

乐长高 / 著

离子液体

及其在有机合成反应中的应用

华东理工大学出版社

乐长高 / 著



离子液体

及其在有机合成反应中的应用

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

离子液体及其在有机合成反应中的应用/乐长高著.

上海:华东理工大学出版社,2007.4

ISBN 978-7-5628-2044-4

I. 离… II. 乐… III. 熔融盐电解-应用-有机合成-化学反应
IV. O646.1 O621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 030456 号

离子液体及其在有机合成反应中的应用

乐长高 著

责任编辑 / 周永斌

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 徐 群

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号(200237)

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 890 mm×1240 mm 1/32

印 张 / 6.125

字 数 / 159 千字

版 次 / 2007 年 4 月第 1 版

印 次 / 2007 年 4 月第 1 次

印 数 / 1—3050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2044-4/O·180

定 价 / 25.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

内 容 提 要

本书围绕离子液体的特点展开,全书共6章,主要介绍了离子液体的组成、结构和性质,离子液体的合成,离子液体的性质对反应动力学的影响,离子液体在选择性有机反应中的应用,以及离子液体促进选择性有机反应的研究等。

本书可供从事离子液体开发、研究、应用及相关领域的研究人员阅读,也可作为高校化学类专业师生的教学用书。

前 言

离子液体(Ionic Liquids)是指完全由离子组成的、通常在室温或低温下为液态的盐。它一般由含氮、磷的有机阳离子和无机阴离子(如 BF_4^- 、 PF_6^- 等)所组成。早在 1914 年,人们就发现了第一个离子液体——硝基乙铵盐,1948 年 Hurley 和 Wier 第一次报道了含氯化铝的离子液体。离子液体作为有机合成的新介质和催化剂是 20 世纪 80 年代末才开始报道。1992 年, Wikes 研究小组合成了低熔点、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($[\text{emim}]\text{BF}_4$)后,离子液体的应用研究才得以迅速发展。此后,离子液体作为绿色溶剂、反应试剂和催化剂等应用于有机合成中,取得了长足的进展。

与传统的有机溶剂相比,离子液体具有一系列突出的优点:

- (1) 不挥发,几乎没有蒸气压,可用于高真空下的反应;
- (2) 无色、无味、无污染,可作为环境友好的溶剂;
- (3) 具有较高的热稳定性、化学稳定性;
- (4) 溶解性强,能够溶解许多无机物、有机物,包括高分子化合物;
- (5) 具有高的离子导电性和极化潜力。

目前离子液体的研究领域主要集中在新型离子液体的合成,离子液体的物理、化学性质表征及其在有机合成、电化学、分离过程等方面的应用。

寻找高选择性的有机反应是当前有机合成方法学研究的主要课题。选择合适的反应溶剂和反应条件可以提高反应的选择性。而离子液体表现出中等极性有机溶剂的性质,可作为反应溶剂应用于有机合成反应中,很多研究报道了离子液体不仅表现出促进

反应的反应速率作用,而且能够提高反应的选择性,因此离子液体应用于选择性有机反应得到快速的发展。

离子液体品种繁多,发展时间不长,在离子液体参与下的选择性有机反应研究还很有限,本书就是为适应这要求而撰写的。全书共分6章,第1章讲述离子液体的组成、结构和性质,第2章介绍离子液体的合成,第3章讲述离子液体的性质对反应动力学的影响率,第4章介绍离子液体在选择性有机反应中的应用,第5章离子液体促进选择性有机反应的研究,第6章离子液体[bmim] Br_3 与活性芳香族化合物的选择性溴化反应的研究。

由于离子液体近来一直是研究的热点,其应用广泛,虽然作者尽可能采用新文献和新成果,但每天都有很多新的成果发表,加上作者水平有限,书中的不当和不足之处,恳请读者批评指正。

感谢东华理工大学有机化学重点学科的出版资助。

编 者

2007年3月

目 录

第 1 章 离子液体的组成、结构和性质	(1)
1.1 离子液体的物理和化学性质	(2)
1.1.1 熔点	(2)
1.1.2 溶解性	(6)
1.1.3 热稳定性	(8)
1.1.4 密度	(9)
1.1.5 酸碱性	(10)
1.1.6 黏度	(10)
1.1.7 导电性和电位窗	(12)
1.1.8 表面张力	(13)
1.1.9 折射指数	(13)
1.2 微观物理性质	(44)
1.2.1 极性	(44)
1.2.2 离子液体与溶剂化显色探针之间的相互 作用	(44)
1.2.3 分区方法	(49)
1.2.4 其他溶剂存在时离子液体的极性	(50)
1.2.5 溶剂化动力学和液体结构	(54)
参考文献	(56)
第 2 章 离子液体的合成	(63)
2.1 离子液体的合成方法	(63)
2.1.1 两步法	(63)

