新型苯并噻唑离子液体的合成及其催化蓖麻油酸酯化研究

张海飞 刘冬梅 康婷婷 王也 张小祥* 朱新宝*

(南京林业大学化学工程学院 南京 210037)

摘要 以价格低廉的苯并噻唑为原料, 合成了 4 种新型功能化布朗斯特酸性离子液体: 苯并噻唑硫酸氢盐([HBth]-HSO₄)、苯并噻唑磷酸二氢盐([HBth]H₂PO₄)、苯并噻唑高氯酸盐([HBth]ClO₄)、苯并噻唑硝酸盐([HBth]NO₃), 其结构经 FT-IR、HRMS、NMR 表征得到确认. 考察了 4 种酸性离子液体在蓖麻油酸和乙二醇丁醚(EGBE)酯化反应中的催化活性, 并与以浓硫酸为催化剂的催化体系相对照. 结果表明: 当 $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{乙二醇丁醚}) = 1 : 1.15$, 离子液体催化剂用量为蓖麻油酸重量的 2%, 反应温度 90 °C, 反应时间 5 h, 酯化率可达 98.8%, 离子液体催化剂经真空干燥重复使用 10 次后, 仍具有较高的催化活性. 还考察了以苯并噻唑硫酸氢盐为催化剂催化合成系列蓖麻油酸二元醇醚酯和短链脂肪酸酯, 也获得了较高的酯化率, 且离子液体均能与酯产物自动分相. 与传统硫酸催化酯化相比, 此类离子液体催化酯化具有生产成本低、过程清洁、使用周期长等优点, 完全可以替代传统浓硫酸催化蓖麻油酸酯化反应.

关键词 苯并噻唑; 离子液体; 蓖麻油酸; 酯化反应; 催化活性

Synthesis of Novel Benzothiazolium Ionic Liquids and Research on Their Catalytic Esterification for Ricinoleic Acid

Zhang, Haifei Liu, Dongmei Kang, Tingting Wang, Ye

Zhang, Xiaoxiang* Zhu, Xinbao*

(College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract Four new task-specific benzothiazolium ionic liquids (ILs) [HBth]HSO₄, [HBth]H₂PO₄, [HBth]ClO₄, [HBth]NO₃ were synthesized and characterized by NMR and FT-IR, which bear the proton acid groups based on low price benzothiazole as raw material. The catalytic activities of these acidic ionic liquids were investigated by the esterification of ricinoleic acid with ethanol ethylene glycol monobutyl ether (EGBE) and were compared with concentrated sulfuric acid. The results showed that under the optimized conditions: $n(\text{Ricinoleic acid}) : n(\text{EGBE}) = 1 : 1.15$, catalyst dosage 2% (wt) of ricinoleic acid, reaction temperature 90 °C and reaction time 5 h, esterification yield was up to 98.8%. The ionic liquids dried in vacuum till remained high activity after reused for 10 times. Finally, the yields of series of ricinoleic acid binary alcohol ether ester and short-chain fatty acids ester were also high with [HBth]HSO₄ as catalyst, and the ionic liquids can form split-phases with ester product. Compared with the traditional sulfuric acid catalytic esterification, catalytic esterification of such ionic liquid has the advantages of low production cost, clean process, low corrosion rate, reusable, and has the potential of replacing the traditional sulfuric acid in catalytic esterification reaction of ricinoleic acid.

Keywords benzothiazolium; ionic liquids; ricinoleic acid; esterification; catalytic activity

蓖麻油分子中含有双键、羟基、酯基等活性官能团, 可发生水解、加成、酯交换等诸多化学反应, 已被成功开发成数百种精细化工基本原料^[1~4]. 以蓖麻油为原料合成的蓖麻油酸甲酯、蓖麻油酸正丁酯以及蓖麻油酸甘油酯是一系列非常重要的、优质的增塑剂, 具有可生物降解、耐低温等特性, 有着广阔的应用前景^[5,6].

蓖麻油酸酯化的传统工艺是采用浓硫酸催化酯化, 该法引起的副反应多、产物收集过程复杂, 其工业化过程中使用的浓硫酸催化剂对设备严重腐蚀, 易造成三废污染, 因此寻找绿色清洁的催化剂来代替浓硫酸尤为重要^[7~11].

近年来, 离子液体作为一种温和、绿色反应介质,

* E-mail: s070038@hotmail.com; zhuxinbao@njfu.com.cn

Received November 12, 2015; revised December 21, 2015; published online January 15, 2016.

