

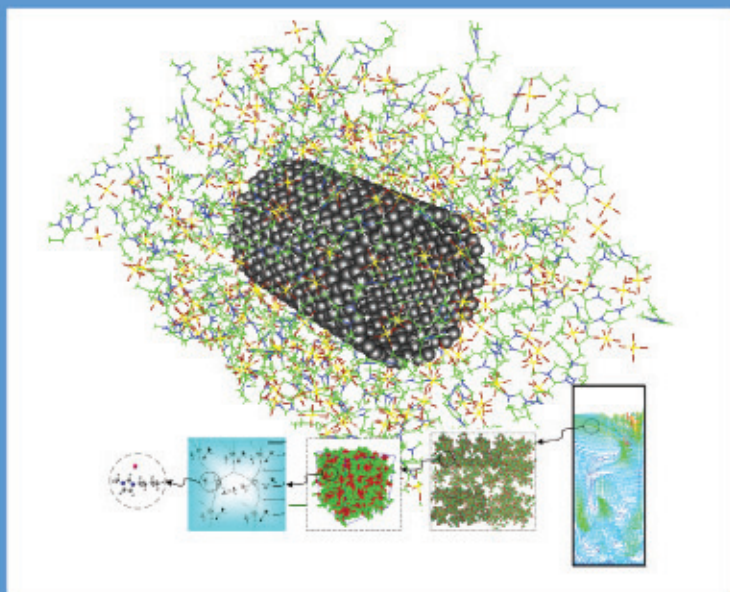
21世纪科学版化学专著系列



# 离子液体与绿色化学

张锁江 徐春明 吕兴梅 周清 等 编著

GH



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

# 离子液体与绿色化学

张锁江 徐春明 吕兴梅 周 清 等编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

离子液体是国际绿色化学的前沿和热点。本书以离子液体和绿色化学的前沿科学研究为主线,系统介绍离子液体在绿色化学方面的最新研究成果和进展,包括离子液体的结构与性质关系以及离子液体在催化与分离、有机合成与材料制备、资源与环境领域中的应用。本书是由国内从事离子液体研究的高等院校、科研院所的专家共同撰写完成的,重点反映2000年以后该领域的最新进展和我国化学家在此方面的贡献,选择性地对其中具有重要意义的方面进行系统探讨,是一部全面介绍离子液体在绿色化学方面最新研究的专著。

本书可供化学、化工、材料、能源、环境等领域的高科技研究人员及相关专业高等院校的师生参考,也可供各级管理人员参考。

---

### 图书在版编目(CIP)数据

离子液体与绿色化学/张锁江,徐春明,吕兴梅,周清等编著. —北京:科学出版社,2009

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 978-7-03-024616-5

I. 离… II. ①张… ②徐… ③吕… ④周… III. 熔融盐电解质-研究  
IV. O646.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第079213号

---

责任编辑:朱丽 张秀兰/责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

**科学出版社** 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

**中国科学院印刷厂** 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2009年5月第一版 开本:B5(720×1000)

2009年5月第一次印刷 印张:42 3/4 彩插:4

印数:1—2 000 字数:842 000

定价:129.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

# 《离子液体与绿色化学》撰稿人

- 第 1 章** 1.1 张兆富 韩布兴 (中国科学院化学研究所)  
1.2 包伟良 (浙江大学)  
1.3 徐春明 孟祥海 (中国石油大学)  
1.4 张锁江 吕兴梅 周 清 (中国科学院过程工程研究所)
- 第 2 章** 2.1 董 坤 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)  
2.2 刘晓敏 周国辉 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)  
2.3 周 清 吕兴梅 张锁江 徐琰 (中国科学院过程工程研究所)  
2.4 彭昌军 刘洪来 (华东理工大学)  
2.5 吴卫泽 (北京化工大学)  
2.6 赵锁奇 孙学文 浮东宝 (中国石油大学)  
2.7 张建玲 (中国科学院化学研究所)  
2.8 吴国忠 (中国科学院上海应用物理研究所)
- 第 3 章** 3.1 何良年 王金泉 窦晓勇 (南开大学)  
3.2 孙 剑 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)  
3.3 刘植昌 张 睿 刘 鹰 (中国石油大学)  
3.4 李雪辉 (华南理工大学)  
3.5 余 江 (北京化工大学)  
3.6 郭 晨 江洋洋 (中国科学院过程工程研究所)  
3.7 陈 继 李德谦 (中国科学院长春应用化学研究所)
- 第 4 章** 4.1 王 磊 田志坚 (中国科学院大连化学物理研究所)  
4.2 苗镇江 刘志敏 (中国科学院化学研究所)  
4.3 韩丽君 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