2.1.2	一步法	(64)
2.2	不同类型离子液体的合成	(64)
2.2.1	Lewis 酸型离子液体的合成	(64)
2.2.2	铵盐离子液体的合成	(65)
2.2.3	含磷离子液体的合成	(66)
2.2.4	不含功能基团的咪唑类离子液体的合成	(67)
2.2.5	功能离子液体的合成	(68)
2.2.6	手性离子液体的合成	(70)
	参考文献	(72)
第 3 章	离子液体的性质对反应动力学的影响	(75)
3.1	离子液体中阴、阳离子缔合和空穴对有机反应 的影响	(75)
3.2	离子液体的黏度、氢键能力和离子对对有机反应 的影响	(79)
3.2.1	MTO 催化的烯烃氧化反应	(79)
3.2.2	亲核取代反应	(80)
3.2.3	亲电加成反应	(85)
3.2.4	Diels-Alder 反应	(88)
3.3	离子液体的偶极性/极化率对过渡态的影响 ...	(89)
3.4	离子液体对酸碱平衡的影响	(90)
	参考文献	(91)
第 4 章	离子液体在选择性有机反应中的应用	(95)
4.1	离子液体在化学选择性有机反应中的应用	(95)
4.2	离子液体在区域选择性有机反应中的应用	(98)
4.3	离子液体在立体选择性有机反应中的应用	(102)
4.3.1	离子液体在非对映选择性有机反应中 的应用	(102)
4.3.2	离子液体在对映选择性有机反应中	

的应用	(105)
4.4 手性离子液体在选择性有机反应中的应用	(107)
参考文献	(108)
第5章 离子液体促进选择性有机反应的研究	(115)
5.1 碱性条件下离子液体促进苯并三氮唑选择性 烷基化的研究	(115)
5.2 中性条件下离子液体促进苯并三氮唑选择性 烷基化的研究	(119)
5.3 离子液体选择性促进 <i>N</i> -取代吡咯的合成	(122)
5.4 离子液体促进咪唑选择性 <i>N</i> -烷基化反应	(126)
5.5 离子液体促进含酸性氢的氮杂环的 <i>N</i> -烷 基化反应	(129)
5.6 离子液体促进环状酸酐与胺的缩合反应	(133)
5.7 离子液体促进苯并三氮唑与醛和醇三组分 缩合反应	(137)
5.8 原料的制备	(141)
5.8.1 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的 制备	(141)
5.8.2 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的 制备	(141)
5.8.3 <i>N</i> -丁基吡啶四氟硼酸盐的制备	(141)
5.8.4 苯并咪唑的制备	(142)
5.8.5 5-甲基-2-氨基-1,3,4-噻二唑的 制备	(142)
5.8.6 邻苯二甲酰亚胺的制备	(142)
5.9 典型反应实验步骤	(143)
5.9.1 <i>N</i> -取代苯并三氮唑的合成	(143)
5.9.2 <i>N</i> -取代吡咯的合成	(143)
5.9.3 <i>N</i> -烷基含氮杂环化合物的合成	(144)

5.9.4	<i>N</i> -烷基和 <i>N</i> -芳基亚胺的合成	(144)
5.9.5	苯并三氮唑与醛、醇的三组分缩合 反应	(144)
5.10	化学结构与表征	(145)
5.11	小结	(166)
	参考文献	(166)
第 6 章 离子液体[bmim]Br₃ 与活性芳香族化合物的		
	选择性溴化反应的研究	(174)
6.1	[bmim]Br ₃ 与芳胺的选择性单溴化反应	(174)
6.2	[bmim]Br ₃ 与苯酚和苯甲醚等活性芳烃的选择性 单溴化反应	(178)
6.3	典型反应实验步骤	(180)
6.3.1	单溴化芳胺的合成	(180)
6.3.2	苯酚、苯甲醚等活性芳烃的选择性单溴 化反应	(180)
6.4	化学结构与表征	(181)
6.5	小结	(186)

离子液体的组成、 结构和性质

离子液体是一类新颖的溶剂,由于离子液体具有几乎没有蒸气压,能溶解多种无机、有机和高分子化合物,热稳定性高等优点,不仅能够代替挥发性有机溶剂广泛应用于电化学、合成、分离过程中,而且可以作为催化剂、支撑试剂应用于有机合成中,因此关注和研究离子液体的科学家、工程师也越来越多,有关离子液体的研究在一段时间内仍然是研究的热点。

