

以离子液体为介质的多功能化应用研究

范晓朋 李丽华 张金生* 吴 限 马 诚

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113001)

摘 要 离子液体的研究一直是国内外研究的热点之一。近年来,具有优异性能的非质子型离子液体的问世,为能源、信息、生命科学和国防等领域提供了一个崭新的、多用途的平台。大量功能化离子液体已被合成出来,同时,一些新型合成技术不断涌现。综述了以离子液体为基质的有机及催化合成、分离分析、电化学应用研究的最新进展。

关键词 离子液体,有机合成,催化,分离分析,电化学

Multi-purpose application used in ionic liquid as the reaction medium

Fan Xiaopeng Li Lihua Zhang Jinsheng Wu Xian Ma Cheng

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering, Liaoning,
Shihua University, Fushun 113001)

Abstract The research of ionic liquids has been one of hot topics for a long time. In recent years, the advent of aprotic ionic liquids that can have excellent performance, provide a new and multi-purpose platform for energy, information, life sciences, defense and other fields. A variety of functional ionic liquids have been successfully synthesized. Meanwhile, some new synthesis technologies have been in progress continuously. The development in organic synthesis and catalysis, separation and analysis, electrochemistry in ionic liquids published in the recent decade were summarized.

Key words ionic liquid, organic synthesis, catalysis, separation and analysis, electrochemistry

离子液体(ILs)一般是指在室温或低于室温下完全由阴阳两种离子构成、整体显中性的有机液体或低温熔融盐类物质。自上世纪 80 年代以来,多类功能化离子液体已被报道,人们对离子液体的研究之所以产生浓厚的兴趣,主要是由于其具有低挥发性、非易燃性、高热化学稳定性以及高离子电导率等性质。因此,离子液体有望成为新的绿色化学反应溶剂^[1-2]。直到 21 世纪,离子液体已作为一种非质子反应溶剂被广泛应用于有机及催化合成、分离分析、电化学等领域,例如不同种类的有机阳离子和阴离子组成的离子液体用于液-液萃取、有机金属反应、生物催化反应的报道屡见不鲜^[3-4],许多材料的光诱导电子转移(PET)、电化学导电等理论都已被成功建立与应用^[5]。如今,大量功能化离子液体涌现,如磁性离子液体(MILs)能与作为阴离子或阳离子的金属原子紧密结合,从而产生一定的磁化率,为电化学的研究开辟了新思路^[6-10]。笔者收集整理了

近 5 年来国内外的相关文献,综述了以功能化离子液体为介质的有机及催化合成、分离分析和电化学等领域的最新研究进展。

功能化离子液体最早起源于一种离子型抗菌药物^[11],现如今,多类功能化离子液体应运而生,在有机及催化合成、分离分析和电化学等诸多领域实现了应用。

1 在有机及催化合成领域的应用

1.1 以离子液体为溶剂

Mallakpour 等^[12]以 L-苯丙氨酸、葱为原料,离子液体 1,3-二丙基咪唑溴盐/亚磷酸三苯酯(ILs/TPP)为介质,利用微波辐射手段加速磷酸化聚酰胺化反应,合成了具有光学活性的聚酰胺类(PAs)产品。研究发现,实验制得的非晶体聚酰胺在 N-甲基-2-吡咯烷酮和 N,N-二甲基乙酰胺等多数有机溶剂中具有优异的溶解性能。与传统溶剂相比,离

基金项目:辽宁省自然科学基金(201202124)

作者简介:范晓朋(1989-),男,硕士研究生,主要研究方向为现代分离与分析测试技术。

联系人:张金生(1960-),男,博士,教授,硕士研究生导师。

子液体具有较高的极性和特性黏度,能够快速有效地吸收微波能量,从而显著提高反应速率,得到结构可控、均一性好的聚合物产品,遗憾的是离子液体难以实现有效的回收利用。然而,Reddy等^[13]以1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim]BF₄)离子液体为溶剂,采用一锅法高效合成了2,4,5-三取代吡咯衍生物。结果表明,离子液体性能更加优异,有效缩短了反应时间。笔者认为该合成条件温和,具有操作简单、环境友好、离子液体可实现回收循环利用等优点,但产率有待进一步提高。

