含硅离子液体的研究进展

李文思 冯圣玉*

(山东大学化学与化工学院,特种功能聚集体材料教育部重点实验室,济南 250199)

摘 要 离子液体是一类在室温或接近室温条件下呈液态的盐,被称为"可设计的溶剂"。与传统溶剂相比,离子液体具有更好的热稳定性、不易挥发性、高导电性和催化性,强溶解能力,应用广泛,然而黏度高是其明显的缺陷。众所周知,有机硅拥有较好的疏水能力和表面能力,将其与离子液体相结合,合成黏度低的含硅离子液体,已成为离子液体发展的一个不容忽视的重要方向。综述了含硅离子液体的合成和应用进展。

关键词 离子液体,含硅离子液体,合成,应用

Research progress of silicon-containing ionic liquid

Li Wensi Feng Shengyu

(Key Laboratory of Special Functional Aggregated Materials, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250199)

Abstract Generally speaking, ionic liquid, also called "designed solvent", is a sort of salt that appears liquid under the condition of room temperature or approaching room temperature. Compared with traditional solvents, ionic liquids perform better thermostability, nonvolatile property, high conductivity, catalytic property and strong solubility, therefore have been widely used. But ionic liquids also have obvious disadvantage—high viscosity. As known to all, silicone possesses better hydrophobicity and surface ability. The synthesis of low viscosity silicon-containing ionic liquids is an important direction in the progress of ionic liquids that can't be ignored. The synthesis and application progress of silicon-containing ionic liquids was focused.

Key words ionic liquids, silicon-containing ionic liquids, synthesis, application

离子液体也称为室温离子液体(RTILs)或室温熔融盐,1914 年,Walden 等[1]报道了第一个离子液体。由此,离子液体成为科研人员积极探索的一个重要领域。从卤化铝酸盐型酸性离子液体,到咪唑、吡啶和季铵盐型等离子液体,再到广受青睐的功能化离子液体,离子液体凭借其独特优异的性能广泛应用于有机合成、催化、电化学、气体溶解和萃取分离等领域[2]。作为一种绿色溶剂,离子液体在众多领域展示了它强大的特性和发展前景。

聚硅氧烷的主链是硅氧链,其链非常柔软,黏流活化能很小,玻璃化转变温度很低[3]。因而,有机硅与离子液体的结合,无疑为离子液体化解黏度高的困窘带来了一缕春风。含硅离子液体的出现拓宽了离子液体的发展方向。

1 离子液体的分类与特性

离子液体阴阳离子的选择范围很广,组合而成的离子液体也是多种多样。根据有机阳离子的不同,离子液体可主要分为四类[2]:季磷盐类、咪唑盐类、季铵盐类和吡啶类。除以上四类离子液体外,其他代表性的离子液体还有吡咯型离子液体、硫盐类离子液体等。

与传统溶剂相比较,离子液体的优点主要有溶解能力强、热稳定性好、不易挥发性、催化性以及较高的导电性。此外,离子液体还具备低毒和环保的特性,因而是一种极佳的绿色溶剂。研究发现,离子液体中广泛存在氢键,这是除静电作用之外的最重要的作用力。氢键的存在提高了离子液体的溶解性

基金项目:国家自然科学基金(21274080);山东省自主创新基金(2014ZZCXO1101)

作者简介:李文思(1987-),女,博士,主要研究内容为含硅离子液体和有机硅表面活性剂。

联 系 人:冯圣玉(1958-),男,博士,教授,主要从事有机硅化合物与聚合物、有机硅耐高温材料、功能有机硅高分子、有机硅/无机杂化材料、活泼有机硅中间体等领域的理论与应用研究。

能,如在制备环碳酸酯的反应过程中,氢键的存在大大促进了反应的催化效果[4]。

由于离子液体大多是黏稠的,作为溶剂而言,过高的黏稠度不利于有机反应的进程,因而如何降低离子液体的黏度是近年来的一个研究热点。

2　含硅离子液体的合成与应用

含硅离子液体的研究成果鲜见报道,其研究领域大概分为两类。一类是含硅离子液体(Ⅰ),主要是先通过烷基咪唑与含硅的卤代烷烃反应,制得中间体,然后进行离子交换,得到目标离子液体;第二类是含硅离子液体(Ⅱ),主要是先通过三甲基硅咪唑与卤代烃反应得到三甲基硅咪唑盐含硅离子液体,再进行离子交换得到目标离子液体。由于含硅离子液体(Ⅱ)的结构中存在易水解的 Si—N 键,因而性能不够稳定。

