

新型绿色溶剂——室温离子液体

闫有旺

(聊城大学 农学院, 山东 聊城 252000)

[摘要] 室温离子液体是一种具有特殊性质的液体, 具有较低的熔点、良好的导电性和可以忽略的蒸气压等优点, 已被应用到诸多领域。作为一种高效绿色溶剂, 室温离子液体在化学分离、催化、电化学等方面发挥着重要的作用。对离子液体的种类、性质、制备方法及其在绿色化学中的应用进行了介绍。

[关键词] 绿色溶剂; 离子液体; 性质; 制备; 应用

[中图分类号] X384 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2004)06-0429-04

在实现绿色化学的研究中, 寻找绿色反应溶剂和发现环境友好催化剂是主要研究方向之一。室温离子液体(RTILs)作为高效绿色溶剂已成为当代化学的科学前沿和研究的热点^[1]。

室温离子液体又称室温熔盐, 是一种在室温或近于室温下呈液态的离子化合物。在这种液体中只存在阴、阳离子, 没有中性分子。我们通常所知的离子化合物在室温下一般都是固体, 其强大的离子键使阴、阳离子在晶格上只能作振动, 不能转动或平动。离子化合物一般都具有较高的熔点、沸点和硬度, 如 NaCl, 其阴阳离子半径相似, 在晶体中作最有效的紧密堆积, 每个离子只能在晶格点阵中作振动或有限的摆动, 熔点为 804℃。由此看来, 离子液体通常应该在高温下存在。然而, 如果把阴、阳离子做得很大且又极不对称, 由于空间阻碍, 强大的静电力无法使阴、阳离子在微观上作紧密堆积, 使得阴、阳离子在室温下不仅可以振动, 甚至可以转动、平动, 使整个有序的晶体结构遭到彻底破坏, 离子之间作用力减小, 晶格能降低, 从而使离子化合物的熔点下降, 在室温下成为液态。这种液体通常称为 RTILs。

1 室温离子液体

1.1 室温离子液体的种类

目前已知的 RTILs, 按其阳离子来划分可分为季铵盐类、季磷盐类、烷基吡啶类和烷基咪唑类^[2]; 按阴离子可分为金属类, 如 AlCl_4^- 、 CuCl_2^- 等, 非金属类, 如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 等; 按路易斯(Lewis)酸性可分为可调酸碱离子液体, 如 AlCl_4^- (这类阴离子是由相应的酸制成的, 一般对水和空气不稳定), 中性离子液体, 如 BF_4^- 、 PF_6^- 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 等^[3] (这类阴离子是碱性的

或中性的)。由各种阳离子和各种阴离子组合, 可以得到一系列性质各异的 RTILs。目前已报道的多为烷基咪唑阳离子和含氟阴离子构成的 RTILs, 约有 40 种^[1]。已知的 RTILs 的主要特点是阳离子较大且不对称, 阴离子较小。

1.2 室温离子液体的性质

RTILs 一般都具有一些独特的性质, 如较低的熔点、可调节的 Lewis 酸度、良好的导电性、较宽的电化学窗口、可以忽略的蒸气压、较宽的使用温度及特殊的溶解性等, 而且其物理化学性质可通过对阳离子的修饰或改变阴离子进行调节, 如 RTILs 四氟硼酸 1-甲基-3-乙基咪唑(简写: emim BF_4) 可与水混溶, 而六氟磷酸 1-甲基-3-乙基咪唑(简写: emim PF_6) 则不与水混溶。某些不含水的 RTILs 不存在水化、水解、析氢等问题, 具有不腐蚀、污染小等绿色溶剂应具备的性质^[3]。

RTILs 具有很多分子溶剂不可比拟的独特性能。20 世纪 80 年代早期, K. Seddon、英国 BP 公司和法国的 IFP 等研究机构开始较系统地探索 RTILs 作为溶剂与催化剂的可能性。

90 年代以后, 一系列性能稳定的 RTILs 的成功合成使其在化学萃取、催化与有机合成领域的应用研究逐渐活跃。特别是近几年来, RTILs 作为一种绿色溶剂或催化剂以及某些催化剂的液体载体在催化和有机反应中发挥了独特的作用, 受到人们越来越多的关注。

[收稿日期] 2003-10-09; [修订日期] 2003-10-27

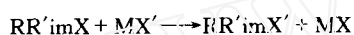
[作者简介] 闫有旺(1965-)男, 山东省聊城市人, 聊城大学农学院园艺工程系副教授, 主要从事教学与无机化学和环境化学研究工作。