Siddiqui课题组^[14]分别以1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和传统类有机溶剂(乙醇、四氢呋喃、乙腈、二氯甲烷)为介质,合成了功能化吡咯衍生物。研究发现,使用传统溶剂反应时间约为16~20h,而以离子液体为介质时反应时间大大缩短,仅为0.5~1h。同时,离子液体增强了反应物分子与分子之间的结合能力,增大了反应转化率,离子液体经乙酸乙酯萃取可回收循环利用。研究表明,离子液体合成多取代吡咯衍生物,具备产率高(约93%)、反应时间短、反应条件温和、操作简便和离子液体可回收等特点,既节约又环保。

基于以离子液体为溶剂的研究,Makone课题组^[15]以1-丁基-3-甲基咪唑高氯酸盐[Bmim]ClO₄离子液体为溶剂,高效合成了1,8-二氧化代八氢化氧杂蒽衍生物。该课题组对温度(60~110℃)进行了模拟,考察其对产率的影响,结果表明,反应时间为1h,温度为100℃时,产率高达94%。

离子液体应用于有机合成方面已经趋于成熟,除此之外,其在有机物的复分解反应领域也开始崭露头角,例如Thomas等^[16]报道了离子液体作为反应溶剂有助于烯烃的复分解反应,配合钨、铷等金属催化剂使用,使得复分解反应速率有了大幅度提高,并大大提高了转化率。然而催化剂难以实现回收再利用,通过引入离子液体溶剂,很大程度上解决了催化剂的再生问题,因此可获得较高的转化率。

1.2 以离子液体为催化剂

Hua等^[17]在无溶剂条件下,以噻啉醛、1,3-二羰基化合物、尿素为原料,离子液体[Hmi]Tfa为催化剂制备了3,4-二氢噻啉酮类衍生物(DHPMs)。研究发现,微波辐射反应条件:在温度110℃,时间20min时,DHPMs产率高达85%,而超声波辐射下其产率仅为21%,相比之下,微波辐射催化效率高约4倍左右。[Hmi]Tfa易于回收,可作为环保型催化剂用于清洁生产。

Liu课题组^[18]以苯并三唑、氯丁烷、一氯乙酸及三氟乙酸为原料,合成了具有高效催化性能的Brønsted酸性离子液体[C₂O₂BBTA][TFA]。Putz课题组^[19]以甲基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷为基材和N-丁基-3-甲基吡啶四氟硼酸盐([BmPy][BF₄])离子液体为催化剂、共溶剂和孔模板,采用超声波辐射手段制得介孔SiO₂材料。因此,离子液体在合成纳米及其他材料方面也有很大的应用前景。

2 在分离分析领域的应用

2.1 离子液体用于萃取分离

Didi课题组^[20]以2-丁基咪唑和二(2-乙基己基)磷酸酯为基材,合成了一种新型黄色黏稠状的室温离子液体2-丁基咪唑二(2-乙基己基)磷酸酯([C₄mim][D2EHPA]),用于萃取水溶液中的金属Hg(II)离子,考察了Hg(II)浓度、离子液体浓度和离子强度等因素对萃取率的影响。研究表明,萃取率随着[C₄mim][D2EHPA]浓度的增加而增加,最大可达90%左右。当溶液中加入0.302mmol/L乙酸钠时,由于离子强度增加使得Hg(II)萃取率显著增大,Hg(II)去除率可达100%。因此,非质子离子液体[C₄mim][D2EHPA]可用于单一水相中金属离子的分离与富集,但应考虑对离子液体进行回收处理,避免对环境造成影响。

Passos课题组^[21]研究了以质子离子液体(PIL)与聚合物如聚(丙烯)丙二醇(PPG)形成具有热可逆性的双水相萃取体系(PIL-Polymer ABS),实现了一步法完全萃取分离蛋白质。探究了不同温度下PIL对细胞色素C(1、2和3g/L)和偶氮酪(1、2和3g/L)两种蛋白的萃取分离能力。研究发现,由于细胞色素C带正电荷,偶氮酪蛋白带负电荷,25℃时分层并不明显,仅有上下两相,萃取分离率为95%,当温度升到45℃时,溶液相态分为明显的上、中、下三层,萃取分离率为100%,实现了细胞色素C和偶氮酪蛋白的完全分离。因此,离子液体在生物制药和医学领域具有巨大的开发潜力。

