



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

功能化离子液体

Task Specific Ionic Liquids

夏春谷 李臻 著



化学工业出版社



中国化学会会刊

功能化离子液体

Task-Specific Ionic Liquids

王 强 李 强 著

化学工业出版社



国家科学技术学术著作出版基金资助出版

功能化离子液体

Task Specific Ionic Liquids

夏春谷 李臻 著



化学工业出版社

· 北京 ·

功能化离子液体是离子液体的重要分支,由于可以满足各种特殊用途的需要,已经逐渐成为离子液体研究领域的热点。目前,功能化离子液体的研究开展得如火如荼,论文和专利数量逐年递增,更有相关研究正从实验室逐步走向工业化。本书以功能化离子液体催化基础研究和应用为主线,系统而深入地叙述了功能化离子液体的合成方法、结构与性质的关系及其固载化研究状况,特别介绍了功能化离子液体在催化反应中的应用,其中既包含经典的催化反应,也突出了在新催化体系构建和催化新材料创制等方面的扩展应用。此外,本书对功能化离子液体在非石油路线合成大宗含氧化学品新技术开发方面也给予了深入的介绍。

本书内容翔实,学术思想先进,突出对原创性科研成果的介绍,对于从事离子液体催化材料及其应用研究的科研人员和工程技术人员,高校研究生及大学生们,都具有重要的参考价值。

图书在版编目(CIP)数据

功能化离子液体/夏春谷,李臻著. —北京:化学工业出版社,2017.10
ISBN 978-7-122-30610-4

I. ①功… II. ①夏… ②李… III. ①离子-液体-研究 IV. ①O646.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第222185号

责任编辑:成荣霞
责任校对:宋 玮

文字编辑:王 琪
装帧设计:王晓宇

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 装:三河市航远印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张17 $\frac{3}{4}$ 字数308千字 2018年1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:128.00元

版权所有 违者必究

功能化离子液体是充分利用离子液体结构可设计、性能可调的特点，在骨架中引入特定功能性基团而发展起来的一类新材料，其合成和应用开发备受关注。作为环境友好的催化材料，基于功能化离子液体催化的基础与应用研究是绿色化学的重要内容。

自 2000 年，功能化离子液体的概念第一次出现在文献中，其结构性能的特殊性随即引起化学家们的关注。2002 年，Cole 课题组制备了 Brønsted 酸功能化离子液体，并将其应用于酯化、醚化和重排反应中，该项富有创新性的工作激发了人们对功能化离子液体材料的研究热情，大量的研究论文随之涌现，进一步促进了功能化离子液体的快速发展。经过短短十余年的研究与开发，功能化离子液体材料的多样性和应用范围都得到了极大的扩展。目前，人们对功能化离子液体材料的研究兴趣逐年递增，并已取得了许多重要的进展。

根据功能性基团所处的位置，功能化离子液体包括阳离子功能化、阴离子功能化以及阳离子和阴离子双功能化。从功能性基团的性质来划分，可以分为酸性功能化、碱性功能化、手性功能化、金属功能化、配位功能化等。这些结构多样的功能化离子液体已经在催化、有机合成、功能材料、生物质处理、摩擦磨损等多个领域得到广泛研究。基于功能化离子液体催化应用的工程化研究也取得了相当程度的发展。在这样的背景下，急需出版一本有关功能化离子液体催化基础和应用研究的著作，引导人们更为理性和科学地认知功能化离子液体的方方面面。本书正是为这一需求而编写的。

著者对功能化离子液体研究领域的相关知识和研究进展进行了整理和梳理，使其成为系统性的知识结构，其中包含有著者团队以及国内外同行在功能化离子液体催化应用领域的大量原创性研究成果。全书共分为 6 章。第 1 章对离子液体的发展历史、功能化离子液体的定义和分类以及功能化离子液体的发展历史与现状进行了详细介绍。第 2 章介绍了功能化离子液体的合成、结构表征和性质。第 3 章介绍了负载功能化离子液体的合成与表征。第 4 章介绍了功能化离子液体催化的各类反应。第 5 章介绍了离子液体骨架衍生催化新材料。第 6 章介绍了功能化离子液体工业应用。本书第 1~5 章由李臻编写，第 6 章

