

室温离子液体物理化学性质研究进展

田中华 华 贲 王键吉[#] 刘 琴[#]

(华南理工大学传热与节能教育部重点实验室 广州 510640 [#]河南师范大学化学与环境科学学院 河南新乡 453002)

摘 要 室温离子液体是全新的绿色溶剂体系, 被誉为“未来的绿色设计者溶剂”。本文概述了室温离子液体的分类、制备、纯化及结构与物性间的关系, 并对近年来离子液体的物性研究进行了评述和展望。

关键词 离子液体 制备 物性 绿色介质

Recent Advances in the Physico-chemical Properties Study of Room Temperature Ionic Liquids

Tian Zhonghua, Hua Ben, Wang Jianji[#], Liu Qin[#]

(Key Lab. of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, State Ministry of Education, SCUT Guangzhou 510640)

([#] School of Chemical and Environmental Science, Henan Normal University, XinXiang Henan 453002)

Abstract Room temperature ionic liquids (RTIL) are viewed as “Green designer solvent for future”. The aim of this paper is to describe the classification, synthesis, purification, relationship between structure and physical properties. Emphasis is given for the recent advances in the physico-chemical properties study of room temperature ionic liquids.

Key words Ionic liquids, Synthesis, Physico-chemical properties, Green solvents

离子液体是完全由阴、阳离子组成且常温下呈液态的离子化合物。与易挥发的有机溶剂和萃取介质相比, 离子液体没有可测量的蒸汽压、不可燃、热容量大、热稳定性好、离子电导率高、分解电压高(电化学窗口宽达 4V), 因此使用离子液体作溶剂可避免挥发性有机化合物(VOC)带来的环境和安全问题。同时离子液体液程宽(可达到 400℃), 对有机物、无机物、金属有机物、聚酯等均有很好的溶解能力, 因而被视为“绿色化学”和“清洁工艺”中最有发展前途的溶剂, 并得到了广泛的应用^[1]。更重要的是离子液体价格便宜且易制备, 可通过选择适当的阴离子或微调阳离子的烷基链, 改善离子液体的物理性质和化学性质。鉴于这种可调控性, 离子液体被称为“绿色设计者溶剂”^[2]。许多学者认为室温离子液体与超临界萃取相融合, 可以相互补充, 将成为 21 世纪把传统化学工业改造成清洁绿色工业的最理想的反应介质^[3,4]。

离子液体的研究大体可分为两个阶段: (1)1992 年以前的研究主要集中于氯代铝酸盐类离子液体。这类离子液体对空气、水分较为敏感, 易于水解, 需要无氧无水操作, 使用条件较为苛刻, 因而限制了它的开发和应用; (2)近年来所进行的研究主要集中在对空气和水不敏感的非氯代铝酸盐类离子液体体系的研究和开发^[5-8]。

田中华 女, 23 岁, 硕士生, 现从事环境与绿色化工研究。

2003-02-21 收稿

近年来对离子液体的研究多集中于化学反应和分离过程, 并有若干综述问世。但对其物理化学性质的研究却只散见于一些原始研究论文中。本文就离子液体的分类、制备及结构与物理化学性质的关系作一简要综述。

1 离子液体的分类

离子液体是由有机阳离子和无机阴离子组成的盐, 离子间的静电引力较弱, 因而具有较小的晶格能, 在常温下呈现液态。离子液体的种类很多, 从理论上讲, 按阴、阳离子的不同排列组合方式有 10^{18} 种之多。根据有机阳离子母体的不同可将离子液体分为四类^[9], 分别是咪唑盐类(I)、吡啶盐类(II)、季铵盐类(III)和季磷盐类(IV), 其阳离子的结构如图 1 所示。

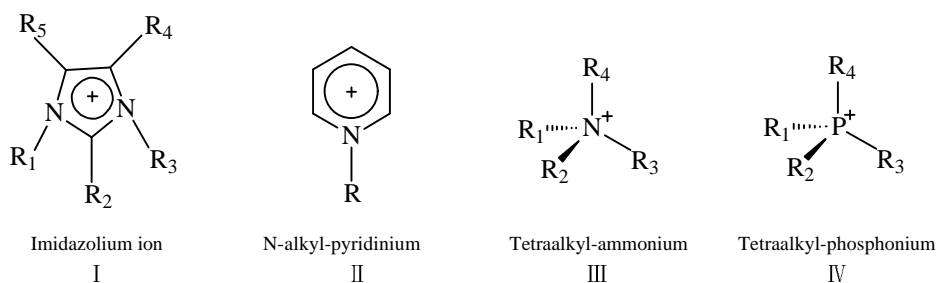


图 1 常见离子液体的阳离子结构示意图

Fig.1 The cation structure scheme of some ionic liquids

$R_1 \sim R_{5g}$ 表示最常用烷基链, 如乙基、丁基、己基、辛基、癸基等和氢

组成离子液体的阴离子类型也有很多, 如 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ 等根据阴离子在水中的溶解性, 离子液体有如表 1 所示的分类^[10]:

表 1 各种离子液体阴离子性质与水溶性的关系
Tab.1 Solubility in water of ionic liquids with various anions

不溶于水	→	可溶于水
PF_6^-	BF_4^-	CH_3COO^-
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	CF_3SO_3^-	CF_3COO^- , NO_3^-
$\text{BR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4^-$		Br^- , Cl^- , I^-
		Al_2Cl_7^- , AlCl_4^- (分解)

2 离子液体的制备与纯化

离子液体的种类虽然很多, 但其制备方法大致分为两大类:

(1) 由 *N*-烷基咪唑与烷基盐或卤代烃在合适的溶剂中反应直接合成得到。依靠烷基化试剂的季铵化反应可以制备熔点低于 100°C 的一系列离子液体化合物, 表 2 列出了一些实例^[7,11~13]。

表 2 部分可通过季铵化制备的离子液体
Tab.2 Some ionic liquids prepared by direct quaternization

离子液体	$[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{[a]}$	$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]^{[b]}$	$[\text{Ph}_3\text{POc}][\text{OTs}]^{[c]}$	$[\text{Bu}_3\text{NMe}][\text{OTs}]$	$[\text{BMIM}][\text{Cl}]$
烷基化试剂	三氟磺酸甲酯	三氟磺酸甲酯	OcOTs	MeOTs	氯丁烷
m.p./ $^\circ\text{C}$	-9	16	70~71	62	65~69

[a] [EMIM] = 1-乙基-3-甲基咪唑鎓; [b] [BMIM] = 1-正丁基-3-甲基咪唑鎓; [c] Oc = 辛基; Ts = 对甲苯磺酰基

(2)如果通过上述季铵化反应不能直接得到理想的阴离子,则有两种不同的途径改变阴离子一是把反应物中的 X^- 与目标阴离子进行交换来实现。图 2 是 1,3-二烷基咪唑盐类离子液体的制备:

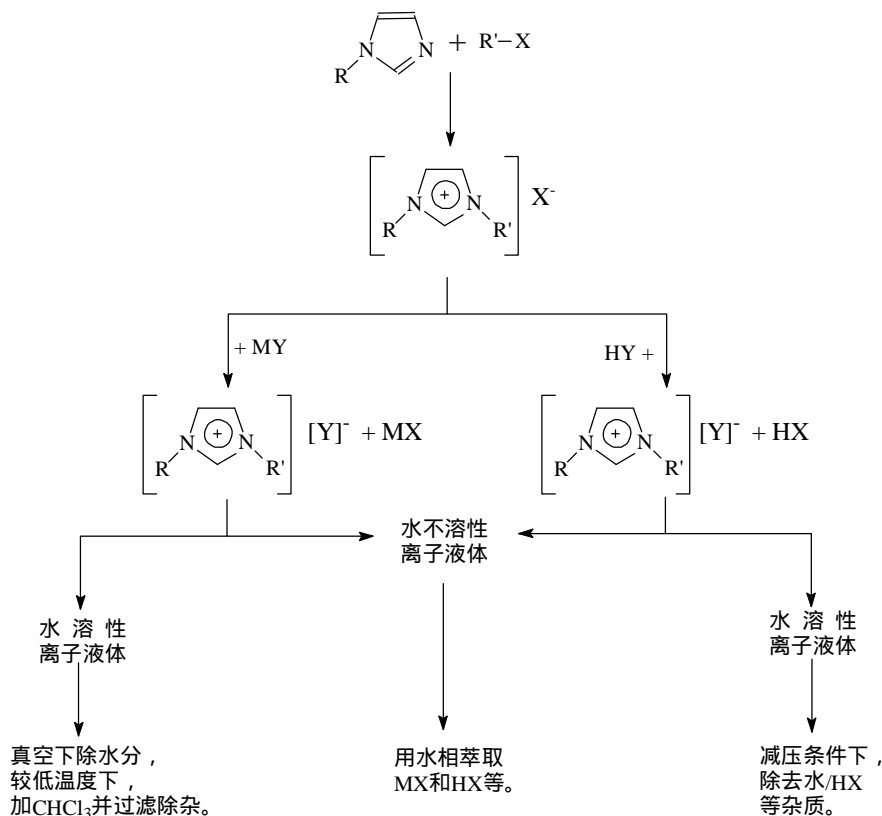


图 2 常见离子液体的制备纯化流程图

Fig.2 Preparation and purification process of some ionic liquids

另一种方法则是季铵盐与路易斯酸 MX_y 反应生成 $[R'_3N]^+[MX_{y+1}]^-$ 类型的离子液体^[14,15](指卤代铝酸盐类离子液体)。该体系中存在多种离子共存的现象。