Project supported by the 948 Project Foundation of State Forestry Administration (No. 2015-4-55).

国家林业局 948 项目基金(No. 2015-4-55)资助项目.

在物质分离、电化学、催化剂、有机合成、材料制备等领域得到了广泛的应用^[12~15]。离子液体作为一种新型的环境友好型溶剂和液体酸催化剂,它同时拥有液体酸的高反应活性和固体酸的不挥发性的优点^[16~18],而且其分子结构和酸性具有可控性,催化剂和产物易分离,热稳定性高。由于离子液体所具有的独特性能,咪唑基^[19]、吡啶基等传统离子液体被广泛应用于化学研究的多个领域中,特别是用于各类酯化反应中^[20,21]得到了较好的催化效果,但是这些新型催化剂大多数伴随着一些不可避免的缺陷,如催化剂用量大^[22]、反应温度高^[23]、催化效果不佳、价格昂贵、有毒等。寻找高效、廉价的催化剂是当前离子液体催化剂研究领域的又一热点^[24,25]。苯并噻唑具有与咪唑、吡啶的类似结构,是潜在的离子液体的原料,其价格远低于咪唑和吡啶,根据离子液体的可设计性,可以开发出符合要求的新型苯并噻唑基离子液体。

本文以价格低、毒性小的苯并噻唑为原料与四种无机酸经反应合成了 4 种新型的苯并噻唑酸性离子液体(Eq. 1, 图 1),经仔细查阅文献,此类化合物未见报道。考察了其催化合成蓖麻油酸乙二醇丁醚酯的催化活性,并对酯化反应条件进行了优化。重点考察了苯并噻唑硫酸氢盐这一离子液体对系列蓖麻油酸二元醇醚酯的催化合成活性研究,结果表明其催化效果非常突出。该离子液体克服了传统催化剂存在的缺点^[26],提高了催化效率,降低了制备成本,有望代替传统酸性催化剂,具有广阔的应用前景^[27~31]。

图 1 离子液体结构示意图
Figure 1 Structures of ionic liquids

1 结果与讨论

1.1 蓖麻油酸二元醇醚酯的合成以及酯化率的计算

在装有搅拌器、分水器、回流冷凝管和温度计的三

口烧瓶中依次加入 29.8 g (0.1 mol)的蓖麻油酸、13.5 g (0.115 mol)乙二醇丁醚、0.6 g (蓖麻油酸重量的 2%)苯并噻唑离子液体催化剂和环己烷 50 mL,加热回流带水反应 5 h,直至水不再生成后冷却,采用国标 GB1668-81 测定反应混合液的酸值,酯化率的计算公式如下所示:

$$\text{酯化率} = (1 - \text{反应后溶液中酸的质量} / \text{反应前溶液中酸的质量}) \times 100\%$$

反应结束后,先冷却过滤出催化剂,再用饱和碳酸钠溶液中和,分出有机层,用无水硫酸镁干燥,过滤后将粗产物进行减压蒸馏,得到蓖麻油酸乙二醇丁醚酯(Eq. 1).

用类似方法合成其它系列蓖麻油酸二元醇醚酯和短链脂肪酸酯。

1.2 离子液体的酸性分析

酸性离子液体不仅具有液体酸的高反应活性位,而且具有固体酸的不挥发性。酯化反应作为酸催化的可逆反应,

其反应进行的程度与催化剂的酸性强弱有直接的关系,为了探索所合成的离子液体催化剂的酸性与催化活性的对应关系,测试了不同浓度(质量分数)的离子液体以及浓硫酸水溶液的 pH 值,结果如表 1。

表 1 不同离子液体水溶液酸性^a
Table 1 The acidity of various ionic liquids in water

IL	pH				
	1%	2%	3%	4%	5%
[HBth]HSO ₄	1.33	1.28	1.05	0.80	0.68
[HBth]H ₂ PO ₄	1.58	1.43	1.37	1.11	0.89
[HBth]ClO ₄	1.38	1.31	1.24	0.89	0.70
[HBth]NO ₃	1.41	1.35	1.27	0.96	0.83
H ₂ SO ₄	1.32	1.26	1.02	0.80	0.65

由表 1 可知,对同一种溶液,其 pH 值随着质量浓度的增大而降低,因为水有高的介电常数以及很强的与离子液体阴离子形成氢键的能力,从而有效地解离离子液体的聚集体;离子液体[HBth]HSO₄和浓硫酸的水溶液的 pH 值相近,说明该离子液体酸性强弱与氮杂环结构没有呈现明显的相关性;四个阳离子部分相同的离子液体,其 pH 值总体上随阴离子的共轭酸酸性的增强而减小,但[HBth]ClO₄的 pH 值大于[HBth]HSO₄,这是由于[HBth]HSO₄阴离子部分 HSO₄⁻电离产生 H⁺,增强了酸性,使得 pH 值减小,说明离子液体的酸性受到阴阳离

子两部分的共同影响. 通过对离子液体酸强度的测试, 为后续对催化剂催化性能的研究提供了理论依据.