由夏春谷和李臻共同编写，全书由李臻统稿、修订。

本书力图系统、全面地展示功能化离子液体在催化领域的最新研究成果。由于著者知识和水平有限，且时间仓促，加上离子液体的研究正日新月异地快速发展，很多研究成果难以全面收集，书中难免有一些疏漏和不妥之处，恳请读者批评和指正。

著 者

2017 年 10 月

第 1 章 概述 / 001

- 1.1 离子液体发展历史 / 001
- 1.2 功能化离子液体的定义和分类 / 003
- 1.3 功能化离子液体的发展历史与现状 / 005
- 参考文献 / 011

第 2 章 功能化离子液体的合成、结构表征和性质 / 016

- 2.1 功能化离子液体合成概述 / 016
 - 2.1.1 阳离子功能化 / 016
 - 2.1.2 阴离子功能化 / 027
 - 2.1.3 双功能化离子液体 / 034
- 2.2 功能化离子液体的结构表征 / 038
 - 2.2.1 红外光谱表征 / 038
 - 2.2.2 核磁共振表征 / 041
 - 2.2.3 紫外可见光谱表征 / 042
 - 2.2.4 电喷雾质谱表征 / 042
 - 2.2.5 拉曼光谱表征 / 044
 - 2.2.6 光电子能谱表征 / 045
 - 2.2.7 小结 / 048
- 2.3 功能化离子液体的性质 / 048
 - 2.3.1 酯基功能化离子液体的性质 / 049
 - 2.3.2 羟基功能化离子液体的性质 / 051
 - 2.3.3 烷氧基功能化离子液体的性质 / 054
 - 2.3.4 芳基功能化离子液体的性质 / 057
 - 2.3.5 氰基功能化离子液体的性质 / 059
 - 2.3.6 烯基功能化离子液体的性质 / 061
 - 2.3.7 酰胺功能化离子液体的性质 / 064
 - 2.3.8 磺酸基功能化离子液体的性质 / 066
 - 2.3.9 阴离子功能化离子液体的性质 / 073

2.3.10 小结 / 080

参考文献 / 080

第3章 负载功能化离子液体的合成与表征 / 093

- 3.1 负载功能化离子液体概述 / 093
- 3.2 负载碱功能化离子液体 / 094
- 3.3 负载酸功能化离子液体 / 102
- 3.4 负载多金属氧酸盐功能化离子液体 / 111
- 3.5 负载离子液体-金属配合物 / 116

参考文献 / 120

第4章 功能化离子液体催化的各类反应 / 124

- 4.1 酸功能化离子液体催化 / 125
 - 4.1.1 酯化反应 / 126
 - 4.1.2 醛三聚反应 / 131
 - 4.1.3 缩醛(酮)反应 / 135
 - 4.1.4 Prins 缩合反应 / 139
 - 4.1.5 Beckmann 重排反应 / 140
 - 4.1.6 苯酚与叔丁醇烷基化反应 / 143
 - 4.1.7 羰基化反应 / 145
 - 4.1.8 烯炔氢胺化反应 / 147
 - 4.1.9 杂-Michael 加成反应 / 148
 - 4.1.10 N-烷基化反应 / 151
 - 4.1.11 偶联反应 / 152
 - 4.1.12 酯交换聚合反应 / 155
 - 4.1.13 单糖脱水反应 / 156
 - 4.1.14 纤维素水解反应 / 157
- 4.2 碱功能化离子液体催化 / 161
 - 4.2.1 氮杂 Michael 加成反应 / 162
 - 4.2.2 酯交换反应 / 163
 - 4.2.3 水解反应 / 164
 - 4.2.4 Knoevenagel 缩合反应 / 165
 - 4.2.5 烯炔环氧化反应 / 166
 - 4.2.6 加成-环化反应 / 167
- 4.3 羰基金属阴离子功能化离子液体催化烷氧羰基化反应 / 169

- 4.4 多金属氧酸盐功能化离子液体催化 / 169
- 4.5 金属配位化合物功能化离子液体催化 / 173
 - 4.5.1 C—C 交叉偶联反应 / 173
 - 4.5.2 羰基化反应 / 174
 - 4.5.3 Click 反应 / 176
- 4.6 手性配体功能化离子液体催化不对称氢化反应 / 177
- 参考文献 / 179

