

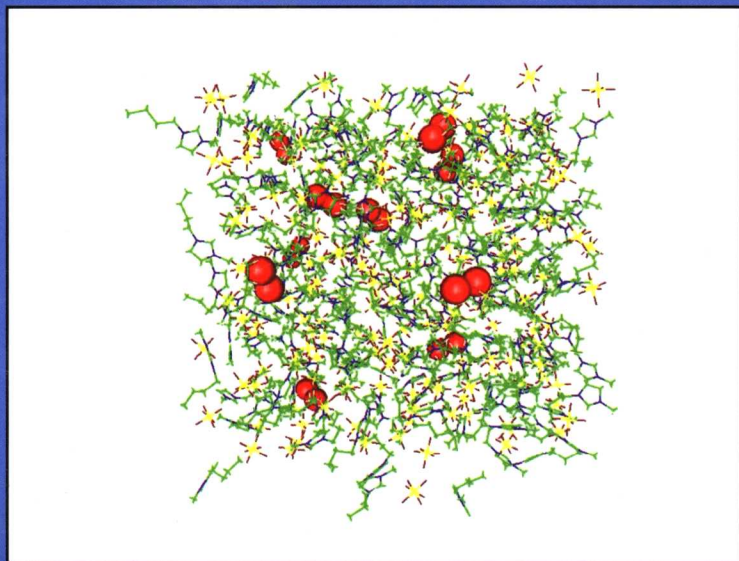
21世纪科学版化学专著系列

离子液体

——从基础研究到工业应用

张锁江 吕兴梅 等 编著

GH



科学出版社

内 容 简 介

本书以离子液体的基础研究和应用研究为主线,系统地介绍了离子液体的最新研究成果和进展,包括离子液体的分子模拟和设计、结构和性质、合成与制备,以及离子液体在有机合成、催化反应、配合反应、生物催化、萃取分离、材料制备、聚合反应、生物质转化、烷基化清洁工艺等领域的应用。本书由高校、科研院所和企业从事离子液体研究的专家共同撰写而成,反映了各位专家在离子液体相关领域的研究思路、研究方法和研究成果,集中展现了离子液体研究的新理论、新应用和新动态,展望了离子液体的广阔应用前景和前沿趋势。

本书可供化学、化工、材料、医药、环保等领域的研究人员及相关专业的高等院校师生参考,也适用于政府及企事业单位管理人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

离子液体——从基础研究到工业应用/张锁江,吕兴梅等编著.—北京:科学出版社,2006

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-016882-8

I. 离… II. ①张…②吕… III. 熔融盐电解质 IV. O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 009950 号

责任编辑:朱 丽 吴伶俐 王国华/责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006年6月第一版 开本:B5(720×1000)

2006年6月第一次印刷 印张:32

印数:1—3 000 字数:624 000

定价:78.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《离子液体——从基础研究到工业应用》撰稿人

- 第0章** 张锁江 吕兴梅 (中国科学院过程工程研究所)
- 第1章**
- 1.1 刘志平 吴晓萍 汪文川 (北京化工大学)
 - 1.2 董 坤 姚晓倩 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
 - 1.3 孙 宁 张香平 戴宏斌 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
- 第2章**
- 2.1 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
杨家振 (辽宁大学)
 - 2.2 赵 扬 张虎成 轩小朋 王键吉 (河南师范大学)
 - 2.3 陈玉焕 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
 - 2.4 李春喜 聂 毅 (北京化工大学)
- 第3章**
- 3.1 李春喜 聂 毅 (北京化工大学)
 - 3.2 唐博合金 陈 波 孔爱国 单永奎 (华东师范大学)
 - 3.3 陶国宏 寇 元 (北京大学)
- 第4章**
- 4.1 方岩雄 张 焜 (广东工业大学)
宋 军 (华南理工大学)
 - 4.2 蒋景阳 陈殿军 (大连理工大学)
 - 4.3 余 江 (中国科学院过程工程研究所)
 - 4.4 刘志敏 韩布兴 (中国科学院化学研究所)
 - 4.5 张 军 (中国科学院化学研究所)
 - 4.6 刘丽英 陈洪章 (中国科学院过程工程研究所)
 - 4.7 张所波 谢海波 (中国科学院长春应用化学研究所)
 - 4.8 李福伟 陈玉焕 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)
- 第5章**
- 5.1 胡徐腾 (中国石油天然气集团公司)
 - 5.2 孙学文 赵锁奇 (北京石油大学)
 - 5.3 乔聪震 (河南大学)