4.4 陈人杰 吴 锋 (北京理工大学)

王兆翔 陈立泉 (中国科学院物理研究所)

4.5 岳贵宽 吕兴梅 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

4.6 王保国 (清华大学)

4.7 吴林波 (浙江大学)

**第 5 章** 5.1 曹 妍 李会泉 (中国科学院过程工程研究所)

张 军 (中国科学院化学研究所)

5.2 王 慧 李增喜 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

5.3 董海峰 张香平 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

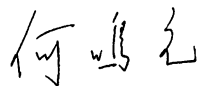
5.4 于英豪 吕兴梅 周 清 张锁江 (中国科学院过程工程研究所)

## 序 一

当今人类社会面临着巨大的挑战，能源短缺和温室效应严重阻碍了可持续发展。如何在保持经济增长的同时，开发新能源并降低能源消耗，而且使环境不断改善，无疑是绿色过程技术发展的方向和使命。离子液体作为一类新型介质为绿色过程工程技术的突破提供了创新的源头，为解决能源和环境问题带来了新的机遇。

2007年9月，由中国科学技术协会主办，中国科学院过程工程研究所、中国石油大学(北京)、浙江大学、化学工业出版社共同承办的第143次青年科学家论坛——“离子液体与绿色化学”在北京召开，近百名离子液体研究领域的青年学者及专家与会，针对当前离子液体研究领域的新发展、新突破以及离子液体研究及未来工业应用过程中遇到的瓶颈问题进行了深入的探讨。基于此，经多方参会人员努力，形成了《离子液体与绿色化学》。

全书涉及离子液体的分子模拟、物理化学性质及其在能源、资源、环境等多方面的应用。相信该书的出版不仅会对促进我国离子液体的理论和技术创新产生重要影响，也有助于其他领域学者专家了解并共同致力于离子液体科学技术的发展。更希望该书的出版，可以促进我国离子液体的大规模产业化应用，为国家节能减排和可持续发展作出贡献。



2008年12月5日

## 序 二

It is refreshing to see the field of Ionic Liquids placed into the context of Green Chemistry once again. With over 15 000 Ionic Liquid publications in the past decade, we have seen tremendous positive and negative hype regarding the ‘greenness’ of Ionic Liquids. Often this has come from a misunderstanding of the relationship between Ionic Liquids and Green Chemistry.

At the very beginnings of the field, the Ionic Liquid community met at a NATO Advanced Research Workshop in Crete (April 12~16, 2000) to discuss the research agenda for the field. The workshop, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, had 12 major outcomes, but the one relevant here was:

*Combined with green chemistry, a new paradigm in thinking about synthesis in general, IL provide an opportunity for science/engineering/business to work together from the beginning of the fields’ development.*<sup>i</sup>

Nonetheless, because of technological advances in the field (well over 1500 patent applications have been filed in the past decade), the tenets of Green Chemistry are often lost or overlooked in favor of commercial success. It is incumbent upon those in the field developing new technology to remember that long term sustainability for our society will rest upon our development of new sustainable technologies. Thus while we should not let Green Chemistry *define* the field of Ionic Liquids, we should always ensure that Green Chemistry does *guide* the field of Ionic Liquids.



