

离子液体

在纺织染整中的应用

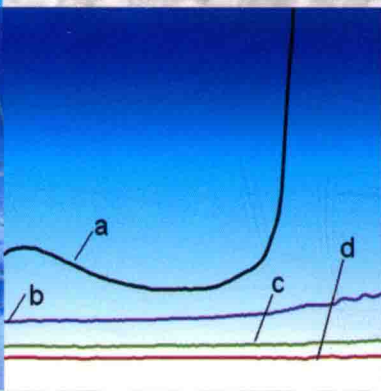
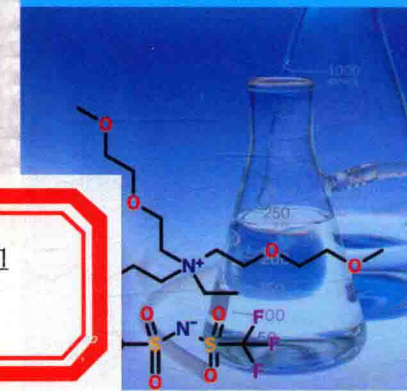
LIZI YETI

ZAI FANGZHI RANZHENG ZHONG DE YINGYONG

程德红 © 著

NEW

TEXTILE



国家一级出版社




中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位

离子液体在纺织染整中的应用

程德红 著

 中国纺织出版社

内 容 提 要

本书概述了离子液体的研究现状及未来发展趋势,系统介绍了离子液体作为功能助剂和功能材料在纺织品染色、功能整理中的应用。详细论述了离子液体作为绿色溶剂在染料萃取、分离、染色方面的应用,以及离子液体作为功能助剂在真丝织物、棉织物和涤纶织物整理方面的应用。主要内容包
括以离子液体及离子液体金属配合物作为助剂用于染料的液相萃取、固相吸附分离、真丝脱胶和染色、染料增溶及以离子液体金属配合物作为整理助剂用于棉织物的功能整理。

本书不仅注重离子液体作为助剂和功能整理剂方面的理论知识建构及在纺织染整中的应用,还扩展了离子液体的应用领域,为纺织品功能整理剂的研发提供了一条新途径。本书可供从事研究、开发的染整相关专业人员参考,也可供纺织染整院校的师生作为学习、参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

离子液体在纺织染整中的应用/程德红著. --北京:中国纺织出版社,2017.12

ISBN 978-7-5180-4220-3

I. ①离… II. ①程… III. ①离子—液体—应用—染整—印染助剂—研究 IV. ①O646.1 ②TS190.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第260026号

策划编辑:符芬 孔会云 特约编辑:白莹 赵宇
责任校对:寇晨晨 责任印制:何建

中国纺织出版社出版发行

地址:北京市朝阳区百子湾东里A407号楼 邮政编码:100124

销售电话:010-67004422 传真:010-87155801

<http://www.c-textilep.com>

E-mail: faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 <http://weibo.com/2119887771>

北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2017年12月第1版第1次印刷

开本:710×1000 1/16 印张:6.5

字数:200千字 定价:78.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前 言

离子液体作为一种绿色溶剂,被广泛应用于有机合成、萃取分离、电化学等领域。在纺织染整领域,离子液体作为一种新型助剂具有不挥发、易溶于水等显著特性,应用于棉、毛、麻的整理及改性,替代现有常规有机整理剂或无机盐助剂,具有显著的环保价值。同时,离子液体对有机化合物、生物大分子具有良好的溶解性能,以离子液体替代常规溶剂用于纺织印染废水处理、纺织品的功能整理等方面,具有良好的性能和环保价值。

随着环保意识的增强,纺织印染行业正面临变革,生态染整成为纺织品的发展方向。本书作者多年来对以绿色溶剂离子液体作为新型助剂和功能材料,应用于纺织品的染整领域进行了系列研究,积累了大量的实验数据,在此基础上,进一步对离子液体作为助剂在纺织品废水中染料的萃取分离、蚕丝的脱胶、棉织物的改性,及离子液体金属配合物作为功能材料在染料的吸附、纺织品的功能整理等进行了系统的梳理并整合成书,希望对从事纺织品染色整理的相关专业人员的研究、开发工作提供参考。

本书主要包括以下八个方面内容。

一是介绍了离子液体的历史、种类及性质、离子液体的合成方法及应用,并对离子液体在纺织染整中的应用发展前景进行了展望。

二是离子液体萃取分离染料。考察了离子液体作为绿色溶剂对各种染料的溶解性能,并对染料的萃取工艺进行了优化,对染料在离子液体中的结构进行了红外光谱和吸收光谱分析,还以萃取染料的离子液体作为助剂,用于替代常规染色中的无机盐,实现弱酸性染料的低盐染色。

三是离子液体金属配合物作为吸附剂吸附活性红染料。考察了离子液体金属配合物作为一种吸附剂吸附活性红染料的吸附条件,并对吸附机理和吸附类型进行了研究。

四是离子液体金属配合物作为吸附剂吸附活性蓝染料。优化了离子液体金属配合物吸附活性蓝的吸附工艺,考察了离子液体金属配合物吸附活性蓝的吸附机理及解析条件,建立一种绿色环保可回收再利用的废水处理方法。

