

DOI:10.12119/j.yhj.201904008

# 氯化锌/氯化胆碱离子液体单晶合成、表征及性质研究

邱方龙<sup>1,2,3</sup>, 谢少磊<sup>1,2,3</sup>, 姚颖<sup>1,2</sup>, 景燕<sup>1,2</sup>, 孙进贺<sup>1,2</sup>, 贾永忠<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;  
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 选用溶剂挥发法, 以氯化胆碱和氯化锌为原料, 成功合成了一种新型的 Zn(II) 单晶 [Ch][ZnCl<sub>3</sub>], 并采用单晶 X 射线衍射、红外光谱、X-粉末衍射、元素分析等对单晶结构进行表征。结果表明: 该晶体属于单斜晶系, 空间点群为 P 21/c, 晶胞参数  $a = 7.322(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.423(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.688(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1145.8(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $C_{25}H_{14}Cl_3NOZn$ ,  $M_r = 275.89$ ,  $D_c = 1.599 \text{ g/cm}^3$ ,  $F(000) = 560$ ,  $m = 2.797 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.0524$  和  $wR = 0.1434$ 。通过热分析, 热分解温度为 323.5℃, 具有较好的热稳定性, 熔点为 43℃, 相变焓为 94.1 J·cm<sup>-3</sup>。

**关键词:** 氯化锌; 氯化胆碱; 单晶; 热分析

中图分类号: TQ917

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2019)04-0049-06

离子液体(或称室温熔融盐)是指完全由离子组成的液体, 低温下(<100℃)呈液态的盐, 由阴、阳离子组成。与常规离子化合物不同, 离子液体在室温附近很宽的温度范围内(低于或接近室温到 300℃)均为液态<sup>[1-4]</sup>。1914 年第一个离子液体被报道, 它经历了卤化铝酸盐型酸性离子液体到咪唑、吡啶、季铵盐型等离子液体, 再到功能化离子液体的发展阶段。离子液体具有熔点低、不挥发、液程范围宽、热稳定性好、溶解能力强、性质可调、不易燃烧、电化学窗口宽等一系列突出的理化性质, 目前正在被成功应用于化工萃取分离、有机合成、电化学等化工及功能新材料领域, 成为绿色化学中最具前景的反应介质和理想的催化体系。此外, 离子液体可以通过设计和改变阴阳离子的结构和组成来调节其性质, 因此, 了解其内部组成和结构对研究离子液体性质和设计新型离子液体尤为重要<sup>[5-9]</sup>。

近年来, Abbott 等发现氯化胆碱与某些有机物或无机物混合(尿素、乙二醇、氯化镁等), 可形成含氢键的低熔点共融物, 此类离子液体制备方法简单、原料价格低廉、毒性低、可大量合成, 已广

泛应用于萃取分离、电化学、纳米合成等方面<sup>[10-13]</sup>。Abbott 首先制备了不同摩尔比的氯化胆碱和氯化锌离子液体, 并测试了其电化学窗口, 熔点, 粘度等基本物化性质; 然后又利用快原子轰击质谱法发现此体系中存在两种不同的阴离子: ZnCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 Zn<sub>2</sub>Cl<sub>5</sub><sup>-</sup>。Zou 等运用扩展 X 射线吸收精细结构光谱, 研究了此体系中胆碱阳离子和阴离子之间的配位方式<sup>[14]</sup>。由于离子液体存在高过冷和高粘度的特点, 所以从离子液体中制备单晶较为困难。氯化锌/氯化胆碱体系有一定的基础研究, 但目前仍未有单晶制备和结构的报道。本文利用溶剂挥发法, 在氯化锌/氯化胆碱离子液体中制备了 [Ch][ZnCl<sub>3</sub>] 单晶, 解析其组成和结构, 同时研究了紫外可见吸收性能及热性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 氯化锌和氯化胆碱购买于国药集团化学试剂有限公司, 试剂均为分析纯。

收稿日期: 2017-02-07; 修回日期: 2017-03-21

基金项目: 国家自然科学基金(U1407205)

作者简介: 邱方龙(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能材料。Email: qiuqianglong1219@163.com。