第5章 离子液体骨架衍生催化新材料 / 192

- 5.1 氮掺杂碳基负载金属材料 / 192
 - 5.1.1 负载金属钨氮掺杂碳材料的制备、表征及其催化应用 / 195
 - 5.1.2 N和Fe共掺杂有序介孔碳材料可控合成及阴极氧还原催化性能 / 205
- 5.2 基于离子液体骨架的多孔有机聚合物材料 / 215
 - 5.2.1 多孔有机材料概述 / 215
 - 5.2.2 Au-NHC@POPs的可控合成及其在炔烃水合反应中的应用 / 220
- 参考文献 / 229

第6章 功能化离子液体工业应用 / 235

- 6.1 复合离子液体催化高品质碳酸乙烯酯合成新技术 / 236
 - 6.1.1 二氧化碳与环氧化物环加成反应进展 / 236
 - 6.1.2 二氧化碳合成有机碳酸酯技术概况 / 240
 - 6.1.3 LZC型复合离子液体催化合成碳酸乙烯酯技术 / 244
- 6.2 无水乙二醇联产碳酸二甲酯技术 / 248
 - 6.2.1 乙二醇生产现状 / 248
 - 6.2.2 无水乙二醇联产碳酸二甲酯工艺概况 / 249
- 6.3 酸功能化离子液体催化三聚甲醛清洁合成 / 250
 - 6.3.1 醛三聚反应 / 250
 - 6.3.2 三聚甲醛概述 / 253
 - 6.3.3 三聚甲醛合成体系研究进展 / 254
 - 6.3.4 三聚甲醛合成工艺技术状况 / 255
 - 6.3.5 离子液体催化合成三聚甲醛工艺 / 257
- 6.4 酸功能化离子液体催化多醚类清洁柴油含氧组分合成技术 / 264
 - 6.4.1 聚甲氧基二甲醚的应用背景及合成现状 / 264
 - 6.4.2 酸功能化离子液体催化聚甲氧基二甲醚合成 / 266
- 参考文献 / 272

索引 / 276

1.1 离子液体发展历史

化学物质中的化合物若按照化学键进行分类，可分为共价化合物和离子化合物。其中离子化合物，是由阴离子和阳离子组成，以离子键相结合的化合物。例如，人们所熟知的氯化钠、碘化钾等盐类物质。离子液体也是完全由阴离子和阳离子组成的离子化合物。所不同的是，由于它们的阴阳离子体积较大，结构松散，导致阴阳离子间的作用力弱，以至于熔点降低，多数在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。人们将在室温或室温附近温度 ($-30\sim 50^{\circ}\text{C}$) 下呈液态的由离子构成的物质，称为室温离子液体 (room temperature ionic liquid)、室温熔盐 (room temperature molten salts)、有机离子液体等。离子液体的阳离子一般为含有氮、硫或磷的有机成分，阴离子通常是体积较小的无机或有机离子。研究表明，室温离子液体中存在着多重氢键的相互作用，因此室温熔盐的叫法较为勉强，目前并没有统一的名称，但是倾向于简称离子液体。

结构和组成的特殊性使离子液体展现出许多不同于传统固态和液态物质的独特物理化学性质。与传统的有机溶剂相比，离子液体具有蒸气压近似等于零、不挥发、不易燃易爆、化学和热力学稳定性高等特性，因此也称为“绿色溶剂”。另外，离子液体还具有液态温度范围较宽、对有机及无机化合物有很好的溶解性、电化学窗口宽、结构可设计、性能可调变的特点，已在有机合成、催化科学、分离分析、电化学、材料科学等领域得到了广泛的应用^[1,2]。因此，我们相信，离子液体作为一种功能介质和材料在满足绿色化工、清洁能源、资源环境、国家安全等人类社会重大需求方面必将大有作为。

人们对离子液体的认识颇具传奇性，虽然硝酸乙基胺 ($[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ ，熔点 12°C) 作为第一例离子液体在 1914 年就被 Walden^[3] 合成出来，但是当