五是离子液体脱胶桑蚕丝及染色。应用离子液体对生物分子的溶解性能,以离子液体作为绿色溶剂脱胶桑蚕丝,考察了桑蚕丝的脱胶工艺,并对脱胶后的蚕丝的染色性能进行了测定。

六是离子液体作为增溶剂增溶分散染料及转移印花。离子液体对分散染料具有

良好的溶解性能,考察了离子液体对分散染料的溶解性能,并对分散染料在离子液体中的结构进行了光谱分析,还研究了离子液体增溶后的分散染料转移印花性能。

七是离子液体作为助剂改性棉织物及其染色性能。离子液体作为阳离子改性剂,用于棉织物的阳离子化改性,优化了离子液体改性棉织物的改性工艺,考察了改性后的棉织物的染色 K/S 值、牢度、断裂强度等性能,并通过电镜、红外光谱对改性棉织物进行了结构表征。

八是离子液体金属配合物作为抗紫外功能整理剂整理棉织物。通过原位生成反应,将离子液体金属配合物整理到棉织物上,优化了离子液体金属配合物整理棉织物的工艺,考察了整理后的棉织物的抗紫外性能及耐洗涤色牢度,获得了具有抗全波段紫外光的棉织物。

本书的研究和出版工作得到辽宁省功能纺织材料重点实验室、辽东学院化学工程专业硕士学位建设点的大力支持,在此衷心感谢辽东学院轻化工程专业教师们付出的艰辛劳动,特别感谢辽东学院路艳华教授在功能整理、林杰副教授在染色方面给予的支持和指导,同时还要感谢参与本书研究的学生张霞、陈乐镇、马玢、孙成博、李闯、孙环、张雅婷、卢红英、杜宇等的大量工作,他们的实验工作为本书提供了详细的工艺及实验结果。此外,本书还参考了大量国内外有关离子液体在纺织染整中的应用方面的文献资料,衷心感谢国内外同仁们在离子液体应用方面所做的工作。

由于作者水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请同行和专家批评指正。

程德红

2017年6月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 离子液体种类和性质	1
一、离子液体的种类	1
二、离子液体的性质	2
第二节 离子液体的合成	3
一、卤代盐离子液体	3
二、含氟离子液体	4
三、功能化离子液体	5
四、其他离子液体	6
第三节 离子液体的应用	8
一、离子液体的有机合成	8
二、离子液体电化学	9
三、离子液体的萃取分离	10
第四节 离子液体在纺织染整中的应用	11
一、纯棉织物的双氧水—离子液体活化漂白	11
二、羊毛织物的表面改性和低温染色	11
三、桑蚕丝的脱胶和染色	12
四、麻类纤维的改性和染色	12
参考文献	13
第二章 离子液体萃取分离弱酸性染料	17
第一节 离子液体萃取分离技术在印染废水处理中的应用概述	17
第二节 离子液体萃取染料工艺	17
第三节 离子液体萃取染料结果分析	19
一、离子液体 BmimPF ₆ 萃取各种染料	19
二、染料水溶液体积变化对染料萃取效率的影响	20
三、萃取温度和萃取时间对萃取效率的影响	20
四、离子液体 BmimPF ₆ 萃取弱酸性蓝 6B 光谱分析	20
五、离子液体在柞蚕丝染色中的应用	21
参考文献	23

第三章 离子液体金属配合物吸附活性红染料	25
第一节 染料吸附概述	25
第二节 离子液体铁配合物吸附活性红染料的工艺	25
一、实验仪器、试剂	25
二、操作过程	26
第三节 离子液体铁配合物吸附活性红染料结果分析	27
一、活性红 B-3BD 浓度与吸光度标准曲线测定	27
二、pH 对吸附率的影响	27
三、活性红 B-3BD 浓度对吸附率的影响	29
四、吸附时间对活性红 B-3BD 吸附率的影响	31
五、温度对吸附率的影响	31
六、离子液体金属配合物结构对活性红的吸附率的影响	33
七、吸附机理	34
八、解吸实验	35
参考文献	36
第四章 离子液体金属配合物吸附活性蓝染料	38
第一节 活性染料吸附概述	38
第二节 离子液体金属配合物吸附活性蓝染料的工艺	38
一、实验仪器和药品	38
二、操作过程	39
第三节 离子液体金属配合物吸附活性蓝染料结果分析	41
一、活性蓝 19 染料吸光度标准曲线	41
二、活性蓝 19 染料加酸后吸光度标准曲线	42
三、不同离子液体配合物用量对吸附率的影响	43
四、不同浓度的活性蓝 19 染料对吸附率的影响	43
五、不同萃取时间对吸附率的影响	45
六、不同酸的体积对吸附率的影响	45
七、不同温度对吸附率的影响	46
八、时间对吸附率的影响	46
九、温度对吸附率的影响	47
十、机理验证	48
十一、解吸实验	49
参考文献	50

