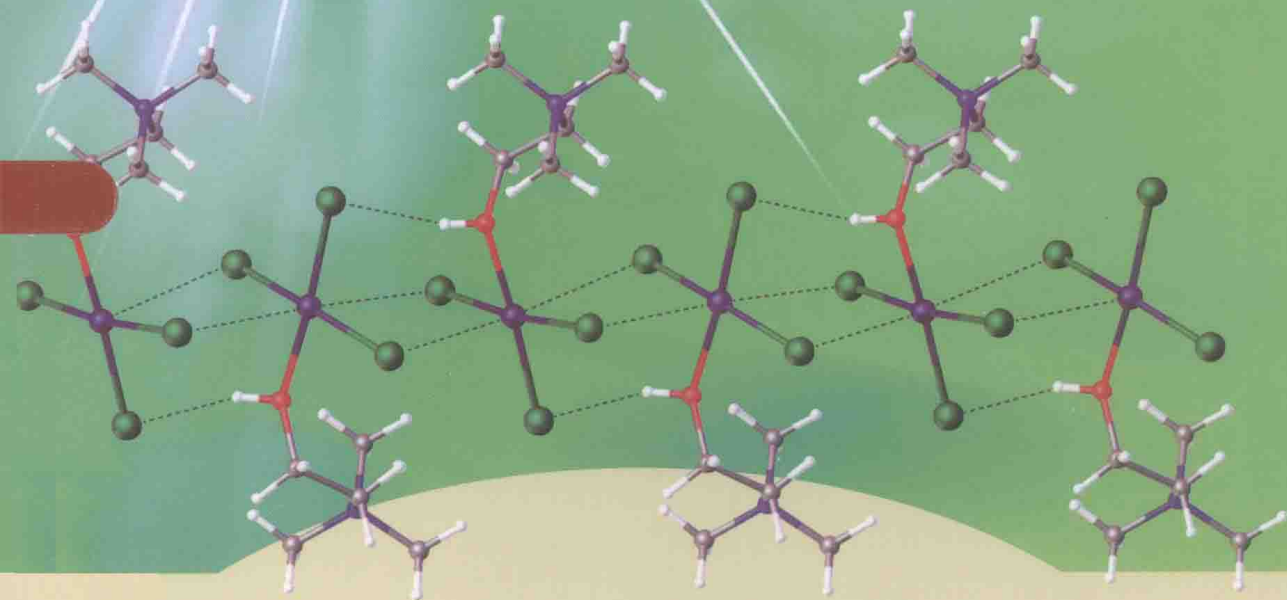


LEILIZI YETI

# 类离子液体

贾永忠 主编

景燕 王怀有 张超 副主编



化学工业出版社

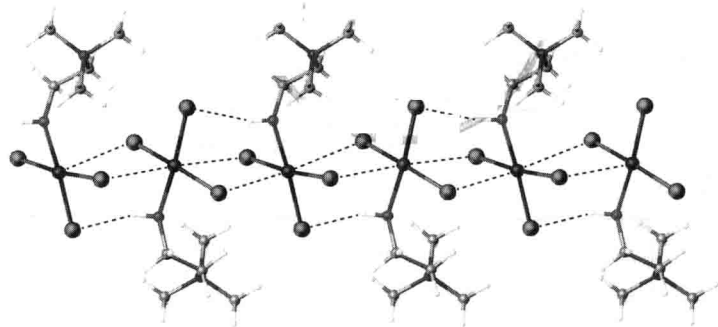
2014年青海省科学技术学术著作出版基金资助出版

LEILIZI YETI

# 类离子液体

贾永忠 主编

景燕 王怀有 张超 副主编



化学工业出版社

绿色溶剂是近年来绿色化学研究的热点。本书以类离子液体和绿色化学的前沿研究为主线,在类离子液体的定义和分类的基础上,系统地介绍了国内外在类离子液体基础和应用研究领域的发展现状和最新研究成果,包括类离子液体的制备方法、结构与性质的关系、催化与分离、材料制备有机合成在环境领域中的应用。本书是一部全面介绍类离子液体的最新研究专著,内容新颖、资料翔实,具有较强的学术和科研指导意义。

本书可供化学、化工、材料、能源、环境等领域的科技人员及高等院校相关专业的师生阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

