

本书由榆林学院学术著作出版基金资助

离子液体的 应用及研究

● 张亚 著

陕西出版集团
陕西科学技术出版社

本书由榆林学院学术著作出版基金资助

离子液体的应用及研究

张 亚 著

陕 西 出 版 集 团
陕 西 科 学 技 术 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

离子液体的应用及研究/张亚著. —西安:陕西科学技术出版社,2009.10

ISBN 978-7-5369-4681-1

I. 离… II. 张… III. 熔融盐电解质—研究 IV. 0646.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第156502号

内容提要

全书比较系统地介绍了近年来国内外离子液体发展和研究的新成果。全书共分6章,包括离子液体的发展状况、制备、性质等前沿知识,阐述了离子液体在有机反应、分离过程等方面的应用,着重介绍了作者所从事的离子液体的电化学应用研究工作。

本书可供化学、化工、材料及相关学科领域从事研究、开发、应用和生产的技术人员以及高等院校师生阅读参考。

出版者 陕西出版集团 陕西科学技术出版社
西安北大街131号 邮编710003
电话(029)87211894 传真(029)87218236
<http://www.snstp.com>

发行者 陕西出版集团 陕西科学技术出版社
电话(029)87212206 87260001

印刷 陕西雨润印刷物资有限公司

规格 787mm × 1092mm 16开本

印张 9

字数 210千字

版次 2009年10月第1版
2009年10月第1次印刷

定价 18.00元

版权所有 翻印必究

前 言

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。绿色化学是化学工业发展的新阶段,它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发生基础性的变革。

离子液体(Ionic Liquids, ILs)又称室温离子液体(Room or Ambient Temperature Ionic Liquids, RTILs)或室温熔融盐(Room Temperature Molten Salt),是由特定的有机正离子和有机或无机负离子构成的在室温或室温附近温度下呈液态的熔融盐体系。离子液体是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,与固体材料相比较,它是液态的;与传统的液态材料相比较,它是离子的。因此,离子液体往往展现出独特的物理化学性质和功能。

近年来,有关离子液体的研究日趋活跃,受到国内外的普遍关注,西方国家政府与企业均投入了大量的资金予以支持。离子液体具有不挥发、不可燃、液态范围宽、热稳定性高、溶解性好、物化性质可调等性质,有望取代挥发性高、有毒、易燃、易爆的有机溶剂或高腐蚀性且污染环境的浓硫酸、氢氟酸等无机酸,因此在发展绿色化学和清洁工艺与过程中具有广泛的应用前景。目前,离子液体已被成功地用于有机合成、电化学、分离、能源、信息、生命科学等领域。此外,离子液体与现有的超临界流体、电化学、纳米技术等结合,将使得这些技术的发展空间进一步扩大且功能更加完善。因此,研究开发新型离子液体并扩展其应用范围具有重要意义。

本书内容涵盖了离子液体的性能及其在几个不同领域中的应用,特别是作者所从事的离子液体的电化学应用研究。由于离子液体是一门新兴的多学科交叉渗透的领域,近年来国内外有关离子液体研究的文献大量涌现且涉及的知识面非常广泛,而作者的知识 and 经验都十分有限,有些观点和结论尚需商讨,书中错误和纰漏之处恐在所难免,敬请读者批评指正,作者将十分感谢。本书在编写过程中,参阅了国内外众多专家、学者有关离子液体研究的专著和文献,在此向他们表示诚挚的谢意和敬意!

作 者
2009 年 7 月

目 录

第1章 离子液体简介	(1)
1.1 离子液体的定义	(1)
1.2 离子液体的发展历史	(1)
1.3 离子液体的组成、分类和合成	(2)
1.3.1 离子液体的组成	(3)
1.3.2 离子液体的分类	(3)
1.3.3 离子液体的合成	(4)
1.4 离子液体的性质	(6)
1.5 离子液体的研究现状	(11)
1.6 离子液体发展的机遇与挑战	(12)
参考文献	(13)
第2章 离子液体在有机反应中的应用	(17)
2.1 离子液体作惰性反应溶剂	(17)
2.2 离子液体作反应催化剂-溶剂	(19)
2.3 离子液体作反应试剂-溶剂	(21)
2.4 离子液体作金属催化剂的配体	(21)
2.5 离子液体作反应液体支载体	(22)
参考文献	(24)
第3章 离子液体在分离过程中的应用	(26)
3.1 离子液体在色谱中的应用	(26)
3.1.1 离子液体在气相色谱中的应用	(26)
3.1.2 离子液体在液相色谱中的应用	(27)
3.2 离子液体在毛细管电泳中的应用	(28)
3.2.1 离子液体在水溶液毛细管电泳中的应用	(29)
3.2.2 离子液体在非水毛细管电泳中的应用	(29)
3.3 离子液体在萃取分离中的应用	(29)
3.3.1 离子液体萃取有机物	(30)
3.3.2 离子液体萃取分离金属离子	(31)

