

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 57/04
C08F 20/06 B01J 14/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03153349.3

[43] 公开日 2005 年 2 月 16 日

[11] 公开号 CN 1580029A

[22] 申请日 2003.8.11 [21] 申请号 03153349.3
[71] 申请人 北京师范大学
地址 100875 北京市海淀区新街口外大街 19 号
[72] 发明人 刘正平 李 君 张金桃 张世存

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 (甲基)丙烯酸型离子液体及其制备方法

[57] 摘要

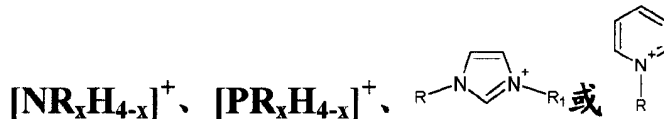
本发明涉及一种新型的(甲基)丙烯酸型离子液体及其制备方法。本发明的新型离子液体是制备新型聚电解质的聚合单体,也可与现有其它单体共聚制备相应的新型高分子材料,属新型绿色化学材料及其制备技术领域。本发明的(甲基)丙烯酸型离子液体由(甲基)丙烯酸、氧化银和阳离子源化合物经复分解反应制得。本发明的制备方法简单,成本较低,可适用于大规模生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 如下通式(I)所示的(甲基)丙烯酸型离子液体:



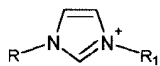
其中 M^+ 是选自以下的阳离子:



其中 x 为 1-4 的整数, R 和 R_1 相互相同或不同且分别代表 C_1 - C_{18} 烷基或 C_{7-13} 芳烷基; 和

R' 为 H 或 CH_3 。

2. 根据权利要求 1 的(甲基)丙烯酸型离子液体, 其中 M^+ 为下式所示阳离子:



其中 R 和 R_1 如权利要求 1 所定义。

3. 根据权利要求 2 的(甲基)丙烯酸型离子液体, 其中 R 代表 C_1 - C_{18} 烷基或 C_{7-13} 芳烷基, 而 R_1 代表 C_1 - C_{18} 烷基。

4. 根据权利要求 3 的(甲基)丙烯酸型离子液体, 其中 R 代表正丁基、乙基或苄基, 而 R_1 代表甲基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的(甲基)丙烯酸型离子液体, 其为 1-正丁基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体、1-正丁基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体、1-苄基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体、1-苄基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体。

6. 一种制备权利要求 1 所述的通式(I)的(甲基)丙烯酸型离子液体的方法, 该方法包括将氧化银、水和(甲基)丙烯酸依次加入反应器中, 室温搅拌反应后根据需要进行过滤, 然后在室温搅拌下将阳离子源化合物的水溶液滴加到所得溶液或滤液中, 反应一段时间后经过分离处理获得所需(甲基)丙烯酸型离子液体。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中阳离子源化合物与(甲基)丙烯酸的摩

尔比为 1:1。

8. 根据权利要求 6 或 7 的方法，其中所述阳离子源化合物为权利要求 1 所定义的阳离子的卤化物如氯化物、溴化物或碘化物等。

(甲基)丙烯酸型离子液体及其制备方法

技术领域

本发明涉及一类离子液体及其制备方法，尤其是一类新型的含可聚合双键的(甲基)丙烯酸型离子液体及其制备方法。这类新型离子液体是制备新型聚电解质的聚合单体，也可与现有其它单体共聚制备相应的新型高分子材料，属新型绿色化学材料及其制备技术领域。

背景技术

室温离子液体是完全由阳离子和阴离子组成的液体，其在 $<100^{\circ}\text{C}$ 下呈液态，粘度较低，因此又称为低温熔融盐。室温离子液体自身具有一些显著特点，如颜色一般较浅、无嗅；几乎没有蒸汽压，不挥发；较大的稳定温度范围；不易燃易爆；较好的化学稳定性；较宽的电化学稳定电位视窗；通过阴阳离子的设计可调整其对物质的溶解性和酸性等等，因此即可作为优异的绿色反应介质，又具有催化功能，被广泛用于电化学、催化、分离、化学和生物化学反应等。目前，普遍使用的离子液体，其组成中的阳离子主要有烷基季铵阳离子、烷基季磷阳离子、1,3-二烷基咪唑阳离子(或称之为N,N'-二烷基咪唑阳离子)和N-烷基吡啶阳离子等类型；阴离子多为 BF_4^- 、 PF_6^- ，也有 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 AsF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 CF_3COO^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 等。而直到2000年才首次出现一类在结构中含可聚合双键的特殊离子液体，即N-乙烯基咪唑四氟硼酸盐离子液体(M Hirao, K Ito 和 H Ohno. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1291)，其结构的阳离子部分引入了乙烯基。目前，在文章或专利中有报导的这类离子液体包括：双丙酮丙烯酰胺型离子液体(单永奎，戴立益，蔡清海，何鸣元. 中国专利申请号 02111969.4(公开号：CN1385243A))以及N-乙烯基咪唑的乙烯基磺酸盐和N-乙烯基咪唑的3-丙烯酸正丙酯磺酸盐(M Yoshizawa, W Ogiwara 和 H Ohno. *Polymer for Advanced Technologies* 2002, 13: 589)。然而，迄今为止现有技术文献