1.3 室温离子液体的制备

RTILs 的制备方法主要有复分解法和酸碱中和法^[1]。这两种方法一般都需要以咪唑鎓盐为原料,这种盐多是用 *N*-烷基咪唑[如盐溴化 1-甲基-3-乙基咪唑(emimBr);溴化 1-甲基-3-丁基咪唑(bmimBr)]与烷基盐或卤代烃在合适的有机溶剂中反应制备。

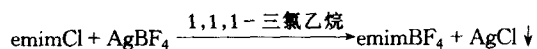
1.3.1 复分解法

将制备的咪唑鎓盐与所需阴离子的无机盐在适当溶剂及气氛中发生复分解反应,可得到需要的 RTILs:

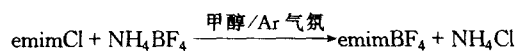


式中,RR'为烷基;M 为金属离子;X 为 Cl、Br、I 等卤素负离子;X'为需用的阴离子。

如用 Ag⁺ 盐制备 emim BF₄:



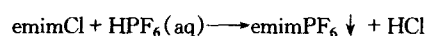
由于 Ag⁺ 盐价格昂贵,又改用 NH₄⁺ 盐制备:



1.3.2 酸碱中和法

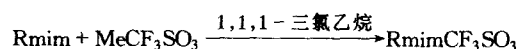
将咪唑鎓盐或烷基咪唑与所需阴离子的酸在一定溶剂中发生中和反应,亦可得到设计的 RTILs。

如由咪唑鎓盐制备 emimPF₆:



式中 aq 表示溶液。

又如用烷基咪唑制备 RmimCF₃SO₃:



离子液体的合成对产品纯度的要求极高,因为溶剂的应用和溶剂本身的物理和化学性质的测定都要求产品极纯。传统的有机溶剂不纯时可以通过精馏纯化,但离子液体只能通过合成达到高度纯化。为了能够制备纯净的 RTILs,烷基咪唑或咪唑鎓盐的选择、合适阴离子的选择及制备方法的选择都是极其重要的。

离子液体的合成可在传统的有机实验室完成,对微波技术用于离子液体的合成已有初步探索^[4]。在一定程度上可以根据自己的需要来设计合成离子液体。从理论上讲,通过改变阳离子、阴离子或它们之间的搭配,可以合成无数种离子液体。

2 室温离子液体的应用

RTILs 在室温下为无色透明的液体,作为溶剂有许多独特的优点:(1)可为化学反应提供不同于传统分子溶剂的环境,提高反应的选择性和转化率;

(2) RTILs 种类多,选择余地大;(3)将催化剂溶于 RTILs 中,与其一起循环使用,催化剂兼有均相催化效率高、多相催化易分离的优点;(4)产物的分离可用倾析、萃取、蒸馏等方法,因为 RTILs 无蒸气压,液态温度范围宽,使分离易于进行;(5) RTILs 作溶剂时化学反应可以是单相的,选用亲水的离子液体可与有机相形成二相系,选用憎水的离子液体则可与水形成二相系;(6)具有非挥发性,用于高真空体系,可以减小因挥发而产生的环境污染。由于具有以上特点,RTILs 被认为是理想的绿色高效溶剂,符合绿色化学的理念,现已应用于分离萃取过程和有机合成反应中被用作反应溶剂和催化剂。

2.1 在分离萃取过程中的应用

传统的液-液分离使用有机相-水相两相分离。有毒、易燃、挥发性有机物(VOCs)导致不得不对安全措施进行高投入,但仍不能保证消除有机残留物质造成的环境污染。采用 RTILs 为溶剂可获得理想的分离效果,其分散系数比一般有机溶剂高几个数量级。目前,在萃取方面研究较多的是 bmimPF₆。如用 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚可将金属离子从水相萃取到离子液体 bmimPF₆ 相中;一些有机溶质如苯胺、苯甲酸、苯等,在 bmimPF₆-水体系中的分配比与 1-辛醇-水体系的分配比相似;用冠醚可将第一主族(I A)、第二主族(II A)的金属离子从水相萃取到离子液体相。张景涛等^[5]的初步研究表明,当使用冠醚在 RTILs 中萃取金属离子 Sr²⁺ 时,可以达到 100 以上的高分配系数。因此,RTILs 作为新型液-液萃取溶剂,具有萃取效率高、环境污染小、可循环使用等优点。

RTILs 与超临界 CO₂ 分离技术结合,可将不挥发性有机物从离子液体中分离^[6]。如以 bmimPF₆ 为离子液体、用超临界 CO₂ 为流体、萘为不挥发溶质的萃取过程^[1]。