*Robin Rogers is Robert Ramsay Chair of Chemistry and director of the Center for Green Manufacturing at The University of Alabama (USA). He is also Chair in Green Chemistry and the director of the Queen’s University Ionic Liquid Laboratories at the Queen’s University of Belfast (UK).*

---

<sup>i</sup> *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry–Vol 92, Rogers R D; Seddon K R; Volkov S (Eds); Kluwer: Dordrecht, 2003; 553 pp.

# 前 言

离子液体是国际绿色化学的前沿和热点。近十年来,离子液体的基础和应用研究取得了突飞猛进的发展,展示了其重要的科学价值和巨大的应用潜力,为解决能源、资源、环境等重大战略性问题提供了新机遇。然而,离子液体作为一类崭新的物质体系,迄今为止,人们对其认识还十分有限,单一技术或局部创新面临技术、经济、环境等多项挑战,如何通过学科交叉和技术集成,实现对离子液体的共性科学规律和关键技术的新突破,成为当前学术界、工业界和管理部门共同关注的问题。在这样一种形势下,在中国科学技术协会以及化学工业出版社、中国科学院过程工程研究所、中国石油大学(北京)、浙江大学等单位领导的大力支持下,“离子液体与绿色化学”青年科学家论坛于2007年9月在北京召开。这次论坛对促进我国离子液体的理论和技术创新、相互之间的交流与合作尤其是视野拓展和联合攻关产生了极为重要的作用。

本书是在此次论坛的基础上,对离子液体的最新发展按照研究领域进行了划分与整合后的成果。由于离子液体发展历史较短而应用领域又极其广泛,涉及众多交叉学科,因此本书由国内不同领域离子液体方面的专家共同撰写,这样充分地体现了离子液体研究领域的活跃性和宽泛性,也展现了不同的学术思想和创新理念。从不同侧面完整地反映现今离子液体发展的前沿,准确地把握离子液体研究中的关键性问题和未来发展趋势,以便更好地促进离子液体在我国的进一步开发应用及探索。

本书系统介绍了国内外离子液体领域在基础和应用研究方面的发展现状及发展趋势。贯穿离子液体与绿色化学于全书,详细介绍离子液体的分子模拟、物理化学性质及其在能源、资源、环境等方面的应用研究现状。作为专著,本书侧重于分析离子液体的研究方法及发展趋势,并收集了国内外该领域的最新进展,使读者能及时了解和把握离子液体的科学前沿。全书共分为5章,第1章介绍离子液体与绿色化学的发展历史及其在新的产业革命中的机遇与挑战;第2章介绍离子液体的结构与性质关系,包括离子液体的量化计算、分子模拟、纯物质及混合物的物性测定及一些重要性质的预测方法等;第3章介绍离子液体在催化与分离中的应用,特别是催化机理和分离原理的阐述;第4章主要介绍离子液体在有机合成与材料制备中的应用,包括离子液体在其中的不同作用,介质和模板剂等;第5章介绍离子液体在资源与环境中的应用,包括离子液体的毒性和环境影响等。本书是全面介绍离子液体在绿色化学中的最新进展的一部专著,涵盖离子液体研究所涉及的理



论、实验、计算等各个方面的内容和知识,为全面了解离子液体的性质和应用提供了更多层次的关注。本书对促进我国离子液体的理论和技术创新、各领域之间的相互交流与合作将产生极为重要的影响。

本书的出版是众多专家学者共同努力的结晶,在此谨向他们表示感谢,本书的出版也得到了国家科学技术学术著作出版基金的资助,在此一并表示衷心的感谢。本书内容涵盖离子液体研究的不同领域,各部分内容相对独立,对于交叉部分,考虑到各部分的完整性会有一些必要的重复,敬请读者谅解。由于离子液体是一门新兴的多学科交叉渗透的领域,涉及知识面广,而我们的知识和经历都十分有限,有些观点和结论尚待商讨,错误、纰漏之处难以避免,敬请广大读者批评指正。