类离子液体/贾永忠主编. 北京:化学工业出版社,2015.1  
ISBN 978-7-122-22060-8

I. ①类… II. ①贾… III. ①离子-液体-研究 IV. ①0646.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第250456号

---

责任编辑:杜进祥

文字编辑:刘砚哲

责任校对:边涛

装帧设计:韩飞

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张15½ 字数295千字

2015年5月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686)

售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

# 前言

## FOREWORD

本书明确了类离子液体的定义和分类。类离子液体是一类新型的绿色溶剂，具有无毒、可生物降解等特性。目前，类离子液体在分离过程、化学反应、功能材料和电化学等领域显示出良好的应用前景并已引起世界各国研究者的广泛关注。

本书系统地介绍了国内外在类离子液体基础和应用研究领域的发展现状和最新研究成果，涵盖了类离子液体研究所涉及的定义、分类、理论、实验、计算等各个方面的内容，通过本书可以较全面地了解类离子液体的定义、性质和应用。本书总结了该领域国内外最新研究进展，使读者能及时了解和把握类离子液体发展的科学前沿，还可以了解类离子液体的研究方向及发展趋势。希望本书能够对类离子液体的发展起到推动作用。

全书共分为7章，第1章介绍了类离子液体的定义、分类及制备；第2章介绍了类离子液体的物理化学性质；第3章讲述了类离子液体结构的表征和解析手段；第4章重点讲述了类离子液体在电沉积中的应用；第5章介绍了类离子液体在其他领域中的应用；第6章介绍了理论计算在类离子液体结构与性质研究中的应用；第7章对类离子液体未来的发展方向及应用领域进行了展望。

本书主要由中国科学院青海盐湖研究所贾永忠研究员及课题组成员合作完成，其中第1章由贾永忠编写，第2章由孙进贺编写，第3章由王怀有编写，第4章由马军编写，第5章由姚颖编写，第6章由张超编写，第7章由景燕编写。课题组的谢绍雷、石成龙、汪小涵、李双滨、崔振华、吕颖在图表绘制、格式编排、文字修改中做了大量工作。同时青海省安全生产科学技术中心的王小华研究员、国家盐化工产品质量监督检验中心（青海）的刘宏高级工程师也参与了本书的部分编写工作。

本书在编写的过程中参阅了国内外相关的专著和文献。本书的出版得到了

青海省科学技术学术著作出版基金的资助，本书中的部分实验工作得到了国家“973”前期专项（2010CB635102）、国家自然科学基金重点项目（U1407205）、国家自然科学基金（21073217）等项目的资助，在此表示衷心的感谢！

本书内容涵盖类离子液体研究的不同领域，各部分内容相对独立，对于交叉部分内容，考虑到各部分的完整性有一些必要的重复。由于类离子液体是一门新兴的多学科、交叉领域，涉及的知识面较广，编者尽可能地使本书系统、完整和新颖，但受自身的知识、经历和水平所限，有些观点和结论尚待商讨，不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2014年6月

## 第 1 章 类离子液体的定义、分类及制备

1

|                        |    |
|------------------------|----|
| 1.1 概述 .....           | 2  |
| 1.1.1 类离子液体的定义 .....   | 2  |
| 1.1.2 类离子液体的发展史 .....  | 2  |
| 1.2 类离子液体的分类 .....     | 3  |
| 1.2.1 氢键供体类类离子液体 ..... | 5  |
| 1.2.2 水合盐类类离子液体 .....  | 8  |
| 1.3 类离子液体的制备 .....     | 9  |
| 1.3.1 离子液体的制备 .....    | 9  |
| 1.3.2 类离子液体的制备 .....   | 11 |
| 参考文献 .....             | 11 |

## 第 2 章 类离子液体的物理化学性质

15

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 2.1 概述 .....                 | 15 |
| 2.1.1 类离子液体物理性质 .....        | 15 |
| 2.1.2 类离子液体化学性质 .....        | 24 |
| 2.1.3 类离子液体物理化学性质的理论预测 ..... | 26 |
| 2.2 典型类离子液体的物理化学性质 .....     | 27 |
| 2.2.1 氢键供体类类离子液体 .....       | 27 |
| 2.2.2 水合盐类类离子液体 .....        | 45 |
| 参考文献 .....                   | 57 |