2.1　含硅离子液体(Ⅰ)

2005 年,Shirota 等[5]首先报道了制得两组离子液体:第一组是以 1-甲基-3-三甲基硅烷咪唑盐($[SiM\text{-}MIM]^+$)为阳离子,四氟硼酸根(BF_4^-)、三氟甲磺酰亚胺(Tf_2N^-)为阴离子的两种含硅离子液体;第二组是以 1-甲基 3-叔丁烷咪唑($[NP\text{-}MIm]^+$)为阳离子,BF_4^-、Tf_2N^- 为阴离子的两种传统型离子液体。科研人员首先测得了两组离子液体的黏度,并进行了系统对比,发现在 22℃时,第二组传统型离子液体的黏度都远远高于第一组含硅离子液体的黏度。之后他们又通过密度泛函理论计算分析得到电荷密度的数据,结果表明,以$[SiM\text{-}MIM]^+$为阳离子的离子液体的静电特性要弱于以$[NP\text{-}MIm]^+$为阳离子的离子液体的静电特性。之后,他们利用拉曼诱发克尔效应(OHD-RIKES)得到了离子液体的超快分子间的运动、振动和定向动力学数据,研究发现,以$[SiM\text{-}MIM]^+$为阳离子的离子液体中的分子运动平均频率比以$[NP\text{-}MIm]^+$为阳离子的离子液体的平均频率要低。

2007 年,Niedermeyer 等[6]合成了以三苯基甲基硅烷咪唑盐($[PhSiM\text{-}MIM]^+$)和含硅氧烷链咪唑盐($[SiOSiM\text{-}MIM]^+$)为阳离子,以 Tf_2N^- 为阴离子的两种含硅离子液体,并测定了其黏度、密度和玻璃化转变温度。之后,科研人员又将之前合成的$[SiM\text{-}MIM]^+$为阳离子的离子液体加入到黏度对比的行列中,发现在阴离子和温度相同的情况下,以$[PhSiM\text{-}MIM]^+$为阳离子的离子液体的黏度>以$[SiM\text{-}MIM]^+$为阳离子的离子液体的黏度>以$[SiOSiM\text{-}MIM]^+$为阳离子的离子液体的黏度。之后,他们同样利用了 OHD-RIKES、密度泛函数和分子振动光谱研究了 3 种离子液体的分子间作用力和分子动力学问题。其中,分子间动力学光谱为评价室温离子液体离子间的相互作用力强度提供了有力的理论依据,也为解释含硅室温离子液体黏度的降低提供了定性说明。

Shirota 课题组[7]合成了硅氧功能化离子液体,并将其与氯代 1-丁基-3-甲基咪唑盐进行了结构和性能的比较。结果表明,在分子量大大增加的情况下,黏度并没有上升太多,这要归功于硅氧烷链段的柔韧性,以及链段上硅甲基甲基基团的自由旋转,这个现象同时也表明了有机硅的优势在离子液体中得到了强有力的体现。

对以上几种含硅离子液体的应用研究,主要是比较侧链上官能团不同的咪唑类含硅离子液体对部分气体,如对氢气(H_2)、二氧化碳(CO_2)和一氧化碳(CO)吸收的影响。研究结果表明,这几种离子液体对这 3 种气体的吸收不是特别明显,后期如果定向设计关于气体吸收的离子液体,应该优化结构搭配,选择更合适的阴阳离子进行组合。

2.2　含硅离子液体(Ⅱ)

含硅离子液体(Ⅱ)主要是应用于分离化学领域,一般以三甲基硅咪唑为反应物进行合成,其制备方法与传统型离子液体相差无几。

2006 年,Li 等[8]报道了含硅离子液体 1-丁基-3-三甲基硅咪唑六氟磷酸盐($[Si\text{-}BIM^+][PF_6^-]$),利用其萃取汞离子($Hg^{2+}$)并进行反萃取,离子液体回收率高达 99.4%,这与含硅离子液体具有较高的表面活性、疏水性及低黏度是不可分割的。之后,他们又报道了关于利用此离子液体萃取铝离子(Al^{3+})和铅离子(Pb^{2+})的相关研究内容,结果表明回收率均接近 100%[9-10]。