3.3.3 离子液体萃取脱硫	(33)
3.4 离子液体与膜的耦合分离技术	(33)
参考文献	(34)
第4章 离子液体在电化学中的应用	(38)
4.1 离子液体作电解质	(38)
4.1.1 离子液体在电沉积和电抛光中的应用	(38)
4.1.2 离子液体在双电层电容器中的应用	(39)
4.1.3 离子液体在电池中的应用	(39)
4.1.4 离子液体在电化学合成中的应用	(40)
4.1.5 小分子物质在离子液体中的电化学行为研究	(41)
4.1.6 蛋白质(酶)修饰电极在离子液体中的电化学行为研究	(42)
4.2 离子液体在电化学传感器构置中的应用	(43)
4.2.1 离子液体在碳糊电极构置中的应用	(43)
4.2.2 离子液体与有机、无机材料结合在生物电化学传感器构置中的应用	(43)
4.2.3 离子液体与纳米材料结合在传感器构置中的应用	(44)
4.2.4 离子液体在气体传感器构置中的应用	(45)
4.2.5 离子液体在其他传感器构置中的应用	(45)
参考文献	(46)
第5章 离子液体在其他领域的应用	(50)
5.1 离子液体作润滑剂	(50)
5.2 离子液体在天然高分子材料溶解和再生中的应用	(52)
5.2.1 纤维素在离子液体中的溶解和再生	(53)
5.2.2 天然蛋白质在离子液体中的溶解和再生	(54)
参考文献	(55)
第6章 离子液体在电化学中的应用研究	(57)
6.1 离子液体作为溶剂和支持电解质在电化学中的应用	(57)
6.1.1 碘化物在1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸中的电氧化行为研究	(57)
6.1.2 辣根过氧化物酶修饰电极在1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸中的直接 电化学	(62)
6.2 离子液体在碳糊电极制作中的应用研究	(69)
6.2.1 比较研究对苯二酚在3种碳糊电极上的电化学行为	(70)

目 录

6.2.2	多贝斯在离子液体碳糊电极上的电化学反应及其测定	(79)
6.2.3	对-氨基酚在离子液体修饰碳糊电极上的电化学反应	(86)
6.2.4	米吐尔在离子液体修饰碳糊电极上的电化学反应及其测定	(91)
6.2.5	黄芩苷在离子液体修饰碳糊电极上的电化学反应	(96)
6.3	离子液体在蛋白质(酶)直接电化学反应中的应用	(102)
6.3.1	血红蛋白在 Nafion-ILs-MWNTs 复合膜修饰玻碳电极上的直接电化学反应	(104)
6.3.2	肌红蛋白在透明质酸-ILs 复合膜修饰玻碳电极上的直接电化学反应	(111)
6.3.3	细胞色素 c 在壳聚糖-ILs-MWNTs 复合膜修饰玻碳电极上的直接电化学反应	(117)
	参考文献	(126)

第1章 离子液体简介

1.1 离子液体的定义

什么是离子液体? 对其作准确的定义并不容易。简而言之, 离子液体又称室温离子液体或室温熔融盐, 是指完全由阴、阳离子组成的, 在室温或邻近温度下呈液体的有机化合物^[1-2]。由于组成离子液体的阴、阳离子数目相等, 因而离子液体整体上显电中性。

尽管离子液体是一类完全由离子构成的化合物, 但它与传统的离子化合物却有很大的差别。最大的差别在于, 传统的离子化合物在室温下是固体, 只有在高温状态下才能变成液态, 而离子液体在室温附近很大的温度范围内均为液态。在传统的离子化合物中, 强大的离子键使阴、阳离子在晶格上只能振动, 不能转动或平动, 具有较高的熔点、沸点和硬度。如: NaCl 中阴、阳离子的半径相近, 在晶体中做最有效的紧密堆积, 每个离子只能在晶格点阵中做振动或有限的摆动, 熔点高达 804℃。而离子液体中阴、阳离子的半径较大且又极不对称, 由于空间阻碍, 强大的静电力也无法使阴、阳离子在微观上做紧密堆积, 在室温下阴、阳离子不仅可以振动, 甚至可以转动、平动, 使得整个有序的晶体结构遭到彻底破坏, 离子之间的作用力减小, 从而使这类离子化合物的熔点下降, 在室温下就可能为液态, 如离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸([BMIM][BF₄]) 的熔点为 -81℃^[3]。一般认为以下几方面原因共同导致某些离子化合物具有很低的熔点: ①组成化合物的阳离子的低对称性^[4]; ②分子间弱的相互作用(相对于常规的离子化合物)^[5]; ③电荷在阳离子上的平均分布^[6]; ④晶体的低效堆积^[7]。此外, 阴离子的种类、组成、大小等也会影响离子液体的熔点。

1.2 离子液体的发展历史

最早关于离子液体的研究可以追溯到 1914 年, Walden 无意间将乙胺与浓硝酸混合, 生成的盐——硝酸乙基铵——在室温下为液体, 熔点为 12℃^[8-9], 这就是第一个离子液体。但硝酸乙基铵很容易发生爆炸, 它的危险性限制了它的研究和应用, 因此在当时并未引起人们的关注, 之后此领域的研究进展缓慢。