时并未引起广泛的关注。三十多年后的 1948 年, 第一代氯铝酸盐离子液体(溴化 *N*-乙基吡啶-三氯化铝, $[\text{EtPyBr}][\text{AlCl}_3]$) 被 Hurley^[4,5] 偶然发现, 并用于金属的电沉积研究。但这种离子液体遇水会分解放出氯化氢, 因此也没能引起人们太多的注意, 之后的一段时间内对离子液体的研究几乎处于停顿状态。直到 1976 年, 美国哥伦比亚大学的 Osteryoung^[6,7] 成功合成了基于 *N*-烷基吡啶的氯铝酸盐离子液体 $\text{AlCl}_3/[\text{EtPy}]\text{Cl}$, 并借助傅里叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (NMR)、拉曼光谱 (Raman spectra) 等方法对离子液体的物理化学性质进行了表征。*N*-烷基吡啶氯铝酸盐离子液体的发现, 为离子液体在电化学、有机合成、催化等领域的应用奠定了基础。

到了 20 世纪 80 年代, Seddon^[8] 和 Hussey^[9] 的研究小组使用 1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐离子液体作为过渡金属配合物的极性溶剂, 研究了过渡金属配合物的电化学行为和光谱特征, 促使更多人关注离子液体。80 年代末期, 离子液体作为新型的有机合成反应介质和催化剂的报道开始出现, 1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐作为反应介质和催化剂用于傅克反应 (Friedel-Crafts) 中^[10], 卤化磷熔盐被成功用于亲核芳烃取代反应^[11], 与此同时, Seddon 和 Hussey 等人开始把离子液体作为一种非水极性溶剂, 用于化学研究。

直到 1992 年, 才迎来了离子液体发展的春天, 这一时期, 一系列对水、空气稳定的离子液体, 例如 $[\text{EMIM}]\text{BF}_4$ 、 $[\text{EMIM}]\text{CH}_3\text{CO}_2$ 、 $[\text{EMIM}]\text{PF}_6$ 等相继问世^[12,13], 离子液体的研究跨入了一个崭新的时代, 这类性质稳定的离子液体被称为“第二代离子液体”。Welton 和 Wasserscheid 等人在第二代离子液体的基础研究方面做出了决定性的贡献^[14,15]。人们发现各种季铵或季磷的阳离子与 BF_4^- 、 PF_6^- 阴离子结合均能得到稳定、低黏度、高电导率的离子液体, 从此离子液体的研究与应用得到快速的发展。

进入 21 世纪以来, 离子液体呈现出多元化趋势, 许多具有特殊功能的离子液体不断涌现, 人们将这类功能化离子液体 (task specific ionic liquid 或 functionalized ionic liquid) 称为“第三代离子液体”。它们既具有离子液体的性质, 又具有特定的功能, 将离子液体的应用领域从合成化学和催化化学进一步扩展到过程工程、产品工程、功能材料、资源环境和生物科学等诸多领域。同时分子模拟、密度泛函等理论工具也被用来描述离子液体结构与性质、功能之间的关系, 并积累了一定规模的结构-性质数据。近年来, 基于离子液体物性数据库的建立, 进行离子液体的定量结构-性质/活性相关 (QSAR/QSPR) 研究, 对离子液体的筛选和设计打开了便捷之门。

1.2 功能化离子液体的定义和分类

功能化离子液体的概念最早由 J. H. Davis 等人提出,即结构中含有功能化基团而显示出特殊的性质或反应活性的离子液体^[16]。2004 年, J. H. Davis 发表了题目为“功能化离子液体”的综述,对功能化离子液体概念的形成过程做了较为详细的介绍。在这篇简短的文章中,他指出,虽然他们首次提出了功能化离子液体的概念,但是在同一时期已经有其他研究小组合成了含有功能化基团的离子液体,只不过这些离子液体的发明者或使用并没有把它们定义为功能化离子液体^[17]。

将功能化基团引入离子液体骨架中,一方面可以调节离子液体与溶剂有关的性质,使其具有不同于仅含简单烷基类似物的特殊性质,如偶极相互作用、氢键酸性、氢键碱性和极化率,另一方面可以使离子液体能够与溶解于其中的底物发生共价键合,或者使离子液体具有催化活化的能力,而这正是功能化离子液体研究最为活跃的领域。如今,利用离子液体的可设计性开展功能化设计、制备及相关应用的研究被持续关注。功能化离子液体在分离、电化学、催化、有机合成、材料等方面的应用研究,功能化离子液体物理化学性质,以及功能化离子液体的构型及其与其他物质等相互作用的微观研究,已经逐渐发展成为离子液体研究的主流方向。

功能化离子液体按照功能化基团所处的位置可分为阳离子功能化离子液体、阴离子功能化离子液体以及阴阳离子双功能化离子液体。部分常见的功能化咪唑阳离子结构见图 1-1。部分常见的功能化阴离子结构见图 1-2。