中对本发明所涉及的(甲基)丙烯酸型离子液体尚未见报导。

发明内容

本发明的目的是提供一类新型的(甲基)丙烯酸型离子液体。

本发明的另一目的是提供这类离子液体的制备方法。

因此,本发明一方面提供了一类如下通式(I)所示的(甲基)丙烯酸型离子液体:



其中 M^+ 和 R' 如下文所定义。

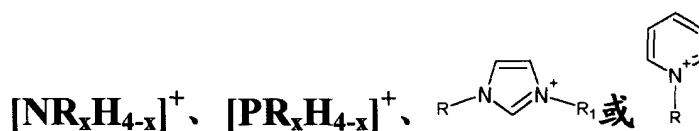
本发明另一方面提供了一种制备上述通式(I)的(甲基)丙烯酸型离子液体的方法,该方法包括将氧化银、水和(甲基)丙烯酸依次加入反应器中,室温搅拌反应后根据需要进行过滤,然后在室温搅拌下将阳离子源化合物的水溶液滴加到所得溶液或滤液中,反应一定时间后,经过分离处理获得目标产物(甲基)丙烯酸型离子液体。

发明详述

本发明涉及如下通式(I)所示的(甲基)丙烯酸型离子液体:



其中 M^+ 是选自以下的阳离子:



其中 x 为 1-4 的整数, R 和 R_1 相互相同或不同且分别代表 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基或 C_{7-13} 芳烷基; 和

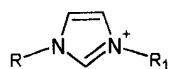
R' 为 H 或 CH_3 。

在本发明中, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基的实例有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基及其异构体、己基及其异构体、庚基及其异构体、辛基及其异构体、壬基及其异构体、癸基及其异构体、十一烷基及其异构体、十二烷基及其异构体、十三烷基及其异构体、十四烷基及其异构体、十五烷基及其异构体、十六烷基及其异构体、十七烷基及

其异构体和十八烷基及其异构体；优选 C_1 - C_8 烷基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、己基及其异构体、辛基及其异构体；更优选 C_1 - C_4 烷基，如甲基、乙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

在本发明中， C_{7-13} 芳烷基的实例有苄基、苯乙基、苯丙基或二苯基甲基等，优选苄基、苯乙基等。

在上述通式(I)所示的(甲基)丙烯酸型离子液体中， M^+ 优选为下式所示阳离子：



其中 R 和 R_1 如上所定义，优选 R 代表 C_1 - C_{18} 烷基或 C_{7-13} 芳烷基，而 R_1 代表 C_1 - C_{18} 烷基；更优选 R 代表正丁基或乙基或苄基，而 R_1 代表甲基。

本发明最优选的离子液体为 1-正丁基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体、1-正丁基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体、1-乙基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体、1-苄基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体、1-苄基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体。

在本发明方法中，所用阳离子源化合物为对应于所述阳离子的化合物，其实例包括卤化物如氯化物、溴化物或碘化物等。

本发明方法的第一步涉及将氧化银、水和(甲基)丙烯酸依次加入反应器中，并在室温搅拌下进行反应。反应时间的长短取决于所用原料是丙烯酸还是甲基丙烯酸，例如可以为几分钟至几小时，优选为 5 分钟至 5 小时，更优选为 10 分钟至 3 小时，最优选为 20 分钟至 2 小时。

本发明方法中的过滤步骤并不是必需的，这取决于所用原料是丙烯酸还是甲基丙烯酸。例如在使用丙烯酸时，必须进行过滤步骤，而在使用甲基丙烯酸时，通常不必进行过滤步骤。

在(甲基)丙烯酸与氧化银的反应完成后并在任选的过滤步骤之后，通常将阳离子源化合物的水溶液直接滴加到所得溶液或滤液中，然后在室温 and 搅拌下进行反应。所述反应以副产物直接沉淀的方式在阳离子源化合物的水溶液滴加完后不久即可完成。阳离子源化合物与(甲基)丙烯酸的摩尔