20 世纪 40 年代末, Hurley 等^[10] 在寻找室温条件下电解 Al₂O₃ 的方法时, 把 N-烷基吡啶加入到 AlCl₃ 中, 这两种固体混合物加热后生成了澄清透明的溶液。这一偶然发现

成为现代离子液体的雏形,也可以说开创了第一代离子液体。Hurley 等把有关内容于 1951 年发表,但并未引起人们太多的关注,因此这项工作没有深入进行下去。1976 年, Osteryong^[11-12]等在研究有机电化学时,用离子液体 N-乙基吡啶四氯铝酸作电解液,发现它具有液态范围宽、能与有机物混溶、不含质子、电化学窗口较宽等特点。此后,氯铝酸类离子液体得到了深入、系统的研究,相继开发出了烷基咪唑和烷基吡啶的其他金属氯化物盐,这些离子液体在电解和化学反应中,可同时起到溶剂和催化剂的作用。而且,这类离子液体的酸碱性可以通过加入不同量分数的 AlCl_3 来调节。例如,离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$,当 AlCl_3 的量分数 $x = 0.5$ 时为中性, $x < 0.5$ 时为碱性, $x > 0.5$ 时为酸性。由于氯铝酸类离子液体拥有酸碱性可调控、阴离子价格比较低廉等优点,目前此类离子液体仍被研究和应用。但这类离子液体的热稳定性和化学稳定性较差,且遇水易分解(即使空气中的水蒸气也能使其分解),所以使用很不方便,这一缺点限制了它们在其他领域的应用。

1992 年,Wikes 等在 1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐离子液体的基础上,把离子液体中对水和空气敏感的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 置换为 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{NO}_3]^-$ 等阴离子^[13-14]。同氯铝酸盐离子液体相比,这些新型离子液体具有对水和空气稳定、种类多样等优点,非常适合作反应介质,因而在很多领域中得到了广泛的应用,被称为第二代离子液体。之后,相关研究日益活跃,相继合成了以 $[\text{NTf}_2]^-$ ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$)、 $[\text{CTf}_3]^-$ ($[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]^-$)、 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]^-$ 、 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]^-$ 等^[15] 为阴离子的一系列二烷基咪唑类离子液体。与以 $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 为阴离子的二烷基咪唑类离子液体相比,由上述阴离子构成的离子液体具有黏度更小、电化学窗口更宽、化学性能更稳定等特点。因此,二烷基咪唑类离子液体成为人们研究最广泛、最深入并且直到现在仍被研究和应用的一类离子液体。

进入 21 世纪以后,离子液体的研究进入了一个新阶段。新型离子液体,特别是功能化离子液体的开发和应用受到普遍关注,成为离子液体研究的新方向和新增增长点。合成这类离子液体的主要思路之一是向二烷基咪唑的侧链上引入官能团,从而赋予离子液体一些特殊的性质、用途和功能,这类离子液体被称为第三代离子液体。如: $[\text{EMIM}]\text{F}-2.3\text{HF}$,298K 时电导率为 $100 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,是目前发现的离子液体中电导率最高的;再如,为了完成手性拆分、对映选择性和化学选择性反应等专一性任务而设计合成的手性离子液体^[16-19]。

1.3 离子液体的组成、分类和合成

随着对离子液体研究和应用的不断深入,离子液体的种类在迅速增加,相应的合成方法也更加多样化。通过改变阴、阳离子的配伍,可以合成出不同类型的离子液体。北爱尔兰 Queen's 大学离子液体研究中心主任 Seddon 教授说:“从理论上讲,离子液体可能有 1 万亿种,化学家可以从中选择适合自己工作需要的离子液体。”^[20]但到目前为止,已报道的离子液体仅有数百种。

1.3.1 离子液体的组成

离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的。组成离子液体的常见阳离子有:1,3-二烷基咪唑阳离子、N-烷基吡啶阳离子、季铵阳离子和季磷阳离子等^[21]。几种常见阳离子的结构式如图1.1所示。

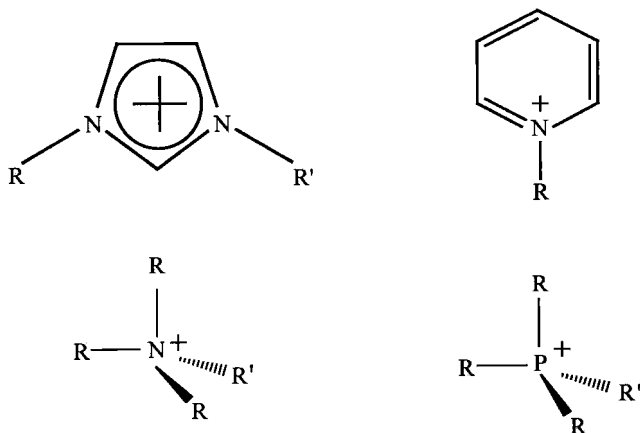


图1.1 离子液体中常见的几种阳离子

组成离子液体的常见阴离子有: $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{PO}_4]^{3-}$ 、 $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ 、 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ($[\text{OTf}]^-$)、 $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ ($[\text{NTf}_2]^-$)、 $[\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3]^-$ ($[\text{CTf}_3]^-$)、 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]^-$ 、 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]^-$ 等。