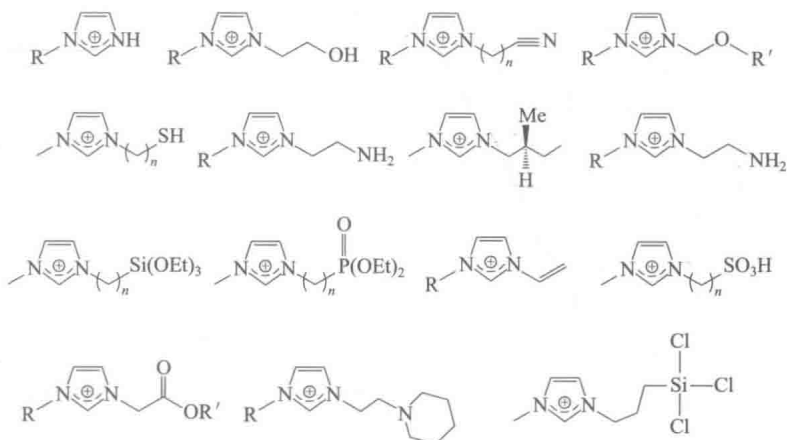


图 1-1

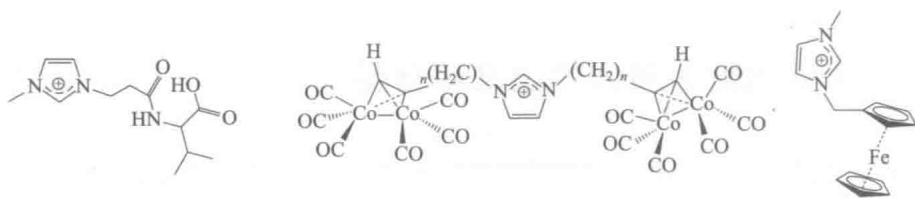


图 1-1 部分常见的功能化咪唑阳离子结构

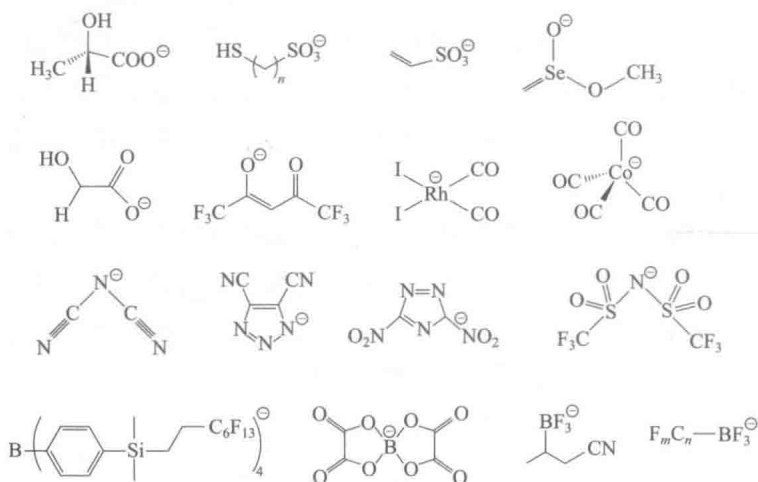


图 1-2 部分常见的功能化阴离子结构

如果按照离子液体所具有的功能来进行分类,可以分为酸功能化离子液体、碱功能化离子液体、手性功能化离子液体、金属功能化离子液体、多金属氧酸盐功能化离子液体、复合离子液体、聚合型离子液体等。图 1-3 给出了常见功能化离子液体的典型例子。

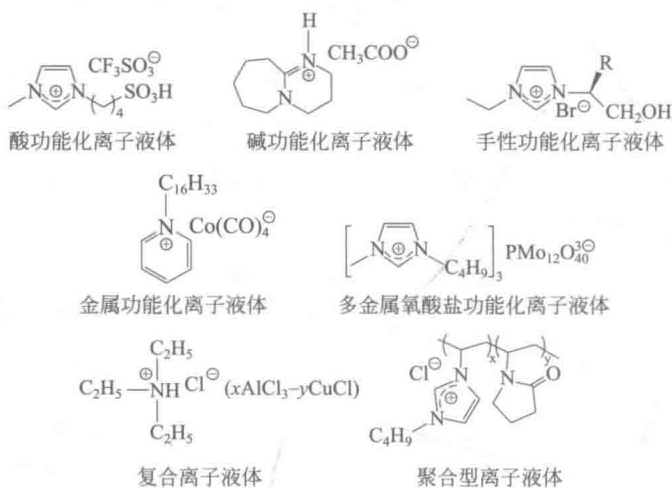


图 1-3 常见功能化离子液体的典型例子^[18~24]