离子液体通常的定义是一种完全由离子组成的液体(一般熔点小于 100°C),离子间的作用力主要为库仑力。由于大量的有机阳离子与不同的阴离子的组合,可以形成很多的离子液体(理论上数量大于 10^4),因此把离子液体称为“可设计的溶剂”。通常阳离子是一个大而非对称的有机阳离子。近几年对离子液体的研究主要集中在由非对称 N,N -二烷基咪唑阳离子与不同的阴离子组成的室温离子液体,但有机阳离子通常是四烷基铵,三烷基铍、磷,1,3-二烷基咪唑, N -烷基吡啶,甲基吡啶, N,N -二烷基甲基吡啶苄,吡咯烷,噻唑,噁唑和吡唑烷基阳离子及其

取代物等(图 1-1)。

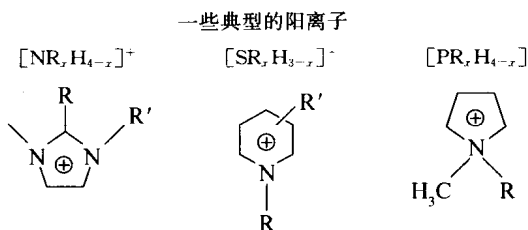


图 1-1 常见组成离子液体的阳离子

组成离子液体的阴离子^[4]有 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 ZnCl_3^- 、 CuCl_2^- 、 SnCl_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{FSO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 MeSO_3^- 、 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ 、 $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{C}_6]^-$ 、 $[\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6]^-$ 和一些对水敏感的多核阴离子,如 Al_2Cl_7^- 、 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ 、 Au_2Cl_7^- 、 Fe_2Cl_7^- 、 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 等。

1.1 离子液体的物理和化学性质

1.1.1 熔点

评价离子液体特性的一个关键参数就是熔点,因此,研究离子液体的组成与熔点的关系将非常有意义。首先讨论阳离子对离子液体熔点的影响,以 Cl^- 为阴离子,比较不同氯盐的熔点(表 1-1)可以看出^[5]:碱金属氯化物的熔点在 800°C 左右,而含有机阳离子的氯盐熔点均在 150°C 以下,且随阳离子不对称性程度的提高,其熔点相应下降。一般来说,低熔点离子液体的阳离子具有下述特征:低对称性、弱的分子间作用力和阳离子电荷的均匀分布。也就是说:阳离子中电荷越分散,分子的对称性越低,生成化合物的熔点越低^[13-15]。

阴离子对离子液体熔点有较大的影响,大的阴离子与阳离子作用力小,因此,易生成熔点低的化合物,阴离子生成化合物的熔点由大到小的顺序为: $\text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{AlCl}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 。比较含不同阴离子的 3-甲基-1-乙基咪唑盐

离子液体的熔点(表 1-2)可以看出,在大多数情况下,随着阴离子尺寸的增加,离子液体的熔点相应下降。分子之间作用力的大小对其也有影响,分子间氢键会提高物质的熔点。

表 1-1 几种含氯离子盐的熔点比较^[9]

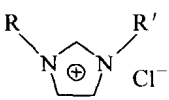
离子盐		熔点/℃
NaCl		803
KCl		772
	R=R'=CH ₃	[mmim]Cl 125
	R=CH ₃ , R'=C ₂ H ₅	[emim]Cl 87
	R=CH ₃ , R'=n-C ₄ H ₉	[bmim]Cl 65

表 1-2 不同阴离子对咪唑离子液体熔点的影响

离子液体	熔点/℃
[emim] ⁺ Cl ⁻	87
[emim] ⁺ NO ₃ ⁻	38
[emim] ⁺ AlCl ₄ ⁻	7
[emim] ⁺ CF ₃ SO ₃ ⁻	-9
[emim] ⁺ CF ₃ CO ₂ ⁻	-14

离子液体的熔点代表液体间隙的最低极限,同时与热稳定性一起确定了温度间隔。这种温度间隔使离子液体作为溶剂成为可能。因为离子液体的这些物理性质可以通过改变阴离子或者阳离子的尺寸来调节,所以研究工作者一直在努力建立已知的离子液体熔点与结构之间的联系。

令人遗憾的是,许多离子液体的熔点并难以不确定,这是因为它们存在大量的过冷现象;相变温度的不同主要取决于样品是加热还是冷却。总之,通过测定一系列咪唑阳离子类离子液体的性质发现^[10],随着组成离子液体的阳离子大小和非对称性的增加,