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 3.1 类离子液体结构表征手段 .....                | 62 |
| 3.1.1 核磁共振 .....                     | 62 |
| 3.1.2 红外光谱 .....                     | 65 |
| 3.1.3 质谱 .....                       | 68 |
| 3.1.4 紫外-可见吸收光谱 .....                | 70 |
| 3.1.5 拉曼光谱 .....                     | 71 |
| 3.1.6 X射线衍射 .....                    | 73 |
| 3.1.7 同步辐射 .....                     | 75 |
| 3.1.8 电化学法 .....                     | 78 |
| 3.1.9 热重分析法 .....                    | 79 |
| 3.2 典型类离子液体结构解析 .....                | 79 |
| 3.2.1 六水氯化铬-氯化胆碱类离子液体结构 .....        | 79 |
| 3.2.2 六水氯化镁-氯化胆碱类离子液体结构 .....        | 80 |
| 3.2.3 甘油-氯化胆碱类离子液体结构 .....           | 82 |
| 3.2.4 尿素-氯化胆碱类离子液体结构 .....           | 83 |
| 3.2.5 氯化镁-乙二醇-氯化胆碱类离子液体结构 .....      | 84 |
| 3.2.6 氯化镁-尿素-氯化胆碱类离子液体结构 .....       | 90 |
| 3.2.7 二水氯化铜-氯化胆碱类离子液体结构 .....        | 92 |
| 3.2.8 六水氯化镍-尿素/乙二醇-氯化胆碱类离子液体结构 ..... | 92 |
| 3.2.9 二水草酸-氯化胆碱类离子液体结构 .....         | 94 |
| 参考文献 .....                           | 96 |

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 4.1 类离子液体中金属单质的电沉积 ..... | 102 |
| 4.1.1 金属铬的电沉积 .....      | 102 |
| 4.1.2 金属镍的电沉积 .....      | 105 |

|       |                                   |     |
|-------|-----------------------------------|-----|
| 4.1.3 | 金属铜的电沉积 .....                     | 109 |
| 4.1.4 | 金属锌的电沉积 .....                     | 110 |
| 4.1.5 | 金属钡的电沉积 .....                     | 116 |
| 4.1.6 | 金属银的电沉积 .....                     | 116 |
| 4.1.7 | 金属锡的电沉积 .....                     | 119 |
| 4.1.8 | 金属金的电沉积 .....                     | 120 |
| 4.2   | 类离子液体中金属合金的电沉积 .....              | 121 |
| 4.2.1 | 含镍、钴、锌等元素合金的电沉积 .....             | 121 |
| 4.2.2 | 铋、碲等元素合金的电沉积 .....                | 133 |
| 4.3   | 类离子液体中纳米材料等的电沉积 .....             | 134 |
| 4.3.1 | 纳米材料的电沉积 .....                    | 134 |
| 4.3.2 | 太阳能电池材料的电沉积 .....                 | 142 |
| 4.3.3 | 镍-聚四氟乙烯等复合材料的电沉积 .....            | 144 |
| 4.4   | 类离子液体中镁的电化学沉积行为研究和探索 .....        | 147 |
| 4.4.1 | 六水氯化镁-氯化胆碱类离子液体中镁的电化学沉积行为研究 ..... | 148 |
| 4.4.2 | 氯化镁-乙二醇-氯化胆碱类离子液体中镁的电化学行为研究 ..... | 150 |
| 4.4.3 | 氯化镁-甘油-氯化胆碱类离子液体中镁的电化学行为研究 .....  | 150 |
| 4.4.4 | 氯化镁-尿素-氯化胆碱类离子液体中镁的电化学行为研究 .....  | 152 |
|       | 参考文献 .....                        | 157 |

## 第5章 类离子液体在其他领域中的应用

164

|       |                           |     |
|-------|---------------------------|-----|
| 5.1   | 类离子液体在生物柴油制备和纯化中的应用 ..... | 164 |
| 5.1.1 | 类离子液体在生物柴油制备中的应用 .....    | 164 |
| 5.1.2 | 类离子液体在生物柴油纯化中的应用 .....    | 166 |
| 5.2   | 类离子液体在有机合成中的应用 .....      | 168 |
| 5.2.1 | 类离子液体作为溶剂在有机合成中的应用 .....  | 168 |
| 5.2.2 | 类离子液体作为催化剂在有机合成中的应用 ..... | 169 |