近年来,离子液体作为环保型介质吸收温室气体也受到人们的关注,研究者们在此方面不断的进行尝试,并获得了一些新的认识。Kim课题组^[22]报道了利用离子液体溶剂和纳米多孔沸石分子筛(ZON-FER)捕集甲烷气体,并基于真实溶剂似导体屏蔽模型(COSMO-RS)CH₄/CO₂方法对甲烷在离子液体中的溶解度进行了模拟计算。研究发现,

相对甲烷亨利系数而言,以环癸烷、戊烷和离子液体为溶剂时,其摩尔选择性常数 $KH(CH_4)/KH(CO_2)$ 分别为 0.36、0.34 和 0.15。以 ZON、FER 为吸附介质时,摩尔选择性常数为 0.44, $KH(ZON)$ 为 0.85, $KH(FER)$ 为 0.94,分子筛具有较高的选择性,吸附率高达 2.0。然而对离子液体溶剂的选择面较窄,笔者只限定在考察咪唑类氟盐、吡啶类氟盐等方面,但总体来看,溶剂吸收与分子筛吸附脱除 CH_4/CO_2 技术具有一定的发展前景。

Dai 等^[23]报道了以离子液体为分离膜有效去除 CO_2 的研究,其中膜包括支撑型离子液体膜(SILMs)、聚离子液体膜(PILMs)、聚离子液体-离子液体复合膜(PIL-IL)、聚合物-离子液体复合膜和离子凝胶膜等。许多新材料和新方法只局限于实验室,真正投入生产的少之又少,但理论上离子液体与膜技术的结合,为 CO_2 的有效去除提供了一种新思路。

2.2 离子液体用于仪器分析

离子液体不仅可用于萃取分离,同样在仪器分析方面也大有作为。其可作为气相色谱的固定相使用,例如基于膦盐离子液体为气相色谱固定相的研究也早已被报道^[24]。

Szymański 课题组^[25]采用反相高效液相色谱法,以二癸基二甲基乳酸铵(0.025%,体积分数)离子液体为流动相基质添加剂,C-18 色谱柱高效分离地奥司明和橙皮苷两类药物制剂。研究表明,由于离子液体的加入,该方法相对标准偏差(RSD)均小于 1.2%,并缩短了保留时间,改善了色谱峰对称性,准确度较高(96%~102%),提高了检出限(如地奥司明 2.5~1.2 $\mu g/mL$,橙皮苷 5.5~3.5 $\mu g/mL$)。这种简单、快速、检出限低、重现性好的检测方法,未来将在医药产品的批量检测方面大有作为。

此外,Zhang 课题组^[26]以 1-乙基咪唑为单体,通过自由基聚合反应合成交联性聚合离子液体(PILs)。采用 PILs 第二维柱为固定相,成功分离煤油和柴油中的脂肪族碳氢化合物。Aid 等^[27]以离子液体 1-十四烷基-3-甲基咪唑氯化物($C_{14}MIMCl$,5mmol)为电解质添加剂,采用毛细管电泳法成功分离未衍生化的低聚糖、乙酸、乙酰丙酸和 5-羟甲基糠醛,同时间接检测 2,6-吡啶二羧酸(PDC)、马来酸和邻苯二甲酸三类发色团。研究表明,添加离子液体的电解质具有最佳的性能,电压可达 -21.7kV,并能获得较宽的浓度线性范围,如有机酸、蔗糖为 0.20~7mmol,纤维糊精低聚物在