第五章 离子液体脱胶桑蚕丝及染色	52
第一节 离子液体作为助剂脱胶蚕丝工艺	52
一、实验试剂、仪器	52
二、离子液体作为助剂脱胶桑蚕丝工艺	53
三、脱胶后桑蚕丝的染色性能测定	53
第二节 离子液体作为助剂脱胶桑蚕丝性能分析	53
一、酸性条件下离子液体对桑蚕丝脱胶性能的影响	53
二、不同脱胶条件下桑蚕丝脱胶性能	54
三、最佳脱胶工艺条件下桑蚕丝脱胶性能	55
四、离子液体脱胶桑蚕丝染色性能分析	55
五、离子液体回收再利用	56
参考文献	56
第六章 离子液体增溶分散染料及涤纶织物转移印花	58
第一节 转移印花技术概述	58
一、转移印花方法	58
二、转移印花的优点	59
三、转移印花对染料的要求	59
四、转移印花用染料——分散染料	59
第二节 离子液体增溶分散染料工艺	60
一、实验试剂和仪器	60
二、离子液体增溶分散染料溶液配制及转移印花工艺	61
三、分散染料溶液粒度测定	63
四、分散染料溶液吸收光谱测定	63
第三节 离子液体作为助剂增溶分散染料	63
一、多种染料有无离子液体 K/S 值对比	63
二、同种染料有无离子液体 K/S 值对比	64
三、不同离子液体对 K/S 值的影响	64
四、离子液体用量对 K/S 值的影响	65
五、不同染料浓度对 K/S 值的影响	65
六、助剂对 K/S 值的影响	65
七、染料粒度的测定	66
八、吸收光谱的测定	67
九、结论	68
参考文献	68

第七章 离子液体改性棉织物	69
第一节 棉织物改性概述	69
第二节 离子液体作为助剂改性棉织物工艺	69
一、实验仪器	69
二、实验试剂	70
三、棉织物改性操作过程	70
四、改性棉织物染色工艺	71
第三节 离子液体改性棉织物改性条件和结果分析	71
一、不同酸碱性条件下离子液体对棉织物改性结果分析	71
二、不同碱性条件下对棉织物改性结果分析	72
三、不同离子液体用量对棉织物改性结果分析	73
四、不同时间条件下对棉织物改性处理结果分析	74
五、不同温度条件下对棉织物改性处理结果分析	75
第四节 改性棉织物性能测试及表征	76
一、染色 K/S 值测定	76
二、耐皂洗色牢度测定	76
三、耐摩擦色牢度的测定	77
四、断裂强度测定	78
五、SEM 表征	78
六、红外光谱分析	79
七、结论	81
参考文献	81
第八章 离子液体金属配合物对棉织物的抗紫外整理	82
第一节 离子液体整理棉织物工艺	82
一、实验仪器、试剂	82
二、操作过程	82
第二节 离子液体整理棉织物结果分析	84
一、回潮率与增重率的变化	84
二、不同洗涤次数的抗紫外性能	88
三、结论	94
参考文献	95

第一章 绪 论

第一节 离子液体种类和性质

离子液体是在室温或室温附近呈液体状态的盐类物质,通常由有机阳离子和有机或无机阴离子组成。1914年科学家报道了第一个性质符合此定义的离子液体硝基乙胺(EtNH_3NO_3)。后来 Huley 等首次合成了室温下的离子液体溴代正丁基吡啶和氯化铝的混合物,但是由于 AlCl_3 类离子液体在水溶液中不能稳定存在,因此影响了它的进一步应用,这导致了离子液体的研究发展较缓慢。1992年 Wikes 领导的研究小组首次合成了低熔点、抗水解、稳定性强的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体(EmimBF_4),从此离子液体的研究得以迅猛发展,研究的热点也从最初的 AlCl_3 类离子液体逐步转向耐水性离子液体。近年来,室温离子液体的研究得到了世界各国科学家前所未有的关注,功能化离子液体也越来越受到关注。离子液体的应用领域从最初的电化学研究,向环境友好的催化剂和绿色反应溶剂方向发展,并被广泛地应用于有机合成、萃取分离、电化学、先进功能材料等领域。

一、离子液体的种类

离子液体中的有机阳离子主要是含氮、硫、磷的阳离子,包括烷基铵类、咪唑类和烷基吡啶类等,如图 1-1 所示。

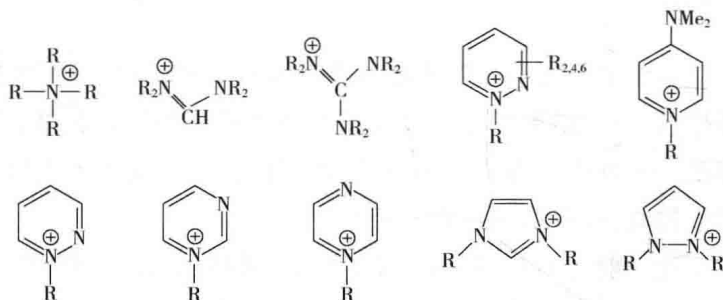


图 1-1 组成离子液体的几种特征阳离子

具有不同阳离子结构的离子液体的性能差别很大,因此以不同结构的阳离子组合或设计具有不同侧链的有机阳离子,可得到性能各异的离子液体。组成离子液体的阴

离子主要有： X^- (Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 等。离子液体的种类理论上可达上亿种，选择不同结构的有机阳离子和有机或无机阴离子相结合，可以得到不同种类的离子液体，但目前已经合成出来的离子液体还只有数百种。