研究物理化学性质的前提是获得纯度高的离子液体。由于离子液体具有良好的溶解性和溶解能力,所以获得高纯离子液体是比较困难的。例如,在氯离子与目标离子交换的过程中,必须保证最终体系中无氯离子存在,合成反应的残余也会导致副反应的发生。有机溶剂在使用前常用蒸馏的方法纯化,而离子液体却因其自身的难挥发性,不适于用蒸馏的方法。因此,高纯度的离子液体只能靠选择正确的合成路径和适当的纯化方法(如图 2 所示)来实现。

3 离子液体的结构和物理化学性质

3.1 离子液体的熔点

熔点和液程是评价离子液体的关键指标。部分离子液体的熔点甚至低至 -96°C ,液程宽达 400°C ,而水是 100°C ,氨是 44°C ,使得离子液体中的许多反应具有优良的动力学可控性。因此,研究离子液体的结构组成与其熔点和液程之间的关系具有特别重要的意义。一般认为,有

机阳离子的结构影响离子液体的疏水和氢键作用, 而无机阴离子的结构则影响其溶解性和溶解能力, 离子液体的结构对称性差是导致其熔点低的主要原因。

通过对不同氯化物盐类熔点(见表 3)的比较, 可以清楚地看出阳离子对其熔点的影响: 碱金属氯化物的熔点很高, 而含有合适尺寸的有机阳离子的氯化物的熔点低于 150°C [13,16]。有机阳离子的体积越大, 电荷越分散, 分子对称性越差, 则离子液体的熔点越低。

表 3 常见卤化物的熔点
Tab.3 Melting points of various chlorides

离子液体	LiCl	NaCl	KCl	CsCl	[MMIM]Cl	[EMIM]Cl	[BMIM]Cl
m.p./ $^{\circ}\text{C}$	610	803	772	646	125	87	65

由 1-烷基-3-甲基咪唑盐($[\text{C}_n\text{MIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{PF}_6$)的熔点与其结构变化示意图(图 3)可以得出如下结论: 低熔点盐的阳离子具有不对称^[17]、弱分子间力^[7,18]、阳离子中电荷分布均匀^[17,19]等特征。但当碳链足够长时, 离子液体呈现出玻璃态, 并有液晶相出现。

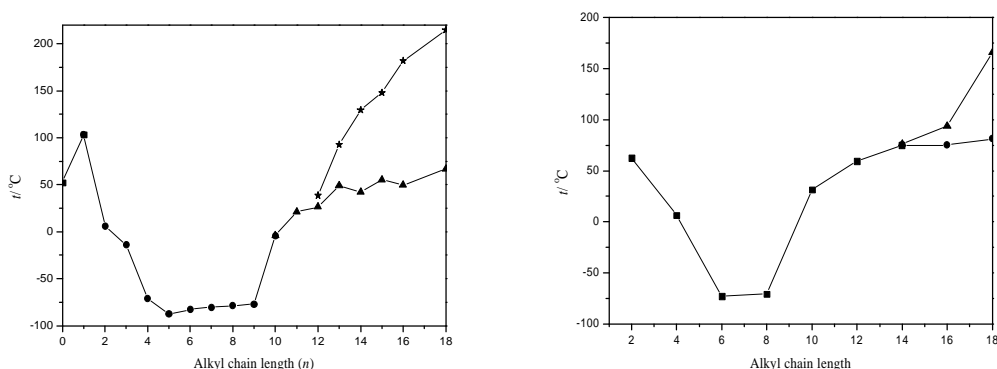


图 3 $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{PF}_6$ 型离子液体熔点与烷基碳原子数的关系^[8,9]

Fig.3 Plot of melting points and the alkyl chain length of $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{BF}_4$ and $[\text{C}_n\text{MIM}]\text{PF}_6$ ^[8,9]

除阳离子外, 部分阴离子也影响离子液体的熔点。比较含有[EMIM]阳离子的不同离子液体的熔点(表 4)可见, 离子液体的熔点随着阴离子半径的增大而减小, 呈现如下顺序: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{AlCl}_4^- > \text{BF}_4^- > \text{CF}_3\text{SO}_3^- > \text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 。

表 4 各种阴离子对 EMIM 离子液体熔点的影响

Tab.4 Influence of different anions on the melting point of imidazolium salts

离子液体	[EMIM] Cl	[EMIM] PF_6	[EMIM] NO_2	[EMIM] NO_3	[EMIM] AlCl_4	[EMIM] BF_4	[EMIM] CF_3SO_3	[EMIM] CF_3CO_2
M.p./ $^{\circ}\text{C}$	87	62.5 ^[20]	55	38	7	6	-9	-14 [259]