1.3 功能化离子液体的发展历史与现状

1998年, J. H. Davis 等人^[25]将抗菌剂霉康唑(miconazole)分子结构引入咪唑阳离子中, 设计和合成了一系列生物活性分子衍生的功能化离子液体, 结构如图1-4所示。其中, 化合物2在室温下为低黏度的液体, 化合物1和3可在数星期内保持液体状态, 随后化合物1会逐渐析出晶体, 而化合物3会缓慢地玻璃化, 化合物4可在几小时内逐渐变为蜡状, 但是这三种离子液体都可在加热后重新转变为液体。这项工作被认为是通过阳离子侧链的修饰进行离子液体功能化的第一例报道, 也为“功能化离子液体”概念的提出奠定了基础。

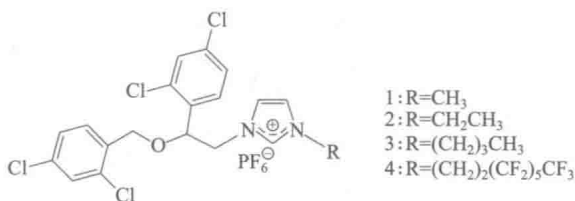


图1-4 生物活性分子霉康唑(miconazole)衍生功能化离子液体

Davis 等人认为通过结构设计可以构建特殊功能的离子液体, 从而使离子液体在作为溶剂的同时, 还可以与溶解的物质发生作用。基于这样的思考, 1999年, 他们^[26]合成了一种新型噻唑离子液体, 可以作为溶剂兼催化剂用于催化安息香(benzoin)缩合反应(图1-5)。

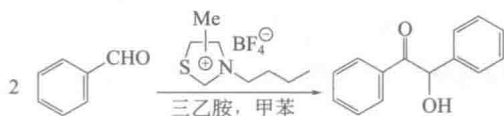


图1-5 噻唑离子液体催化安息香(benzoin)缩合反应

2000年, Davis 正式提出了功能化离子液体(task-specific ionic liquids-TSILs, 或 functional ionic liquids-FILs)的概念, 即具有特定功能作用的离子液体。功能化离子液体除具有离子液体的基本特性, 如卓越的稳定性、低挥发性、优良的底物相容性、结构可设计性等之外, 结构中所含的功能性基团, 又使离子液体成为实现特定任务目标的特殊试剂。正因如此, 功能化离子液体在使用中用量往往很少, 大大减少了使用离子液体对环境造成的负面影响。

离子液体的功能化一般是在阳离子或者阴离子中引入功能性基团, 也有对阴阳离子同时进行功能化的情况。阳离子烷基侧链的功能化相对较容易, 并且

可以引入的官能团种类也比较多，因此是实现离子液体功能化修饰的主要方法。Davis 等人基于烷基取代咪唑母体，设计和合成了图 1-6 中以 PF_6^- 为阴离子，且咪唑阳离子侧链含有硫脲、硫醚和脲的功能化离子液体。图中所示的功能化离子液体既可作为憎水性溶剂，又可用于液/液两相中金属离子的萃取剂^[27]。