二、离子液体的性质

离子液体的性质与构成离子液体的阴、阳离子的结构密切相关，具有不同结构的离子液体表现各不相同的熔点、密度、黏度、导电性、热稳定性。表 1-1 给出了一些常见离子液体的熔点、密度、溶解度和电导率。

表 1-1 一些常见离子液体的熔点、密度、溶解度和电导率

离子液体种类	熔点(°C)	密度(g/mL)	水中溶解度(g/100mL)	电导率(S/m)
C_4mimPF_6	-8	1.36 ~ 1.37(25°C)	1.88	0.14(25°C)
C_6mimPF_6	-61	1.29 ~ 1.31(25°C)	0.75	
C_8mimPF_6		1.20 ~ 1.23(25°C)	0.20	
$Cmim(CF_3SO_3)_2N$	22	1.56		0.84(20°C)
$C_2mim(CF_3SO_3)_2N$	-3	1.50	1.77	0.88(20°C)
$C_4mim(CF_3SO_3)_2N$	-4	1.42	0.80	0.39(20°C)
$C_6mim(CF_3SO_3)_2N$		1.33	0.34	
$C_8mim(CF_3SO_3)_2N$		1.31	0.21	
C_4mimCl	65.41	1.10	可溶	固体
C_2mimBF_4	15	1.28(25°C)	可溶	
C_4mimBF_4	-81	1.17(30°C)	可溶	0.17(25°C)
$C_4mimCF_3SO_3$	16	1.29(20°C)	可溶	0.37(20°C)

注 mim 表示咪唑基。

离子液体有机阳离子的大小和形状对离子液体的熔点影响很大，具有结构对称阳离子的离子液体熔点较高，阳离子分子尺寸越大离子液体的熔点越低，阳离子的烷基侧链越长熔点越低。当有机阳离子相同时，阴离子体积越大熔点越高，阴离子为卤素时的离子液体熔点较高，在室温下一般为固体。

离子液体的密度一般为 $1.1 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ ，当离子液体的阴离子相同时，随着阳离子烷基侧链的增长，离子液体的密度降低。对于具有相同阳离子的离子液体，其密度随阴离子不同发生改变，含有较大、配合能力较弱的阴离子的离子液体密度相对较高。

离子液体的阴、阳离子的种类及结合方式等都对离子液体的黏度有很大影响。阳离子结构是影响离子液体黏度的一个主要因素，阳离子的烷基侧链增长或结构对称性增大均导致离子液体黏度增大，这主要是由于离子间的范德瓦耳斯力或氢键作用得到

加强的结果。阴离子的结构对离子液体的黏度也有明显影响,阴离子对称性越高,相应的离子液体黏度也越大。

影响离子液体电导性的因素主要有黏度、液体密度、离子大小、离解度等。离子液体的氧化电位与阴离子有关,还原电位与阳离子有关,离子液体具有较宽的电化学窗口,大部分离子液体的电化学窗口一般为4V左右。

与常用的有机溶剂相比,室温离子液体具有如下特点:液体状态温度范围宽,从室温到300℃均具有良好的物理和化学稳定性;蒸汽压低,不挥发,不易燃、易爆,不易氧化,在300℃以下能稳定存在;具有较大的极性,黏度低,密度大;电化学稳定,有较宽的电化学窗口。

第二节 离子液体的合成

一、卤代盐离子液体

卤代盐离子液体是一类最常用的离子液体,阴离子一般为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。其合成方法主要是将咪唑或吡啶等杂环与卤代烷烃混合,加热回流。反应方程式如下(图1-2):

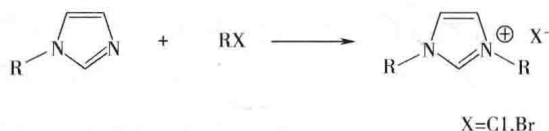


图1-2 卤代盐离子液体的合成反应式

1-丁基-3-甲基咪唑氯代盐(BmimCl)是一种典型的卤代盐离子液体,Suarez等报道了BmimCl的合成方法:将稍过量的1-氯代丁烷和1-甲基咪唑混合,80℃回流搅拌48h,得到淡黄色黏稠液体,用乙酸乙酯洗涤3次,70℃真空干燥12h即得离子液体BmimCl。该方法操作简单,产物收率可达95.3%以上,但杂质含量较高。