如图 4 所示, 反应物的摩尔比也显著影响通过卤化物和路易斯酸的取代反应所制备的离子液体的熔点^[21,22]。事实上, 当体系中[EMIM]Cl/ AlCl_3 为 1/1 时, 熔点的最大值也会因离子液体中其它一些阴离子的影响而有所降低。

3.2 离子液体的热稳定性

从工艺流程看, 离子液体没有可测量的蒸汽压、不可燃, 因而引起人们的极大兴趣。用蒸

馏等方法可以更有效地分离产物, 且溶剂和产物之间不会形成共沸物, 这是一个很大的优点。因而作为高能电池的电解质得到广泛的应用。

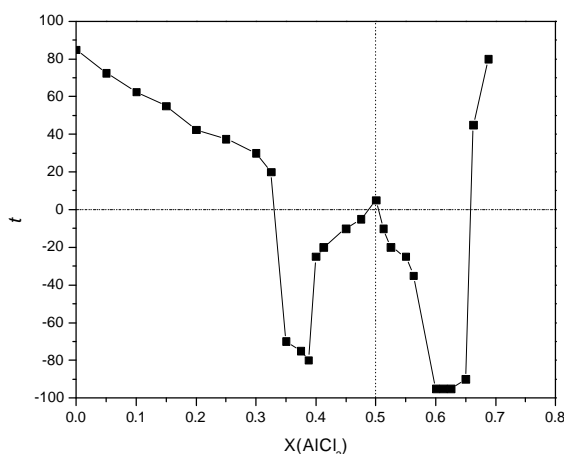


图 4 [EMIM]Cl/AlCl₃ 二元体系相图

Fig.4 Phase diagram of the [EMIM]Cl/AlCl₃ system

离子液体的热稳定性主要决定于其碳、氢与杂原子间键合力的强弱。例如, 直接由膦或胺的质子化作用得到的离子液体, 其热稳定性较弱, 大多含三烷基铵离子的离子液体分解温度在 80°C 以下(由相应胺或酸的沸点决定)。由胺或膦的烷基化作用获得的离子液体易于发生烷基转移或脱烷基反应(逆季铵化反应), 该反应与离子液体的阴离子的性质有关; 氯代季铵盐类离子液体的最高工作温度为 150°C。二烷基咪唑阳离子类离子液体热稳定性好, 阴离子的选择决定着其失重温度, [EMIM]BF₄ 在 300°C 左右也可稳定存在^[23], 但 [EMIM]CF₃COO 在 150°C 就开始失重, 可见阴离子的选择是其稳定性的决定因素, [EMIM][(CF₃SO₂)₂N] (m.p.-3°C) 和 [EMIM][CF₃SO₃] (m.p.-9°C) 甚至在 400°C 以上仍可稳定存在^[7]。与水 and 大多数有机溶剂不同, 一些离子液体在 400°C 以上仍以液体形式存在, 使之具有良好的动力学可控性和优良的催化活性。

Fuller 等^[24]研究了强还原性金属如锂、钠等与离子液体的相互作用, 结果表明两者可以在金属表面形成一层“固体电解质界面”, 从而有效地防止了离子液体与这些金属的进一步作用, 表明离子液体在强还原剂存在条件下也具有较高的稳定性。

3.3 离子液体的密度

密度是离子液体的另一重要特性。离子液体的密度主要由阴、阳离子的类型而定, 大致都在 1.1~1.6g/cm³, 这一点可通过氯代铝酸盐和溴代铝酸盐类离子液体的密度得以证实。比较含不同阳离子的氯代铝酸盐类离子液体表明: 离子液体的密度与咪唑盐阳离子上 *N*-烷基链的长度几乎呈线性关系(见图 5)。

离子液体的密度随着有机阳离子体积的增大而减小, 阳离子结构的微小变化都可以使离子液体的密度得到精细地调整。阴离子的改变, 对离子液体的密度影响更为明显。含有较大体积且配位能力较弱的阴离子的离子液体具有较大的密度, 而这种趋势与阳离子无关。实验证明, 含 CF₃SO₃⁻ 或 CF₃CO₂⁻ 的离子液体, 在大多数情况下, 可通过对阴离子的选择将其密度确定在某