序 1

出版一本以我国学者的研究工作为主导的有关“离子液体”的专著可谓是当其时也。这不仅仅是因为我国学者发表的有关离子液体的论文数量正在迅速增长，更重要的是，离子液体的研究从基础或应用基础研究走向应用研究直至工业应用，现在应该是关键的时刻。国内已经出现了几家可以批量生产离子液体的企业。据了解，有多项以离子液体的应用为基础的绿色化工技术正在相当规模的中型试验之中。离子液体在我国实现工业应用指日可待。

因而，如书名所示，探讨从基础研究到工业应用的道路并论述各个环节，从这样的角度论述离子液体具有重要的现实意义。我国不少学者在离子液体领域的研究工作，虽然可能始于基础研究，但几乎一开始就着眼于最终的工业应用，这一特点在许多相关的研究工作中都有体现。很大程度上，这要归因于政府部门、社会、科技界对绿色可持续化学的关注，这种关注对离子液体研究形成巨大的推动力。努力实现其实用价值，是离子液体研究工作者共同的目标。其应用价值可能体现在新的绿色技术的开发上，也可能体现于其他的领域。不少学者已经注意到离子液体在绿色化应用中存在一定的制约，然而，离子液体品种的发展空间仍然十分巨大。使离子液体尽其所能并尽其所用，我们研究工作者可以从中找到广阔的用武之地。

希望这本专著的出版能进一步推动离子液体走向实用。更希望看到我国在离子液体工业应用领域能走在世界的前列。

何鸣元

2006年2月8日

序 2 China—A Growing Ionic Liquid Community

It is indeed a pleasure to write this preface to the book on ionic liquids (ILs) co-authored by Chinese specialists! Ionic liquids have become somewhat of a worldwide phenomenon since the mid-1990s when the concept of using a “liquid salt” as a solvent became widely publicized. Nowhere is this more evident than in China, as my discussion below will illustrate.

As the readership of this book will undoubtedly know, ILs are now commonly defined as salts which melt below 100°C. In the year 2000, Ken Seddon, Sergey Volkov and I organized a NATO Advanced Research Workshop in Crete, Greece entitled “*Green Industrial Applications of Ionic Liquids*”. The purpose of the workshop was to set a research agenda for this fledgling field of “Ionic Liquids”. At the time it was difficult to find 50 people in the world that had worked or were interested in working with ILs!

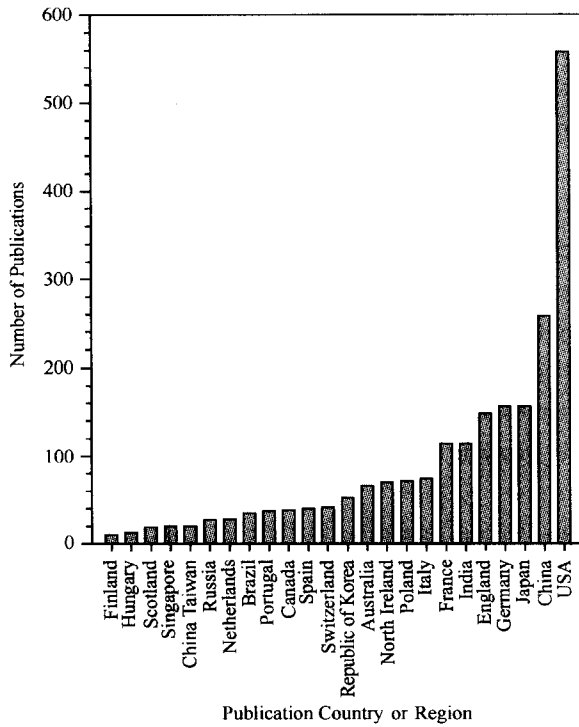
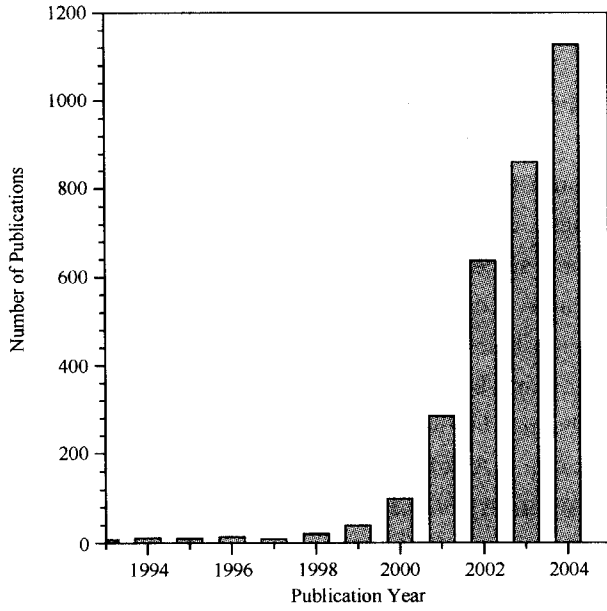
The two most important outcomes of that workshop set the tone for the field:

- IL are intrinsically interest and worthy of study for advancing science (ionic vs. molecular solvents) with the expectation that something useful may be derived.
- Combined with green chemistry, a new paradigm in thinking about synthesis in general, ILs provide an opportunity for science/engineering/business to work together from the beginning of the fields’ development.

The ensuing flurry of activity has been amazing and can easily be illustrated by the numbers of publications. As the first graph illustrates, there has been exponential growth in the published literature. There is no indication that this growth will slow down. This growth has been particularly evident in China as illustrated by the second graph.

In China, there has been a tendency to tie the ILs research directly to the development of “Green” technologies. While in some cases this is warranted, in others it is not. ILs are NOT inherently green, inherently safe, or inherently better than any other solvent or technological material.

The world community is only now coming to grip with the uniqueness and breadth of this fascinating field of study. Scientists and engineers are working to delve deeply into the fundamentals of what ILs are and how they can be useful in



today's society. At the same time, many are battling the "hype" which is often associated with these materials. For example, non-volatile ILs can eliminate the major pathway to environmental chemical release, but are ionic liquids really green?

My answer to that question would rely on the fact that we, as a community, are trying to make processes better, more sustainable, greener. Although "green" solvents are a desirable goal, solvents do not have to be "green" to be part of the green chemistry paradigm, but rather, a step along the road to "green", sustainable technology!

I would also argue that one should not be distracted from special opportunities ILs offer, by "Green Chemistry" or by over emphasis on "ILs as Reaction Media"! Current research in ILs is driven by the perceived opportunities for improvements in industrial processes using green chemistry principles leading to overall efficiencies, but it is based on the new, interesting chemical and physical properties. ILs, are a unique architectural platform in which the anion can be fine tuned for its properties and, independently, the cation can be tuned to provide its own unique property set. ILs represent a platform strategy to deliver different chemical and physical functionality in the same compound, but segregated into different ion components; this has applicability in many different materials areas, but is currently under recognized.

I wish the Chinese ILs community well, and look forward to working with you in the future. I will leave with one more thought for our field, "The only common property of the class of materials known as 'Ionic Liquids' is their definition!" It is up to each one of us, to find the right ILs for the right use! Good Luck!



Robin D. Rogers

Distinguished University Research Professor
Director, Center for Green Manufacturing
Editor, Crystal Growth & Design
Department of Chemistry
The University of Alabama
Tuscaloosa, AL 35487, USA

前 言

20 世纪化学工业的发展在提高人类生活质量、给人类生活带来便利的同时也对生态环境造成了严重的破坏。面对日益恶化的生存环境，传统的先污染后治理的方案往往难以奏效，不能从根本上解决问题。因此利用化学原理从源头上减少或消除化学工业对环境的污染的思路，导致 20 世纪 90 年代后期绿色化学的兴起。绿色化学是化学家通过进一步认识化学规律，发展新的技术，避免和减少那些对人类健康、生态环境有毒有害物质产生的一门科学。绿色化学是化学化工发展的新阶段，为人类解决化学工业的污染问题、实现经济和社会的可持续发展提供了有效的手段，是解决 21 世纪环境和资源问题的根本出路之一。绿色化学的要求将导致化学学科基础性的变革。

离子液体是近 10 年来在绿色化学的框架下发展起来的全新的介质和软功能材料，具有不挥发、液程宽、溶解强、可调节等特性，其应用领域不断扩大并迅猛发展，目前已从化学制备扩展到材料科学、环境科学、工程技术、分析测试等诸多领域，并迅速在各领域形成研究热点，其诱人的工业应用前景更成为其发展的强大推动力。随着离子液体研究的日益深入，人们发现离子液体并不完全是绿色的，离子液体的绿色与否、绿色程度、绿色环节还有待研究。可以肯定的是离子液体的研究至少是对绿色化学的接近和探索。