众所周知,结构决定性质。离子液体的性质在很大程度上是由构成它的阴、阳离子的类型决定的。研究者可以根据需要调整组成离子液体的阴、阳离子,通过改变阴、阳离子中烷基取代基的长度和对称性等途径,设计合成不同性质的离子液体^[22-25]。离子液体组成的这种可设计性,为其在诸多领域中的广泛应用提供了方便。

1.3.2 离子液体的分类

已见报道的离子液体有600多种,其中接近商业化的约300种。面对数目众多的离子液体,考虑的角度不同,分类的方法也不同,既可以根据阴、阳离子的化学结构进行分类,也可以根据离子液体的物化性能进行分类。常见的分类方法有以下几种:

(1) 按离子液体发展的先后顺序

离子液体的研究经历了3个历史阶段^[26]:三氯化铝体系(上世纪90年代以前)，“新型”耐水体系(上世纪90年代),功能化体系(本世纪)。根据离子液体发展的先后顺序,可以将离子液体划分为第一代离子液体、第二代离子液体和第三代离子液体。

(2) 按离子液体的水溶性

根据离子液体在水中的溶解性,可以将其划分为亲水性离子液体和疏水性离子液体。前者如 $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{EMIM}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 、 $[\text{BPy}][\text{BF}_4]$ 等,后者如

[BMIM][PF₆]⁻、[OMIM][N(CF₃SO₂)₂]⁻、[BPy][PF₆]⁻等。离子液体的阴离子控制其与水配位能力和水溶性。一般以[BF₄]⁻为阴离子的离子液体溶于水,而以[PF₆]⁻、[N(CF₃SO₂)₂]⁻为阴离子的离子液体,由于缺乏与水形成氢键的能力而具有疏水性。另外,在某种程度上,离子液体的亲水能力也反映了水分子和离子液体阳离子中叔胺氮原子形成氢键的能力。因此,可以通过调整阴、阳离子的组合,来控制离子液体的水溶性。

(3) 按离子液体中阴、阳离子的不同

根据离子液体中所含阳离子的不同,可以将其划分为季铵盐类离子液体、季磷盐类离子液体、咪唑类离子液体、吡啶类离子液体等。根据所含阴离子的不同,可以将离子液体分为两大类:一类是组成可调,对水和空气不稳定的氯铝酸类离子液体;另一类是组成固定,对水和空气稳定的离子液体。

(4) 按离子液体酸碱性的不同

根据离子液体酸碱性的不同,还可以将离子液体分为 Lewis 酸性、Lewis 碱性、Brønsted 酸性、Brønsted 碱性和中性离子液体。

1.3.3 离子液体的合成

随着人们对生态环境保护、资源有效利用和发展优良功能材料等认识的不断提高,在离子液体合成过程中考虑的主要因素包括:合成原料的易获得性,合成方法的清洁性,合成产物具有特定的功能性,反应失效后对环境的影响尽可能小等。离子液体的合成方法可以划分为以下3种:

(1) 一步合成法

就是通过酸碱中和反应或季铵化反应一步合成离子液体^[27-34],其操作经济简便,没有副产物,而且产品易纯化。如:AlCl₃型离子液体的制备,就是直接将所需量的卤化物盐与 AlCl₃ 在真空或惰性氛围下混合即可,通过调整卤化物盐与 AlCl₃ 的比例,便可以调控离子液体的酸碱性。Ohno 等应用酸碱中和法合成了 21 种不同的含氮阳离子的四氟硼酸盐离子液体和 20 种含氨基酸阴离子的离子液体^[30]。以有机酸酯为烷基化试剂,通过季铵化反应也可以直接制备离子液体。Holbrey 等^[29]用烷基化咪唑与硫酸二甲酯或二乙酯反应,采用一步合成法合成了亲水性的烷基咪唑硫酸盐离子液体(图 1.2)。