一范围, 而仔细选择阳离子可以使该密度范围作很精细的调整^[7]。

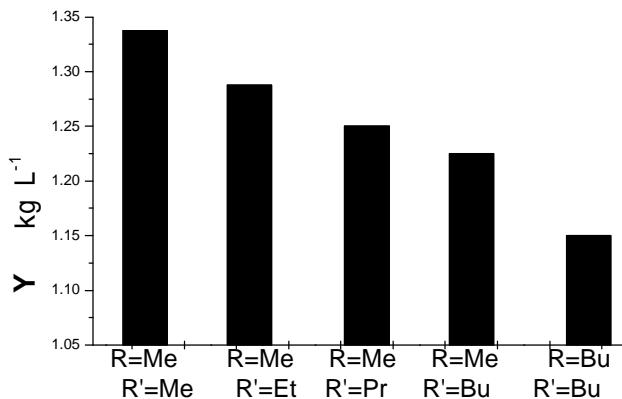


图 5 1,3-二烷基咪唑鎓卤代铝酸盐类离子液体的密度与取代烷基链长关系示意图

Fig.5 Plot of the densities of 1,3-dialkylimidazolium AlX_4^- ($X=\text{Cl}$), $T=333\text{K}$ ionic liquids and their alkyl chain lengths

表 5 EMIM 离子液体密度与其阴离子关系

Tab.5 The densities of EMIM ionic liquids with various anions

EMIM 盐类	$\text{F}(\text{HF})_n^-$	BF_4^-	CF_3COO^-	CF_3SO_3^-	$(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{N}^-$
密度/(g/cm ³)	1.13	1.24	1.285	1.38	1.50

3.4 离子液体的粘度

离子液体的粘度主要由氢键和范德华引力所决定^[7]。通过比较不同组成的氯代铝酸盐类离子液体的粘度, 则可以看出氢键的影响(图 6)^[21]。图中 $c_{\text{AlCl}_3} < 0.5$ 时, 体系粘度的增大主要是由于咪唑盐阳离子中的氢原子与碱性氯离子之间氢键的形成。这些都被红外光谱^[25]、X 射线光谱^[26]、ROESY-核磁共振谱以及理论计算^[27]所证实。但是, 在酸性混合物中, 由于 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 等阴离子的存在, 负电荷能够更好地分散, 从而导致形成的氢键较弱, 使离子液体的粘度降低。

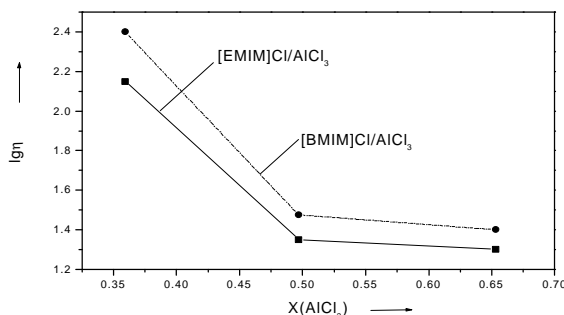


图 6 四氯铝酸 1,3-二烷基咪唑鎓类离子液体粘度与加入三氯化铝的摩尔分数的关系($T=298\text{K}$)

Fig.6 The relationship between viscosities of 1,3-dialkylimidazolium AlX_4^- ionic liquids and mole fraction of AlCl_3 at 298K

通过比较疏水的含[BMIM]的离子液体的粘度, 可以观察到离子液体中范德华引力和氢键的相互作用^[7]。由表 6 可知, 从 CF_3SO_3^- 离子到 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 离子, 从 CF_3COO^- 离子到 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 离子, 离子液体的粘度都有明显的增加; 表明 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 和 $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 离子中较强的范德华力导致了离子液体较高的粘度; 而由 $[\text{BMIM}]\text{CF}_3\text{SO}_3$ 与 $[\text{BMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 相比较可知: 含有

(CF₃SO₂)₂N⁻的离子液体即使存在较强的范德华力, 也显示出较低的粘度。这是由于弱氢键力使体系粘度降低的程度超过了因范德华力作用可能引起的粘度的增加所致^[7], 因而显示出较低的粘度值。

表 6 293K 阴离子对 BMIM 离子液体粘度的影响

Tab.6 Dynamic viscosities η of various 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium (BMIM) ionic liquids at 293K

Ionic liquids	[BMIM] CF ₃ SO ₃	[BMIM] <i>n</i> -C ₄ F ₉ SO ₃	[BMIM] CF ₃ COO	[BMIM] <i>n</i> -C ₃ F ₇ COO	[BMIM] (CF ₃ SO ₂) ₂ N
η /cP	90	373	73	182	52

阳离子的结构也影响离子液体的粘度。通常, 含有[EMIM]的离子液体粘度较低, 这是由于[EMIM]离子的低分子量侧链有足够的活性的缘故。阳离子中有长烷基链、支链或氟化烷基链的离子液体, 具有较强的范德华引力, 从而导致较高的粘度^[7]。