为得到纯度高的离子液体,可在合成前对反应原料进行适当处理,Zhao等在合成离子液体前,将原料1-甲基咪唑和氯代正丁烷蒸馏并截取沸点范围的馏分,将截取的1-甲基咪唑与稍过量的氯代正丁烷放入高压釜中,充入高纯氮气至0.15MPa左右,加热至90℃,反应18h,然后降至室温得到1-正丁基-3-甲基咪唑氯代盐离子液体(BmimCl)。朴玲钰等报道了BmimCl的合成方法:首先将氯代正丁烷经五氧化二磷干燥,以除去其中的水分,然后在氮气保护下,将氯代正丁烷与1-甲基咪唑混合,在80℃下加热回流24h。冷却静置分层后,在-30℃下冷冻12h。除去上层液体加入乙腈,在80℃下搅拌溶解并加入乙酸乙酯,然后,在-30℃冷冻12h,有白色固体析出,去

除上层液体,将粗产物于80℃旋转蒸发10h,从而得到1-丁基-3-甲基咪唑氯代盐(BmimCl)。用该方法合成的离子液体,反应时间短,杂质的洗脱彻底,合成的离子液体纯度高,可以满足电化学分析,但该方法操作过程较复杂,且产率较低。

溴代盐离子液体也是一种常见卤代盐离子液体。Elaiwi等报道了一种溴代盐离子液体1-丁基-3-甲基咪唑溴化物(BmimBr)的合成方法:采用溴代正丁烷与1-甲基咪唑在Ar气保护下,90℃回流72h,加入适量的甲苯,得到1-丁基-3-甲基咪唑溴化物(BmimBr)离子液体。将其冷却,得到1-丁基-3-甲基咪唑溴化物晶体。利用乙腈-乙酸乙酯混合溶剂重结晶数次并旋转蒸发,得到纯度较高的1-丁基-3-甲基咪唑溴化物晶体。该合成方法操作简单,反应产物纯度高,但反应时间较长。刘靖平等对该种烷基咪唑离子液体的合成方法进行了改进,以乙二醛、甲醛、25%的氨水和烷基胺为原料,以甲醇作为溶剂制备咪唑卤化物,反应时间只需要4h左右。

与氯代盐、溴代盐离子液体的合成方法比较,碘代盐离子液体的反应条件温和,在室温下即可进行。段海峰等报道了一种碘代盐离子液体的合成方法,该方法采用四烷基脒与三氯氧磷反应制备的五烷基脒,与碘代甲烷反应,制备出碘代盐离子液体。该合成反应操作简单,产物的收率较高,而且五烷基脒与碘甲烷反应几乎是定量进行。

由于卤代盐离子液体合成方法简单,原料易得,反应条件温和,且一般为水溶性离子液体,在水中的溶解度很高,几乎可以与水以任何比例混溶,故得到了广泛应用。卤代盐离子液体也被用作合成其他离子液体的中间体。

二、含氟离子液体

除水溶性卤代盐离子液体外,常见的离子液体还包括四氟硼(BF₄)、六氟磷(PF₆)型离子液体。这种离子液体的制备主要是通过阴离子交换法,采用BF₄、PF₆的盐或酸与卤代盐离子液体反应,从而得到BF₄、PF₆型离子液体。

1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BmimBF₄)是一种常见的离子液体,朴玲钰等报道了其详细合成方法,首先合成BmimCl离子液体,将稍过量的NaBF₄与BmimCl溶解在丙酮中,室温搅拌12h。过滤除去反应生成的NaCl,旋转蒸发去除溶剂,得到淡黄色液体BmimBF₄,收率为90.5%。该合成方法操作简单,而且通过旋转蒸发,制备的离子液体纯度较高。

1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BmimPF₆)是一种疏水性离子液体,广泛地应用于萃取分离中。其合成方法是首先合成卤代离子液体,再与六氟磷酸或六氟磷酸盐反应,从而得到BmimPF₆。Armstrong等将1-甲基咪唑与稍过量的氯代正丁烷混合,水浴加热到75℃,搅拌回流72h,然后用乙酸乙酯洗涤三次,在真空干燥箱中80℃干燥24h,得到1-丁基-3-甲基咪唑氯代盐(BmimCl),收率为80%。将BmimCl与一定量的水混合,并向其中滴加六氟磷酸,搅拌1h后,取出下层溶液用二次去离子水洗涤,

直到洗涤水溶液的 pH 为 6.5 左右,将产物放在干燥箱中 80℃ 干燥 24h,得到 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BmimPF₆)。

在合成六氟磷酸盐离子液体时,由于反应过程中产生大量的 Cl 离子,为了得到高纯度的离子液体,一般采用大量去离子水进行洗涤,而 BmimPF₆ 在水中有一定的溶解性,因此,在洗涤过程中,会有一部分 BmimPF₆ 损失。Bartsch 等对洗涤步骤进行了改进,先将反应后的溶液与含有三乙基氨的水混合,分液后,将离子液体溶解到二氯甲烷中,再将二氯甲烷及离子液体中的部分水分分离出来。尽管上述操作比较麻烦,但合成的离子液体纯度明显提高。

