

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)

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 $[C_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 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、水解的缺点, 有望用于乏燃料后处理并提高临界安全。

含硼离子液体; 酰基三氟硼酸盐; 疏水性; 稳定性

号: 0645.4; 0652.6

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2019)10-1186-08

1944/j. issn. 1000-0518. 2019. 10. 190163

本是一类熔点低于 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) 化学稳定性较高, 不可燃; 2) 蒸气压低; 3) 电化学窗口宽, 电导率高; 4) 溶解能力强, 对于很多物质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。由于自身独特的优势, 在有机合成、液液萃取、催化和纳米材料等方面得到了广泛研究^[2-3]。

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 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{AlCl}_4]$ 和 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 中的最小临界浓度分别为 8、10 g/L, 说明 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 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 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, 但水解更为严重^[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。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。

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。但目前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, 我们尝试将一系列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。

实验部分

1.1 试剂和仪器

正丁基锂

磷酸三乙酯

碘

吡啶

氢氟酸

D, D-二甲基砷代

稿 2019-07-10 收, 2019-08-29 接受

基金(U1830202, U1507203) 资助

陈庆德 副教授 Tel: 010-62755200; E-mail: qdchen@pku.edu.cn; 研究方向: 超分子化学

人: 沈兴海 Tel: 010-62765915; E-mail: xshen@pku.edu.cn; 研究方向: 超分子化学与核燃料化学

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; 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。季铵盐 $[C_n\text{mim}][\text{Br}]$ ($n=4, 6, 8$) 购自中国科学院兰州化学物理研究所, 纯度高。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 谱图。采用 Vario EL 型元素分析仪(德国 Elementar Analysensysteme Gmhb. 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, 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 D 公司) 上测定, 测量的温度范围为 $25 \sim 75\text{ }^\circ\text{C}$ 。离子液体的分解温度通过 Q600 SDT 型热重测定仪(TG-DSC, 美国 TA 公司) 在 N_2 气氛下测定, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测量的温度范围为 $50 \sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 。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 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测量的温度范围为 $-80 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 。水溶液中 B 元素的浓度采用 Prodigy 全谱直读等离子体-原子发射光谱仪(ICP-AES, 美国 Leeman 公司) 测量。

1-烷基-3-甲基咪唑苯甲酰基三氟硼酸钾($\text{H}[\text{X}(\text{X})]$) 的合成

按[25]所述方法合成: 干燥 N_2 气氛下, 将 10.2 g (0.1 mol) 的 D,D-二异丙胺溶于 200 mL 丙酮中, 用干冰-丙酮浴将其冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌 15 min, 加入 40.4 mL 2.5 mol/L 正丁基锂的己烷溶液, 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 $-110\text{ }^\circ\text{C}$ 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) D,D-二甲基硫代甲酰胺, 待完全融化后, 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-丙酮浴冷却至 $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 26.4 mL 质量分数 40% 的氢氟酸水溶液, 反应 2 h。升温至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 62.8 g 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。将滤饼在真空干燥箱中干燥 12 h, 得 D,D-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 D,D-二甲基亚胺基) 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 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 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 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 。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 0.8 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, 继续反应 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。残余固体用二氯甲烷再次提取, 合并提取液, 旋蒸除去溶剂后得到 $\text{K}[\text{BTB}]$, 产率 37%。

季铵盐的制备

$[C_n\text{mim}][\text{BTB}]$ 的合成路线如图 1 所示, 具体如下: 将等物质的量的 $\text{K}[\text{BTB}]$ 与 $[C_n\text{mim}][\text{Br}]$ 溶于适量二氯甲烷中, 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 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 24 h, 得黄色透明液体, 产率 67%。 $[C_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[C_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 的合成方法与之相似, 二者产率均为 90%。