|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 5.3 类离子液体在功能材料合成中的应用 .....            | 179 |
| 5.3.1 类离子液体在金属骨架及金属氧化物合成中的应用 .....    | 179 |
| 5.3.2 类离子液体在分子筛合成中的应用 .....           | 181 |
| 5.3.3 类离子液体在其他功能材料合成中的应用 .....        | 182 |
| 5.4 类离子液体在气体捕集中的应用 .....              | 183 |
| 5.4.1 类离子液体在二氧化碳捕集中的应用 .....          | 183 |
| 5.4.2 类离子液体在二氧化硫捕集中的应用 .....          | 187 |
| 5.5 类离子液体在室温相变储能材料中的应用 .....          | 189 |
| 5.5.1 无机盐-水合盐类类离子液体在相变储能材料中的应用 .....  | 189 |
| 5.5.2 有机盐-氢键供体类类离子液体在相变储能材料中的应用 ..... | 191 |
| 5.5.3 水合盐-氢键供体类类离子液体在相变储能材料中的应用 ..... | 192 |
| 参考文献 .....                            | 194 |

## 第6章 理论计算在类离子液体结构与性质研究中的应用 200

|                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 6.1 密度泛函理论在类离子液体结构和性质研究中的应用 .....    | 200 |
| 6.1.1 计算方法基础 .....                   | 201 |
| 6.1.2 六水氯化镁-氯化胆碱类离子液体结构的量化研究 .....   | 207 |
| 6.1.3 六水氯化铬-氯化胆碱类离子液体结构的量化研究 .....   | 214 |
| 6.2 分子动力学模拟在类离子液体结构和性质研究中的应用 .....   | 219 |
| 6.2.1 计算方法基础 .....                   | 219 |
| 6.2.2 分子动力学模拟在类离子液体结构与性质研究中的应用 ..... | 221 |
| 参考文献 .....                           | 225 |

## 第7章 展望 227

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 7.1 完善类离子液体基础数据与理论 ..... | 227 |
| 7.2 设计、开发新类型类离子液体 .....  | 229 |
| 7.3 开拓类离子液体应用领域 .....    | 230 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 7.3.1 有机合成催化领域 .....  | 230 |
| 7.3.2 材料合成领域 .....    | 231 |
| 7.3.3 分离和纯化领域 .....   | 231 |
| 7.3.4 电化学领域 .....     | 231 |
| 7.3.5 药物、生命科学领域 ..... | 233 |
| 7.3.6 储能材料领域 .....    | 234 |
| 参考文献 .....            | 234 |

## 类离子液体的定义、分类及制备

在过去的 20 年,离子液体作为绿色溶剂受到了广泛的关注,特别是在催化、电化学、材料化学和生物物质的前处理等方面。离子液体发展到今天,经历了第一代离子液体——氯铝酸类离子液体,第二代离子液体——二烷基咪唑类离子液体,目前正在向第三代离子液体——功能化离子液体迈进。

2002 年,Abbott 等<sup>[1, 2]</sup>发现了一种由季铵盐和酰胺化合物形成的低共熔混合物,该低共熔混合物的物理化学性质与离子液体相似,因此也有人把它归为一类新型离子液体<sup>[3]</sup>或离子液体类似物<sup>[4]</sup>。

以胆碱盐为主形成的低共熔混合物较为常见,几乎所有相关的研究都围绕它来展开。以至于后来,Abbott 等<sup>[5]</sup>直接将由胆碱盐和配位剂(如金属盐、金属盐水合物或氢键供体等)组合而成的低共熔混合物,定义为低共熔溶剂。在这一定义中,既包括由阴、阳离子组成的离子液体,同时还包括由阴、阳离子和中性配体组成的离子液体类似物,这种定义使得离子液体和低共熔溶剂之间有很多交叉之处。另外,现有低共熔溶剂定义中所包含的这类离子液体类似物的种类较少,不能涵盖目前出现的一些新型的离子液体类似物。