三、功能化离子液体

功能化离子液体是指在阴、阳离子中引入一个或多个功能化的官能团,或离子液体的阴阳离子本身具有特定的结构而赋予离子液体某种特殊功能或性质。

将金属卤化物 MC_x 和有机卤化物混合,可得到一类酸碱可调的离子液体,当 MC_x 的摩尔分数足够大时,离子液体可呈 Lewis 酸性。离子液体的酸碱性主要取决于阴离子的种类,将 AlCl₃、FeCl₃、GaCl₃ 等 Lewis 酸与有机盐(烷基铵、烷基吡啶、烷基咪唑等的卤化物)混合,可得到酸性离子液体。最具代表性的酸性离子液体是 AlCl₃ 类离子液体,氯铝酸离子液体的酸性基于 Lewis 酸(如 AlCl₃ 等)与有机阳离子的比例,可以在很大范围内调节,使其具有 Lewis 碱性、Lewis 酸性甚至超强酸性。氯铝酸离子液体的酸碱性可以用平衡方程 $2AlCl_4^- \rightarrow Al_2Cl_7^- + Cl^-$ 来描述。随着 AlCl₃ 摩尔分数的增加,阴离子种类由 Cl⁻ → AlCl₄⁻ → Al₂Cl₇⁻ → Al₃Cl₁₀⁻ → Al₄Cl₁₃⁻ 转化,其 Lewis 酸性也由碱性 → 中性 → 酸性 → 强酸性等逐步增强。以 1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐为例,当 AlCl₃ 摩尔分数 $n < 0.5$ 时,离子液体呈碱性,此时阴离子以 Cl⁻ 和 AlCl₄⁻ 为主;当 $n = 0.5$ 时,离子液体为中性,此时阴离子只有 AlCl₄⁻;当 $n > 0.5$ 时,离子液体就表现出酸性,此时阴离子为 AlCl₄⁻ 和 Al₂Cl₇⁻ 等,继续增加氯化铝摩尔分数,离子液体中就会出现 Al₃Cl₁₀⁻、Al₄Cl₁₃⁻,离子液体表现出超强酸性。该种离子液体可以催化由固体 AlCl₃ 催化的反应,而且由于离子液体呈液态,更有利于分离操作和循环使用。但是由于 AlCl₃ 对水很不稳定,这类离子液体存在着潜在的环境污染、回收利用等问题。

最早的 Bronsted 酸性离子液体是 1989 年 Smith 等在 EmimCl/AlCl₃ 体系中加入 HCl 气体而得到的。由于氯铝酸盐离子液体在空气中吸潮可逸出 HCl 气体,在酸性氯铝酸盐离子液体中溶入 HCl,离子液体的酸性从弱 Lewis 酸转变为强 Bronsted 酸,体系表现出超强酸性。以 B(HSO₄)₄⁻ 作为阴离子也可得到增强酸性的离子液体,或者将常见的 Bronsted 酸与中性离子液体混合,可得到一系列酸性可调节的 Bronsted 酸性离子液体。与传统的超强酸相比,离子液体超强酸具有较好的操作安全性,离子液体超强酸除了可以用氯化铝外,也可以采用 FeCl₃、CuCl、ZnCl₂、SnCl₂ 等。Suarez 等报道了一

种含有金属铁的离子液体 $\text{BmimCl}/\text{FeCl}_3$, 其合成方法是将合成的 BmimCl 在高压釜中加热到 $95 \sim 120^\circ\text{C}$, 从反应釜底部通入高纯氮气吹扫, 将未反应的原料和水分带出, 再将 FeCl_3 在氮气保护下加热至 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 进行干燥, 在氮气保护下将 BmimCl 和 FeCl_3 充分混合, 搅拌过夜, 即得到 $\text{BmimCl}/\text{FeCl}_3$ 离子液体。

四、其他离子液体

Bicak 等报道了一种简单的 2-羟基乙基铵甲酸盐离子液体的合成方法, 向 2-羟基乙醇中缓慢滴加等摩尔的甲酸, 冰浴冷却, 搅拌 24h, 即可得到粘稠、透明的 2-羟基乙基铵甲酸盐离子液体。

如图 1-3 所示, 赵三虎等将等摩尔的吡啶和氯代正丁烷反应后, 减压抽滤后得到白色针状晶体氯代丁基吡啶。再与等摩尔的 NH_4NO_3 固体混合, 加入甲醇在室温下搅拌 48h, 将反应混合物过滤, 滤液旋转蒸发除去甲醇, 通过真空干燥进一步除去痕量甲醇, 得到无色黏稠状 N -丁基吡啶硝酸盐离子液体。需要注意的是, 在合成氯化丁基吡啶时, 整个反应体系需无氧无水, 且要求避光操作。