温度和添加剂也是影响离子液体粘度的重要因素。温度的微小升高^[21,28]或者少量有机溶剂^[28,29]的加入, 都会导致离子液体的粘度有明显降低。

3.5 离子液体的溶解性

溶解性和溶解能力是作为反应介质(溶剂)的又一重要参数。离子液体可通过选择不同的阴阳离子调节其溶解性和溶解能力, 这一点是特别值得关注的。1-辛烯在不同类型的对甲苯磺酸盐离子液体中的溶解性实验反映了阳离子对离子液体溶解性的影响(图 7)^[12]。由图 7 可见, 随着阳离子非极性程度的增大, 1-辛烯在对甲苯磺酸盐离子液体中的溶解能力显著增大。

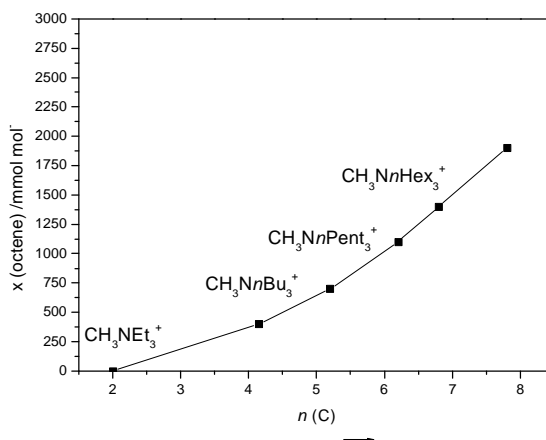


图 7 353 K 时 1-己烯在四种离不同链长的离子液体对甲苯磺酸三正烷基甲基铵中的溶解度

Fig.7 Plot of the solubility of hexylene in tri-*n*-alkylmethylammonium tosylate ionic liquids and the alkyl chain length

含有[BMIM]的离子液体的水溶性实验表明, 阴离子对离子液体溶解性也有较大的影响 [BMIM]Br、[BMIM]CF₃COO 和[BMIM]CF₃SO₃ 具有较强的水溶性; 而含有相同阳离子[BMIM]但是与 PF₆⁻或(CF₃SO₂)₂N⁻阴离子结合的离子液体却与水形成两相混合物。例如, 20°C 时, [BMIM](CF₃SO₂)₂N 离子液体中完全互溶的水量仅为 1.4%^[7]。

一些离子液体可与水形成一混溶区, 这一性质可用于液液萃取的绿色分离过程中。例如, Rogers 等研究了不同 pH 条件下, 多种酸、碱在水/[BMIM]PF₆ 体系中的溶解性^[30]。结果表明,

中性物质在离子液体中具有更好的溶解性,而呈离子态的物质则优先溶于水层。通过[BMIM]PF₆与水的溶解性的比较可发现,离子液体与有机溶剂有较多相似之处,因而用离子液体代替易挥发的有机溶剂应用于萃取分离是一种最佳选择。

若离子液体的介电常数足够大,就可与有机溶剂完全互溶。由此可见,介电常数对离子液体在有机溶剂中的溶解性影响是非常显著的(见表 7)。

表 7 常见 EMIM 型离子液体介电常数及与部分有机溶剂的混溶性^[7]Tab.7 Miscibility of various (EMIM) ionic liquids in organic solvents with the dielectric constant ϵ ^[7]

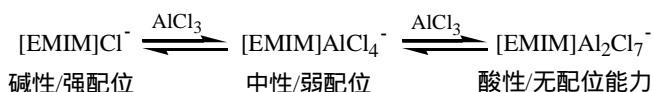
溶剂	ϵ	[EMIM]CF ₃ SO ₃	[EMIM] CF ₃ COO	[EMIM] <i>n</i> -C ₃ F ₇ COO	[BMIM] CF ₃ COO	[BMIM] <i>n</i> -C ₃ F ₇ COO
CH ₂ Cl ₂	8.93	m	m	m	m	m
THF	7.58	m	m	m	m	m
乙酸乙酯	6.02	m	pm	pm	m	m
甲苯	2.38	im	im	im	im	im
1,4-二氧六环	2.01	im	im	im	im	im

m:可互溶; pm:可部分互溶; im:不互溶

3.6 离子液体的酸性和配位能力

离子液体的酸性和配位能力主要由阴离子的性质所决定,通过选择阴离子的类型可以得到多种介于强碱/强配位能力与强酸/无配位能力之间的介质。表 8 为不同阴离子的配位特性^[31]。

下式用[EMIM]氯代铝酸盐类离子液体为例描述了通过添加路易斯酸(如 AlCl₃),含碱性阴离子(如 Cl⁻)的离子液体转变成含中性阴离子(如 AlCl₄⁻)或酸性阴离子(如 Al₂Cl₇⁻)的离子液体的过程。



当 AlCl₃ 的摩尔分数小于 0.5 时,氯代铝酸盐类离子液体为碱性离子液体;中性离子液体是指当 AlCl₃ 的摩尔分数为 0.5 时,只有 AlCl₄⁻阴离子存在^[32];当 AlCl₃ 的摩尔分数大于 0.5 时,只有酸性氯代铝酸盐类离子液体存在,在酸性离子液体中,有 Al₂Cl₇⁻和 Al₃Cl₁₀⁻两种阴离子存在,它们相当于非常强的路易斯酸^[33]。