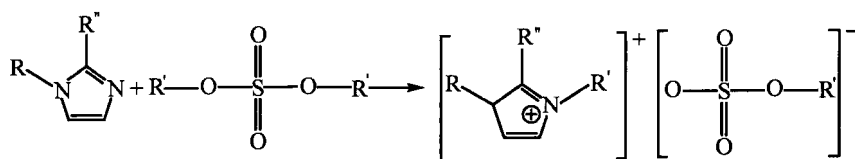


图 1.2 一步法合成离子液体的路线图

(2) 两步合成法

如果用一步合成法难以得到目标离子液体,就必须采用两步合成法。常用的四氟硼酸盐、六氟磷酸盐等离子液体,就是采用两步合成法合成的^[35-38]。两步合成法的优点是

普适性好、收率高,但缺点是伴随有其他副产物产生。典型的烷基咪唑类和烷基吡啶类离子液体的两步法合成法路线如图 1.3 所示。

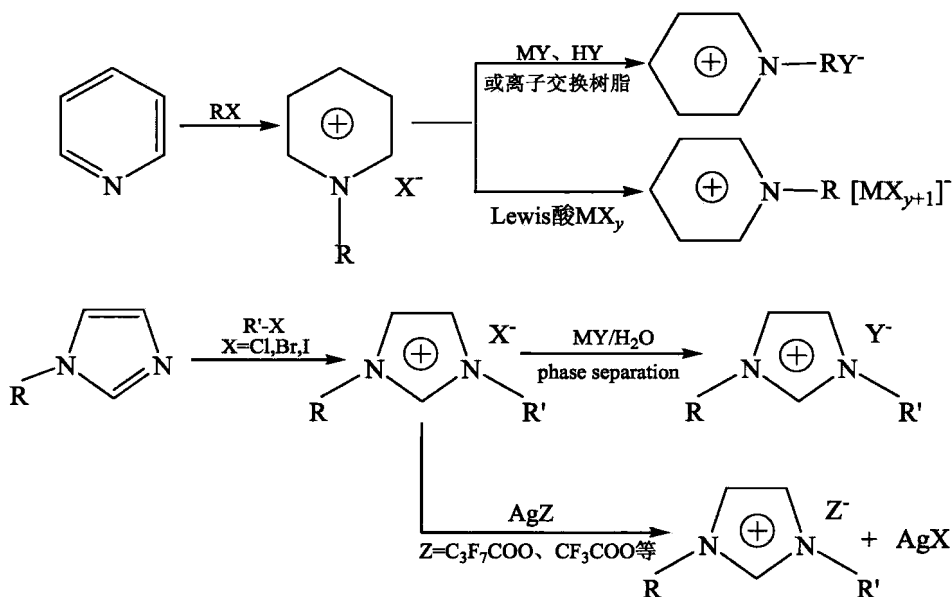


图 1.3 两步法合成离子液体的路线图

在不断搅拌条件下,先用卤代烷与烷基咪唑或吡啶通过季铵化制得含目标阳离子的卤化物([阳离子]X型离子液体),再用目标阴离子置换出卤素阴离子,即得到目标产物。在第二步反应中,加入无机盐 MY(常用的是 NaY、NH₄Y 或 AgZ)时,产生 AgX 沉淀或 NH₃、HX 气体而容易除去;若加入强质子酸 HY 时,反应要求在低温搅拌条件下进行,然后多次水洗至中性,再用有机溶剂提取离子液体,最后真空除去有机溶剂,得到纯净的离子液体^[39]。应特别注意的是,在用目标阴离子交换卤素阴离子的过程中,必须尽可能地使反应进行完全,确保没有卤素阴离子留在目标离子液体中,因为离子液体的纯度对其应用和物理化学特性有很大的影响。高纯度二元离子液体的合成通常是在离子交换器中进行的,利用离子交换树脂中阴离子的交换反应制备目标离子液体。

(3) 其他辅助合成方法

常见离子液体的合成不需要特殊手段,一般采用常规加热法就可以完成。但是,由于传统的加热搅拌工艺中烷基化反应需要很长时间,同时需要大量的有机溶剂作反应介质或用于洗涤纯化,产物收率偏低,这样既浪费资源又污染环境,而且增加了离子液体的生产成本,成为离子液体大规模生产和应用的障碍之一。超声波、微波和电化学等辅助合成手段的运用,使离子液体的合成能够快速有效地进行,而且产物收率和纯度比常规方法高或与之相当,明显提高了离子液体的合成效率。

Varma 等^[40]在变频家用微波炉中以聚四氟乙烯压力釜为反应器,用卤代烷与甲基咪唑合成了甲基咪唑卤化物离子液体,发现生成的甲基咪唑卤化物加速了微波的吸收,在微波中反应时间可以缩短至几分钟,与油浴 80℃ 条件下的收率相当或更高。Khadilka

等^[41]在改装的连接有回流装置的家用微波炉和商用微波炉反应系统中,研究了卤代烷与甲基咪唑、吡啶、2,6-二甲基吡啶的反应,发现咪唑类反应时间较短(几分钟),吡啶类一般需要1h左右。Deetlefs^[42]和Leadbeater^[43]等人也利用微波辅助合成了离子液体。微波辅助合成离子液体的优点是:不需要溶剂,反应时间可以缩短至几小时甚至几分钟。其最大的缺点是:反应不易控制、有副反应发生、微波反应器价格昂贵,且只能限制在实验室中进行小规模合成,难于大规模工业化生产离子液体。

Leveque等^[44]用超声辅助法合成离子液体,结果表明,该方法同样可以在不降低收率的情况下明显缩短反应时间。目前,微波辅助合成和超声辅助合成离子液体的研究针对的都是常见的烷基咪唑类和烷基吡啶类离子液体,其他类型的离子液体或需要特殊反应原料(如易燃易爆的环氧化合物)的离子液体合成还未见文献报道。