2008 年,Cheng 等[11]报道了通过$[Si\text{-}BIM^+][PF_6^-]$进行选择性萃取。研究表明,在酸性条件下,细胞色素 C 的构型发生了转变,肽链得到了更好的伸展,疏水基团向外展露,增加了细胞色素在疏水性离子液体中的溶解性。同时,pH<2 时,铁(Fe)与氨基酸(Met80)之间的配位发生了断裂,空出了一个配位空间,促使咪唑阳离子进入到肽链孔穴与 Fe 发生配位,形成新的配位键,从而被萃取到离子液体中。

2.3　功能化离子液体

2011 年,张娇霞等[12]以 *N*-甲基-2-吡咯烷酮和

3-氯丙基三甲氧基硅烷为原料，合成了具有一定表面活性的功能化离子液体 *N*-(三甲氧硅丙基)-*N*-甲基-2-吡咯烷酮盐酸盐。结果表明，这种离子液体具有较低的表面张力，较宽的液体温度范围和较高的电导率，且随着温度的升高，电导率逐渐增强。

易芳文[13]合成了 12 种新型含硅离子液体，并对所合成的新型离子液体进行了表征。研究了含硅离子液体在作为溶剂和催化剂时对 3，4-二氢-2H-1，3-苯并噁嗪类化合物合成反应的影响。结果表明，其催化作用远好于对甲苯磺酸，但弱于四氯化锡($SnCl_4$)。同时，在 2-(1-取代苯胺乙基)苯酚的合成反应中，当不含硅的离子液体为溶剂时，大部分离子液体的性能比无水乙醇要好，尤其是 1-正丙基-3-甲基咪唑溴离子液体；当以含硅离子液体为溶剂时，反应产率的提高远远高于不含硅的离子液体。

李静静等[14]以咪唑、氢氧化钠和溴代癸烷为反应原料，经烷基化反应先合成中间体 *N*-癸基咪唑，然后在微波条件下与氯甲基三甲基硅烷进行季铵化反应得到功能化离子液体——氯化 1-(三甲基硅甲基)-3-癸基咪唑。研究发现，氯化 1-(三甲基硅甲基)-3-癸基咪唑在 25℃时的临界胶束浓度(CMC)为 4.12mmol/L，临界胶束浓度时的表面张力为 25.13mN/m。这种较高的表面活性与有机硅的加入是密不可分的。

谭景林[15]通过表面张力、电导率和动态光散射等研究了有机硅离子液体含硅吡咯醋酸盐(Si_4pyAc)、含硅吡咯氯酸盐(Si_4pyCl)和含硅吡咯硝酸盐(Si_4pyNO_3)在水溶液中的聚集行为，并探讨了平衡离子在阳离子有机硅表面活性剂的表面活性及聚集行为等方面的影响，发现这 3 种有机硅离子液体不仅具有优良的表面活性，且平衡离子的改变较大程度影响了有机硅离子液体的表面活性等性能。

曹洋等[16]以氯丙基甲基二甲氧基硅烷和六甲基二硅氧烷为原料，在浓硫酸的催化下合成了氯丙基三硅氧烷，之后与 1-甲基咪唑进行季铵化反应，制备了三硅氧型咪唑类离子液体表面活性剂。此外，研究人员还对其临界胶束浓度及表面张力进行了测定。结果表明，三硅氧烷咪唑离子液体表面活性剂的表面活性要远远好于长链烷基咪唑类离子液体。

Santosh 等[17]合成了两种新型咪唑型离子液体：三氟甲基磺酰(TFSI)阴离子乙醚功能化咪唑盐(1O2O2-Im-2O1)离子液体、TFSI 阴离子乙醚硅氧烷功能化咪唑盐(1O2O2-Im-1SiOSi)离子液体。研究人员将这两种离子液体的混合物与碳酸丙二酯相结合作为锂离子电池的电解质，并研究了其电化学稳定性和电导率。结果表明，这两种新型离子液体的引入大大提高了电池的导电性能和热稳定性。

Takatsugu 等[18]合成了不同种含硅或 Si—O—Si 基团的低黏度离子液体，并与传统溶剂进行了性能比较。研究发现，在相同黏度尤其是高黏度区域内，这些含硅离子液体对小分子溶解物和 CO 的扩散性要远远快于传统型离子液体。

3 结语

离子液体作为绿色溶剂，在化工领域的应用得到了飞速发展，当初只作为溶剂和催化剂参与反应，近年来已在萃取分离、电化学、纳米材料和功能新材料等领域广泛应用。含硅离子液体因其较好的疏水性、表面活性和低黏度而备受瞩目。合理设计并制备低成本、高活性的含硅离子液体，将是今后新型离子液体研究的一大热点。

参考文献

[1] Walden P，Acad B.Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J].Bull Acadlmper Sci (St Petersburg)，1914，1800：405-422.