关于离子液体的酸/碱性问题,有两种现象值得探讨,这就是所谓的离子液体中质子的“潜酸性”和“超酸性”。当在缓冲的中性氯代铝酸盐离子液体中加入弱碱时,离子液体的潜酸性随之增加。这种缓冲离子液体是通过向酸性氯代铝酸盐离子液体中加入过量的碱金属氯化物(MCl)反应生成的^[34]。

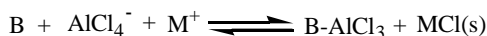
表 8 常见离子液体中阴离子的配位能力

Tab.8 Coordinative properties of various anions of ionic liquids

碱性/强配位	酸度/配位能力 中性/弱配位	酸性/不配位
Cl ⁻	AlCl ₄ ⁻	Al ₂ Cl ₇ ⁻
Ac ⁻	CuCl ₂ ⁻ CF ₃ SO ₃ ⁻	Al ₃ Cl ₁₀ ⁻
NO ₃ ⁻	SbF ₆ ⁻ AsF ₆ ⁻	
SO ₄ ²⁻	BF ₄ ⁻	Cu ₂ Cl ₃ ⁻
	PF ₆ ⁻	Cu ₃ Cl ₄ ⁻



当加入弱碱(B)如 *N,N*-二甲基苯胺、吡咯或乙酰基二茂铁时, 这种中性体系的潜酸性就变得比较显著^[35]。这时所加入的碱和 AlCl_3 之间形成一种加合物, 同时碱性的氯化物沉淀析出。



但是, 当缺少过量的碱金属离子时, 这种反应就无法观察到。不同离子液体的潜酸性已被定量地研究^[36]。Wasserscheid 等已把有潜酸性的离子液体作为溶剂成功地用于镍催化的 1-丁烯低聚反应中^[37]。

当强的矿物酸溶解于酸性氯代铝酸盐离子液体时, 就可以观察到这些离子液体中质子的超酸性^[38]。Simth 等^[39]通过向酸性离子液体[EMIM]Cl/ AlCl_3 中加入盐酸溶液与芳香化合物的质子化作用, 用紫外光谱法定量地研究了离子液体中这种质子的酸性。

HCl 溶液和离子液体中的酸性组分反应产生非溶剂化的质子, 因此具有较高的反应活性。



这也进一步解释了酸性氯代铝酸盐类离子液体中质子的超酸性。与正常的过酸体系相比, 具有超酸性的离子液体处理起来更加安全、便利^[39]。它们有望取代以往使用的过酸体系。

4 我国离子液体物理化学性质研究与展望

目前, 人们对离子液体的研究主要集中在有机反应和绿色分离方面, 而对其结构和物性等方面的研究很少报道, 这种情况严重制约了离子液体的进一步开发和应用, 其探索和研究迫切需要理论化学和物理化学的紧密结合。国内大批科研工作者近年都着手离子液体物性的研究, 如寇元等进行的离子液体溶剂中溶解机理及离子液体和溶质相互溶解配伍规律的研究^[40], 杨家振等进行的稀散金属室温离子液体研究^[41]并提出了离子液体窗口和室温离子液体深度等概念, 都已取得了初步的成果, 相信随着更多的科研人员的参与以及近代物理测试方法和现代分析手段的介入, 我国离子液体的研究将开创出一个崭新的化学新时代^[42]。

参考文献

- [1] (a) D Adam. *Nature*, 407 (6807): 931~931; (b) M Freemantle. *C&E News*, 1998,76(13): 32~37; (c) M Freemantle. *C&E News*, 1999,77(1): 23~24; (d) D Bradley. *Chem. Ind.*, 1999, 3: 86.
- [2] T Welton. *Chem. Rev.*, 1999, 99 (8): 2071~2083.
- [3] L A Blanchard, H Dan, E J Beckman. *Nature*, 1999, 399(6731): 28~29.
- [4] M Freemantle. *C&E News*, 2000,78(20): 37~50.
- [5] M J Earle, K R Seddon. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72(7): 1391~1398.
- [6] J S Wilkes, M J Zaworotko. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992: 965~967.
- [7] P Bonhôte, A P Dias, N Papageorgiou. *Inorg. Chem.*, 1996, 35: 1168~1178.
- [8] J D Holbrey, K R J Seddon. *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, (13): 2133~2139.
- [9] P Wasserscheid, W Keim. *Angew. Chem. Int. Engl.*, 2000, 39(21): 3772~3789.
- [10] K R Seddon, A Stark, M J Torres. *Pure Appl. Chem.*, 2000, 72(12): 2275~2287.
- [11] N Karodia, S Guise, C Newlands. *Chem. Commun.*, 1998, 21: 2341~2342.
- [12] H Waffenschmidt. *Dissertation*, RWTH Aachen, Germany, 2000.
- [13] J S Wilkes, J A Levisky, R A Wilson et al. *Inorg. Chem.*, 1982, 21: 1263~1264.
- [14] H A Øye, M Jagtoyen, T Oksefjell. *Mater. Sci. Forum.*, 1991, 73~75, 183~189.
- [15] C L Hussey, T B Scheffter, J S Wilkes. *J. Electrochem. Soc.*, 1986, 133: 1389
- [16] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 73th ed. (Ed.by D R Lide), CRC Press, Boca Raton, 1992.
- [17] (a) K R Seddon. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1997, 68 (4): 351~356; (b) K R Seddon. *Kinet. Catal. Engl. Transl.*, 1996, 37: 693~697.