由于离子液体的特殊性质,采用传统的合成方法不可避免地有少量卤离子杂质存在于离子液体中,影响其使用,而且使用有机溶剂会产生等量的副产物。为解决此问题,Moulton提出了采用电化学技术合成高纯离子液体的方法。该技术的基本思路是:选取含有目标阳离子的化合物,如季铵盐、季磷盐、硫鎓盐以及含氮杂环、含硫杂环化合物,其中的阴离子可以通过电解氧化成氯气、二氧化碳或氮气等;同时,选取含有目标阴离子的化合物(如醋酸、硝酸),其中的阳离子可以通过电解还原成氢气、氨气或氮气等。电解产生的气体可以从电化学反应池中移去,剩下的阴、阳离子通过电化学反应池中的离子交换膜形成目标离子液体。采用电化学法急速合成的离子液体经过除水后纯度能达到99.99%,因此电化学法是合成高纯离子液体的一种有效方法,但是电化学合成装置和操作均比较复杂。

目前,有关离子液体合成方面的研究还主要集中在设计不同的阴、阳离子组合以改进离子液体的性质,而对其自身合成方法的改进还未得到足够重视,主要原因是常见离子液体的小规模制备方法已经成熟,许多公司(如Merck、Solvent Innovation等)已经可以提供少量商品化的离子液体,且价格已大幅下降。实验方面更多关注的是离子液体的应用研究。离子液体合成方法的绿色化和规模化与其应用前景密不可分,将来离子液体在应用领域带来的技术革新和突破,必然会引领人们重新考虑离子液体本身合成上的问题,最终应当使离子液体这一“绿色溶剂”的制备更具环保性^[45]。

1.4 离子液体的性质

(1) 离子液体的熔点

熔点是离子液体的一个重要参数,它的高低主要取决于离子液体中阳离子和阴离子的种类与结构。目前,有关离子液体的熔点与其化学结构之间的关系还未找到明确的规律^[46-47],但可以看到离子液体的阳离子和阴离子结构对其熔点都有明显的影响。首先讨论阳离子的影响:一般含对称阳离子的比含不对称阳离子的熔点要高;阳离子为咪唑盐的熔点比阳离子为同碳数的季铵盐要低;在阳离子同为咪唑盐的离子液体中,不同碳级数的取代基及取代基碳链长短的改变也会对其熔点产生很大的影响;阳离子结构上烷

基链的支化往往使熔点升高。一般来说,低熔点离子液体的阳离子具有对称性低、阳离子电荷分布均匀等特点^[48]。

阴离子对离子液体的熔点也有影响。通过比较含不同阴离子的1-乙基-3-甲基咪唑离子液体的熔点(表1.1)可以看出:在大多数情况下,随着阴离子体积的增大,离子液体的熔点呈下降趋势。含某些阴离子如二(三氟甲基磺酰)亚胺 $[N(CF_3SO_2)_2]$ 的离子液体,由于阴离子上氟取代基对负电荷强的离域作用,使它与阳离子间的相互作用力减弱,导致离子液体熔点较低;离子液体的纯度对其熔点也有很大的影响^[49-50],如 $[EMIM][N(CF_3SO_2)_2]$ 的熔点在 $-21 \sim -3^\circ\text{C}$ 之间,这种波动是由离子液体中所含杂质(包括水分)引起的。

表 1.1 阴离子对离子液体熔点的影响

离子液体	熔点 / $^\circ\text{C}$	文献
$[EMIM]Cl$	87	53
$[EMIM][NO_3]$	38	31
$[EMIM][AlCl_4]$	7	13
$[EMIM][BF_4]$	6	55
$[EMIM][N(CF_3SO_2)_2]$	-3	56
$[EMIM][CF_3SO_3]$	-9	57
$[EMIM][CF_3COO]$	-14	57

此外,很多离子液体存在超冷现象,它们的熔点与凝固点不相同。液体在熔点以下结晶,首先必须形成晶核。然而液体冷却时黏度上升,也许会阻止晶核的生成。在没有晶核的环境下,到一定温度时液相转变为无定形固相,这个温度通常被看作凝固点^[51]。超冷液体处于亚稳态,可自发结晶。离子液体的熔点与凝固点有时差别很大。如 $[PMIM]Cl$,其熔点为 60°C ,凝固点却低至 -140°C 。在研究离子液体的熔点和热稳定性时还发现,很多离子液体在 $-100 \sim -80^\circ\text{C}$ 左右都表现出较宽温度范围的玻璃态,这说明它们的结晶速率较慢^[52-53]。

(2) 离子液体的溶解性

由于离子液体在很多方面显示出不同于分子溶剂的特性,因此研究离子液体与气体、液体、固体之间的相互溶解性,对于其在有机合成、催化反应、分离纯化、萃取等方面的应用具有重要意义。离子液体的多样性与可设计性使其溶解性具有丰富的内涵。