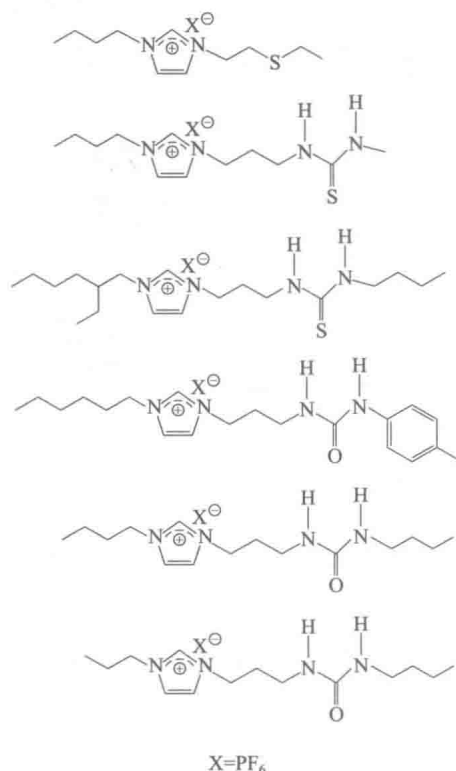


图 1-6 用于金属离子萃取的功能化离子液体

继功能化离子液体的概念被提出之后，大量多种多样的阳离子功能化离子液体出现在文献中，其中功能化基团包括烯基、炔基、羟基、醚基、酯基、巯基、氰基、羧酸基、磺酸基、氨基、酰氨基、硅氧烷、硫醚、磷酸酯、羰基过渡金属等。并且随着离子液体的不断发展，阳离子骨架已经不再限于咪唑、吡啶等常见结构，出现了一些新型阳离子骨架，如胍类^[28~30]、吗啉^[31,32]、酰胺^[33]、哌啶^[34]、哒嗪^[35]、三唑^[36~39]、噁唑^[32,40]、噻唑^[26~41]、吡唑^[42]、吡咯烷^[43]、异喹啉^[44]、硫^[45]和磷^[46~49]等。

酸功能化离子液体是研究最多也是应用极为广泛的一类功能化离子液体，其中阳离子侧链含有磺酸基团的布朗斯特（Brønsted）酸性离子液体又极具代表性。2002 年，Davis 研究组^[50]首次报道了磺酸功能化 Brønsted 酸性离子液

体 (BAILs) 的合成 (图 1-7), 并在酯化、醚化、重排等酸催化反应中作为催化剂使用。这可以认为是一项具有一定创造性的研究工作, 它提供了一种简单、原子经济的酸功能化离子液体合成方法, 目前报道的含磺酸基官能团的离子液体基本上都是采用 Davis 等人提出的方法制备而成。磺酸功能化离子液体除了具有离子液体本身的优异性质, 作为催化剂使用时的高活性、易分离循环的特性引起人们广泛的研究兴趣, 已在酯化、聚合、烷基化、醚化、羰基化、缩合、重排、加成等众多的有机合成反应中获得应用。

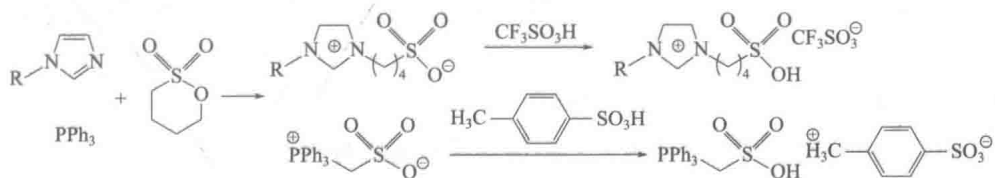


图 1-7 磺酸功能化离子液体的合成

离子液体的阴离子部分通常为比较小的无机或有机阴离子, 结构的调变范围比较小, 但是通过巧妙的设计同样能够实现阴离子的功能化修饰, 从而构建出各种阴离子功能化离子液体。从某种意义上讲, 基于咪唑阳离子或吡啶阳离子的氯铝酸根阴离子离子液体可以看作是第一例真正的阴离子功能化离子液体。研究人员发现, 通过调变 Cl^- 和 AlCl_3 的比例可以实现对氯铝酸功能化离子液体酸碱性的调控。在图 1-8 所示的反应中, 当 $[\text{EMIM}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 中 AlCl_3 摩尔分数为 0.67 时, 是非常有效的傅克烷基化反应的溶剂兼催化剂。除了铝, 其他金属也可用作功能化阴离子的中心原子, 与烷基咪唑或烷基吡啶构成功能化离子液体, 如 CuCl_2^- 、 SnCl_3^- 、 $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 、 $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ 、 $\text{HfFe}(\text{CO})_4^-$ 等。这些阴离子功能化离子液体在许多方面获得了应用。例如, 阴离子为 CuCl_2^- 的离子液体被应用于萃取脱硫, 阴离子为四羰基钴阴离子 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 的离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Co}(\text{CO})_4^-$ 可以溶解氢氧化钠, 可用于催化氢甲酰化反应等^[51]。一些阴离子带有烯基功能基团的离子液体还被用于聚合材料的合成^[52,53]。