国内外关于离子液体研究的专著已有几本，其中影响较大、在国内引用较多的有：2002 年 P. Wasserscheid 和 T. Welton 合著的 *Ionic Liquids in Synthesis*，2003 年 R. D. Rogers 和 K. R. Seddon 编著的 *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects*，2005 年 H. Ohno 编著的 *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* 等。2004 年由李汝雄教授编写的《绿色溶剂——离子液体的合成与应用》是我国离子液体领域内的第一本书。由于我国离子液体研究开展稍晚，所以大部分书是介绍国外同行的研究工作。近年来我国离子液体的研究已十分活跃，在离子液体领域 2005 年 12 月 SCI 文章检索中，发表文章最多的机构是中国科学院，名列国内第一，由中国人发表的关于离子液体的文章数已排至世界第二。由此可见，我国的离子液体研究虽然起步较晚，但是发展势头迅猛，而这些研究成果大多分散在国际刊物已发表的文章中。为了更好地了解和推进我国离子液体发展，非常有必要把离子液体的国内外的成果研究结合起来，出版一本这方面的专著。

本书的撰写是由国内离子液体方面不同领域的专家共同完成的，这样能够充分体现离子液体研究领域的活跃性和宽泛性，并展现不同的学术思想和创新理

念, 从不同侧面完整地反映现今离子液体发展的前沿、离子液体研究中的关键问题和发展趋势。

本书以离子液体的基础研究和应用研究为主线, 系统地介绍了离子液体的最新研究成果和进展, 包括离子液体的分子模拟和设计、结构和性质、合成与制备, 以及离子液体在有机合成、催化反应、配合反应、生物催化、萃取分离、材料制备、聚合反应、生物质转化、烷基化清洁工艺等领域的应用。本书由高校、科研院所和企业从事离子液体研究的专家共同撰写而成, 反映了各位专家在离子液体相关领域的研究思路、研究方法和研究成果, 集中展现了离子液体研究的新理论、新应用和新动态, 展望了离子液体的广阔应用前景和前沿趋势。

全书共分 6 章, 第 0 章介绍离子液体的发展史及其在新的产业革命中的机遇与挑战; 第 1 章介绍离子液体的分子模拟, 包括离子液体的量化计算及 QSPR 研究; 第 2 章介绍离子液体的物理化学性质, 包括纯离子液体、混合物、离子液体/ ScCO_2 , 及一些重要性质的预测模型; 第 3 章主要介绍离子液体的合成与制备, 包括常规的、手性的及功能化的离子液体; 第 4 章介绍离子液体在不同领域内的应用基础研究, 包括有机合成、催化反应、萃取分离、材料制备、天然高分子、生物催化、聚合反应及 CO_2 的转化和利用中的应用; 第 5 章介绍离子液体的重要工业应用, 包括苯-烯烃烷基化等。

本书的编写是众多专家学者共同努力的结果, 参与本书撰写的人员如下(按姓氏汉语拼音为序): 陈波、陈殿军、陈洪章、陈玉焕、戴文斌、董坤、方岩雄、韩布兴、胡徐腾、蒋景阳、孔爱国、寇元、李春喜、李福伟、刘丽英、刘志敏、刘志平、吕兴梅、聂毅、乔聪震、单永奎、宋军、孙宁、孙学文、唐博合金、陶国宏、汪文川、王键吉、吴晓萍、谢海波、轩小朋、杨家振、姚晓倩、余江、张虎成、张军、张焜、张所波、张锁江、张香平、赵锁奇、赵扬。本书的撰写思路及提纲由张锁江和吕兴梅在征求有关同仁意见的基础上拟定, 全书的整理、统稿及各章节协调也由张锁江和吕兴梅完成。在此谨向所有作者表示由衷的感谢。

在本书撰写过程中, 得到了中国科学院过程工程研究所刘会洲所长等领导的大力支持, 也特别感谢张懿院士所给予的指导。

本书的出版还得到何鸣元院士、美国 R. D. Rogers 教授的热情支持和帮助, 他们的序为本书增色不少, 特此向他们致以诚挚的谢意。本书的出版得到中国科学院出版基金资助, 在此一并表示衷心的感谢。