1.2 稳定性测试

利用 STD-2960 型差热-热重联用热分析仪测试离子液体的热稳定性, 在氮气保护及升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的条件下测定了 4 种离子液体的热稳定性, 结果见图 2.

由图 2 可见, $100\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有少量失重, 这是由于样品失水造成的, 离子液体在分解前, 热重曲线较平坦, 4 种苯并噻唑离子液体的分解温度都大于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 说明制备的离子液体比较稳定. 离子液体的分解温度主要取决于其阴、阳离子结构之间作用力及其本身含水量, 作用力越大, 含水量越小, 离子液体越稳定. 在失重过程中没有原料及其它杂质峰出现, 所制备的离子液体几乎不挥发, 说明所制备的离子液体较纯. 酯化反应一般在低于 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下进行, 故合成的这 4 种新型催化剂能够在酯化反应体系中稳定存在, 并发挥催化作用, 为醇酸酯化反应提供一个较大的操作温度范围.

1.3 溶解性测定

分别以水、甲醇、乙醇、正丙醇、氯仿、乙醚、正己烷、乙酸乙酯以及甲苯为溶剂, 考察离子液体的溶解性情况, 溶解度标准根据《中国药典》2010 版采用易溶、溶解、略溶、微溶、几乎不溶或不溶来描述药品在不同溶剂中溶解性能, 结果见表 2.

表 2 离子液体的溶解性^a

Table 2 Solubility of the ionic liquids^a

溶剂	IL1	IL2	IL3	IL4	H ₂ SO ₄
Water	f.s	f.s	f.s	f.s	f.s
Methanol	f.s	f.s	f.s	f.s	f.s
Ethanol	f.s	f.s	f.s	f.s	f.s
Isopropanol	s	s	s	s	s
Trichloromethane	s	s	s	s	i
Ether	i	i	i	i	s
Cyclohexane	i	i	i	i	i
Ethyl acetate	i	i	i	i	s
Methanylbenzene	i	i	i	i	i

^a Test conditions: $V_{\text{solvent}}=5\text{ mL}$, $m(\text{IL or H}_2\text{SO}_4)=0.2\text{ g}$, f.s: freely soluble, s: soluble, s.s: slightly soluble, i: insoluble.

图 2 离子液体(a) [HBth]HSO₄、(b) [HBth]H₂PO₄、(c) [HBth]ClO₄和(d) [HBth]NO₃的 TG-DSC 图
Figure 2 TG-DSC of ionic liquids [HBth]HSO₄ (a), [HBth]H₂PO₄ (b), [HBth]ClO₄ (c) and [HBth]NO₃ (d)

结果表明, 离子液体与非极性溶剂不相溶, 与较强的极性溶剂互溶. 离子液体溶解范围广, 溶解度大, 能力强, 具有较强的离子环境, 在许多有机和无机物质中表现出良好的溶解性, 能够发挥其介质和催化双重功能. 离子液体的溶解度范围和大小是其本身的结构特征所决定的. 与浓硫酸不同, 此类离子液体均不溶于有机羧酸酯, 反应结束后, 它们与产物酯自动分层, 过滤就可以回收催化剂, 避免碱洗除去催化剂的过程, 不但简化了后处理催化剂的操作, 而且减少了对环境造成的污染. 离子液体的溶解性能的研究为离子液体在催化酯化反应中的应用提供了重要的理论依据.

1.4 催化剂的催化活性

为了比较不同催化剂对酯化反应的催化活性, 本文设计了一系列实验. 实验选择蓖麻油酸与乙二醇丁醚为反应原料, 在反应温度 90 °C, $n(\text{蓖麻油酸}) : n(\text{乙二醇丁醚}) = 1 : 1.15$, 催化剂用量为蓖麻油酸总质量的 2 wt%, 反应时间 6 h 的反应条件下, 考察不同酸性离子液体(ILs)对反应酯化率的影响, 实验结果见表 3.