[2] 蒋平平，李晓婷，冷炎，等.离子液体制备及其化工应用进展[J].化工进展，2014，33(11)：2815-2828.

[3] 冯圣玉，张洁，李美江，等.有机硅高分子及其应用[M].北京：化学工业出版社，2004，24-89.

[4] Sun J，Cheng W G，Fan W，et al.Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO_2[J].Catal Today，2009，148：361-367.

[5] Shirota H，Castner E W.Why are viscosities lower for ionic liquids with-$CH_2Si(CH_3)_3$vs-$CH_2C(CH_3)_3$ substitutions on the imidazolium cations[J].The Journal of Physical Chemistry B，2005，109(46)：21576-21585.

[6] Niedermeyer H，Abrani M A，Lickiss P D，et al.Understanding siloxane functionalized ionic liquids[J].Physical Chemistry Chemical Physics，2010，12(8)：2018-2029.

[7] Shirota H，Wishart J F，Castner E W.Intermolecular Interactions and Dynamics of room temperature ionic liquids that have sily-and siloxy-substituted imidazolium cations[J].The Journal of Physical Chemistry B，2007，111(18)：4819-4829.

[8] Li Z J，Wei Q，Yuan E，et al.A new room temperature ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate as a solvent for extraction and preconcentration of mercury with determination by cold vapor atomic absorption spectrometry[J].Talanta，2007，71(1)：68-72.

[9] Li Z J，Lu N，Zhou X，et al.Extraction spectrophotometric de-

termination of aluminum in dialysis concentrates with 3,5-diterbutylsalicylfluorone and ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilyl-imidazolium hexafluorophosphate[J].Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis,2007,43(5):1609-1614.

[10] 单海霞,李在均.新型离子液体富集-石墨炉原子吸收法测定透析液中超痕量铅[J].光谱学与光谱分析,2008,28(1):214-217.

[11] Cheng D H,Chen X W,Shu Y,et al.Selective extraction/isolation of hemoglobin with ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate ($BtmsimPF_6$)[J].Talanta,2008,75(5):1270-1278.

[12] 张娇霞,郑亚萍,兰岚,等.具有表明活性的功能化离子液体 *N*-(三甲氧硅丙基)-*N*-甲基-2-2 吡咯烷酮盐酸盐的合成与表征[J].有机化学,2011,31(7):1076-1080.

[13] 易芳文.新型含硅离子液体的合成及其在有机合成中的应用[D].湘潭:湖南科技大学,2012.

[14] 李静静,赵地顺,胡晶晶,等.氯化 1-(三甲基硅甲基)-3-癸基咪唑的合成及性能[J].精细化工,2015,32(12):1360-1363.

[15] 谭景林.阳离子有机硅表面活性剂的制备及其聚集行为研究[D].济南:山东大学,2014.

[16] 曹洋,杜志平,王国永.三硅氧烷咪唑离子液体表面活性剂的合成与表面活性[J].日用化学工业,2011,41(6):391-394.

[17] Santosh C,Aarti T,Tharamani C N,et al.Ether and siloxane functionalized ionic liquids and their mixtures as electrolyte for lithium-ion batteries[J].Phys Chem Chem Phys,2016(18):16116-16126.

[18] Takatsugu E,Shinya N,Yuki M,et al.Fast solute diffusivity in ionic liquids with silyl or siloxane groups studied by the transient grating method[J].Chemical Physics,2016(472):128-134.

收稿日期:2016-12-19
修稿日期:2018-01-18

(上接第 8 页)

[19] Li Y H,Zhang H Y,Wu B W,et al.Improving the oxidation resistance and stability of Ag nanoparticles by coating with multilayered reduced graphene oxide[J].Applied Surface Science,2017,425:194.