0.25~5mmol 之间,5-羟甲基糠醛在 0.05~7mmol 范围之内。

3 在电化学领域的应用

离子液体在太阳能电池、离子电池(例如铝离子电池)中作为电解质使用比较广泛。Xu 等^[28]以带负电荷的多层石墨烯氧化物与带正电荷的聚(二烯丙基二甲基氯化铵)为基材,成功制备了燃料敏化太阳能电池(DSCs)。该电池利用杂配型金属 Ru 与络合物 C106TBA 为增敏剂,并结合无溶剂化离子液体电解质对其改性,使得改性反电极(PDDA@ERGO)能量转化率分别达到 9.5%和 7.6%。结果表明,PDDA@ERGO 能在 60℃ 的太阳模拟器中运行 1000h,显示出良好的耐久性和热稳定性,可取代传统的 Pt 电极。

Hassan 等^[29]以羟丙基纤维素(HPC)、碘化 1-甲基-3-丙基咪唑离子液体(MP II)、碳酸乙烯酯(EC)和碳酸亚丙酯(PC)等为原料,制备了凝胶高分子聚合物电解质。基于咪唑类离子液体的加入,此类电解质无挥发性,对环境友好,适用于染料敏化电池。

Lin 等^[30]以 $AlCl_3$ 为基材,氯化 1-乙基-3-甲基咪唑([EMIm]Cl)离子液体为电解质,成功发明了铝离子电池。实验表明, $AlCl_3/[EMIm]Cl$ 最佳配比为 1.3~1.5,放电容量为 60~66mAh/g 时,库仑效率高达 95%~98%。相比锂而言,铝成本低,可燃性低,既节约了原料成本又降低了燃烧爆炸的风险,同时铝具有灵活性、可弯折折叠,为将来研发柔性电子设备提供了理论依据。

4 其他领域

Li 课题组^[31]以 1-甲基咪唑、3-氯丙基三乙氧基硅烷、吡啶-2,6-二羧酸(DPA)和镧系金属离子(Ln)为原料,介孔分子筛(SBA-15)为载体,通过离子交换反应合成了多孔荧光复合材料(SBA-15-IMI-Ln(DPA)₃)。Riche 等^[32]研究以 1-丁基-3-甲基咪唑-双(三氟甲基磺酰基)亚胺(BMIM-Tf₂N)离子液体为溶剂,在三维液滴发生器中合成铂纳米粒子(Pt-NPs),离子液体可回收循环使用,实现了产品的批量合成。Ghoufi 课题组^[33]采用分子动力学模拟手段,研究了离子液体在密闭碳纳米管(CNTs)中的运输及扩散能力。Shamshina 等^[34]报道了离子液体应用于合成液态药物的研究。一般固体药物的溶解性较低,容易形成不易溶解的晶体结构,会导致药

物的失效,由于离子液体是一种室温盐,相比固体药物而言,在室温或体温下具有更好的溶解性、吸收性和稳定性。并且离子液体可作为药物载体,例如药物粉末负载于离子液体表面上,可提高药物的溶出速率。离子液体在提高药物研发、递送、疗效方面具有广阔的前景。

5 展望

离子液体的功能化应用为有机合成、生命科学、药物研发、国防工业和石油化工等领域提供了一个广阔的、崭新的平台。以离子液体为介质的有机合成,与传统方法相比,具有产物均一性好、反应高效快捷和溶剂可实现回收再利用等优点。随着科研改革的不断进步,研究者们更应该关注离子液体在药物研发、生命科学和石油化工领域的研究,为人类应对未来可能出现的重大疾病与环境污染问题,以及进一步探索生命起源打下坚实的理论基础。

然而,离子液体在实现工业化应用之前,需要加强研究一些重要的理论基础及展开工作:(1)各类离子液体的毒性机理有待进一步研究,比如阴阳离子本身的性质以及离子活度是否对其毒性大小产生影响;(2)利用多媒体模拟技术,对不同类型离子液体的作用机理进行深入研究,从机理上揭示不同工质之间的相互作用和规律,比如溶解机理、负载和递送机理等,为设计合成高效性能的药物及其他类型产品提供理论基础;(3)建立产物分离与离子液体高效回收方法和技术,实现快速回收和再生效率;(4)促进实验成果及时转变为生产力,并建立和完善产品数据库,使其工业化应用早日取得突破性进展。