表 3 离子液体的催化活性^a

Table 3 Effect of different catalysts on results of esterification^a

Entry	ILs	Yield ^b /%
1	[HBth]HSO ₄	99
2	[HBth]H ₂ PO ₄	97
3	[HBth]ClO ₄	98
4	[HBth]NO ₃	98
5	H ₂ SO ₄	98

^a Reaction conditions: $n(\text{ricinoleic acid}) : n(\text{EGBE}) = 1 : 1.15$; $w(\text{IL or H}_2\text{SO}_4) = 2\%$ of ricinoleic acid; Temperature = 90 °C; Time = 5 h; ^b Esterification yield.

蓖麻油酸与乙二醇丁醚反应是典型的酸催化酯化反应, 催化剂的酸性对反应有很大影响, 不同离子液体催化剂的酸性强弱各不相同, 其相应的催化能力也有差别. 在相同的反应条件下, 考察所合成出的 4 种苯并噻唑酸性离子液体对此反应的催化性能, 并与传统的无机酸硫酸进行对比, 结果表明: [HBth]HSO₄ 离子液体对酯化反应具有可与浓硫酸相比拟的催化活性, 所合成的 4 个离子液体中, [HBth]HSO₄ 离子液体的催化活性较高, 这与其阴离子的酸性强这一特性相符合. 合成的几种离子液体均能与酯自动分层, 不仅有利于平衡向反应正方向进行, 促进酯化反应发生, 提高反应的酯化率; 而且还简化了分离过程, 省去用碱中和处理而产生大量废水的操作步骤, 减少了对环境造成的污染. 此外, 传统催化剂浓硫酸会使反应产物色泽较深, 氧化等副产物明显增多, 而用离子液体作催化, 所得的反应产物颜色明显较浅.

1.5 正交实验考察[HBth]HSO₄对酯收率的影响

本实验选用三水平、四因素进行正交实验, 四因素分别为反应温度、反应时间、催化剂用量、原料物质的量比, 每个因素选择 3 个水平. 评价指标为蓖麻油酸的酯化率, 选用催化剂为[HBth]HSO₄, 所设计的正交实验因素-水平表(表 4)及正交实验与结果(表 5).

表 4 正交实验因素-水平表

Table 4 Levels and factors for orthogonal experiment

Level	Temp. ^a /°C	Time/h	w(ricinoleic acid)/%	$n(\text{EGBE}) : n(\text{ricinoleic acid})$
1	80	4	1	1.10 : 1
2	85	5	2	1.15 : 1
3	90	6	3	1.20 : 1

表 5 正交实验与结果

Table 5 Results of orthogonal experiment

Factor	Temp./°C	Time/h	w(ricinoleic acid)/%	$n(\text{EGBE}) :$ $n(\text{ricinoleic acid})$	Yield ^b /%	
1	80	4	1	1.10 : 1	85	
2	80	5	2	1.15 : 1	92	
3	80	6	3	1.20 : 1	84	
4	85	4	2	1.20 : 1	92	
5	85	5	3	1.10 : 1	98	
6	85	6	1	1.15 : 1	95	
7	90	4	3	1.15 : 1	98	
8	90	5	2	1.20 : 1	98	
9	90	6	1	1.10 : 1	96	
K1	86.65	91.42	91.74	92.60	—	
K2	94.80	95.80	93.80	94.80	—	
K3	97.23	91.46	93.10	91.21	—	
R	10.58	4.38	2.06	3.59	—	
Optimal conditions ^a			A3	B2	C2	D2

^a A: Temperature, B: Time, C: w(ricinoleic acid); D: $n(\text{EGBE}) : n(\text{ricinoleic acid})$; ^b Esterification yield.

由表 4 可以看出, 在离子液体[HBth]HSO₄催化合成蓖麻油酸乙二醇丁醚酯的实验研究中, 四种因素对蓖麻油酸的酯化率均有影响. 反应温度是影响酯化率的最大因素, 其次为反应时间和原料物质的量比, 催化剂用量对酯化率的影响最小. 酯化反应是可逆的吸热反应, 从热力学角度分析, 升高温度能使平衡向生成物方向移动, 因而温度是影响酯化率的主要因素. 催化剂是动力学影响因素, 催化剂的使用可提高反应速度, 对反应平衡没有太大影响, 所以相对其它因素而言, 它对酯化率影响较小. 根据实验结果分析可知, 离子液体[HBth]-HSO₄催化合成蓖麻油酸乙二醇丁醚酯的最佳工艺条件为: 蓖麻油酸与乙二醇丁醚的物质的量比为 1 : 1.15, 催化剂质量分数为蓖麻油酸的 2%, 反应时间 5 h, 反应温度为 90 °C. 在此工艺条件下, 蓖麻油酸乙二醇丁醚酯的收率可达 98.8%.