本书内容涵盖离子液体研究的不同领域, 各部分内容相对独立, 对于交叉部分, 考虑到各部分的完整性会有一些必要的重复, 敬请读者谅解。由于离子液体是一门新兴的多学科交叉渗透的领域, 涉及知识面广, 而我们的知识和经验都十分有限, 有些观点和结论尚待商讨, 错误、纰漏之处在所难免, 敬请广大读者批评指正。

作者

2005 年 11 月

目 录

序 1

序 2

前言

第 0 章 离子液体的历史与机遇	1
0.1 离子液体的历史及现状	1
0.2 离子液体发展的机遇及挑战	2
参考文献.....	7
第 1 章 离子液体的计算与模拟	10
1.1 离子液体的分子模拟.....	10
1.1.1 研究现状及进展	10
1.1.2 关键科学问题	23
1.1.3 发展方向及建议	24
1.1.4 结论与展望	25
参考文献.....	25
1.2 离子液体的量化计算.....	30
1.2.1 研究现状及进展	30
1.2.2 关键科学问题	41
1.2.3 发展方向及建议	41
1.2.4 结论与展望	44
参考文献.....	44
1.3 离子液体的 QSPR 研究	46
1.3.1 QSPR 研究方法介绍	46
1.3.2 常用的量子化学及 QSPR 软件简介	48
1.3.3 研究现状及进展	50
1.3.4 结论与展望	57
参考文献.....	58
第 2 章 离子液体的结构和性质	60
2.1 离子液体的物理性质.....	60
2.1.1 研究现状及进展	60
2.1.2 离子液体的结构和分类	60
2.1.3 离子液体的物理性质	64

2.1.4	关键科学问题	82
2.1.5	发展方向及建议	82
2.1.6	结论与展望	83
	参考文献	84
2.2	离子液体混合物的性质	89
2.2.1	研究现状及进展	89
2.2.2	关键科学问题	112
2.2.3	发展方向及建议	115
2.2.4	结论与展望	116
	参考文献	117
2.3	离子液体/ScCO ₂ 体系的热力学性质	121
2.3.1	研究现状及进展	121
2.3.2	关键科学问题	122
2.3.3	发展方向及建议	127
2.3.4	结论与展望	127
	参考文献	128
2.4	离子液体性质的预测模型	131
2.4.1	研究现状及进展	131
2.4.2	活度系数模型与相平衡计算	138
2.4.3	关键科学问题	145
2.4.4	发展方向及建议	145
2.4.5	结论与展望	146
	参考文献	146
第3章	离子液体的合成与制备	149
3.1	常规离子液体的合成	149
3.1.1	研究现状及进展	149
3.1.2	关键科学问题	158
3.1.3	发展方向及建议	159
3.1.4	结论与展望	160
	参考文献	160
3.2	手性离子液体的合成	162
3.2.1	研究现状及进展	163
3.2.2	关键科学问题	176
3.2.3	发展方向及建议	177
3.2.4	结论与展望	179
	参考文献	181

3.3	功能化离子液体的合成	183
3.3.1	引言	183
3.3.2	阳离子烷基侧链的功能化	184
3.3.3	阴离子的功能化	191
3.3.4	结论与展望	193
	参考文献	193
第4章	离子液体的应用基础研究	196
4.1	离子液体在有机合成中的应用	196
4.1.1	研究现状及进展	196
4.1.2	关键科学问题	227
4.1.3	发展方向及建议	228
4.1.4	结论与展望	229
	参考文献	229
4.2	离子液体在均相络合催化反应中的应用	238
4.2.1	离子液体中过渡金属络合物溶解性及配位作用	238
4.2.2	离子液体中过渡金属络合催化反应	242
4.2.3	结论与展望	258
	参考文献	258
4.3	离子液体在萃取分离中的应用	265
4.3.1	研究现状及进展	265
4.3.2	关键科学问题	278
4.3.3	发展方向及建议	282
4.3.4	结论与展望	288
	参考文献	288
4.4	离子液体在纳米材料制备中的应用	297
4.4.1	凝胶孔材料	297
4.4.2	金属及半导体纳米材料	307
4.4.3	其他纳米材料	318
4.4.4	结论与展望	322
	参考文献	322
4.5	离子液体在天然高分子中的应用	326
4.5.1	引言	326
4.5.2	离子液体在纤维素中的应用	327
4.5.3	离子液体在淀粉和甲壳素/壳聚糖中的应用	352
4.5.4	离子液体在天然蛋白质材料中的应用	354
4.5.5	离子液体在天然高分子材料中的其他应用	356