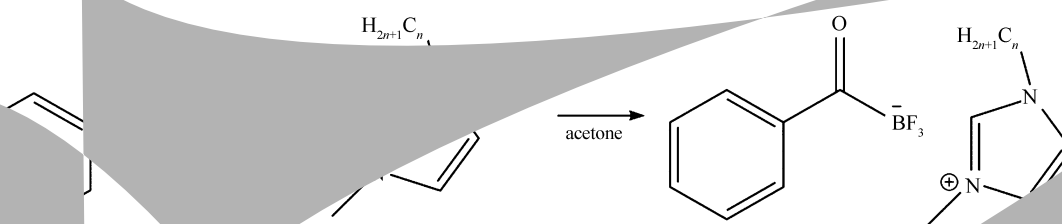


图1 $[C_n\text{mim}][\text{BTB}]$ ($n=4, 6, 8$) 的合成路线图

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

NMR(见辅助材料图 S1) 、 ^{13}C NMR(见辅助材料图 S2) 和元素分析。

[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, 2H) 7.20(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 7.13(t, $J=7.4$ Hz, 2H) 3.90(s, 3H) 1.79(t, $J=1.7$ Hz, 3H) 1.32 ~ 1.23(m, 2H) 0.87(t, $J=7.4$ Hz, 3H) 。 ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3) δ : 137.51, 137.45, 134, 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 6.48, N 8.97(理论值/%: C 57.72, H 6.48, N 8.97) 。

[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, 2H) 7.20(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 7.13(t, $J=7.4$ Hz, 2H) 3.90(s, 3H) 1.79(t, $J=1.7$ Hz, 3H) 1.32 ~ 1.23(m, 6H) 0.87(t, $J=7.4$ Hz, 3H) 。 ^{13}C NMR(126 MHz, CDCl_3) δ : 137.45, 137.43, 134, 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) 。

[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, 2H) 7.20(t, $J=1.7$ Hz, 1H) 7.13(t, $J=7.4$ Hz, 2H) 3.90(s, 3H) 1.79(t, $J=1.7$ Hz, 3H) 1.32 ~ 1.23(m, 10H) 0.87(t, $J=7.4$ Hz, 3H) 。 ^{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, 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 7.57) 。

讨论

体的熔点与热稳定性

$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}](+4, 6, 8)$ 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。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) , 在 32.1°C 处为固-液相变, 在 100°C 处为固-液相变。

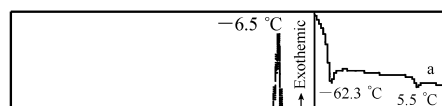


Fig. 2 DSC curves of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ (a) , $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ (b) and $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (c) . Inset: enlarged curve a

Inset: enlarged curve a

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盐的熔点均低于100℃,为离子液体。

表1 离子液体的热力学参数
(*)⁺, ! (-, / 527@3) 51A .) /) 5 ,0, /B 24 1231A +1Y617B

		[C ₄ mim][BTB]	[C ₆ mim][BTB]	[C ₈ mim][BTB]
mg	Temperature/℃	5.5	17.2	32.1
	$\Delta W_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	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
osition	Temperature/℃	-62.3	-59.2	-
	$\Delta W_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0.34	0.44	-
	$\Delta S_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.61	2.05	-
ization	Temperature/℃	-	-	-6.5
	$\Delta W_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-	-	-16.96
	$\Delta S_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-	-	-63.64
llization	Temperature/℃	-	-23.4	-
	$\Delta W_m / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-	-15.47	-
	$\Delta S_m / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-	-61.67	-
ransition	Temperature/℃	-	-	-19.2
	$\Delta W / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-	-	0.12
	$\Delta S / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-	-	0.46

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种离子液体皆与开始分解,到400℃基本分解完全。3种离子液体的热稳定性主要取决于阴离子上碳链长度的变化对分解温度影响。考虑到热分解温度,其在不超过200℃可以放心使用。

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研究的性质。为研究所合成3种离子液体的水溶性,将0.5g [C₊mim][BTB] (+ = 4, 6, 8) 加入10 mL水中,每次水在2 mL离心管中混合,25℃下振荡40 min,在一定时间。结果发现,3 h后,尚有少量[C₄mim][BTB]未溶;6 h后,基本与水混溶。12 h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,说明二者具有较好的疏水性。通过ICP-AES测定了离子液体中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15.9 mmol/L,与文献中[C₄mim][PF₆][11]的84.5 mmol/L,分别比[C₂mim][NTf₂][28]的48.9 mmol/L和1-丁基-3-甲基咪唑双三氟硼酸盐[28]的3.7 mmol/L接近(表2)。鉴于[C₂mim][NTf₂]、[C₄mim][PF₆]和[C₆mim][BTB]在液液萃取体系中最常用,有理由可以相信[C₆mim][BTB]和[C₈mim][BTB]在液液萃取中应用广泛。由于此类离子液体的疏水性随碳链长度的增加而增强,将咪唑阳离子来进一步调节其疏水性,以满足实际需求。