作 者

2008 年 12 月

# 目 录

序一

序二

前言

第 1 章 离子液体与绿色化学展望	1
1.1 离子液体性质及其在绿色化学中的应用	1
1.1.1 离子液体的性质研究	1
1.1.2 离子液体在绿色化学中的应用	6
1.1.3 展望	9
参考文献	9
1.2 手性离子液体的合成及其在有机反应中的应用	16
1.2.1 手性离子液体的合成	16
1.2.2 手性离子液体的应用研究	39
1.2.3 结论	48
参考文献	52
1.3 离子液体及其在石油化工中的应用	55
1.3.1 离子液体在轻质油品脱硫中的应用	56
1.3.2 离子液体在低碳烯烃齐聚中的应用	60
1.3.3 离子液体在轻烃异构化中的应用	62
1.3.4 离子液体在碳四烷基化中的应用	64
1.3.5 离子液体在芳香烃烷基化中的应用	66
1.3.6 离子液体在芳香烃酰基化中的应用	68
1.3.7 离子液体在环己酮肟 Beckmann 重排反应中的应用	69
1.3.8 结论及展望	71
参考文献	71
1.4 离子液体的过程工程基础	75
1.4.1 离子液体的多尺度结构	76
1.4.2 离子液体的单元反应器及其强化技术	77
1.4.3 离子液体的生命周期分析	78
1.4.4 基于离子液体的前瞻性重大战略技术	81
参考文献	82

<b>第 2 章 离子液体的结构与性质关系</b> .....	85
2.1 离子液体的结构和量子化学研究 .....	85
2.1.1 研究现状 .....	85
2.1.2 发展方向 .....	92
2.1.3 结论 .....	93
参考文献 .....	93
2.2 离子液体的分子动力学模拟 .....	95
2.2.1 分子力学力场 .....	96
2.2.2 纯离子液体的分子模拟 .....	108
2.2.3 离子液体混合体系的分子模拟 .....	117
2.2.4 发展方向及展望 .....	118
参考文献 .....	119
2.3 离子液体的挥发性研究 .....	124
2.3.1 离子液体的挥发性及其挥发机理 .....	125
2.3.2 离子液体的气液相平衡研究 .....	128
2.3.3 结论与展望 .....	130
参考文献 .....	131
2.4 离子液体及其相平衡的关联与预测模型 .....	133
2.4.1 研究现状及进展 .....	133
2.4.2 研究方法及相关科学问题 .....	145
2.4.3 研究前沿 .....	148
2.4.4 发展方向及展望 .....	152
参考文献 .....	153
2.5 离子液体与超临界 CO <sub>2</sub> 体系的热力学研究 .....	156
2.5.1 CO <sub>2</sub> 和离子液体的相行为 .....	156
2.5.2 高压 CO <sub>2</sub> 对离子液体性质的影响 .....	162
2.5.3 离子液体、CO <sub>2</sub> 和有机溶剂 (或水) 体系的相行为 .....	165
2.5.4 离子液体、CO <sub>2</sub> 和其他气体的相图 .....	173
2.5.5 离子液体/CO <sub>2</sub> 相行为对其中化学反应的影响 .....	173
2.5.6 离子液体/超临界 CO <sub>2</sub> 体系的应用研究 .....	176
2.5.7 结论 .....	180
参考文献 .....	181
2.6 离子液体与超临界流体萃取体系的相平衡研究 .....	185
2.6.1 超临界流体-离子液体二元系的高压相行为 .....	186
2.6.2 超临界流体-离子液体二元系高压相行为的模型化研究 .....	191