参考文献

- [1] Earle M J, Seddon K R. Ionic liquids green solvents for the future[J]. Pure Appl Chem, 2000, 72(7): 1391-1398.
- [2] Parnham E R, Morris R E. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids[J]. Acc Chem Res, 2007, 40(10): 1005-1013.
- [3] Jain N, Kumar A, Chauhan S, et al. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids[J]. Tetrahedron, 2005, 61(5): 1015-1060.
- [4] Joseph Aswathy, Żyła Gawel, Thomas Vibin Ipe, et al. Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: a review[J]. J Mol Liq, 2016, 218(6): 319-331.
- [5] Bittner Bożena, Wrobel Rafal J, Milchert Eugeniusz. Physical properties of pyridinium ionic liquids[J]. J Chem Thermodyn, 2012, 55(12): 159-165.
- [6] Nockemann P, Thijs B, Postelmans N, et al. Anionic rare-earth thiocyanate complexes as building blocks for low-melting metal-containing ionic liquids[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128(42): 13658-13659.
- [7] Mallick B, Balke B, Felser C, et al. Dysprosium room-temperature ionic liquids with strong luminescence and response to magnetic fields[J]. Angew Chem Int Ed, 2008, 47(40): 7635-7638.
- [8] Mehdi H, Binnemans K, Van H K, et al. Hydrophobic ionic liquids with strongly coordinating anions[J]. Chem Commun, 2010, 46(2): 234-236.
- [9] De V P, Brooks N R, Van H K, et al. Speciation of copper(II) complexes in an ionic liquid based on choline chloride and in choline chloride/water mixtures[J]. Inorg Chem, 2012, 51(9): 4972-4981.
- [10] Taylor A W, Licence P. X-ray photoelectron spectroscopy of ferrocenyl- and ferrocenium-based ionic liquids[J]. Chemphyschem, 2012, 13(7): 1917-1926.
- [11] Davis J H, Forrester K J, Merrigan T. Novel organic ionic liquids (OILs) incorporating cations derived from the antifungal drug miconazole[J]. Tetrahedron Lett, 1998, 39(49): 8955-8958.
- [12] Mallakpour S, Rafiee Z. An efficient microwave-assisted synthesis of optically active polyamides in the presence of ionic liquid and conventional solvent: a comparative study[J]. Polym Bull, 2011, 66(8): 1005-1014.
- [13] Reddy G Narshimha, Likhar Pravin R. Green multicomponent reaction for synthesis of trisubstituted pyrroles in ionic liquid [bmim]BF₄[J]. Res Chem Intermed, 2016, 42(9): 1-7.
- [14] Siddiqui I R, Kumar D, Shamim S. Ionic liquid promoted multicomponent reaction: a good strategy for the eco-compatible synthesis of functionalized pyrroles[J]. J Heterocycl Chem, 2013, 50(1): 111-115.
- [15] Makone S, Mahurkar S. A green protocol for efficient synthesis of 1,8-dioxo-octahydroxanthenes using ionic liquid[J]. Green Susta Chem, 2013, 3(4): 27-32.
- [16] Thomas P A, Marvey B B. Room temperature ionic liquids as green solvent alternatives in the metathesis of oleochemical feedstocks[J]. Mol, 2016, 21(2): 184.
- [17] Hua K M, Le T N. New method for the synthesis of 1-methylimidazolium trifluoroacetate and its application in biginelli reaction[J]. Green Susta Chem, 2013, 3(4): 14-17.
- [18] Liu Z, Ma R, Cao D, et al. New efficient synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1h)-ones catalyzed by benzotriazolium-based ionic liquids under solvent-free conditions[J]. Mol, 2016, 21(4): 462.
- [19] Putz A M, Len A, Ianăși C, et al. Ultrasonic preparation of mesoporous silica using pyridinium ionic liquid[J]. Korean J Chem Eng, 2016, 33(3): 749-754.
- [20] Didi M A, Medjahed B, Benaouda W. Adsorption by liquid-liquid extraction of Hg(II) from aqueous solutions using the 2-butyl-imidazolium di-(2-ethylhexyl) phosphate as ionic liquid[J]. American J Anal Chem, 2015, 4(7): 40-47.