1.6 离子液体的重复使用性能

离子液体较传统催化剂的显著优点是可以循环使用,反应结束后离子液体与产物酯自动分层,将分离出来的离子液体减压蒸馏并充分干燥后可以多次重复使用,具有良好的催化效果.在反应温度 90 °C, n (蓖麻油酸): n (乙二醇丁醚)=1:1.15, 催化剂[HBth]HSO₄为蓖麻油酸重量的 2%, 反应时间 5 h 的最佳反应条件下,考察离子液体的重复使用性能,结果如图 3.

图 3 离子液体的重复使用性能

Figure 3 Reusability results of ionic liquids

从图 3 可以看出,随着离子液体重复使用次数的增加,蓖麻油酸与乙二醇丁醚酯化反应的酯化率只是略有下降.总体上来看,酯化反应的酯化率依然保持很高.对重复使用 10 次的离子液体干燥处理后进行表征,其红外谱图中主要特征峰与最初的离子液体的红外谱图中的特征峰基本吻合,没有新的特征峰出现,质谱谱图上也没有新的杂质生成.说明苯并噻唑离子液体不但催化活性高,具有良好的重复使用性能,而且其结构还很稳定,便于使用.

1.7 离子液体催化合成系列蓖麻油酸二元醇醚酯和短链脂肪酸酯

以环己烷为带水剂,离子液体[HBth]HSO₄为催化剂,通过蓖麻油酸分别与乙二醇乙醚、乙二醇丙醚、丙二醇乙醚、丙二醇丙醚、丙二醇丁醚进行一系列酯化反应,同时为了拓宽其应用范围,还用同样的方法合成了系列短链脂肪酸酯,分别是乙酸乙丙酸丁酯、丙烯酸正戊酯丁二酸二乙酯、马来酸二乙酯、异戊酸丁酯,对酯化率进行了比较研究,结果如表 6.

由表 6 可知,离子液体催化剂有较高的催化效果和较广的应用范围,其中合成系列蓖麻油酸二元醇醚酯反应的酯化率均在 95%以上,合成短链脂肪酸酯反应的酯化率均比文献报道的使用其它催化剂的酯化率高^[32,33],特别是对含有不饱和键的脂肪酸酯化,酯化率更高,反应结束后,离子液体与相应的系列酯化产物均能自动分

表 6 离子液体催化合成系列蓖麻油酸二元醇醚^a

Table 6 Esterification results for various binary alcohol ether acids with ricinoleic acid in [HBth]HSO₄

Entry	Product	Yield ^b /%
1	2-Ethoxyethyl ricinoleate	98
2	2-Propoxyethyl ricinoleate	99
3	1-Ethoxy-2-propanyl ricinoleate	98
4	1-Propoxy-2-propanyl ricinoleate	98
5	1-Butoxy-2-propanyl ricinoleate	97
6	Butyl acrylate	95
7	<i>n</i> -Pentyl acetate	97
8	Diethyl succinate	90
9	Diethyl maleate	99
10	Butyl isovalerate	93

^a Temperature = 90 °C, w (ricinoleic acid) = 2%, n (EGBE): n (ricinoleic acid)=1.15:1; ^b Esterification yield.

层,后处理简单,可以循环使用.此类苯并噻唑离子液体催化剂具有很多硫酸无法比拟的优点.

2 结论

离子液体一般包括有机阳离子和无机阴离子两大部分,阴、阳离子可以根据需要进行配伍合成出不同酸强度的离子液体,使用此类清洁的可再生的酸性离子液体完全可以代替强污染性的传统工业酸催化剂,具有突出的节能环保优越性.根据离子液体可设计的特点,以苯并噻唑作为阳离子部分,选择用不同的质子酸作为无机阴离子部分,合成了一系列苯并噻唑离子液体,并用核磁、质谱、红外对其进行了结构表征,对其酸性、熔点、热稳定性、溶解性等理化性质进行了系统的研究,获得了一些规律性认识.此类离子液体具有良好的理化性质,可以应用到有机合成、分离纯化等多个领域.此外,还利用苯并噻唑离子液体对合成系列蓖麻油酸乙二醇丁醚酯进行了应用研究.与传统浓硫酸催化酯化相比,该催化体系的优势在于:首先其合成方法简单,成本也较低,反应后通过重力沉降即可实现离子液体与产物的自然分离,不产生废弃物;其次具有较高的催化活性,少量的离子液体就可以达到高酯化率,且可以多次循环使用;再者苯并噻唑离子液体腐蚀性比浓硫酸低,而且不含 F、Cl、Br 等卤素原子,不会对环境造成潜在的污染;还有此类离子液体在反应中不挥发,不产生酸雾,几乎无流失,基本实现了合成反应过程的绿色化.综上所述,该催化剂活性较高,成本低,使用方便,工艺简单,废液排放少,过程清洁,对环境污染小且不腐蚀设备,解决了传统酸催化剂所具有的副产物多、易挥发、腐蚀性强和用量大等缺陷,有望替代传统酸催化剂应用于酯化反应过程,为真正实现绿色化学工业化提供了可靠的基础,具有十分重要的应用前景.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