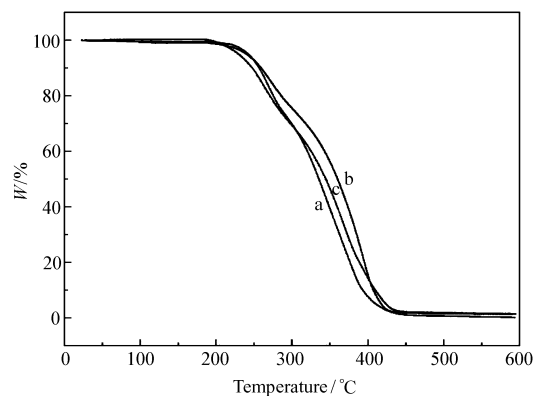


图3 [C₄mim][BTB](a)、[C₆mim][BTB](b)和[C₈mim][BTB](c)的TGA曲线

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

表# 离子液体的黏度及在水中溶解度(#' Z)
() *+, # V1BA2B10@)37 B2+6*1+10@ 13 I)0, / 24 1231A +1Y617B(#' Z)

Ionic liquids	Viscosity / cP	Solubility / (mm)
[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*

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 的共振峰^[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]。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。

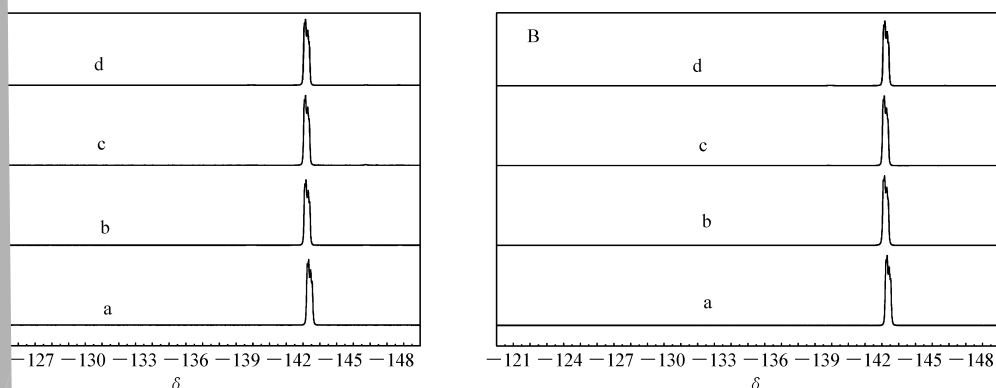


图4 [C₆mim][BTB] (A) 和 [C₈mim][BTB] (B) 与 H₂O 混合 0 h (a)、3 h (b)、6 h (c) 和 12 h (d) 后的 ¹⁹F NMR

Figure 4 shows the 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).

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, 低于粘度为 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, 这可能与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)。这将有利于其在液液萃取等领域中的应用。

对于 [C₄mim][BTB], 当温度为 348.15 K 时, 其粘度从 220 cP 迅速降低至 20 cP。而 [C₆mim][BTB] 和 [C₈mim][BTB] 的粘度在 348.15 K 时分别为 285 cP 和 344 cP, 与 [C₄mim][BTB] 相似。当温度为 348.15 K 时, 3 种离子液体的粘度均高于 20 cP, 说明碳链长度的改变对粘度影响较小。

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)):

$$\lg(\eta) = S + \frac{X}{1 + Y(T - T_0)}$$

为与熔体结晶有关的常数, η 为动力学粘度(cP)。于是, 我们进一步对图5中的数据进行了拟合(图5), 拟合参数列于表3中。从表3可知, 拟合的相关系数 r^2 皆大于 0.9, 说明离子液体的粘度与温度间的关系符合 VFT 经验公式, 这进一步说明离子液体的粘度与温度间的关系很好。

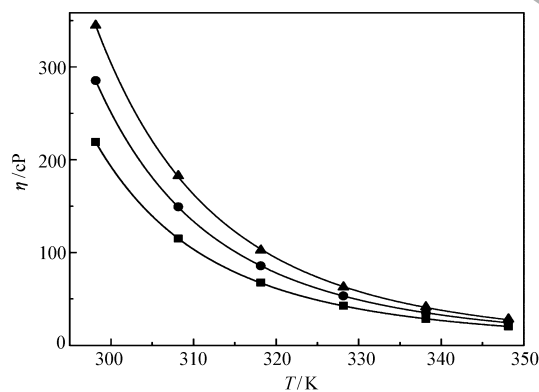


图 1 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ (■)、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ (●) 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (▲) 的粘度-温度图及 VFT 公式拟合曲

Figure 1. Viscosity data 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 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ (▲).