比为 1:1。

在所述副产物沉淀完成后经过分离处理获得目标(甲基)丙烯酸型离子液体。对所采用分离方式没有任何特殊限定,例如可以使用常规的过滤、离心分离和蒸馏。

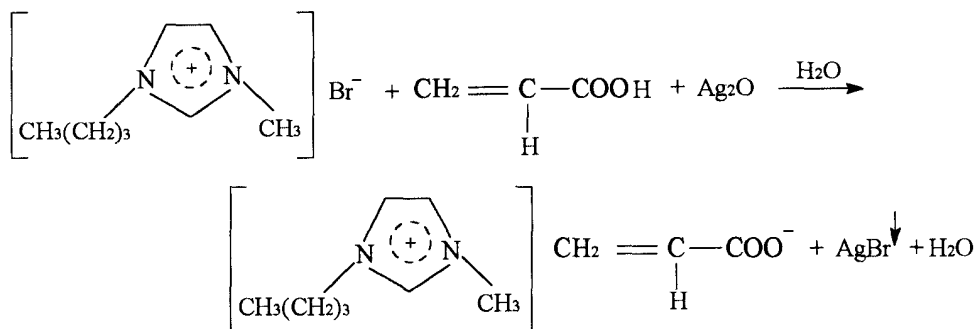
本发明的新型(甲基)丙烯酸型离子液体及其制备方法与现有技术相比,具有以下显著特点:

- (1) 本发明提供的是一类新型离子液体,开发了离子液体的新品种。
- (2) 在本发明的思想指导下,可根据具体需要获得多种不同结构和性质的离子液体。
- (3) 本发明的离子液体不仅具有以往离子液体的功能,尤其可以用作聚合反应的单体来合成新的聚电解质。这种电解质由于离子液体结构的存在,将具有优异的特殊功能。另外,本发明的离子液体也可与现有其它单体共聚制备相应的新型高分子材料。
- (4) 本合成方法所涉及的反应为复分解反应,操作简单,所需设备少,易于获得较纯净产品,成本较低,适于大规模工业生产。

实施例

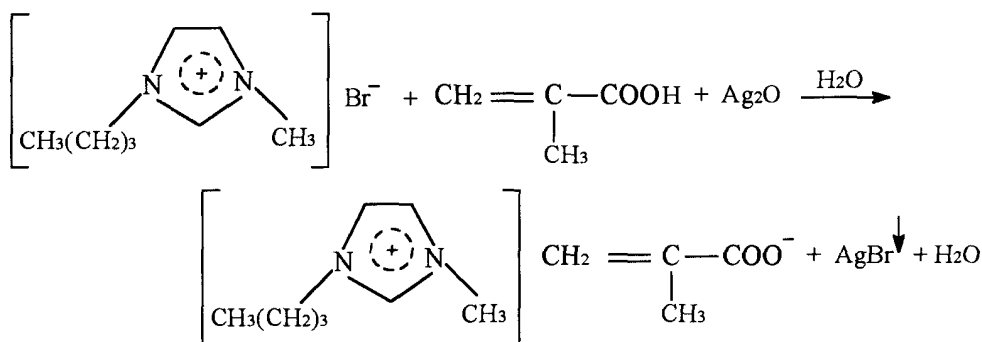
实施例 1: 1-正丁基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银,在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟,再加入 1.44g(0.02mol)丙烯酸,室温搅拌反应约 2 小时后,过滤反应物。将含有 4.38g(0.02mol) BmimBr(溴化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐,其制备方法参见中国专利申请 02130963.9,参考实施例 1)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅黄绿色沉淀析出。滤出浅黄绿色沉淀,经旋蒸除水,获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



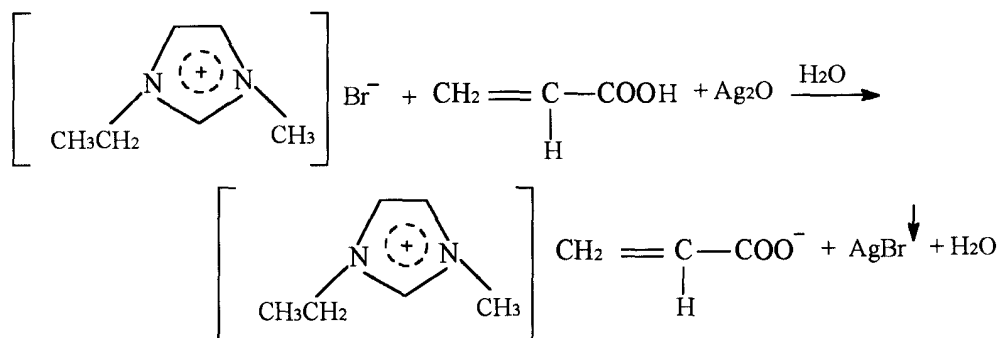
实施例 2: 1-正丁基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.72g(0.02mol)甲基丙烯酸, 室温搅拌反应约 10 分钟至体系中无不溶物。将含有 4.38g(0.02mol) BmimBr(同实施例 1)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅黄绿色沉淀析出。滤出浅黄绿色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。