通信作者: 贾永忠(1969-), 男, 博士, 研究员, 主要从事盐湖化学化工方面的研究。Email: jiayzh@hotmail.com。

仪器:Bruker 公司生产的 Apex CCD 大型 X 射线单晶衍射仪;卡拉尔巴公司制造的 Carlo ER-BA1106 型全自动型元素分析仪;Bruker 公司生产的 VERTEX 70 型红外光谱仪,采用 KBr 压片,摄谱范围在  $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$  之间;X'Pert PRO 型 X 射线粉末衍射仪(PANalytical 公司);UV-2600 型紫外可见分光光度计(岛津公司);Q500 热重分析仪(TA 公司);DSC1 差示扫描量热仪(梅特勒公司)光学显微镜(Leica DCM8)。

## 1.2 氯化锌/氯化胆碱离子液体及单晶合成

称取摩尔比为 2:1 的氯化锌和氯化胆碱于圆底烧瓶中,  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  下加热搅拌至生成无色透明的离子液体;然后往体系中加入体积比为 20% 水,室温下静止 7 d 后发现小块无色晶体。元素分析后得到的实验值/理论值(%): C: 34.3/34.1(%), H: 6.29/6.21(%), N: 6.54/6.64(%)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

取  $0.38 \times 0.30 \times 0.25\text{ mm}$  大小的  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$  晶体放至 Bruker CCD 面探衍射仪上,在  $2.49 \leq \theta \leq 28.55$  范围内用石墨烯单色化的  $\text{MoK}_\alpha$  ( $\lambda = 0.071073$ ) 射线以  $\Psi/\theta$  扫描方式于  $100(2)\text{ K}$  收集衍射数据,并用 SAINT + 成熟还原和 SADSBS 程序进行吸收校正。共收集到 7 692 个衍射点,其中,独立衍射点 2 873 个 [ $R(\text{int}) = 0.0622$ ],用于晶体结构解析的独立可观测点 [ $I > 2\sigma(I)$ ],所有强度数据都用  $L_p$  因子及吸收校正。所有数据的理论加氢以及全部非氢原子的坐标和各项异性热参数,经基于  $F_2$  全矩阵的最小二乘法修正并用 SHELXL-97 程序计算。精修参数为 101 个,修正所得  $S$  值为 0.991,差值 Fourier 上的最大残余峰  $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.167\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,最小残余峰  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.810\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ,单晶的晶体学数据见表 1,主要键长键角数据见表 2,CCDC 编号:1402933。

表 1 单晶晶体学数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement for the complex

参 数	数 据
Identification code	$[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$
Empirical formula	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{NOZn}$
Formula weight	275.89
Wavelength/ $\text{\AA}$	0.71073
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/c
Unit cell dimensions/ $\text{\AA}$ , ( $^{\circ}$ )	$a = 7.322(4)$ $\alpha = 90$ $b = 9.423(5)$ $\beta = 95.644(9)$ $c = 16.688(8)$ $\gamma = 90$
Volume/ $\text{\AA}^3$	1145.8(10)
Z, Calculated density/( $\text{Mg}/\text{m}^3$ )	4, 1.599
Absorption coefficient/ $\text{mm}^{-1}$	2.797
F(000)	560
Reflections collected/unique	7692/2873 [ $R(\text{int}) = 0.0622$ ]
Completeness to $\theta = 28.55^{\circ}$	98.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.5415 and 0.4162
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	2873/0/101
Goodness-of-fit on $F^2$	0.991
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0524$ , $wR_2 = 0.1314$
Largest diff. peak and hole/( $\text{e}/\text{\AA}^3$ )	1.167 and $-0.810$

表2 主要键长键角数据

Table 2 Main bond lengths ( $\text{\AA}$ ), Bond Angles of  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$ 

键	键长/ $\text{\AA}$	键角	角度/ $^\circ$
Zn(1) - O(1)	2.075(3)	O(1) - Zn(1) - Cl(1)	101.62(8)
Zn(1) - Cl(1)	2.2140(15)	O(1) - Zn(1) - Cl(3)	101.36(8)
Zn(1) - Cl(3)	2.2143(13)	Cl(1) - Zn(1) - Cl(3)	119.62(6)
Zn(1) - Cl(2)	2.2471(15)	O(1) - Zn(1) - Cl(2)	101.73(8)
N(1) - C(2)	1.496(4)	Cl(1) - Zn(1) - Cl(2)	113.65(4)
N(1) - C(3)	1.498(4)	Cl(3) - Zn(1) - Cl(2)	114.97(5)
N(1) - C(1)	1.507(5)	C(5) - O(1) - Zn(1)	122.5(2)
N(1) - C(4)	1.516(4)	O(1) - C(5) - H(5B)	108.9(7)
O(1) - C(5)	1.429(4)	O(1) - C(5) - C(4)	113.5(3)
O(1) - H(1)	0.8500(4)	Zn(1) - O(1) - H(1)	118.1(6)