基于上述分析,为了更好地研究由阴、阳离子和中性配体组成的这一类离子液体类似物,有必要将其单独分离出来进行详细地研究和重新分类。图 1.1 为

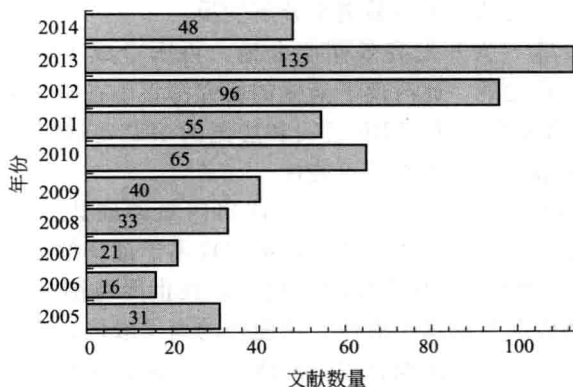


图 1.1 2005~2014 年 6 月发表的类离子液体文献统计

2005~2014年6月有关类离子液体的期刊文章、专利和硕博论文等数据统计图,由图可见,近几年关于类离子液体研究的文献迅速增加。

### 1.1 概述

#### 1.1.1 类离子液体的定义

目前为止,针对这类离子液体类似物没有统一的、完整的定义。通过分析发现,这类离子液体类似物主要由阴、阳离子和中性配体组成,且是由几种物质组合形成的低共熔混合物。因此,本书中给出如下关于这类离子液体类似物的定义,即类离子液体定义。

由一种或一种以上的盐与氢键供体或水合盐形成的低共熔混合物,其合成过程中伴有电中性氢键供体或水合盐,且该低共熔混合物熔点低于其中任意组成成分的熔点,在较宽温度范围内以液态形式稳定存在,其低共熔熔点一般在150℃以下。该低共熔混合物由阴、阳离子和中性配体组成,通常中性配体以配体络合的形式存在。

类离子液体具有离子液体特性的同时,还具有原料易得、价格便宜、合成简便、无需提纯等优点。由于以上特性和优点,在很多领域中有着广阔的应用前景,如催化、有机合成、溶解、萃取、分离过程、电化学及材料化学等领域。类离子液体可以通过选择不同的中性配体,来改善类离子液体的物理化学性能,拓宽其应用领域,使其能够应用在药物、生命科学等领域。

#### 1.1.2 类离子液体的发展史

1914年,Walden等<sup>[6]</sup>报道了第一个在室温下呈液态的有机盐——硝酸乙基胺,但是这种物质容易发生爆炸,所以这种物质没有引起人们的广泛关注。

1948年,Hurley等<sup>[7,8]</sup>发现烷基吡啶和氯化铝混合加热能形成无色透明的液体。这一偶然发现构成了当今离子液体的原型,即第一代离子液体,此类离子液体存在的一个不足之处在于容易遇水分解变质。

1975年Koch等<sup>[9]</sup>为开发高效储能电池,再次合成了烷基吡啶-氯铝酸盐,离子液体得到进一步发展。此时离子液体的研究都集中在电化学领域。

20世纪80年代早期,英国BP公司和法国的IFP等研究机构开始较系统地研究离子液体作为溶剂和催化剂的可能性。

1992年,Wilkins和Michael等<sup>[10]</sup>合成出四氟硼酸盐离子液体,这是第一个对水和空气都稳定的离子液体,意味着第二代离子液体的诞生。

进入21世纪,随着绿色化学概念的提出,在世界范围内形成了离子液体的研究热潮。各种各样新型的离子液体、功能化的离子液体、手性离子液体不断地涌现。而且离子液体的应用范围也在不断地扩大,由合成化学、催化反应扩展到功能材料、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、信息等的结合,进一步拓展了离子液体的发展空间和功能。此类离子液体称为第三代离子液体<sup>[11]</sup>。第三代离子液体为多元化的功能化离子液体。

类离子液体是伴随着第三代离子液体出现而发展起来的新类型的绿色溶剂。自2002年Abbott及其合作者发现了一种由季铵盐和酰胺化合物形成的溶解性能优良的含有氢键供体的溶剂——类离子液体以来,类离子液体的研究快速发展,其发展历程主要有三个阶段。第一阶段,类离子液体的合成、基本物理化学性质及结构的测定和表征;第二阶段,类离子液体在催化、有机合成、溶解、萃取、分离、电化学及材料化学等领域的应用探索。目前,类离子液体正处在第三个阶段——新的类离子液体不断涌现,类离子液体理论研究不断深入,类离子液体应用领域不断拓展。

## 1.2 类离子液体的分类

类离子液体是近年来快速发展起来的一类绿色溶剂,其类型新,种类较多,目前对类离子液体没有一个完整的、明确的分类。类离子液体严格上讲不是真正意义的离子液体,其组成不仅包括阴离子和阳离子,还含有中性配体。