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 1 VFT 公式对离子液体粘度-温度数据拟合的参数
(*)[†], % D10013> / ,B6+0B 24 VD (42/ 56+)

	g	l	O ₀	7 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

g, l, O₀ are fitting parameters, 7 is correlation coefficient.

论

本文合成了 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物理化学性质。结果发现, 3 种离子液体开始分解的温度在 300 K 左右, 随着碳链增长, 其粘度和熔点均升高。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 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, 而熔点则高于 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTB}]$ 为亲水性离子液体, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BTB}]$ 和 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BTB}]$ 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。

11. G ,Neves C ,Marrucho I M ,)4 !1. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate-Based Ionic Liquids [J]. > . (28 ')% 9 2010 ,!&(11) : 3744-3749.
12. ,Matsumoto H ,Tatsumi K. Low-Viscous , Low-Melting ,Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl-3-methyltrifluoroborate [J]. ' ()% N)44 2004 %(6) : 680-681.
13. B , Matsumoto H ,Tatsumi K. Structure and Properties of New Ionic Liquids Based on Alkyl- and Hexafluoroborates [J]. ' ()%. (28')% 2005 £(7) : 1324-1332.
14. Imakura S ,

ure Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation[J]. G/)) + ' (%) 200.
Qige ,LIU Hui ,XIA Quan ,)4 !1. Density , Dynamic Viscosity and Electrical Con-
ium Ionic Liquids [J]. 9\$4! . (28 ' (6% 56+ 2017 %%(4) : 736-744(in Chinese) .
刘慧 ,夏泉 ,等. 两种疏水型膦类离子液体的密度、动力粘度及电导率 [J]. 物理化学学报

30- ,B,B)37 \$/2 . , /01,B 24 K2P,+ X2/23 :U230)1313>
=231A 91Y617B ! :G+[@+ % :5 ,0-@+1517)M2+165
X,3M@2+0/14+62/2*2/)0,B

GUO Yijiang , CHEN Qingde* , SHEN Xinghai*

(1)66+- D!460+!1 N!"0/!40/2 80/ 301)\$;1!/ 5\$6)+\$)8 =;+#!%) +4!1 5\$6)+\$) 0+
7!#60\$()%684/2 !+ # 7!#6!460+ ' ()%684/2 N!"0/!40/2 , ')+4)/ 80/ 9: :16)# . (286\$8 !+ #
2 , ' 011)-) 08 ' ()%684/2 !+ # 301)\$;1!/ , + -6+)) /6+- , .)Z6+- E+6C) /8642 , 1)66+- 100871 , ' (6+!)

Three novel boron-containing ionic liquids (ILs) , 1-alkyl-3-methylimidazolium borates([C_nmim] [BTB] , n = 4 , 6 , 8) , were successfully synthesized and some of their cal properties were characterized by nuclear magnetic resonance(NMR) , differential scanning SC) , and thermogravimetric analysis(TGA) . It was found that their decomposition temperatures 00 °C. With the increase of the length of carbon chain on the imidazolium ring , the melting viscosity and hydrophobicity gradually increased. [C₄mim] [BTB] was hydrophilic , while B] and [C₈mim] [BTB] were hydrophobic. In particular , the later two were more stable when th water for a long time. In other words , the shortcoming of tetrafluoroborate ILs(6V) . , strong , especially the easy hydrolysis of BF₄⁻) was overcome to great extent. Thus , it is hopeful for the used in the field of spent fuel reprocessing , which will effectively impove the critical safety. boron-containing ionic liquid(s) ; benzyltrifluoroborate; hydrophobicity; stability

-06-08-2019 Received 2019-08-29 Accepted 2019-08-29

he National Science Foundation of China(No. U1830202 , No. U1507203)

author: CHEN Qingde , associate professor; Tel: 010-62755200; E-mail: qdchen@pku.edu.cn

ministry and nuclear fuel chemistry

ng author: SHEN Xinghai , professor; Tel: 010-62765915; E-mail: xshen@pku.edu.cn

ar fuel

supramolecular