[20] Li Z Q,Qi M Y,Tu C Y,et al.Highly efficient removal of chlorotetracycline from aqueous solution using graphene oxide/TiO_2 composite:properties and mechanism[J].Applied Surface Science,2017,425:765.

[21] Ma W,Zhang F,Li L P,et al.Facile synthesis of mesocrystalline SnO_2 nanorods on reduced graphene oxide sheets:an appealing multifunctional affinity probe for sequential enrichment of endogenous peptides and phosphopeptides[J].Acs Applied Materials & Interfaces,2016,8(51):35099.

[22] Oliveira R D,Santos C S,Ferreira R T,et al.Interfacial characterization and supercapacitive properties of polyaniline-gum arabic nanocomposite/graphene oxide LbL modified electrodes[J].Applied Surface Science,2017,425:16.

[23] Wang F P,Li G F,Zhou Q Q,et al.One-step hydrothermal synthesis of sandwich-type $NiCo_2S_4$@reduced graphene oxide composite as active electrode material for supercapacitors[J].Applied Surface Science,2017,425:180.

[24] Zhang Y,Hao H L,Wang L L.Effect of morphology and defect density on electron transfer of electrochemically reduced graphene oxide[J].Applied Surface Science,2016,390:385.

[25] Cruz-Silva R,Endo M,Terrones M.Graphene oxide films,fibers,and membranes[J].Nanotechnology Reviews,2016,5(4):377.

[26] Hao R,Zhang C Y,Lu Y,et al.Preparation and surface-enhanced raman scattering effect of graphene oxide/(Au/Ag) hybrid materials[J].Progress in Chemistry,2016,28(8):1186.

[27] 黄国家,陈志刚,李茂东,等.石墨烯和氧化石墨烯的表面功能化改性[J].化学学报,2016,74(10):789.

[28] Khan Z U,Kausar A,Ullah H,et al.A review of graphene oxide,graphene buckypaper,and polymer/graphene composites:properties and fabrication techniques[J].Journal of Plastic Film & Sheeting,2016,32(4):336.

收稿日期:2017-11-14
修稿日期:2017-12-13

(上接第 11 页)

[22] 苍风波,蔡怀福.负离子添加剂在涂料中的应用[J].中国涂料,2003,34(2):60-61.

[23] 陈春云,姚尧,吴永伟,等.环境功能负离子涂料的制备及抗菌性能研究[J].中山大学学报(自然科学版),2007,46(1):171-172.

[24] 禚昌亚.尼龙 6 负离子纤维的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2011.

[25] 姜迎娟,葛艳蕊,张瑜.负离子功能 PET 纤维的研制[J].聚酯工业,2011,24(4):17-19.

[26] 李青山,胡玉洁,任长权,等.负离子丙纶的制备及应用[J].合成纤维工业,2004,27(5):43-44.

[27] 王连军,刘方.聚酯负离子纤维的制备及其性能研究[J].聚酯工业,2007,19(6):14-17.

[28] 杜冰,魏取福,郑来久.基于静电纺丝制备电气石/海藻酸钠/聚乙烯醇复合纤维[J].化工新型材料,2015,43(5):40-42.

[29] Hu Y M,Yang X.The surface organic modification of tourmaline powder by Span60 and its composite[J].Applied Surface Science,2012,258(19):7540-7545.

[30] 任飞,张多.电气石/HDPE 复合材料的功能性研究[C].重庆:中国仪器仪表学会仪表功能材料分会,2011.

[31] 郭彬,李青山,吕珍珍,等.梅花电气石改性 PBT 回收料研究[J].现代塑料加工应用,2011,23(3):17-19.

[32] 钟湖.电气石/聚丙烯酸酯复合乳液的合成及其性能研究[D].延吉:延边大学,2013.

[33] Yeh J T,Wei W,Hsiung H,et al.An investigation of negative air ions releasing properties of tourmaline contained polypropylene resins[J].Journal of Polymer Engineering,2006,26(1):117-132.

[34] Yeh J T,Hsiung H H,Wei W,et al.Negative air ion releasing properties of tourmaline/bamboo charcoal compounds containing ethylene propylene dieneterpolymer/polypropylene composites[J].Journal of Applied Polymer Science,2009,113(2):1097-1110.

收稿日期:2017-01-04
修稿日期:2018-01-28