首先了解离子液体的分类。离子液体的种类繁多,分类也很多。按照离子液体发现的先后顺序和年代可以分为第一代离子液体、第二代离子液体和第三代离子液体;按照离子液体在水中的溶解性可以分为亲水性离子液体和疏水性离子液体;按照离子液体的酸碱性划分为Lewis酸性、Lewis碱性,Brønsted酸性、Brønsted碱性和中性离子液体。

除以上几种分类外,根据离子液体中阴阳离子的组成来划分,可以分为两种类型:阴阳离子均为有机离子型,阳离子为有机离子、阴离子为无机离子型。有机离子型离子液体是指完全由有机阳离子和有机阴离子组成的离子液体。根据阳离子的不同可分为:烷基季铵型离子液体、烷基季磷型离子液体、烷基取代的咪唑型离子液体、*N*-烷基取代的吡啶型离子液体,其中最常见的是烷基取代咪唑型离子液体。其常见的有机阴离子有 $(CF_3SO_2)N^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $N(CN)_2^-$ 、 $C(CN)_3^-$ 、 $[SeO_2(OR)]^-$ 。

阳离子为有机离子,阴离子为无机离子的离子液体报道较多。张锁江等<sup>[12]</sup>对1984~2004年发表的有关离子液体物性的文献进行了总结,并对文献报道过的所有组成离子液体的阴、阳离子进行了分类和编号,共有阳离子19类,277种;阴离子8类,55种。常见的有机阳离子见图1.2。

常见的无机阴离子包括: $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $BF_6^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $LnCl_4^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $HSO_4^-$ 。

Abbott<sup>[13]</sup>对低共熔溶剂进行了分类,将其分为三类。

其通式为 $R^1R^2R^3R^4N^+X^-Y^-$ ,其中 $R^1R^2R^3R^4N^+X^-$ 为季铵盐, $Y^-$ 为配

位体。

Type I  $Y = MCl_x$ ,  $M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga$ , ( $x = 1, 2, 3$ )

Type II  $Y = MCl_x \cdot yH_2O$ ,  $M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe$ . ( $x = 1, 2, 3$ ;  $y = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ )

Type III  $Y = R_5Z$ ,  $Z = -CONH_2, -COOH, -OH$ , ( $R^1 \sim R^5 = \text{烷基}$ )

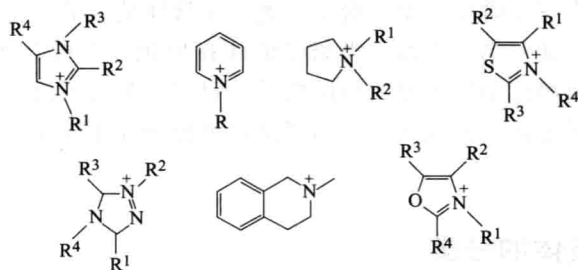


图 1.2 常见的有机阳离子

根据本书中给出的类离子液体定义，以上定义中的低共熔溶剂中第二、第三类为类离子液体，第一类为离子液体。随着类离子液体研究的不断深入，以上分类不能完全囊括和反映所出现的类离子液体的种类。如新出现的氢键供体和季磷盐形成的类离子液体，无机盐与水合盐形成的类离子液体并不在上述分类当中。

类离子液体与离子液体的主要差别在于体系中含有中性配体，根据类离子液体体系合成过程中中性配体的不同，将类离子液体分为两大类。第一类为盐与氢键供体形成的类离子液体，简称为氢键供体类类离子液体；第二类为盐与水合盐形成的类离子液体，简称为水合盐类类离子液体。其中氢键供体包括酰胺类、羧酸类、多元醇类等有机物，水合盐主要包括各类有机、无机盐。

依据类离子液体合成过程中使用盐的种类的不同，氢键供体类类离子液体又可细分为有机盐与氢键供体形成的类离子液体和无机盐与氢键供体形成的类离子液体；水合盐类类离子液体又可细分为有机盐与水合盐形成的类离子液体和无机盐与水合盐形成的类离子液体。