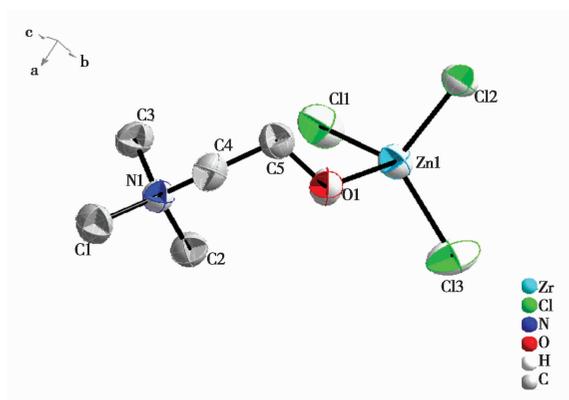


图1 最小不对称单元结构 30% 热椭圆概率

Fig. 1 Smallest asymmetric unit structure of  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$ , showing 30% probability displacement ellipsoid

单晶结构如图1所示,与离子液体状态下不同,离子液体中主要阴离子为  $\text{ZnCl}_3^-$  和  $\text{Zn}_2\text{Cl}_5^-$ , 单晶结构中只发现  $\text{Ch}^+$  阳离子基团和一个  $\text{ZnCl}_3^-$  阴离子基团,此配比下  $\text{ZnCl}_3^-$  更加稳定,与  $\text{Ch}^+$  阳离子的连接更加牢固,更易形成稳定晶体。在单晶中,  $\text{Zn}^{2+}$  与三个  $\text{Cl}^-$ , 一个  $\text{O}^{2-}$  离子连接,  $\text{Ch}^+$  与  $\text{ZnCl}_3^-$  之间通过 O 原子连接。Zn(1) - O(1) 键长为 2.075(3)  $\text{\AA}$ , Zn(1) - Cl(1), Zn(1) - Cl(2), Zn(1) - Cl(3) 的键长分别为 2.2140(15)  $\text{\AA}$ , 2.2471(15)  $\text{\AA}$ , 2.2143(13)  $\text{\AA}$ , 其余键长和键角均在正常范围内。图2为单晶晶胞图,从图中可以看出,每个晶胞中有四个分子,阴阳离子间通过氧

原子相互连接,同时分子间存在相互作用,为进一步了解分子间的相互作用,我们得到了双分子间的连接图(图3),研究了分子间的相互作用,两个分子通过 O - H...Cl 非经典氢键连接(黑色标注)。键长为 2.263  $\text{\AA}$ , 键角 162.29 $^\circ$ , 体系中存在此键合方式有利空间的堆积,进而影响其性能。

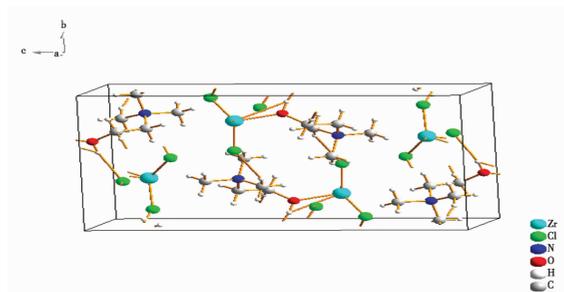
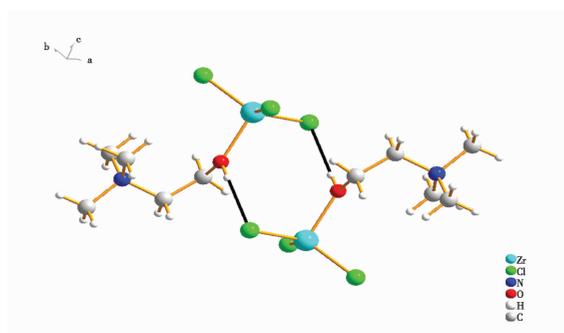
图2  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$ Fig. 2 Lattice cell of  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$ 