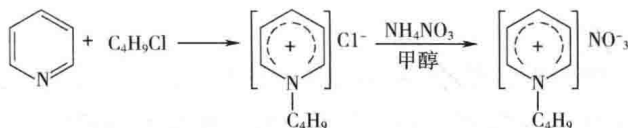


图 1-3 N -丁基吡啶硝酸盐离子液体的合成

Bonhote 等报道了咪唑基离子液体的合成, 如图 1-4 所示, 以咪唑为原料首先合成 1-烷基咪唑, 再与卤代烷烃反应, 生成二烷基咪唑基离子液体, 再加入含有所需阴离子的盐, 通过离子交换合成目标离子液体。当阴离子为 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 时具有疏水性, 其水中饱和溶解度仅为 2%, 而阴离子为 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 时则是完全水溶性的。

Lall 等采用真空蒸发技术, 以卤代离子液体为原料, 合成了一种聚阳离子磷酸盐离子液体, 其结构如图 1-5 所示。由于该离子液体的阴离子是 -3 价的磷酸根, 因此, 可与聚阳离子或多配体结合。合成的磷酸盐类离子液体有较好的水溶解性, 但是, 同时也可以吸收空气中的水分, 因此, 在保存过程中要尽量避免接触空气。

牟宗刚等报道了 1-(O,O -二乙基磷酰丙基)-3-丁基咪唑六氟磷酸盐 (DPP-BimPF_6) 离子液体的合成方法。将烷基咪唑与溴代烷烃及六氟磷酸胺等混合, 得到 DPPBimPF_6 离子液体。该离子液体具有较为优良的润滑性能, 可以将其作为钢/铝摩擦副润滑剂, 同传统离子液体相比, 所合成的新型离子液体抗磨效果更好, 这是因为新型离子液体在摩擦过程中同铝和铁发生摩擦化学作用, 形成具有抗磨和承载能力的化学吸附和摩擦化学反应边界润滑膜, 从而起到减摩抗磨作用。

