , [EMIM] [NTf₂] , [EMIM] [N(CN)₂] , and [OMA] [NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure [J]. *J Phys Chem B* 2008 **112**(39) : 12420-12430.
- [31] Huddleston J G ,Visser A E ,Reichert W M ,*et al.* Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room

Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation[J]. *Green Chem* 2001 3(4): 156-164.

[32] ZHENG Qige, LIU Hui, XIA Quan, *et al.* Density, Dynamic Viscosity and Electrical Conductivity of Two Hydrophobic Phosphonium Ionic Liquids[J]. *Acta Phys Chim Sin* 2017 33(4): 736-744(in Chinese).

郑其格, 刘慧, 夏泉, 等. 两种疏水型磷类离子液体的密度、动力粘度及电导率[J]. *物理化学学报* 2017 33(4): 736-744.

Syntheses and Properties of Novel Boron-Containing Ionic Liquids 1-Alkyl-3-methylimidazolium Benzyltrifluoroborates

GUO Yijiang, CHEN Qingde*, SHEN Xinghai*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science on Radiochemistry and Radiation Chemistry Laboratory, Center for Applied Physics and Technology, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract Three novel boron-containing ionic liquids (ILs), 1-alkyl-3-methylimidazolium benzyltrifluoroborates ($[C_n\text{mim}][\text{BTB}]$, $n = 4, 6, 8$), were successfully synthesized and some of their physico-chemical properties were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), differential scanning calorimeter (DSC), and thermogravimetric analysis (TGA). It was found that their decomposition temperatures were around 200 °C. With the increase of the length of carbon chain on the imidazolium ring, the melting temperature, viscosity and hydrophobicity gradually increased. $[C_4\text{mim}][\text{BTB}]$ was hydrophilic, while $[C_6\text{mim}][\text{BTB}]$ and $[C_8\text{mim}][\text{BTB}]$ were hydrophobic. In particular, the later two were more stable when they mixed with water for a long time. In other words, the shortcoming of tetrafluoroborate ILs (*i. e.*, strong hydrophilicity, especially the easy hydrolysis of BF_4^-) was overcome to great extent. Thus, it is hopeful for the two ILs to be used in the field of spent fuel reprocessing, which will effectively improve the critical safety.

Keywords boron-containing ionic liquid(s); benzyltrifluoroborate; hydrophobicity; stability

Received 2019-06-04; Revised 2019-07-24; Accepted 2019-08-29

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. U1830202, No. U1507203)

Corresponding author: CHEN Qingde, associate professor; Tel: 010-62755200; E-mail: qdchen@pku.edu.cn; Research interests: supramolecular chemistry and nuclear fuel chemistry

Co-corresponding author: SHEN Xinghai, professor; Tel: 010-62765915; E-mail: xshen@pku.edu.cn; Research interests: supramolecular chemistry and nuclear fuel chemistry