图3 双分子连接图

Fig. 3 Diagram of the interaction between two molecules

## 2.2 粉末 X 射线衍射分析

为进一步研究  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$  的结构, 室温下进行了粉末 X 射线 (PXRD) 分析。如图 4 所示, 晶体具有极好的结晶性, PXRD 中  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$  具有四个特征衍射峰  $2\theta = 10.60^\circ, 18.5^\circ, 21.3^\circ, 27.6^\circ$ 。实验测试得到的 PXRD 结果与单晶 X 射线衍射数据模拟后得到的衍射图的峰位 ( $2\theta$ ) 相对应, 说明得到的晶态样品是纯净物。其中, 在 PXRD 中因为数据收集时样品晶体取向不同会造成衍射强度差异。由此说明, 单晶结构测试与结构解析是相对应的。

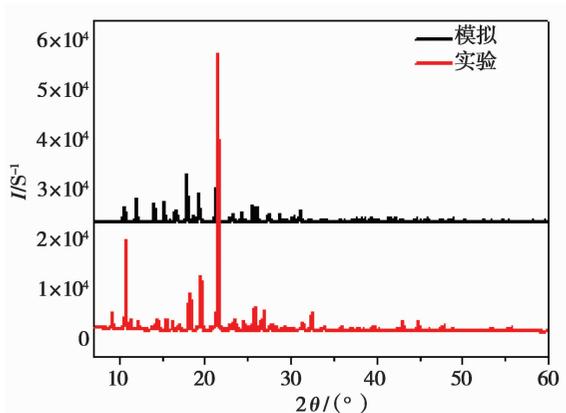


图 4 粉末 X 射线衍射图

Fig. 4 PXRD pattern of complex

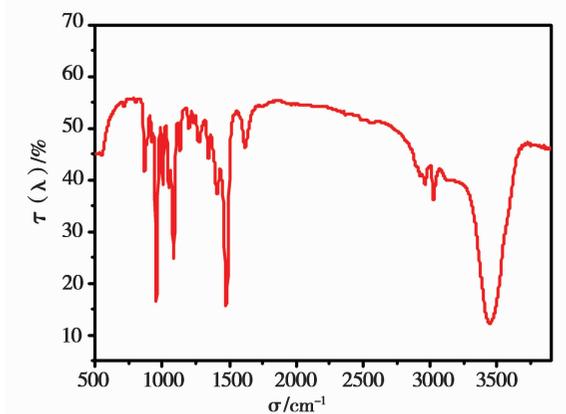


图 5 红外吸收光谱

Fig. 5 IR spectrum for  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$

## 2.3 红外和紫外可见光谱分析

图 5 为化合物红外光谱。1 090  $\text{cm}^{-1}$  和 956  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C-O, C-C-O 的非对称

伸缩振动, 来源于  $\text{Ch}^+$  阳离子中的  $\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$  基团。1 478, 2 906, 3 018  $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{VCH}_3$  的伸缩振动峰,  $\text{V}_{\text{C}=\text{N}}$  的伸缩振动吸收峰在 1 037 ~ 1 134  $\text{cm}^{-1}$ , 此外, 1 406 和 2 952  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为  $\text{VsCH}_2$  和  $\text{v VasCH}_2$ , 红外数据与晶体结构的解析一致<sup>[15-17]</sup>。

氯化胆碱和  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$  的紫外可见吸收光谱如图 6。氯化胆碱的最大吸收峰在 198.5 nm 处, 吸收系数为  $0.17 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。与氯化锌形成的单晶后, 最大吸收峰轻微红移到 202 nm 处, 这种红移现象是分子间相互作用造成的。同时, 在 241.5 nm 出现一个新的吸收峰, 新吸收峰来源于分子间的电荷转移, 说明新晶体结构的形成。