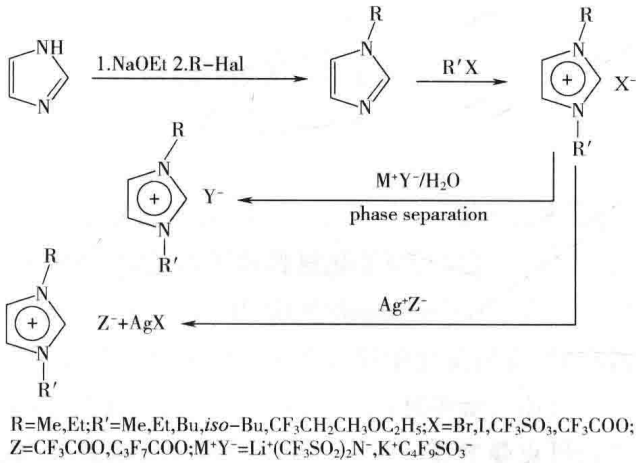


图 1-4 咪唑基离子液体的合成

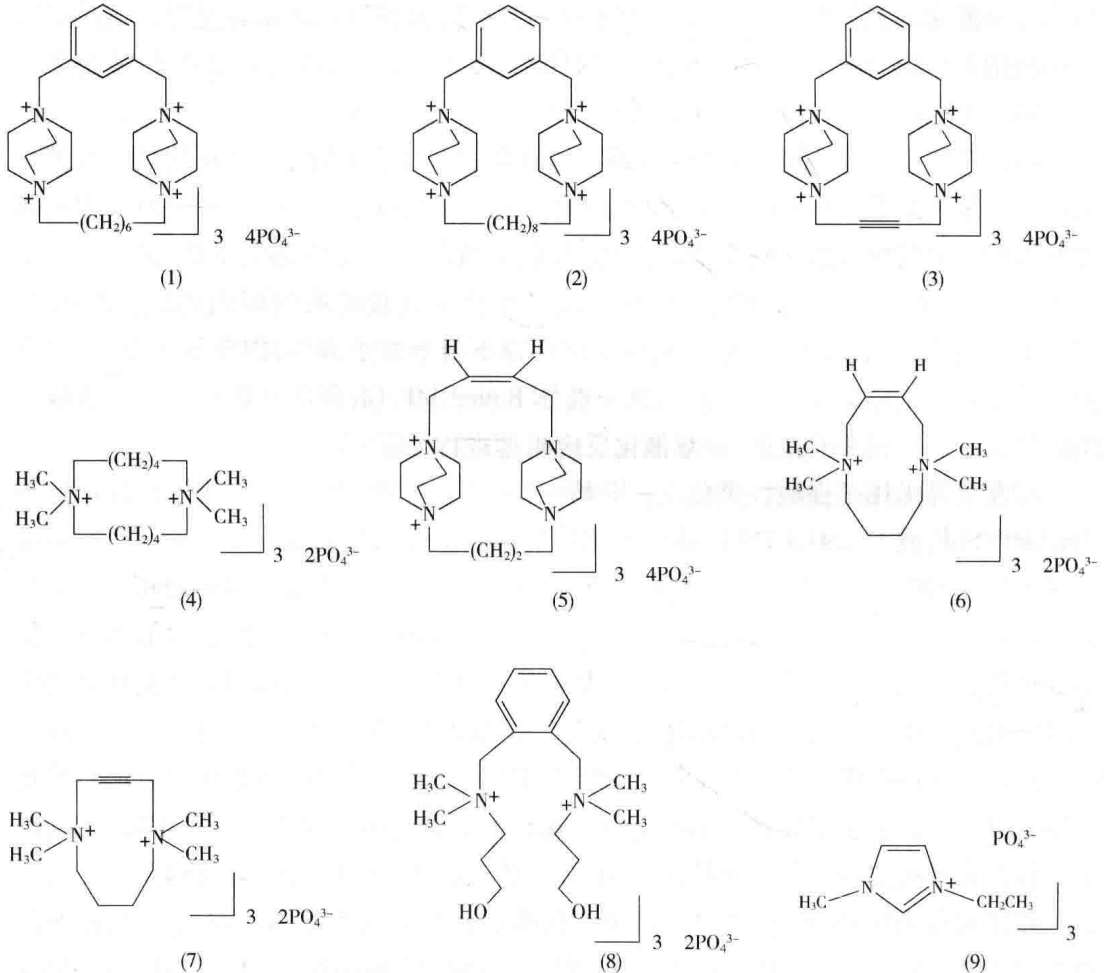


图 1-5 几种阳离子磷酸盐离子液体

第三节 离子液体的应用

一、离子液体的有机合成

近年来,离子液体作为溶剂和新型催化材料用于有机合成反应开辟了全新的研究领域,在低聚反应、加氢反应、Friedel - Craft 反应、Heck 反应、Diels - Alder 反应、烷基化反应、异构化反应等许多重要有机化学反应中的研究取得了重要进展。

张伟等在研究离子液体环境中环己酮肟液相贝克曼重排反应时发现,当采用单一离子液体作为溶剂进行贝克曼重排反应时,体系的取热效果较差,而采用离子液体与有机溶剂组成的两相体系更有利于对反应速率的控制和体系的取热。实验中采用 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑四氟硼酸盐 (BmimBF_4) 与甲苯组成的两相体系,以三氯化磷 (PCl_3) 为催化剂,实现了由环己酮肟制备己内酰胺的液相贝克曼重排反应。通过对环己酮肟用量、 PCl_3 用量、反应时间和反应温度的优化,最终的研究环己酮肟转化率达 98.96%,生成己内酰胺的选择性达到 87.30%。

陈治明等在具有 Lewis 酸性的离子液体体系中进行了苯与烯烃及卤代烃的烷基化反应。以氯化 1 - 甲基 - 3 - 乙基咪唑、氯化 1 - 丁基吡啶、氯化 1 - 甲基 - 3 - 丁基咪唑及盐酸三甲胺季铵盐分别与 AlCl_3 原位合成法制备离子液体催化体系,研究表明以上各种离子液体均有很高的催化活性,反应转化率在较短的时间内达到 100%,与 AlCl_3 相比,催化活性显著提高,生成烷基化产物不溶于离子液体,因而易于分离,催化剂可重复使用。孙学文等也对采用离子液体 $\text{BmimCl}/\text{FeCl}_3$ 催化全氘代苯与乙烯的烷基化反应进行了相关的报道,并对催化反应机理进行了研究。

邓友全等采用超强酸性氯化 1 - 甲基 - 3 - 乙基咪唑/ AlCl_3 离子液体替代环境污染的 HFPSbF_5 或 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{HPSbF}_5$ 进行了催化烷烃的羰化反应。发现 2,2,4 - 三甲基戊烷可直接与 CO 反应,发生羰化反应,产物为酮。邓友全等又将离子液体应用于含氮化合物的羰化反应。以硅酸四乙酯 (TEOS) 和钛酸四丁酯 (TBOT) 为硅、钛源的溶胶 - 凝胶法催化剂合成了钡 - 离子液体 - 钛硅复合氧化物催化剂,体系在用于含氮化合物羰化反应时对苯胺和环己胺表现出特有的活性和选择性。邹长军在 1 - 丁基吡啶/ AlCl_4 离子液体催化体系中研究了顺丁烯二酸酐与甲醇的反应,采用单体型优化方法对催化剂用量、反应时间、反应原料摩尔比进行了优化。实验结果表明 1 - 丁基吡啶/ AlCl_4 离子液体具有异构化和酯化两种催化作用,反丁烯二酸二甲酯的收率达到 92%。

徐振元等采用 Bronsted 酸离子液体催化醛、酮、胺的三组分 Mannich 反应,在所选取的离子液体体系 1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑四氟硼酸盐 (BmimBF_4)/1 - 丁基 - 3 - 甲基咪唑磷酸二氢盐 ($\text{BmimH}_2\text{PO}_4$) 及 1 - 乙基咪唑三氟乙酸盐 (HeimTA) 中,无需加入酸