2.6.3	超临界流体-离子液体-有机物三元系的高压相平衡及模型化研究	203
2.6.4	结论及展望	215
	参考文献	216
2.7	离子液体微乳液的性质及其应用研究	222
2.7.1	研究现状及进展	222
2.7.2	研究类型	223
2.7.3	研究内容	228
2.7.4	发展方向及展望	234
	参考文献	234
2.8	离子液体在固体表面的相变研究	236
2.8.1	离子液体的结晶及相行为	237
2.8.2	云母表面离子液体的固液共存现象	238
2.8.3	石墨表面诱导离子液体形成稳定固体层	239
2.8.4	离子液体在碳纳米管空腔内转变成高熔点晶体	242
2.8.5	离子液体在纳米材料表面的熔点变化	244
	参考文献	245
<b>第 3 章</b>	<b>离子液体在催化与分离中的应用</b>	<b>249</b>
3.1	离子液体与二氧化碳的化学转化利用	249
3.1.1	研究现状及进展	249
3.1.2	离子液体催化二氧化碳的功能化转化	253
3.1.3	发展方向及展望	269
	参考文献	271
3.2	CO <sub>2</sub> 的离子液体吸收及工业应用研究	275
3.2.1	CO <sub>2</sub> 主要的吸收固定方法	275
3.2.2	离子液体吸收 CO <sub>2</sub>	277
3.2.3	基于离子液体的 CO <sub>2</sub> 固定转化在工业上的应用	284
3.2.4	展望	289
	参考文献	290
3.3	离子液体烷基化反应新过程	294
3.3.1	烷基化技术的现状及研究进展	294
3.3.2	复合离子液体烷基化	303
3.3.3	发展方向及展望	323
	参考文献	323
3.4	碱性离子液体分子设计、碱性表征及其应用	325
3.4.1	碱性离子液体的起源、定义与分类	326

3.4.2	碱性离子液体的研究进展	327
3.4.3	碱性离子液体的分子设计与碱性表征	335
3.4.4	总结与展望	339
	参考文献	339
3.5	离子液体湿法催化酸性气体的应用研究	343
3.5.1	研究现状及进展	343
3.5.2	功能化离子液体气体反应催化平台	349
3.5.3	高温湿法催化氧化煤气脱硫的研究	356
3.5.4	发展方向及展望	358
	参考文献	359
3.6	离子液体在药物萃取分离中的应用研究	361
3.6.1	研究现状及进展	361
3.6.2	关键科学问题	376
3.6.3	发展方向	378
3.6.4	结论及展望	381
	参考文献	381
3.7	离子液体在稀土及相关金属分离中的应用	385
3.7.1	研究现状及进展	385
3.7.2	咪唑离子液体/萃取剂的萃取体系	386
3.7.3	功能性离子液体	398
3.7.4	离子液体的固定及应用	399
3.7.5	利用离子液体制备生物吸附剂及应用	404
3.7.6	应用离子液体制备稀土氟化物	405
3.7.7	发展方向及展望	406
	参考文献	407
<b>第 4 章</b>	<b>离子液体在有机合成与材料制备中的应用</b>	<b>410</b>
4.1	离子热合成磷酸铝分子筛及其性能研究	410
4.1.1	研究现状及进展	410
4.1.2	常规加热法合成磷酸铝分子筛	411
4.1.3	微波加热法合成磷酸铝分子筛	419
4.1.4	离子热合成杂原子磷酸铝分子筛及其性能研究	422
4.1.5	结论及展望	435
	参考文献	436
4.2	离子液体中纳米材料的合成研究	439
4.2.1	研究现状及进展	439