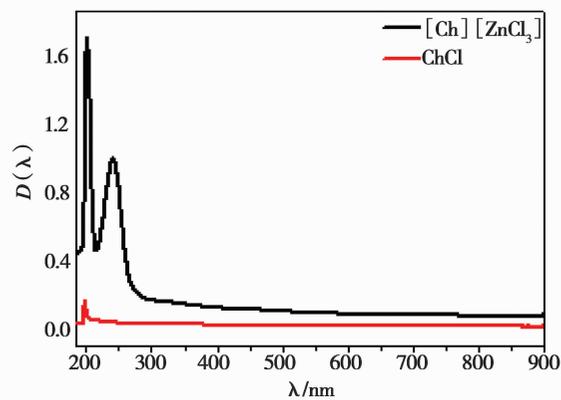


图 6 紫外可见吸收光谱

Fig. 6 UV-Vis absorption spectra

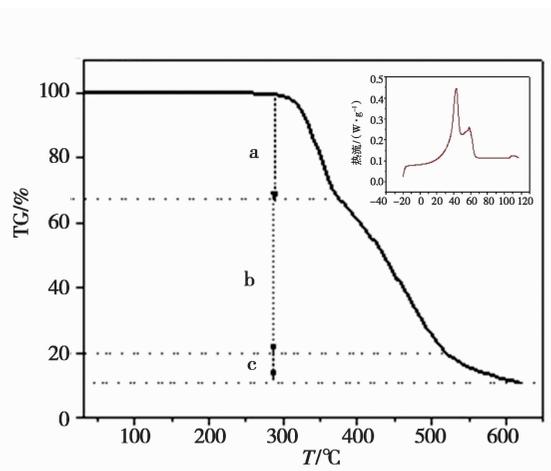


图 7 热分析曲线

Fig. 7 Thermal analysis curves of  $[\text{Ch}][\text{ZnCl}_3]$

## 2.4 热分析

图7为热重分析图。从图中可以看出,此化合物具有较高热稳定性,323.5℃前保持稳定。温度为364℃时,出现第一次较为明显的失重现象,损失重量为总量的38.7%,此部分为 $[N^+CH_3CH_2CH_3]$ 和 $-HOCl-$ 基团(理论计算值,38.9%)。364.1~523.4℃,第二次失重50.7%,与 $ZnCl_2$ 基团一致(理论计算值,50.7%),621.2℃时,出现最后一次失重,失重过程与晶体结构一致。此外,进行了差示扫描量热分析(图7插图),材料熔点为43℃,相变焓为 $94.1 J \cdot cm^{-3}$ ,具有一定的相变储能潜质。

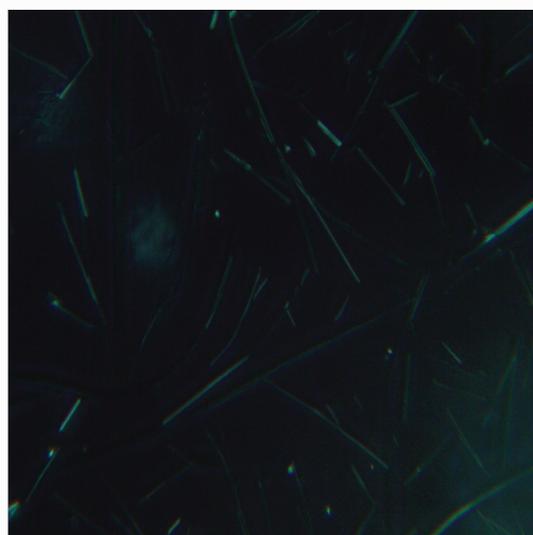
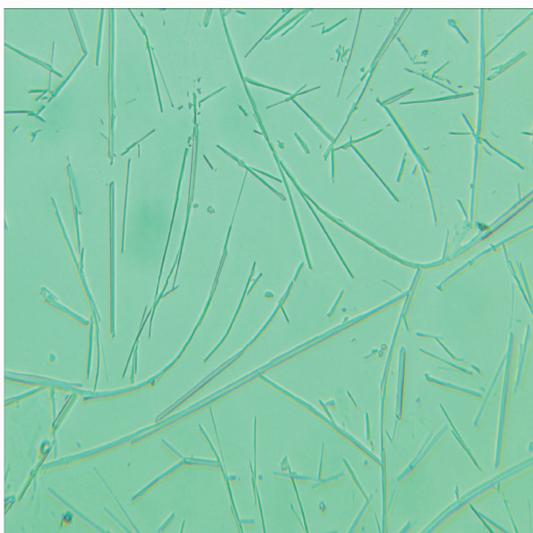


图8 明场(上)和暗场(下)下的光学成像

Fig.8 optical (up) and polarized optical (down) micrographs

## 2.5 单晶结构

为进一步确认单晶的结构,我们进行了形貌分析。由于单晶的熔点较低,为43℃,在扫描电子显微镜下易融化,无法观测到理想形貌,我们在室温下通过光学显微镜观测其形貌。图8为明场和暗场下的光学图像。可以明显看到晶体为规则的棒状结构,这种结构与单晶中的 $Zn-O$ 键合方式一致,与单晶结构解析的结果相符合,进一步确认了晶体的完整性。