离子液体的熔点会降低;同时,当烷基侧链链长增加时,离子液体的熔点也随之升高。

组成离子液体的阴离子对熔点影响的作用现在还没有合理的解释。对于含有结构相似的阴离子如 $[\text{OTf}]^-$ 和 $[\text{NTf}_2]^-$ 咪唑类离子液体, $[\text{NTf}_2]^-$ 咪唑类离子液体的熔点较低是因为电子的离域作用和阴离子与阳离子的质子间的氢键作用较小,特别是对于C-2的影响更小的原因。对于含有同样的阳离子和 $[\text{CF}_3\text{COO}]^-/[\text{CH}_3\text{COO}]^-$ 或者 $[\text{Ms}_2\text{N}]^-/[\text{NTf}_2]^-$ 阴离子组成的离子液体也有同样现象^[11]。

阴阳离子间是否存在氢键作用仍然有争议,但离子间氢键的作用经常被用来解释咪唑类离子液体的物理化学性质。实际上,研究已经证实咪唑环上的氢和碱性阴离子如卤化物和多元金属(MCl_4 ,其中 $\text{M}=\text{Co}$ 或 Ni)^[12]之间的确存在氢键。已经证实 $[\text{emim}][\text{NO}_3]$ 的晶体结构中存在氢键^[13],通过红外光谱和核磁共振光谱研究证实了液态的 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 中存在氢键^[14],而含有如 $[\text{PF}_6]^-$ 类阴离子的离子液体的结果不能确定。

以2,3-二甲基-1-丁基咪唑阳离子或2,3-二甲基-1-烯丙基咪唑阳离子作为阳离子与以硫酸、氯化物、溴化物或者 $\text{Fe}(\text{II}, \text{III})$ 的氯化物为阴离子组成的离子液体为这种现象给出了新的解释。尽管这些阳离子C-2上没有氢键,但是已经在晶格和纯液体中获得了氢键存在的证据。通过研究发现:氢键对晶格能及对熔点的影响与阴离子的接受能力相关,但还无法得出阴离子的熔点、电荷密度与 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{X}$ 键的数目之间的简单关系。例如,每个 $[\text{bmim}]\text{Cl}$ 单位有三个 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 键,而 $[\text{bm}_2\text{im}]\text{Cl}$ 只有两个,但后者的熔点更高。

因此,根据大小、几何结构和电荷分配可知,离子液体的热力学性质取决于阴、阳离子之间的相互作用。在相似的盐中,不带电区、共价区有较小的改变都会对热力学性质产生重要的影响^[6]。

必须说明的是,在液体状态下溶解能量受有序晶格熵变的支

配。室温下表现出较低熔点的离子液体通常含有“软的”非对称的离子,这种离子具有的转动自由度在液态下变得相对活跃。例如,在 3-甲基-1-丁基咪唑阳离子与四苯基硼酸阴离子组成的离子液体中,逐渐增大阴离子芳香链上取代物的体积和定向弹性能降低离子液体的熔点^[16]。

合理解释熔点与化学结构的关系和提高预测未合成的离子液体性质是比较困难的,目前一般通过计算来完成对熔点的预测。应用计算机分子模拟对咪唑氯化物进行研究已经取得了一定的进展^[17]。利用 abinitio 算法成功计算了 1-烷基-3-甲基咪唑氯化物相互作用能量^[18]。研究发现:计算得出的相互作用能量随烷基侧链的缩短而增加,但没有发现其随阴离子半径改变大小的变化趋势。

离子液体的熔点与晶体结构密切相关。虽然与晶体相比,液体状态有更低的结构组织形式,但是晶格的结构组织形式或许能为理解液相状态下的结构特征提供帮助。几种离子液体包括广泛使用的 $[\text{PF}_6]^-$ 盐的晶体结构已经有报道^[15,16,19]。在 $[\text{emim}]^+[\text{PF}_6]^-$ 中,每个 $[\text{PF}_6]^-$ 被六个咪唑阳离子包围,同样每个咪唑阳离子被六个 $[\text{PF}_6]^-$ 包围。咪唑阳离子与阴离子接触最紧密处是芳香质子和 N 原子。为了得到最有效的堆积密度,开始分离阳离子的电荷和中性部分时,甲基和乙基的方向定向改变,以便达到足够大的堆积密度。在 1-十二烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[\text{C}_{12}\text{mim}]^+[\text{PF}_6]^-$)中,这种分离更加彻底并且可以获得一个薄片状的二层类型的组织结构。这种体积结构组织形式是由两个可选择非极性部分组成,即像阴离子和阳离子首基及烷基链的烃部分的盐状堆积。值得注意的是:这种盐状的离子堆积结果导致离子液体是非极性但可极化的介质。