2.2 在有机合成反应中的应用

与传统的工业多相催化过程相比,均相催化虽然具有反应条件温和及催化效率高的优点,但存在的最大障碍之一就是均相催化剂的分离和回收困难,其结果不仅导致对产品和环境造成污染,而且会因为昂贵的均相催化剂的流失导致生产成本的增加。因此,均相催化至今仍未得到广泛的应用。用 RTILs 作为反应系统的溶剂则不存在上述问题。RTILs 可为化学反应提供不同于传统分子溶剂的环境,改变反应机理,提高催化剂的稳定性及催化反应的转化率和选择性。只要选择合适的离子液体溶解

催化剂,并且对反应物和产物不溶,即可实现液-液双相催化,产物的分离可用萃取、蒸馏等简单方法,实现催化剂的循环利用。由于离子液体的蒸气压近似等于零,不易燃,用其代替高挥发性的有机溶剂使清洁生产成为可能。RTILs在300℃以下可以液体状态稳定存在,与通常的均相催化的温和的反应条件完全吻合。离子液体全部由离子组成,极性很强,但其配合能力极弱,对均相络合物催化剂不会产生太大的负面影响。

由于RTILs具有上述分子溶剂(如水、苯等)所不具有的特性,使其在液-液双相催化领域的应用与日俱增。迄今为止,对RTILs在烷基化、酰基化、羰基化、异构化、加氢反应、聚合反应和狄耳斯-阿尔德(Diels-Alder)反应等催化反应体系中的应用研究已有大量报道。如Jaeger等^[1]首先研究了环戊二烯与丙烯酸甲酯在 $[\text{EtNH}_3]^+\text{NO}_3^-$ 中进行的D-A反应,结果显示出比在有机溶剂中反应速率快、选择性高的特点。Hermann等^[7]用离子液体代替传统有机溶剂进行了大量的Heck反应研究,证实了RTILs较普通有机溶剂有明显的优点。Mathews报道^[7]用了 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 作为催化剂, bmimBF_4 作为溶剂,在室温下反应10 min即达到反应平衡,产率为93%(而在一般有机溶剂中反应则需6 h,产率仅为88%),反应产物可用二乙基酯来萃取,副产物可用水除去, $\text{bmimBF}_4/\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 反复循环使用3次以后,产率仍没有明显的降低。

在传统的有机溶剂中,烯烃与芳烃的烷基化反应是不能进行的;而在离子液体中,在 $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ 的催化下,反应可在室温下顺利进行,产率为96%,催化剂还能重复使用^[8]。

2.3 用作环境友好催化体系

使用环境友好催化体系是实现绿色化学的重要途径。由于离子液体是很多化合物的溶剂,也能够溶解作为催化剂的过渡金属配合物,并具有易循环使用的特点,使其在反应中既可作为一种无害的溶剂,还可作为反应的催化剂。离子液体用作催化剂不仅具有与普通催化剂相近的转化率和选择性,又具有低温活性,同时可重复使用,降低反应成本,避免使用污染环境的溶剂体系,真正实现化学反应的绿色化。离子液体表现出的布朗斯特(Bronsted)、路易斯(Lewis)、弗兰克林(Franklin)酸及超强酸性,使之可作为催化剂替代硫酸、氢氟酸、 AlCl_3 等的酸催化过程,如Seddon等^[1]合成了由 $[\text{emim}]^+$ 大阳离子和 AlCl_4^- 阴离子构成的RTILs,在其催化下实

现了许多稠环芳烃的傅-克(F-C)酰基化反应,取得了极高的产率和极好的选择性。

近年来,关于离子液体用作绿色催化剂的报道越来越多。如国内邓友全等^[9]对离子液体进行了多项研究:比较了用HCl改性的emic(氯化1-甲基-3-乙基咪唑)/ AlCl_3 、bmic(氯化1-甲基-3-丁基咪唑)/ AlCl_3 、bpc(氯化1-丁基吡啶)/ AlCl_3 、tmhc(三甲基胺氢氯化物)/ AlCl_3 及没有改性的物质对苯烷基化反应(包括苯和1-十二烯的反应)的影响;酮肟在催化介质中(离子液体和磷化合物)的贝克曼(Beckmann)重排反应;在不含溶剂和中性条件下, bmimBF_4 和 bmimPF_6 催化的Biginelli浓缩反应。

2.4 在电化学中的应用

电化学是离子液体最先应用的领域,始于20世纪70年代^[6]。早期的研究集中于将离子液体作为电解液。相比于常用的水溶液,离子液体电化学窗口较大,可以避免金属与水反应的不足。在RTILs中金属电极上的沉积要比在水溶液中所需的电位低,这方面研究较早的是铝的电镀,然后是银的电沉积。对RTILs emimBF_4 中铜的电化学性质研究表明,铜在铂电极上的沉积在较低电位下就可实现。RTILs应用于太阳能电池和电化学的电容器方面的研究也有报道^[3]。