RE-2000B 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器(长城科工贸有限公司); FTS-135 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 BIO-RAD 公司); STD-2960 型热重分析仪(德国 Netzsch 公司); PHS-25 型 pH 计(上海精密科学仪器有限公司); STD-2960 差热-热重联用热分析仪(美国 TA 公司); ^1H NMR 和 ^{13}C NMR (内标为 TMS, 溶剂为 D_2O) 使用 Bruker Ascend 400 MHz 核磁共振仪测定; HRMS 使用 Agilent 6540 UHD Q-TOF LC/MS 型高分辨质谱仪测定。

苯并噻唑, 浓硫酸[分析纯, 大茂化学(天津)试剂有限公司]; 高氯酸(分析纯, 天津博迪化工股份有限公司); 磷酸(分析纯, 天津市东方化工有限公司); 硝酸[分析纯, 永大化学试剂(天津)有限公司]; 乙醇(分析纯, 天津市红岩试剂厂); 蓖麻油酸(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 其他所用的试剂均从阿拉丁试剂公司采购。

3.2 苯并噻唑离子液体的制备

苯并噻唑离子液体分别参照文献[34~36], 用类似方法合成。

在配有机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入 13.5 g (0.10 mol) 苯并噻唑和无水乙醇 50 mL, 将三口烧瓶置于冰水浴中, 冷却至 0~5 $^{\circ}\text{C}$, 在剧烈搅拌下 30 min 内缓慢滴加 11.0 g (0.11 mol) 的质量分数为 98% 硫酸溶液, 然后在室温下反应 3 h。蒸除溶剂, 残余物用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)洗涤, 无水乙醇重结晶, 冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$, 用布氏漏斗过滤, 滤饼真空干燥一定时间后即得离子液体苯并噻唑硫酸氢盐([HBth]HSO₄, **IL1**), 白色针状晶体, 产率 96%. m.p. 130.2~130.8 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (D_2O , 400 MHz) δ : 7.31 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.37 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.62 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 9.72 (s, 1H); ^{13}C NMR (D_2O , 100 MHz) δ : 118.1, 123.1, 127.9, 129.0, 130.5, 141.2, 160.6; FT-IR (KBr) ν : 3419, 3091, 3052, 2817, 2408, 1606, 1587, 1530, 1493, 1469, 1250, 1239, 765 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_6\text{NS} [\text{M}-\text{HSO}_4]^+$: 136.0221, found 136.0222.

在配有机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入 13.5 g (0.1 mol) 苯并噻唑和无水乙醇 50 mL, 将三口烧瓶置于冰水浴中, 冷却至 5 $^{\circ}\text{C}$, 在剧烈搅拌下 30 min 内滴加 12.6 g (0.11 mol) 的质量分数为 85% 磷酸溶液, 然后在室温下反应 3 h。蒸除溶剂, 残余物用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)洗涤, 无水乙醇重结晶, 冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$, 用布氏漏斗过滤, 而后滤饼真空干燥一定时间后即得离子液体苯并噻唑磷酸二氢盐([HBth]H₂PO₄, **IL2**), 白色粉末状固体, 收

率 80%. m.p. 120.2~120.9 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (D_2O , 400 MHz) δ : 7.43 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.51 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.91 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 9.60 (s, 1H); ^{13}C NMR (D_2O , 100 MHz) δ : 119.3, 123.0, 127.4, 128.4, 131.4, 144.1, 159.7; FT-IR (KBr) ν : 3446, 3136, 3069, 2970, 2882, 1748, 1645, 1563, 1543, 1491, 1489, 1041, 791 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_6\text{NS} [\text{M}-\text{H}_2\text{PO}_4]^+$: 136.0221, found 136.0209.