在 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{bm}_2\text{im}][\text{PF}_6]$ 的双层晶体结构中也存在极性和非极性部分^[20],但在 $[\text{bm}_2\text{im}][\text{SbF}_6]$ 中没有发现这样的现象。这三种不含氢键离子液体(没有发现在 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{bm}_2\text{im}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{bm}_2\text{im}][\text{SbF}_6]$ 中存在氢键)堆积是通过阴离子

大小来决定。

因此猜想,当阴、阳离子之间存在强的氢键时,氢键是决定晶格中离子堆积程度的主要作用力,并且远远超过了阳-阳离子间的排斥作用力。一旦考虑不存在氢键的含有 $[\text{bm}_2\text{im}]^+$ 和小的阴离子如 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 的离子液体时,后者变得更重要,同时发现在 $[\text{bm}_2\text{im}][\text{SbF}_6]$ 中因为晶格膨胀使得阳-阳离子间的排斥作用几乎没有影响。

总之,如果想要理解决定离子液体具有较低的熔点的原因及液相状态下存在作用力的本质,无论在实验上还是理论上还有许多工作要做。

1.1.2 溶解性

离子液体能够溶解有机物、无机物和聚合物等不同物质,是很多化学反应的良好溶剂。成功地使用离子液体,需要系统地研究其溶解特性。离子液体的溶解性与其阳离子和阴离子的特性密切相关。阳离子对离子液体溶解性的影响可由正辛烯在含相同甲苯磺酸根阴离子季铵盐离子液体中的溶解度看出^[5]:随着离子液体的季铵阳离子侧链变大,即非极性特征增加,正辛烯的溶解度随之变大。由此可见,改变阳离子的侧链烷基大小可以调整离子液体的溶解性。阴离子对离子液体溶解性的影响可由水在含不同 $[\text{bmim}]^+$ 的离子液体中的溶解性来证实, $[\text{bmim}]^+[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{bmim}]^+[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{bmim}]^+[\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^-$ 与水充分混溶,而 $[\text{bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{bmim}]^+[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 与水则形成两相混合物。在20℃时水在 $[\text{bmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 中的饱和含量仅为1.4%^[7],这种离子液体与水相溶性的差距可用于液-液提取的分离技术。大多数离子液体的介电常数超过这一特征极限时,其与有机溶剂是完全混溶的。

离子液体的亲水/疏水性质对于溶解性质十分重要,因为该性

质不仅对其溶解反应物很重要,而且对其用作溶剂萃取回收产品也有影响。此外,离子液体中水的含量影响反应速率和反应选择性;水在离子液体中的溶解性是影响离子液体工业应用的重要因素之一。离子液体应用的一个潜在的问题是离子液体可能通过废水进入环境中。

研究人员已经获得了大量的有关烷基咪唑离子液体与水溶解性的数据。这些离子液体在水中的溶解性取决于阴离子、温度和咪唑阳离子烷基侧链的长度。 $[\text{bmim}]^+$ 与 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 、 $[\text{NMs}_2]^-$ 和卤化盐在 25℃ 时与水混溶,但是将离子液体 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 水混合物冷却到 4℃ 时,水就可以被分离出来。以相同的方式,1-己烷基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 离子液体在 25℃ 时在水中只有很小的溶解度。 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ 、 $[\text{BR}_4]^-$ 盐类在水中有非常小的溶解度,但 1,3-二甲基咪唑六氟磷酸盐是水溶性的^[10]。

非水溶性的离子液体常常会从空气中吸收水分。根据 IR 研究发现^[21]:空气中水分子在自由状态下被离子液体吸收,通过氢键与 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{ClO}_4]^-$ 、 $[\text{NTf}_2]^-$ 结合,溶解度一般为 $0.2 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。绝大多数的水分子以对称的 1:2 类型的氢键配合物存在:阴离子 $\cdots\text{HOH}\cdots$ 阴离子。阴离子与水之间氢键的作用大小顺序如下: $[\text{PF}_6]^- < [\text{SbF}_6]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{NTf}_2]^- < [\text{ClO}_4]^- < [\text{CF}_3\text{CO}_2]^- < [\text{NO}_3]^- < [\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 。

Voltammetric 的研究进一步证明^[22]:通过向非水溶性离子液体中加入适量的水可以制备纳米结构物质。此结构允许中性分子停留在极性小的部位,而离子停留在极性较大的部位。湿的离子液体不能被认为是均相结构,但可以被认为是含有极性和非极性部分的纳米结构^[22]。

最近通过分子间的 NOES 试验完成了 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 的结构及其与水相互作用的研究^[14b]。根据研究水-咪唑质子相关 ROESY 谱发现:在含水量较低条件下,与水的作用很特殊,主