3 结语

RTILs作为一种新型反应介质,可在化学萃取及众多催化和有机反应中发挥积极的作用;作为一种新型绿色溶剂,比传统的有机溶剂具有更大的优势。目前,对RTILs的研究还处于初级阶段,其应用还很有限,还需要进行深入细致的研究和探索,尤其要开展创新性的研究。随着研究的深入和创新性成果的不断涌现,RTILs的应用将更加广泛。充分研究和利用RTILs,可以使其形成一个面貌全新的绿色高科技产业^[10]。

参考文献

- 1 于澄洁,王大伟. 室温离子液体及其在绿色化学中的应用. 西安石油学院学报(自然科学版),2002,17(5):59~63
- 2 张鹏,杨奇,王飞舟等. 室温离子液体的研究进展. 辽宁化工,2003,32(2):68~70
- 3 刘建国,李治国,田鹏等. 一种新的绿色溶剂——室温离子液体. 辽宁大学学报,2003,30(2):180~183

- 4 李雪辉,徐建昌,王乐夫等. 室温离子液体. 现代化工, 2001,21(8):58~60
- 5 张景涛,朴香兰,朱慎林. 离子液体及其在萃取中的应用研究进展. 化工进展,2001,(12):16~19
- 6 赵东滨,寇元. 室温离子液体:合成、性质及应用. 大学化学,2002,17(1):42~46
- 7 王均凤,张锁江,陈慧萍等. 离子液体的性质及其在催化反应中的应用. 过程工程学报,2003,3(2):180
- 8 杜灿屏,刘鲁生,张恒. 21 世纪有机化学发展战略. 北京: 化学工业出版社,2001
- 9 张玉芬,乔聪震,张金昌等. 离子液体——环境友好的溶剂和催化剂. 化学反应工程,2003,19(2):164~169
- 10 何鸣元,戴立益. 离子液体与绿色化学. 化学教学,2002,(6):2~3

Room Temperature Ionic Liquid A New Type of Green Solvent

Yan Youwang

(Agriculture College, Liaocheng University, Shandong Liaocheng 252000, China)

Abstract: Room temperature ionic liquid is a kind of liquid that has special properties, including low melt point, high conductivity and negligible vapor pressure. It has been used in many fields. As a green solvent of high-performance, it is playing an important role in chemical separation, catalysis and electrochemistry, etc. Its kinds, properties, preparation methods and application in green chemistry are introduced.

Key words: green solvent; ionic liquid; property; preparation method; application

· 国外动态 ·

污染土壤的纳米处理技术

PE, 2004, 100(4): 13~14

卡内基梅隆大学(CMU)和爱达荷州国家环境工程试验室的研究人员用自制纳米材料清除环境毒素以替代传统的处理方法。该研究得到美国能源部170万美元的资助,预计3年时间完成。目前的研究重点是处理受三氯乙烯(TCE,一种广泛用于金属除油的致癌溶剂)污染的土壤。

研究人员先用磁芯电抗铁将含氯有机溶剂快速降解成无毒无害产物,然后采用原子转移自由基聚合(ATRP)技术给含铁分子包裹两层聚合物壳,这样一来,不同结构和功能的组分就被以纳米形式加入到形成的颗粒中。颗粒外面的一层聚合物壳具有亲水性,这使得它易于在土壤空隙中迁移而顺利接近TCE,颗粒里面一层疏水壳则让它停留在水和TCE分界面上,之后颗粒核心中的铁就可以降解有毒物质了。

该研究的野外试验将在2005年进行。

一种新型水泥配料

PE, 2004, 100(4): 14

美国燃气技术研究所(GTI)与美国环保局下属的新泽西交通与Unitel技术部合作开发出一种名为Cement-Lock的技术,可将港湾或水道底泥转变成建筑水泥的配料。该技术能使许多受金属及其他污染物(主要来自污水管道溢流系统和工业生产活动)污染的港湾和水道变得清洁。

采用Cement-Lock技术进行规模为306 m³的生产需用一个直径为3 m、长为9 m的旋转熔化炉。其生产过程如下:从新泽西Newark海湾挖取的底泥和辅料被一起加入旋转熔化炉中,然后将炉内温度上升至1300~1400℃,形成熔融态物质;如此高温会把一些污染物降解为对环境无害的组分并通过烟道排放至空气中。

不能降解的污染物则留在熔体内,这些最终形成的物质被称为“生态熔体”,它们被磨成粉末后与水泥掺在一起可用于混凝土(由水泥、砂子、碎石和水组成的混合物)的制作。美国环保局与CTI将开发可处理底泥382500 m³/a的商用旋转熔化炉。

(何小娟)