4.5.6	结论与展望	357
	参考文献	358
4.6	离子液体在生物催化中的应用	362
4.6.1	研究现状及进展	362
4.6.2	关键科学问题	380
4.6.3	发展方向及建议	382
4.6.4	结论与展望	383
	参考文献	383
4.7	离子液体在聚合反应中的应用	388
4.7.1	研究现状及进展	388
4.7.2	关键科学问题	403
4.7.3	发展方向及建议	404
4.7.4	结论与展望	405
	参考文献	405
4.8	离子液体在二氧化碳固定-转化中的应用	408
4.8.1	研究现状及进展	409
4.8.2	关键科学问题	426
4.8.3	结论与展望	427
	参考文献	427
第5章	基于离子液体的清洁工艺技术	430
5.1	离子液体工业应用进展与产业化关键技术	430
5.1.1	研究现状及关键科学问题	430
5.1.2	发展方向及建议	439
5.1.3	结论与展望	441
	参考文献	441
5.2	离子液体催化苯-烯烃烷基化工艺	443
5.2.1	苯与烯烃烷基化反应的进展	443
5.2.2	离子液体研究的进展	443
5.2.3	离子液体催化苯与烯烃的烷基化	448
5.2.4	发展方向及建议	451
5.2.5	结论与展望	453
	参考文献	453
5.3	离子液体催化苯与长链烯烃烷基化	455
5.3.1	研究现状及进展	455
5.3.2	关键科学问题及展望	492
	参考文献	492

第 0 章 离子液体的历史与机遇

0.1 离子液体的历史及现状

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的、在室温或室温附近温度下呈液体状态的盐类^[1]。它是从传统的高温熔盐演变而来的,但与常规的离子化合物有着很大的不同,常规的离子化合物只有在高温下才能变成液态,而离子液体在室温附近很宽的温度范围内均为液态,有些离子液体的凝固点甚至可达 -96°C ^[2];此外,离子液体的结构具有更大的可设计性,即可通过修饰或调变阴阳离子的结构或种类来调控离子液体的物理化学性质,以满足特定的应用需求。与传统的有机溶剂相比,离子液体具有许多独特的性质,如:①液态温度范围宽,从低于或接近室温到 300°C 以上,且具有良好的物理和化学稳定性;②蒸气压低,不易挥发,通常无色无嗅;③对很多无机和有机物质都表现出良好的溶解能力,且有些具有介质和催化双重功能;④具有较大的极性可调性,可以形成两相或多相体系,适合作分离溶剂或构成反应-分离耦合体系;⑤电化学稳定性高,具有较高的电导率和较宽的电化学窗口,可以用作电化学反应介质或电池溶液。

最早关于离子液体的研究可以追溯到 1914 年, Walden 等报道了第一个在室温下呈液态的有机盐——硝酸乙基胺($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$),其熔点为 12°C ,但当时并没有引起人们的关注^[3]。

1948 年, Hurley 和 Wier 在寻找温和条件电解时,把 *N*-烷基吡啶加入 AlCl_3 中,两固体混合物加热后变成无色透明液体,这一偶然发现成为现在离子液体的雏型,也可以说开创了第一代的离子液体,即氯铝酸盐离子液体。然而,这项研究工作并没有深入下去^[4,5]。

20 世纪 70 年代, Osteryoung 等^[6]在为导弹和空间探测器开发高效储能电池时,重新合成了 *N*-烷基吡啶氯铝酸盐离子液体。当时,离子液体的研究主要集中在电化学方面,而氯铝酸盐对水的敏感性成为离子液体应用中无法回避的缺点。

20 世纪 80 年代, Wilkes 等^[7]发现 1, 3-二烷基咪唑铝氯酸盐比 *N*-烷基吡啶盐具有更负的电化学还原电位,在此基础上合成了 1, 3-二烷基咪唑铝氯酸盐离子液体,并开始有机合成中获得应用。Seddon、Hussey^[8]等用氯铝酸盐作为非水极性溶剂,研究了不同过渡金属配合物在其中的电化学行为、谱学性质以及化学反应等。但氯铝酸盐系列离子液体的共同缺点是对水和空气不稳定,且具有较强的腐蚀性,限制了其应用范围。这时,探寻对水和空气稳定的离子液体显得十分迫切。