在配有机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入 13.5 g (0.1 mol) 苯并噻唑和无水乙醇 50 mL, 将三口烧瓶置于冰水浴中, 冷却至 5 $^{\circ}\text{C}$, 在剧烈搅拌下 30 min 内滴加 15.7 g (0.11 mol) 的质量分数为 70% 高氯酸溶液, 然后在室温下反应 3 h。蒸除溶剂, 残余物用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)洗涤, 无水乙醇重结晶, 冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$, 用布氏漏斗过滤, 而后滤饼真空干燥一定时间后即得离子液体苯并噻唑高氯酸盐([HBth]ClO₄, **IL3**), 白色粉末状固体, 产率 95%. m.p. 138.2~138.8 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (D_2O , 400 MHz) δ : 7.58 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.67 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 9.93 (s, 1H); ^{13}C NMR (D_2O , 100 MHz) δ : 118.4, 123.4, 128.1, 129.2, 130.8, 141.6, 160.8; FT-IR (KBr) ν : 3426, 3081, 3069, 2970, 2882, 1629, 1585, 1571, 1464, 1429, 1384, 788, 489 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_6\text{NS} [\text{M}-\text{ClO}_4]^+$: 136.0221, found 136.0220.

在配有机械搅拌的 250 mL 三口烧瓶中加入 13.5 g (0.1 mol) 苯并噻唑和无水乙醇 50 mL, 将三口烧瓶置于冰水浴中, 冷却至 5 $^{\circ}\text{C}$, 在剧烈搅拌下 30 min 内滴加 11.6 g (0.11 mol) 的质量分数为 60% 硝酸溶液, 然后在室温下反应 3 h。蒸除溶剂, 残余物用乙酸乙酯(10 mL $\times$ 3)洗涤, 无水乙醇重结晶, 冷却到 0 $^{\circ}\text{C}$, 用布氏漏斗过滤, 而后滤饼真空干燥一定时间后即得离子液体苯并噻唑硝酸盐([HBth]NO₃, **IL4**), 白色粉末状固体, 产率 97%. m.p. 132.3~132.5 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR (D_2O , 400 MHz) δ : 7.40 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.46 (t, $J=7.2$ Hz, 1H), 7.71 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 7.83 (d, $J=8.0$ Hz, 1H), 9.51 (s, 1H); ^{13}C NMR (D_2O , 100 MHz) δ : 118.4, 123.1, 127.8, 128.9, 130.8, 142.0, 160.4; FT-IR (KBr) ν : 3432, 3136, 3074, 2970, 1676, 1573, 1568, 1491, 1976, 1384, 1144, 1118, 1087, 1036, 918, 785, 679 cm^{-1} ; HRMS (ESI) calcd for $\text{C}_7\text{H}_6\text{NS} [\text{M}-\text{NO}_3]^+$: 136.0221, found 136.0221.

辅助材料(Supporting Information) 苯并噻唑离子液体的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、HRMS、FT-IR 的原始谱图。这些材料可以免费从本刊网站(<http://siocjournal.cn/>)上下载。