类离子液体具体的分类如下所示。

(1) 第一类 氢键供体类类离子液体。

- ① 有机盐 + 氢键供体；
- ② 无机盐 + 氢键供体；
- ③ 有机盐 + 无机盐 + 氢键供体。

(2) 第二类 水合盐类类离子液体。

- ① 有机盐 + 水合盐；
- ② 无机盐 + 水合盐；
- ③ 有机盐 + 无机盐 + 水合盐。

## 1.2.1 氢键供体类类离子液体

### 1.2.1.1 有机盐与氢键供体形成的类离子液体

这类类离子液体主要由有机盐和氢键供体形成均一、稳定的液体，氢键供体包括多元醇类、羧酸、酰胺类物质。目前能够形成类离子液体的有机盐包括季铵盐、季磷盐等。氢键供体和季铵盐形成的类离子液体见表 1.1，这类类离子液体主要由氢键供体和季铵盐阴离子形成氢键从而形成类离子液体，在此体系中含有氢键供体。图 1.3 为氯化胆碱和氢键供体相互作用机理图<sup>[14]</sup>。

表 1.1 季铵盐和氢键供体形成的类离子液体

| R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (季铵盐) |                               |                                  |  |                              | 氢键供体                        |
|---|-------------------------------|----------------------------------|--|------------------------------|-----------------------------|
| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>                | R <sup>3</sup>                   | R <sup>4</sup>                                   | X <sup>-</sup>               |                             |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                    | Br <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | F <sup>-</sup>               | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | PhCH <sub>2</sub>                | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | PhCH <sub>2</sub>                                | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OAc                | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl                 | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | PhCH <sub>2</sub>             | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> F                  | Br <sup>-</sup>              | 尿素 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 甲基脲 <sup>[1]</sup>          |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 1,3-二甲基脲 <sup>[1]</sup>     |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 1,1-二甲基脲 <sup>[1]</sup>     |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 烯丙基脲 <sup>[15]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 硫脲 <sup>[1]</sup>           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 水杨酰胺 <sup>[15]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 乙酰胺 <sup>[1]</sup>          |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 苯酰胺 <sup>[1]</sup>          |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 丙烯酰胺 <sup>[1]</sup>         |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 2,2,2-三氟乙酰胺 <sup>[16]</sup> |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 盐酸羟胺 <sup>[1]</sup>         |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 三乙醇胺 <sup>[15]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 香草醛 <sup>[15]</sup>         |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 乙二醇 <sup>[17]</sup>         |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH                 | Cl <sup>-</sup>              | 丙三醇 <sup>[1]</sup>          |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub> | Cl <sup>-</sup>              | 丙三醇 <sup>[18]</sup>         |
| propyl  | propyl                        | propyl                           | propyl   | Br <sup>-</sup>              | 丙三醇 <sup>[18]</sup>         |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub>                  | ethylCl  | Cl <sup>-</sup>              | 丙三醇 <sup>[18]</sup>         |

| R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (季铵盐) |                 |                 |                                  |                 | 氢键供体                      |
|---|-----------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|---------------------------|
| R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>                   | X <sup>-</sup>  |                           |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 甘露醇 <sup>[19]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | D-果糖 <sup>[19]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 1,4-丁二醇 <sup>[18]</sup>   |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 苯酚 <sup>[17]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 邻苯甲酚 <sup>[17]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 2,3-二甲苯酚 <sup>[17]</sup>  |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 葡萄糖 <sup>[11]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 丙烯酸 <sup>[1]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 戊酸 <sup>[18]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 苯乙醇酸 <sup>[18]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 4-羟基苯甲酸 <sup>[19]</sup>   |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 没食子酸 <sup>[19]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 反式肉桂酸 <sup>[19]</sup>     |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 对香豆酸 <sup>[19]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 咖啡酸 <sup>[19]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 亚甲基丁二酸 <sup>[19]</sup>    |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 辛二酸 <sup>[19]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | L-(+)-酒石酸 <sup>[19]</sup> |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 甲基丙烯酸 <sup>[1]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 酒石酸 <sup>[15]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 谷氨酸 <sup>[15]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 三氟乙酸 <sup>[15]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 丙三羧酸 <sup>[20]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 己二酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 苯甲酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 柠檬酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 丙二酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 草酸 <sup>[21]</sup>        |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 苯乙酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 苯基丙酸 <sup>[21]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 琥珀酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 丙三酸 <sup>[21]</sup>       |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 间苯二酚 <sup>[22]</sup>      |
| CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH | Cl <sup>-</sup> | 咪唑 <sup>[20]</sup>        |