4.2.2 发展方向及展望	460
参考文献	461
4.3 离子液体在无机材料制备中的研究进展	464
4.3.1 离子液体在金属-有机化合物合成中的应用	465
4.3.2 离子热合成金属草酸磷酸盐化合物	468
4.3.3 离子液体在合成无机金属簇中的应用	468
4.3.4 离子液体在形成金属配合物中的应用	468
4.3.5 离子液体在其他无机化合物合成中的应用	469
4.3.6 发展方向及展望	470
参考文献	471
4.4 离子液体的电化学应用	473
4.4.1 离子液体在二次电池中的应用	474
4.4.2 离子液体在电化学电容器中的应用	495
4.4.3 离子液体在燃料电池中的应用	505
参考文献	514
4.5 离子液体中的金属电沉积研究	524
4.5.1 研究现状及进展	524
4.5.2 关键科学问题	533
4.5.3 发展方向和建议	535
4.5.4 结论与展望	537
参考文献	538
4.6 离子液体支撑液膜制备与应用	544
4.6.1 离子液体支撑液膜基本概念	544
4.6.2 典型的膜材料制备方法	547
4.6.3 典型的分离过程应用研究	549
4.6.4 离子液体支撑液膜材料设计	559
4.6.5 发展方向及展望	564
参考文献	565
4.7 固载化离子液体及其应用	569
4.7.1 离子液体负载化方法	569
4.7.2 负载化离子液体在催化反应中的应用	579
4.7.3 负载化离子液体在分离过程中的应用	582
4.7.4 负载化离子液体用作聚电解质	591
4.7.5 发展方向及展望	592
参考文献	593

<b>第 5 章 离子液体在资源与环境中的应用</b> .....	599
5.1 离子液体在纤维素科学研究中的新进展 .....	599
5.1.1 纤维素在离子液体中的溶解 .....	600
5.1.2 纤维素在离子液体中的再生 .....	606
5.1.3 纤维素在离子液体中的均相衍生化 .....	612
5.1.4 纤维素在离子液体中的水解 .....	618
5.1.5 结论与展望 .....	620
参考文献 .....	622
5.2 离子液体在聚合物再资源化中的应用 .....	625
5.2.1 离子液体在聚合物降解中的应用进展 .....	626
5.2.2 发展方向及展望 .....	631
参考文献 .....	631
5.3 离子液体在大气污染控制中的应用 .....	632
5.3.1 有毒有害气体污染现状及控制手段 .....	632
5.3.2 离子液体在大气污染控制中的研究 .....	633
5.3.3 石油化工炼厂气中混合 C <sub>4</sub> 的吸收分离 .....	638
参考文献 .....	642
5.4 离子液体的生物可降解性研究 .....	644
5.4.1 生物降解的分类及机理 .....	646
5.4.2 离子液体可生物降解性研究方法 .....	650
5.4.3 发展方向及展望 .....	662
参考文献 .....	663

# 第 1 章 离子液体与绿色化学展望

## 1.1 离子液体性质及其在绿色化学中的应用

离子液体也称为室温离子液体或低温熔融盐，通常是指熔点低于 100 °C 的有机盐。由于完全由离子组成，离子液体有许多不同于常规有机溶剂的性质，如熔点低、不挥发、液程范围宽、热稳定性好、溶解能力强、性质可调、不易燃烧、电化学窗口宽等。由于具有不挥发等特性，许多离子液体可以作为绿色溶剂。可以通过设计和改变阴阳离子的结构和组成来调节离子液体的性质，以达到特定的应用目的。

离子液体的性质是其应用的基础，因此研究离子液体的性质，无论是从研究还是从工业应用的角度上讲都是必要的。离子液体的性质及应用研究在文献中已经有大量报道<sup>[1~6]</sup>，在这里主要介绍我们最近在此方面的一些研究结果。

### 1.1.1 离子液体的性质研究

#### 1. 离子液体在有机溶剂溶液中的微极性和聚集行为

在实际应用中，离子液体一般与其他物质共存，如反应物、催化剂、产物、萃取剂等。有研究表明，混合溶剂可以用于调节反应速率和选择性<sup>[7,8]</sup>。因此，加深对离子液体的结构及其物理化学性质的了解是很有必要的。许多研究者开展了这方面的研究，如 Brennecke 等分别研究了咪唑基离子液体与水和醇的相行为<sup>[9,10]</sup>；Seddon 等研究了水和有机溶剂对离子液体黏度、密度、核磁中氢原子位移的影响<sup>[2]</sup>；活度系数、气体溶解度等性质也已经有所研究<sup>[11,12]</sup>。有人还研究了 [bmim][PF<sub>6</sub>]/水、[bmim][PF<sub>6</sub>]/乙醇、[bmim][PF<sub>6</sub>]/乙醇/水体系中染料的显色行为，发现显色剂的行为有异常现象<sup>[13~15]</sup>。