1992年, Wilkes 等^[9]合成了第一个对水和空气都稳定的离子液体 $[\text{emim}][\text{BF}_4]$, 不久 $[\text{emim}][\text{PF}_6]$ 也问世了。此后, 大量的由咪唑阳离子与 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 阴离子构成的新一代离子液体被相继合成, 极大地扩展了离子液体在反应、分离及材料等领域的应用。1996年, Bonhote 等^[10]报道了含 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ 的咪唑类离子液体, 此后具有配位能力的 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 类离子液体也被报道, 这两类离子液体都具有低黏度和高电导率的特性, 从而提供了性能优良的电化学体系。到2000年前后, 吡咯类、季铵盐类、季磷盐类、多铵类、甚至双咪唑类阳离子等相继被报道^[11], 阴离子种类更是繁多, 迅速扩大的离子液体种类为离子液体的基础和应用研究的大规模开展奠定了基础。这个时期, 离子液体的研究突飞猛进, 并随着绿色化学的兴起, 在全球范围内形成离子液体研究的热潮。

进入21世纪, 离子液体研究进入了一个新的阶段。新型离子液体不断涌现, 其主要特征是从“耐水体系”向“功能体系”发展, 即根据某一应用需求, 设计并合成具有特定功能的离子液体, 如酸性离子液体^[12]、手性离子液体^[13]、具有配体性质的离子液体^[14]、含氨基酸和DNA的离子液体^[15]、复合离子液体或其他功能离子液体^[16,17]; 离子液体的应用领域不断扩大^[18,19], 从合成化学和催化反应扩展到过程工程、产品工程、功能材料、资源环境以及生命科学等诸多领域, 离子液体与超临界流体、电化学、生物、纳米、信息等技术的结合, 将进一步拓展离子液体的发展空间和功能; 离子液体的结构和性质数据的积累虽然十分有限, 但毕竟已有一定的规模, 为系统地探索离子液体的结构-性质关系并建立离子液体的分子设计方法奠定了基础^[19~21]。

近年来, 离子液体的研究日趋活跃。据统计, 发表在国际学术期刊上的有关离子液体论文的速度, 从10年前的每年约10篇达到现在的每周20多篇。2003年, 世界上第一套基于离子液体的脱酸工艺技术在德国BASF实现大规模工业应用, 2005年, 我国建立了离子液体的大规模制备装置, 目前在英国、法国和中国等国家, 离子液体应用的多项技术已进入了中试或工业化设计阶段^[22]。2005年6月第一届离子液体国际会议在奥地利举行, 在我国, 离子液体国际或国内研讨会也相继召开。离子液体的研究正蓬勃发展, 方兴未艾。

0.2 离子液体发展的机遇及挑战

离子液体之所以能够迅速崛起并受到世界各国的高度重视, 固然与其特殊的结构与性质有密切关系, 更重要的还应归因于绿色化学的兴起所带来的历史性机遇以及全球产业结构调整对传统材料和生产过程提出的挑战。离子液体的研究从最初的“try-and-error”到近期的“task specific”的转变本质上反映了这种需求。

在这样一个难得的历史性机遇下，人们都期冀着离子液体的理论和应用方面的重大突破。然而，迄今为止人们对离子液体这样一个新体系的认识还十分有限，许多认识还仅限于对某些实验事实的经验性、常识性的了解。现有实验数据（特别是物理、热力学、动力学和工程数据）还相当缺乏，对工程过程的预测能力也很有限。离子液体要对整个绿色化学领域产生影响，需要从理论和实验上对离子液体有更多的了解^[23]。

概括而言，经过 20 年的研究，特别是近十年的高速发展，离子液体的理论和应用研究已经进入一个系统、深入的研究与开发的新阶段，基础-应用-产业化构成了离子液体发展的良性循环。当前和未来离子液体的研究应重点关注以下几个方面。

1. 离子液体的物理化学性质数据及数据库

离子液体基础数据的缺乏已成为其理论和应用研究的主要障碍之一。据统计^[23]，目前已经合成的离子液体约 600 种，各种物性数据约 4000 个，平均 1 种离子液体只有 6 个物性数据，而且这些实验数据大都集中在几种常规的咪唑类离子液体。离子液体物性数据的稀缺，意味着现阶段难以建立普适性的结构-性质定量关系和理论预测模型，也难以建立真正有用的功能化离子液体的分子设计方法。在纯离子液体的物性数据之外，还应包括离子液体/有机溶剂、离子液体/水、离子液体/CO₂ 等多元体系的热力学行为，如液-液平衡、气-液平衡、分配系数等。为此，准确地、系统地测定离子液体的物性数据是离子液体研究中一项十分重要的任务。