离子液体能选择性地溶解许多无机物(包括气体)、有机金属化合物、高分子材料、蛋白质和酶等,是很多物质的良好溶剂。而且,通过选择组成离子液体的阴、阳离子的种类

或改变阳离子上官能团的类型,可以改变离子液体同其他溶剂的互溶能力以及其对特定物质的选择性溶解能力^[39]。阴离子对离子液体溶解性的影响可由水在含相同阳离子([BMIM]⁺)的离子液体中的溶解性来证实:20℃时,[BMIM][CF₃SO₃]⁻、[BMIM][CF₃COO]⁻和[BMIM][C₃F₇COO]⁻与水是充分混溶的,[BMIM][PF₆]⁻、[BMIM][(CF₃SOO)]⁻却与水形成两相混合物,饱和水在[BMIM][(CF₃SO₂)₂N]⁺中的含量仅为1.4%^[58]。这种离子液体与水相溶性的差异,可用于液-液萃取等分离技术和两相催化等合成技术。离子液体属于非质子型溶剂,有较高的离子环境,极性高、配位能力弱且具有一定的Lewis酸特征。离子液体对金属络合物有很好的溶解能力,而且不存在溶剂化效应,能够延长许多物种的寿命,如[RuCl₆]³⁻、[ZrCl₆]²⁻等离子在传统的分子溶剂中是不稳定的,但在离子液体中却能稳定存在,因此离子液体可以作这类金属络合物催化剂的优良溶剂。

(3) 离子液体的蒸气压

离子液体的主要特点之一是非挥发性或“零”蒸气压,这是因为其内部存在相当大的离子间相互作用力,一价阴、阳离子之间的相互作用能可达100 kJ/mol,是水的10倍。因此,即使在较高的温度和真空度下,离子液体也会保持相当低的蒸气压。这种性质有利于其通过高真空蒸馏等方式提纯,而且在使用、贮藏中也不会因蒸发散失而污染环境,这是离子液体被认为有绿色性的重要依据。利用离子液体的这种不挥发性,可将其用于常规溶剂所无法替代的高真空体系中,且可以回收并反复利用。

(4) 离子液体的热稳定性

极低的蒸汽压和良好的热稳定性是离子液体优于传统有机溶剂的两个最主要的性质。通常在高于200℃时,离子液体仍有良好的热稳定性和化学稳定性,说明离子液体具有较宽的稳定温度范围^[59]。离子液体的热稳定性与组成它的阳、阴离子的结构密切相关,大多数季铵盐离子液体的最高稳定温度在150℃左右,而1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸([EMIM][BF₄])在300℃仍然稳定,1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酸([EMIM][CF₃SO₃])和1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基磺酰亚胺([EMIM][(CF₃SO₂)₂N])的热稳定温度均在400℃以上^[60]。可以看出,同水和大多数有机溶剂相比,离子液体具有较宽的稳定温度范围。

(5) 离子液体的黏度

由于离子液体中阴、阳离子间的相互作用力比传统液体分子间的作用力强,导致离子液体的黏度比一般有机溶剂高1~2个数量级,在常温下是水的几十倍甚至几百倍。离子液体的黏度主要取决于离子间的静电力、范德华力、氢键等相互作用的大小^[59]。阴离子的种类和结构对离子液体的黏度有很大的影响。如:对于含相同阳离子的离子液体,当阴离子由[CF₃SO₃]⁻改变为[C₄F₉SO₃]⁻,或由[CF₃CO₂]⁻改变为[C₃F₇CO₂]⁻时,由于范德华力的增强程度超过了氢键的减弱程度,使得离子液体的黏度明显增大^[13]。将[BMIM][BF₄]⁻、[BMIM][PF₆]⁻和[BMIM][N(CF₃SO₂)₂]⁻的黏度进行比较,我们会发现,[BMIM][BF₄]⁻和[BMIM][PF₆]⁻有很高的黏度,这是因为含[BF₄]⁻和[PF₆]⁻阴离子的离子液体有很强的氢键作用^[49],而含[N(CF₃SO₂)₂]⁻的离子液体虽然有很强的范德华力,但阴离子上氟取代基对负电荷的强离域作用大大减弱了它与阳离子的氢键作用,使

离子液体的黏度降低^[59]。阳离子的结构对离子液体的黏度也有一定的影响。阳离子上取代基的碳链增长,它的活动性减弱,范德华力增强,使离子液体的黏度增加^[13]。比如,室温下[EMIM][BF₄]的黏度为40 cP左右,而[BMIM][BF₄]的黏度高达180 cP。另外,阳离子取代基的烷基支化也会导致离子液体黏度的增加^[59]。

表 1.2 几种离子液体黏度的比较(20℃)

离子液体	黏度/cP	文献
[EMIM][CF ₃ SO ₃]	90	57
[EMIM][n-C ₄ F ₉ SO ₃]	373	57
[EMIM][CF ₃ CO ₂]	73	57
[BMIM][n-C ₃ F ₇ CO ₂]	182	57
[BMIM][(CF ₃ SO ₃) ₂ N]	69	61
[EMIM][(CF ₃ SO ₃) ₂ N]	28	62
[BMIM][BF ₄]	154	61
[EMIM][BF ₄]	43	56

离子液体的黏度受温度的影响很大,黏度随温度的升高而减小。此外,离子液体的黏度还受其中所含杂质的影响^[49-50]。Seddon 等^[73]发现,即使低浓度氯离子的存在,也会明显增加咪唑类离子液体的黏度。当氯离子浓度从0.01 mol·kg⁻¹增加到0.5 mol·kg⁻¹时,[BMIM][BF₄]的黏度从154 cP升至201 cP;而水分的存在却会降低其黏度。