## 3 结论

本文以氯化锌和氯化胆碱为原料,通过溶剂挥发法,在离子液体中制备了 $[Ch][ZnCl_3]$ 晶体,采用单晶X射线衍射、红外光谱、X射线粉末衍射、元素分析、热重分析等对其进行表征,系统研究了其结构、组成和基本性能,结果表明,材料具有较好的热稳定性和相变焓,具有作为相变储能材料的潜质。

### 参考文献:

- [1] 张晓春,张锁江,左勇,等. 离子液体的制备及应用[J]. 化学进展, 2010, 22:1499-508.
- [2] 张锁江,姚晓倩,刘晓敏,等. 离子液体构效关系及应用[J]. 化学进展, 2009, 21: 2465-73.
- [3] Wilkes J S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents[J]. Green Chem., 2002, 4(2): 73-80.
- [4] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis [J]. Chem. Rev., 1999, 99(8): 2071-84.
- [5] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids—new “solutions” for transition metal catalysis [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39(21): 3772-89.
- [6] Plechkova N V, Seddon K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry [J]. Chem. Soc. Rev., 2008, 37(1): 123-50.
- [7] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids. Green solvents for the future [J]. Pure Appl. Chem., 2000, 72(7):1391-8.
- [8] Ranke J, Stolte S, Störmann R, et al. Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids [J]. Chem. Rev., 2007, 107(6):2183-206.
- [9] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains [J]. Chem. Commun., 2001, (19):2010.
- [10] Abbott A P, Capper G, McKenzie K J, et al. Electrodeposition

- of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2007, 599(2):288–294.
- [11] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *J. Chem. Eng. Data.*, 2006, 51(4):1280.
- [12] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids [J]. *Inorg. Chem.*, 2005, 44(19):6497.
- [13] Abbott A P, Capper G, Davies D L, *et al.* Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures [J]. *Inorg. Chem.*, 2004, 43(11):3447–52.
- [14] Zou Y, Xu H, Wu G, *et al.* Structural analysis of [ChCl]<sub>m</sub>[ZnCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> ionic liquid by X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(7):2066–70.
- [15] 邓丽华, 贾永忠, 景燕, 等. ZnCl<sub>2</sub>–ChCl–MgCl<sub>2</sub> 离子液体的制备, 结构及性质研究[J]. *盐湖研究*, 2013, 21(2):43–51.
- [16] 王怀有, 景燕, 吕学海, 等. 含氯化镁的类离子液体结构和物理化学性质[J]. *化工学报*, 2011, 62(S2):21–25.
- [17] Sun J, Jia Y. Pseudo ionic liquids and their applications [J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2016, 46(12):1317–29.

## Synthesis, Characterization and Properties of Single Crystal from ZnCl<sub>2</sub>/ChCl Alkaline Ionic Liquid

QIU Fang-long<sup>1,2,3</sup>, XIE Shao-lei<sup>1,2,3</sup>, YAO Ying<sup>1,2</sup>, JING Yan<sup>1,2</sup>, SUN Jin-he<sup>1,2</sup>, JIA Yong-zhong<sup>1,2</sup>

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai*

*Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;*

2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake*

*Resources Development, Xining, 810008, China;* 3. *University of Chinese Academy of Sciences,*

*Beijing, 100049, China)*

**Abstract:** A new Zinc (II) single crystal, [Ch][ZnCl<sub>3</sub>] has been successfully synthesized by solvent evaporation method using choline chloride and Zinc(II) chloride. The structure of the crystal has been characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR, XRD, elemental analysis. The results show that the complex crystallizes in monoclinic system and P 21/c space group with cell parameters;  $a = 7.322(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.423(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 16.688(8) \text{ \AA}$ ,  $V = 1145.8(10) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $C_5H_{14}Cl_3NOZn$ ,  $Mr = 275.89$ ,  $D_c = 1.599 \text{ g/cm}^3$ ,  $F(000) = 560$ ,  $m = 2.797 \text{ mm}^{-1}$ ,  $R = 0.0524$  and  $wR = 0.1434$ . By thermal analysis, [Ch][ZnCl<sub>3</sub>] is of good thermal stability under 323.5 °C, melting point is 43 °C and heat of fusion change is 94.1 J·cm<sup>-3</sup>.

**Key words:** Choline chloride; Zinc chloride; Single crystal; Thermal analysis