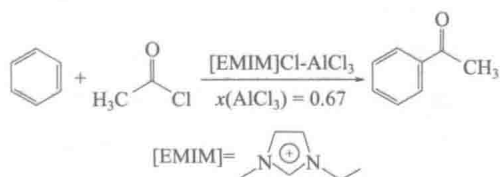


图 1-8 $[\text{EMIM}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ 催化傅克烷基化

另外一大类阴离子功能化离子液体是以各类酸的酸根作为离子液体阴离

子, 如 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3COO^- 、对甲苯磺酸根、氨基
酸根等, 这些离子液体根据酸根的性质, 具有一定的酸碱性。

阴离子为羧酸根的离子液体大多具有低的熔点和黏度, 且具有较强的氢键
接受能力, 因此在气体吸收、生物质处理等领域应用较为广泛。乙酸根阴离子
与咪唑类阳离子形成的离子液体可用于二氧化碳 (CO_2) 的化学捕集, CO_2
吸附量介于氨水溶液和非功能化离子液体之间, 并且脱附 CO_2 再生也比较容
易^[54,55]。1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐离子液体可用于生物质组分的溶解和选择
性分离, 王键吉等人系统研究了阴离子结构对离子液体溶解纤维素性能的影响,
发现 CH_3COO^- 阴离子上的氢原子被吸电子基团 OH 、 SH 、 NH_2 以及
 CH_3OH 取代后会导致纤维素溶解度的降低^[56]。

氨基酸功能化离子液体由于具有更好的环境友好性、生物相容性、生物可
降解性等特性, 受到了研究者的广泛关注。更重要的是, 氨基酸能够提供稳定
的手性中心, 成为少数几个可以由阴离子提供手性的手性离子液体之一^[57]。

日本的 Ohno 等人最先合成了以 1-乙基-3-甲基-咪唑 ($[\text{EMIM}]$) 为阳离
子, 20 种天然氨基酸 (如甘氨酸 Gly、丙氨酸 Ala、蛋氨酸 Met、谷氨酸 Glu
等) 为阴离子的功能化离子液体。合成的离子液体中, 如 $[\text{EMIM}][\text{Leu}]$ 、
 $[\text{EMIM}][\text{Met}]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{Ala}]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{Gly}]$ 等, 在室温下呈液态, 近乎
无色透明, 能够和多种有机溶剂 (如甲醇、丙腈和氯仿等) 相混溶^[58]。

同一时期, 国内寇元等人^[59]改变通常采用含氮或磷的有机大离子 (如烷
基咪唑离子、烷基吡啶离子和季铵、季磷类离子) 为阳离子, 而是采用天然的
 α -氨基酸以及 α -氨基酸酯质子化后作为离子液体阳离子部分, 与多种阴离子构成
了氨基酸功能化离子液体家族, 如 $[\text{Gly}][\text{NO}_3]$ 、 $[\text{Ala}][\text{NO}_3]$ 、 $[\text{Ala}][\text{BF}_4]$ 、
 $[\text{Val}][\text{NO}_3]$ 、 $[\text{ProC}_1][\text{PF}_6]$ (脯氨酸甲酯六氟磷酸盐) 等。与氨基酸阴离子
功能化离子液体相比, 这种阳离子型氨基酸离子液体基本无毒, 具有更好的生
物相容性和可降解性。

氨基酸功能化离子液体可以通过改变氨基酸基团、碳酰基团等功能性基团
实现功能的调变, 从而调控手性、配位性、极性、亲疏水性、导电性、熔点等
性质, 因此可用于不对称催化、手性分离、溶解生物质、气体吸收等领域。利
用氨基能够与 CO_2 反应的特性, 氨基酸功能化离子液体也可以应用于 CO_2 的
捕集。2006 年, 张锁江课题组首次报道了四丁基磷阳离子和氨基酸阴离子组
成的阴离子功能化离子液体捕集 CO_2 的研究工作, 例如, 每分子四丁基磷甘
氨酸离子液体能够捕集 0.6 分子的 CO_2 ^[60]。图 1-9 中所示的两种氨基酸阴离
子功能化离子液体, 三己基十四烷基季磷脯氨酸盐 ($[\text{P}_{66614}][\text{Pro}]$) 和三己