(6) 离子液体的导电性

导电性是离子液体的重要性质之一,也是其电化学应用的基础。室温下,离子液体的电导率通常在0.1~10 mS·cm⁻¹之间,其大小与离子液体的黏度、分子量、密度以及离子大小有关^[60]。[EMIM]F-2.3HF的室温离子电导率为100 mS·cm⁻¹,是目前已报道的离子液体中电导率最高的。1-乙基-3-甲基咪唑阳离子系列离子液体的室温离子电导率在10 mS·cm⁻¹左右,而吡咯阳离子、吡啶阳离子、哌啶阳离子、脂肪族季铵阳离子类离子液体的室温离子电导率在0.1~5 mS·cm⁻¹之间。和传统溶剂一样,离子液体电导率的大小也取决于其电荷载流子数和离子迁移率。从定义上来说,离子液体是完全由正、负离子组成的液体,它有充足的电荷载流子数,但实际上,离子液体中部分离子之间会发生相互作用,生成离子缔合物,因此很难知道离子液体中电荷载流子的数目。由于离子液体的黏度与离子迁移率密切相关,因此离子液体的电导率在一定程度上取决于其黏度的大小,黏度越大,离子导电性越差。此外,电导率也受阴、阳离子的种类和大小的影响,体积较大的离子迁移率低,因此增加离子的尺寸会使离子液体的导电性降低。

(7) 离子液体的电化学窗口

在进行电化学研究时,电解液的惰性“电位范围”是必须考虑的重要因素之一。所谓电化学窗口,是指电解液不被电化学分解所能承受的最大电压范围。在循环伏安图中,阴、阳极电流为零或未产生增量之前的电位部分,就可看作被测电解液的电化学窗口。原则上,离子液体的阳离子部分决定了被还原的电位高低,阴离子部分决定了被氧化的电位高低,两者绝对值之和构成电化学窗口。大部分离子液体电化学稳定的电位窗口为 4 V 左右,比一般有机溶剂和水溶液的电位窗口宽很多,这也是离子液体的优点之一。利用离子液体高的导电性和宽的电化学窗口,可以实现许多在常规溶剂中无法完成的电解、电镀等过程。

虽然离子液体的电化学窗口宽窄主要取决于其阴、阳离子自身的电化学稳定性,但阴离子对阳离子的电化学还原或阳离子对阴离子的电化学氧化也有一定的影响,其原因较为复杂。在实际测量中,离子液体中所含的杂质对其电化学窗口有较大的影响。

(8) 离子液体的液态温度范围

由于离子液体具有不挥发性,所以离子液体的液态上限温度取决于其分解温度,而通常情况下离子液体具有很高的热稳定性,大多数离子液体的分解温度超过 300℃,所以离子液体呈液态的温度区间大都在 300℃ 以上。如 [BMIM][BF₄], 其液态温度区间超过了 440℃ (其分解温度为 435℃)^[37]。这种宽的液态温度范围为离子液体在工业领域的广泛应用提供了方便,是常规溶剂所无法比拟的。

(9) 离子液体的密度

一般来说,物质密度的大小不仅与温度、压力有关,还与其相对分子质量、分子间的相互作用力和分子结构有关。离子液体的密度与其阴离子和阳离子种类有很大关系。通过比较含不同取代基的烷基咪唑氯铝酸盐离子液体发现,密度随着咪唑阳离子上 N-烷基链的增长而呈下降的趋势^[73]。在阳离子相同的离子液体中,其密度主要取决于阴离子的体积和配位能力,由体积庞大且配位能力弱的阴离子构成的离子液体密度相对较高。如:氯铝酸咪唑盐中,在阳离子相同的情况下,其密度随着氯化铝量的增加而增大^[71-72]。因此,设计不同密度的离子液体时,应首先选择阴离子来确定密度的大致范围,然后选择阳离子对密度进行微调。

(10) 液体的环境影响

近年来,绿色化学与环境友好化学逐渐成为人们关心的热点,这不仅体现了人们对赖以生存的环境的关注,更主要的是对化学提出了新的挑战和要求。绿色化学运用现代科学技术来减少或消除化学品中的有害物质,使其更加符合环境友好的要求,从源头上防止和控制污染的产生,即从根本上减少或消除污染,实现零排放。绿色化学的核心问题是研究新反应体系(新路线、新方法等),寻找新的化学原料(如生物资源等),探索新的反应条件(环境无害介质等)以及设计和研制绿色产品。传统化学反应及相关的化学工业是造成当今世界严重污染的主要原因,其中很大一部分污染来源于反应过程中大量使用的易挥发、有毒的有机溶剂,如苯、氯代烷烃、醇、酮类以及一些不可回收、具有较强腐蚀性的催化剂。因此,多年来人们一直在寻找绿色替代溶剂或者催化剂。

多数离子液体的化学和热稳定性高,且易于与产物分离,可回收循环利用,对环境影响很小,是传统挥发性溶剂的理想替代品,被誉为 21 世纪的“绿色溶剂”^[64]。离子液体