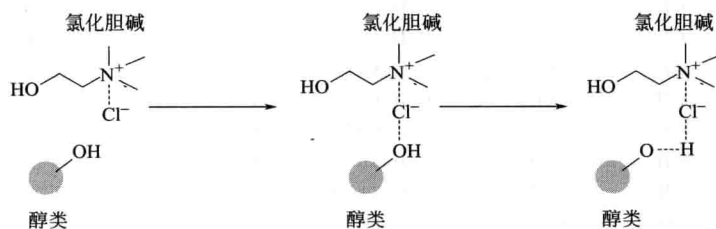


图 1.3 氢键供体和氯化胆碱的相互作用过程机理



这类类离子液体主要用于金属及合金的电沉积、生物柴油的制备、有机物的合成，绿色溶剂、催化剂等领域。图 1.4 为尿素-氯化胆碱类离子液体的结构。

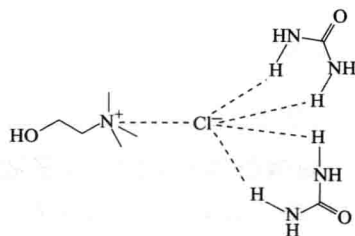


图 1.4 尿素-氯化胆碱类离子液体的结构<sup>[1]</sup>

季磷盐和氢键供体形成的类离子液体较少，目前只有 Kareem 等<sup>[22]</sup>合成了含有不同氢键供体的基于磷盐的六种类离子液体，列于表 1.2。这类类离子液体熔点低，黏度低，电导率高，对氧的溶解性能好。Kareem 等<sup>[22~24]</sup>也报道了甲苯和庚烷与季磷盐类离子液体的相平衡关系，为石脑油中提取芳香族化合物提供了理论依据。这类类离子液体能够用于生物柴油中做催化剂，细胞毒性的检测等领域。

表 1.2 季磷盐和氢键供体形成的类离子液体

| R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (季磷盐) | 氢键供体                        | R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup> P <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (季磷盐) | 氢键供体                        |
|---|-----------------------------|---|-----------------------------|
| Me(Ph) <sub>3</sub> PBr   | 丙三醇 <sup>[20]</sup>         | Bn(Ph) <sub>3</sub> PCl   | 丙三醇 <sup>[20]</sup>         |
| Me(Ph) <sub>3</sub> PBr   | 乙二醇 <sup>[22]</sup>         | Bn(Ph) <sub>3</sub> PCl   | 乙二醇 <sup>[20]</sup>         |
| Et(Ph) <sub>3</sub> PI  | 乙二醇 <sup>[22]</sup>         | Bn(Ph) <sub>3</sub> PCl   | 2,2,2-三氟乙酰胺 <sup>[20]</sup> |
| Et(Ph) <sub>3</sub> PI  | 环丁酮 <sup>[22]</sup>         | Allyl(Ph) <sub>3</sub> PBr  | 对甲苯磺酸一水化合物 <sup>[25]</sup>  |
| Me(Ph) <sub>3</sub> PBr   | 2,2,2-三氟乙酰胺 <sup>[20]</sup> | Me(Ph) <sub>3</sub> PBr   | 三甘醇 <sup>[26]</sup>         |

除季铵盐和季磷盐外，目前已出现的其他有机盐和氢键供体形成的类离子液体列于表 1.3。

表 1.3 其他有机盐和氢键供体形成的类离子液体

| 有机盐                                       | 氢键供体               | 有机盐                  | 氢键供体                  |
|---|--------------------|----------------------|-----------------------|
| CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O | 尿素 <sup>[27]</sup> | EtNH <sub>3</sub> Cl | 乙酰胺 <sup>[28]</sup>   |
| EtNH <sub>3</sub> Cl                      | 尿素 <sup>[28]</sup> | EtNH <sub>3</sub> Cl | 三氟乙酰胺 <sup>[28]</sup> |

### 1.2.1.2 无机盐与氢键供体形成的类离子液体

无机盐和氢键供体形成的类离子液体较少，主要有 Abbott 等报道的几种氢键供体和氯化锌形成的类离子液体，氢键供体包括尿素 (urea)、乙酰胺 (AM)、乙二醇 (EG) 和己二醇 (HG)，其体系中含有尿素等氢键供体，这类类离子液体主要用于金属锌及其合金的电沉积<sup>[13]</sup>，虽然现在种类比较少，但相信这类类离子将不断出现。无机盐与氢键供体形成的类离子液体，见表 1.4。