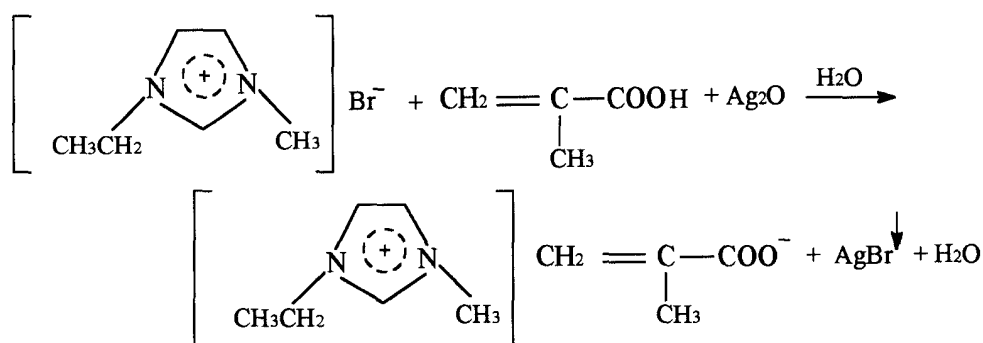
实施例 3: 1-乙基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.44g(0.02mol)丙烯酸, 室温搅拌反应约 2 小时后, 过滤反应物。将含有 3.82g(0.02mol) EmimBr(溴化 1-乙基-3-甲基咪唑鎓盐, 其制备方法参见中国专利申请 03121575.0, 参考实施例 1)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅黄绿色沉淀析出。滤出浅黄绿色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



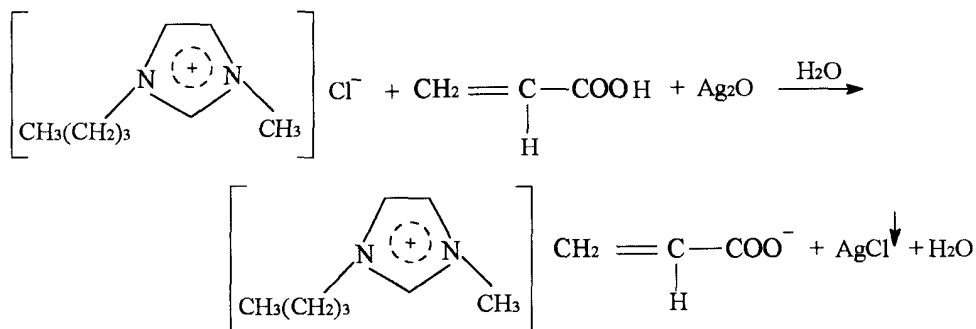
实施例 4: 1-乙基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.72g(0.02mol)甲基丙烯酸, 室温搅拌反应约 10 分钟至体系中无不溶物。将含有 3.82g(0.02mol) EmimBr(同实施例 3)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅黄绿色沉淀析出。滤出浅黄绿色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



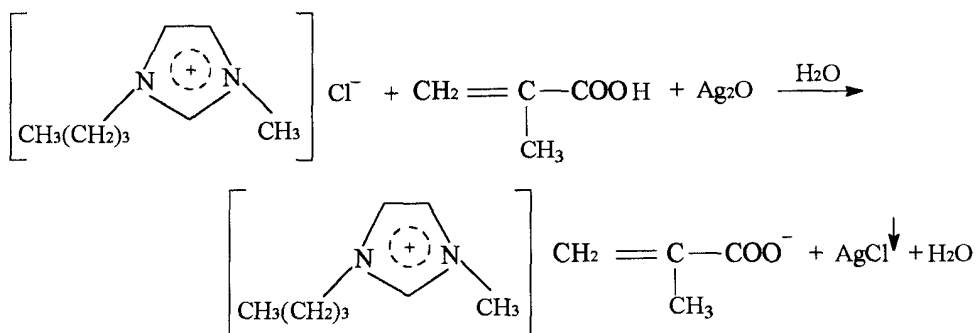
实施例 5: 1-正丁基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体(方法二, 方法一见实施例 1)