物性数据的测定需特别注意以下两个问题：①离子液体的纯度及测定的准确度。由于离子液体纯度不够，“液体”被报道成“固体”，“固体”被报道成“液体”，水敏感的离子液体合成不可避免导致水解^[23]，纯的离子液体数据实际上却含有水或其他杂质，而在报道数据时却没有加以说明。在数据缺乏的情况下，实验数据的可靠性通常难以判断，只有对同一体系的实验数据不断积累，才能有效地进行甄别。②适合离子液体的特定测量技术，因为传统的物性测定方法有时难以适用。如采用红外光谱探针技术测定离子液体的 Lewis 酸性^[24]就是一个很好的针对离子液体酸性测定的实例。

另外，文献中有关离子液体的物性数据的报道通常十分零散，多数是对某个或某些离子液体的某个或某类性质的实验测定。只有将这些零散的数据加以收集、分类、评价、分析和归纳，建立数据库系统，才能真正有效地发挥其作用。为此，要重视离子液体物性数据库的建立。

2. 离子液体的结构-性质关系及分子设计

离子液体的结构-性质关系是离子液体功能化设计的必由之路，也是离子液

体理论和应用研究的不可或缺的基础。广义而言, 结构-性质关系的研究应包括对结构-界面-相互作用-时间的多层次及其相互关系的研究^[25]。结构和界面是物质的基本性质, 包括原子、分子片、分子、分子簇、聚集体、单元、过程、系统等结构和界面^[26]; 相互作用是物质之间的基本作用力, 是决定物质世界呈现多层次结构的关键因素; 时间是表征物质运动规律的基本尺度, 分子层次的运动与物质宏观行为之间的关系对制备或制造过程和产品性能有直接影响, 也是过程工程和产品工程的主要研究之一。实际上, 结构-界面-相互作用-时间的多层次及其相互关系是科学研究长期的研究重点之一^[27]。离子液体作为一类新型的物质体系或“软”材料, 更应加强这方面的探索和研究。为方便起见, 以下将“结构-界面-相互作用-时间的多层次及其相互关系的研究”简称为“结构-性质关系的研究”。

按研究方法划分, 结构-性质关系的研究主要包括实验方法、理论模型和计算模拟。实验方法主要包括红外、紫外、拉曼、核磁、透射电镜等波谱及其他现代表征手段, 对于传递和反应过程, 还应注重原位表征、在线分析以及其他新技术的应用和开发。理论模型研究主要包括统计力学模型、半经验模型(如 G^E 模型、状态方程)等, QSPR (quantative structure property relationship) 是基于实验数据与微观参数之间的一种关联, 也可以归入模型研究。计算模拟主要包括量化计算、分子模拟 (MC/MD)、流体力学模拟、过程模拟等。

按研究层次划分, 主要包括分子片、分子、分子簇、聚集体、单元、过程、系统等层次, 对每个层次分别研究并建立各层次之间的关联是核心研究内容, 需要综合应用实验、理论和计算模拟的方法。例如, 最近的实验和模拟研究都发现咪唑类离子液体中存在氢键网络结构, 且对离子液体的熔点、溶解性、反应性、分相行为等宏观性质有直接影响, 但目前的研究还基本上限于原子/分子层次, 对于更高层次(如分子簇、聚集体、单元层次)的氢键网络结构及其随温度、时间和边界等的变化尚未进行深入研究。又如, 近年来对某个或某类离子液体的分子结构、相互作用和宏观性质的研究逐渐增多, 但对离子液体的分子片层次研究很少, 如果能建立起离子液体分子片与宏观性质的规律性关系, 对从庞大的离子液体中选择某种合适的离子液体或设计功能化离子液体具有重要的科学意义和应用价值^[20]。

离子液体的最大特点之一是可设计性。然而, 目前许多研究仍然沿袭传统的“try-and-error”方法来寻找合适的离子液体, 这必然是难以适用的, 因为阴阳离子组合形成的离子液体种类无以计数, 性质千差万别, 不论是将其作为溶剂、催化介质还是材料, 筛选出满足需求的离子液体的工作量都是巨大的。如果没有科学的理论和规律作为指导, 几乎是不可能的。离子液体的结构-性质关系的研究进展将极大地推动离子液体分子设计方法的开发进程。在现阶段, 比较可行的是发展量子化学与统计力学相结合的物性预测及分子设计方法, 如 COSMO-RS/