References

- [1] Zeng, Q.-F.; Dong, G.-N. *Tribol. Lett.* **2013**, *52*, 47.
- [2] Tong, L.-G.; Rong, H.; Lin, S.-J. *J. Beijing Inst. Petro-Chem. Technol.* **2010**, *18*, 58 (in Chinese).
(佟拉嘎, 荣华, 林世静, 北京石油化工学院学报, **2010**, *18*, 58.)
- [3] Doudin, K.; A-Malaika, S.; Dole, H. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 438.
- [4] Dias, J.-M.; Araujo, J.-M.; Costa, J.-F. *Energy* **2013**, *53*, 58.
- [5] Amador, P.; Martinez, E.; Sanchez-Daza, O. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *50*, 15.
- [6] Wu, J. *Agric. Mach.* **2011**, *61*, 61 (in Chinese).
(吴杰, 农业机械, **2011**, *61*, 61.)
- [7] Zhao, D.-B.; Fei, Z.-F.; Geldbach, T.-J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Dyson, P.-J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *88*, 665.
- [8] Inui, K.; Kurabayashi, T.; Sato, S.; Ichikawa, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *216*, 147.
- [9] Amador, P.; Martinez E, Sanchez-Daza O. *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *50*, 15.
- [10] Li, Y.; Hu, S.-L.; Cheng, J.-H.; Lou, W.-Y. *Chin. J. Catal.* **2014**, *35*, 396.
- [11] Zhao, D.-S.; Liu, M.-S.; Ge, J.-J.; Zhang, J.; Ren, P.-B. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 2382 (in Chinese).
(赵地顺, 刘猛帅, 葛京京, 张娟, 任培兵, 有机化学, **2012**, *32*, 2382.)
- [12] Hou, H. L.; Li, Z. F.; Ying, A. G. *Chin. J. Org. Chem.* **2014**, *34*, 1277 (in Chinese).
(侯海亮, 李志峰, 应安国, 许松林, 有机化学, **2014**, *34*, 1277.)
- [13] Peter, W.; Wilhelm, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [14] Plechkova, N.-V.; Seddon, K.-R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *370*, 123.
- [15] Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A.-B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Chin. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593.
- [16] Song, Y.-L.; Wang, X.-C.; Huang, C.-P.; Liang, F.-B.; Liu, Z.-C.; Chen, B.-H. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1715.
- [17] Jankovic, M. R.; Sinadinovic-Fiser, S. V.; Govedarica, O.-M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 9357.
- [18] Elsheikh, Y.-A. *Energy Convers. Manage.* **2011**, *52*, 804.
- [19] Liu, S.-W.; Li, L.; Yu, S.-T. *Chin. J. Catal.* **2010**, *31*, 1433.
- [20] Earle, M.-J.; Seddon, K.-R. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*: 1391-1398.
- [21] Marsh, K.-N.; Boxall, J.-A.; Lichtenthaler, R. *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*: 93~98.
- [22] Wu, K.; Li, C.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *31*, 119 (in Chinese).
(吴坤, 李存雄, 有机化学, **2011**, *31*, 119.)
- [23] Li, J.-Y.; Peng, J.-J.; Qiu, H.-Y.; Jiang, J.-X.; Wu, J.-R.; Ni, Y.; Lai, G.-Q. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 483 (in Chinese).
(厉嘉云, 彭家建, 邱化玉, 蒋剑雄, 邬继荣, 倪勇, 来国桥, 有机化学, **2007**, *27*, 483.)
- [24] Wang, Y.-Y.; Wu, Y.-T.; Liu, K.; Dai, L.-Y. *Chin. Chem. Lett.* **2012**, *23*, 1031.
- [25] Venkataraman, V.-R.; Ali, K.-S. *Indian J. Heterocycl. Chem.* **2001**, *11*, 93.
- [26] Zhao, D. S.; Liu, M. S.; Xu, Z. C.; F, J. T.; Ren, P. B. *Chem. Ind. Eng. Prog.* **2011**, *30*, 2287 (in Chinese).
(赵地顺, 刘猛帅, 徐智策, 付江涛, 任培兵, 化工进展, **2011**, *30*, 2287.)
- [27] Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [28] Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green. Chem.* **2001**, *3*, 156.
- [29] Fredakle, C.-P.; Crosthwaite, J.-M.; Hert, D.-G. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 954.
- [30] Yang, L.; Lu, J.; Bai, Y. J. *Chin. J. Org. Chem.* **2003**, *23*, 659 (in Chinese).
(杨玲, 路军, 白银娟, 有机化学, **2003**, *23*, 659.)
- [31] Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J.-F. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10942.
- [32] Ji, S. X.; Zhao, Y. J.; He, C. *Petrochem. Technol.* **2010**, *39*, 251 (in Chinese).
(纪世雄, 赵义军, 何春, 石油化工, **2010**, *39*, 251.)
- [33] Wang, Q.; Ma, R. X. *J. Lanzhou Univ. Technol.* **2005**, *31*, 57 (in Chinese).
(王俏, 马荣萱, 兰州理工大学学报, **2005**, *31*, 57.)
- [34] Zeng, H. Y.; Ying, S. F.; Li, Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2007**, *27*, 528 (in Chinese).
(曾鸿耀, 尹述凡, 李颖, 有机化学, **2007**, *27*, 528.)
- [35] Peng, Q.; Zhang, Y. W.; Wang, X. M. *Chin. J. Synth. Chem.* **2012**, *20*, 28 (in Chinese).
(彭琦, 张义文, 王小敏, 王卓端, 姚舜, 宋航, 合成化学, **2012**, *20*, 28.)
- [36] Huang, B.-H.; Li, Z.-J.; Shi, N.; Xu, X.-L.; Fang, Y.-X. *Chin. J. Org. Chem.* **2009**, *29*, 770 (in Chinese).
(黄宝华, 黎子进, 史娜, 徐效陵, 张焜, 方岩雄, 有机化学, **2009**, *29*, 770.)

(Li, L.; Fan, Y.)