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.44g(0.02mol)丙烯酸, 室温搅拌反应约 2 小时后, 滤去不溶物。将含有 3.49g(0.02mol)BmimCl(氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐, 其制备方法见参考实施例 1)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅灰紫色沉淀析出。滤出浅灰紫色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



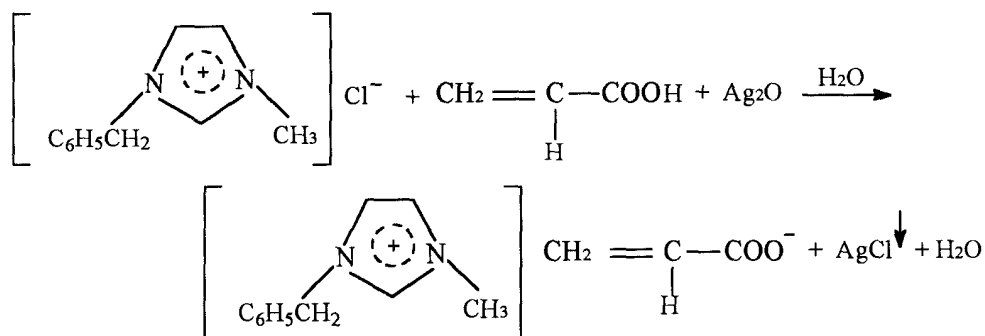
**实施例 6: 1-正丁基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体(方法二, 方法一
见实施例 2)**

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.72g(0.02mol)甲基丙烯酸, 室温搅拌反应约 10 分钟至体系中无不溶物。将含有 3.49g(0.02mol)BmimCl(同实施例 5)的水溶液 20ml(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅灰紫色沉淀析出。滤出浅灰紫色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



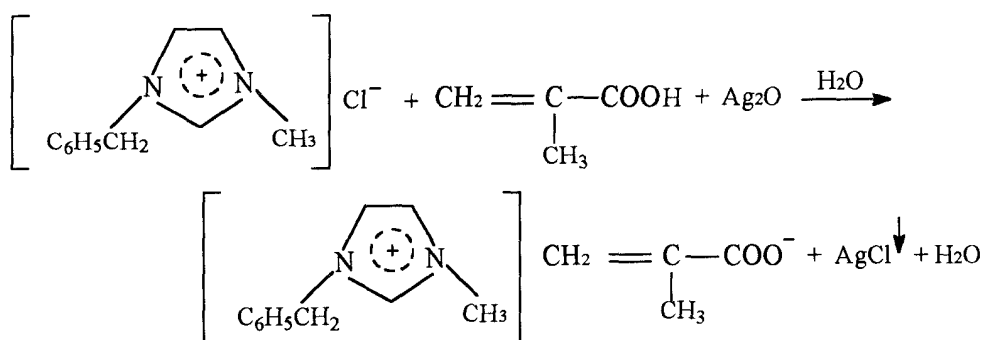
实施例 7: 1-苄基-3-甲基咪唑的丙烯酸盐离子液体

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.44g(0.02mol)丙烯酸, 室温搅拌反应约 2 小时后, 滤去不溶物。将含 4.17g(0.02mol)氯化 1-苄基-3-甲基咪唑鎓盐(其制备方法见参考实施例 2)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅灰紫色沉淀析出。滤出浅灰紫色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



实施例 8: 1-苄基-3-甲基咪唑的甲基丙烯酸盐离子液体

称取 2.32g(约 0.02mol)氧化银, 在 200ml 去离子水中搅拌 10 分钟, 再加入 1.72g(0.02mol)甲基丙烯酸, 室温搅拌反应约 10 分钟至体系中无不溶物。将含 4.17g(0.02mol) 氯化 1-苄基-3-甲基咪唑鎓盐(同实施例 7)的 20ml 水溶液(约 20wt%)滴加到滤液中至无浅灰紫色沉淀析出。滤出浅灰紫色沉淀, 经旋蒸除水, 获得相应的离子液体。产率大于 95%。反应式为:



参考实施例 1: 氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐的制备

分别量取 20ml(0.250mol)1-甲基咪唑和 28.5ml(0.272mol)1-氯丁烷加入到 250ml 三口烧瓶中, 磁力搅拌, 加热回流 12 小时, 得到亮黄色澄清透明液体, 产率 89.7%。

参考实施例 2: 氯化 1-苄基-3-甲基咪唑鎓盐的制备

分别量取 5ml(0.063mol)1-甲基咪唑和 8.0ml(0.070mol)苄基氯加入到 100ml 单口烧瓶中, 室温搅拌 2 小时, 得到无色粘稠状液体, 产率大于 96%。