- [18] A Elaiwi, P B Hitchcock, K R Seddon et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3467~3472.
- [19] H Stegemann, A Rhode, A Reiche et al. *Electrochim. Acta.* 1992, 37:379~383.
- [20] (a) C J Bowlas, J D Bruce, K R Seddon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1996,1625~1627. (b) C M Gordon, J D Holbrey, A Kennedy et al. *J. Mater. Chem.*, 1998, 8(12): 2627~2636.
- [21] A Fannin, D A Floreani. *J. Phys. Chem.*, 1984, 88: 2614~2621.
- [22] C L Hussey. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60: 1763~1772.
- [23] M I Mutch, J S Wilkes. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1998, 98: 254~260.
- [24] (a) R T Carlin, R T Fuller. *Proc. Electrochem. Soc.* 1996, 96(7): 362~363; (b) V R Koch, C Nanjundiah, G B Appetechi et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142: 116~118.
- [25] S Tait, R A Osteryoung. *Inorg. Chem.*, 1984, 23: 4352~4360.
- [26] C J Dymek, D A Grossie, A V Fratini et al. *J. Mol. Struct.*, 1989, 213: 25~34.
- [27] R A Mantz, P C Trulove, R T Carlin et al. *Inorg. Chem.*, 1995, 34: 3846~3886.
- [28] J Fuller, R T Carlin, R A Osteryoung. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144 (11): 3881~3886.
- [29] (a) R L Perry, K M Jones, W D Scott et al. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, 40: 615~619; (b) Q Liao, C L Hussey. *J. Chem. Eng. Data*, 1996, 41: 1126~1130; (c) P Wasserscheid. *Dissertation, RWTH Aachen, Germany*, 1998.
- [30] (a) J G Huddleston, H D Willauer, R P Swatloski et al. *Chem. Commun.*, 1998, 16: 1765~1766; (b) A E Visser, R P Swatloski, R D Rogers. *Green Chemistry*, 2000, 2(1): 1~4.
- [31] Y Chauvin, H Olivier-Bourbigou. *Chem. Tech.* 1995, 25: 26~30.
- [32] R T Carlin, J S Wilkes. in *Chemistry of Nonaqueous Solutions* (Eds.: G. Mamantov, A. I. Popov), VCH, Weinheim, 1994: 277~306.
- [33] (a) Z J Karpinski, R A Osteryoung. *Inorg. Chem.*, 1984, 23: 1491~1494; (b) A A K Abdul-Sada, A M Greenway, K R Seddon et al. *Org. Mass Spectrom*, 1993, 28: 759~765.
- [34] (a) T J Melton, J Joyce, J T Meloy et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1990, 137: 3865~3869; (b) C Scordilis-Kelley, J Fuller, R T Carlin et al. *J. Electrochem. Soc.*, 1992, 139: 694~699.
- [35] (a) I C Quarmby, R A Mantz, L M Goldenberg et al. *Anal. Chem.*, 1994, 66: 3558~3561; (b) I C Quarmby, R A Osteryoung. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116: 2649~2650.
- [36] P Koronaios, D King, R A Osteryoung. *Inorg. Chem.*, 1998, 37 (8): 2028~2032.
- [37] B Ellis, W Keim, P Wasserscheid. *Chem. Commun.*, 1999, 4:337~338.
- [38] M J Earle, P B McCormac, K R Seddon. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1998, (20): 2245~2246.
- [39] G P Smith, A S Dworkin, R M Pagni et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111: 525~530.
- [40] 王伟, 寇元, 寇新华. *石油化工*, 2002, 31: 910~912.
- [41] 田鹏, 杨家振, 许维国 等. *化学学报*, 2002, 60: 1811~1816.
- [42] H Z Yang, Y L Gu, Y Q Deng. *Chem. Commun.*, 2002, 3: 274~275.