通过光谱方法对离子液体及其溶液的性质进行研究<sup>[16~18]</sup>，发现离子液体中存在着特殊的结构。另外，一些研究者通过计算模拟提供了纯离子液体体系结构方面的一些信息<sup>[19,20]</sup>。有研究表明，当水在离子液体中浓度较低时，水分子彼此分散；而浓度较高时，水分子之间形成聚集体<sup>[21,22]</sup>。有研究者发现短链离子液体在水和氯仿中能形成聚集体<sup>[23,24]</sup>。与纯离子液体相比，对离子液体溶液的研究相对较少，其物理化学性质还需要进一步研究。

极性参数  $\pi^*$  可以用来衡量溶剂和溶质之间的相互作用，如色散力、诱导力、静电力。也就是说，它可以用来表征溶剂的偶极距和极化率<sup>[25~28]</sup>。 $\pi^*$  与探针在溶剂



中的电子跃迁能有关, 可以通过探针最大吸收波长的位置计算得到。我们以  $N, N$ -二甲基-4-硝基苯胺为探针测定了  $\pi^*$  随离子液体溶液浓度的变化 (图 1.1)<sup>[29]</sup>。

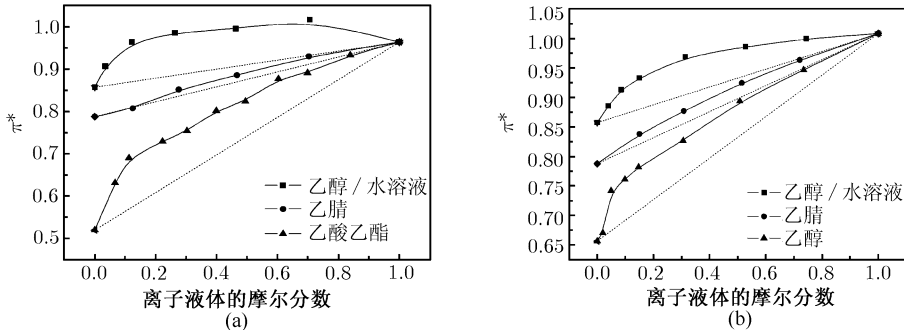


图 1.1 [bmim][PF<sub>6</sub>](a)、[bmim][BF<sub>4</sub>](b) 溶液中  $\pi^*$  随离子液体体积分数的变化  
乙醇水溶液中, 水和乙醇的物质的量比为 4:6

如果溶液为理想溶液, 探针周围微观环境的组成与体相的组成相同,  $\pi^*$  应与离子液体的体积比呈线性关系, 如图 1.1 中虚线所示。两种离子液体的乙腈溶液  $\pi^*$  曲线偏离直线较小, 其他几种溶液中偏离较大。这表明, 乙腈溶液中离子液体的聚集不明显, 其他溶液中离子液体有明显的聚集, 即使是在稀溶液中也是如此。

为了更清楚地了解在没有探针的情况下, 离子液体在溶液中的聚集, Li 等测定了离子液体摩尔电导率随浓度的变化<sup>[29]</sup>, 图 1.2 是 [bmim][PF<sub>6</sub>] 在乙醇水溶液和乙酸乙酯中的摩尔电导率随浓度的变化。可以看出, [bmim][PF<sub>6</sub>] 在乙醇水溶液中的摩尔电导率随浓度的增大而减小, 在 0.505 mol/L 处出现一个折点。这是由于随离子液体浓度增大, 离子之间的相互作用增强, 从而使离子运动速率降低, 导电能力降低。当浓度达到一定程度时, 离子液体聚集体开始形成。[bmim][PF<sub>6</sub>] 在乙

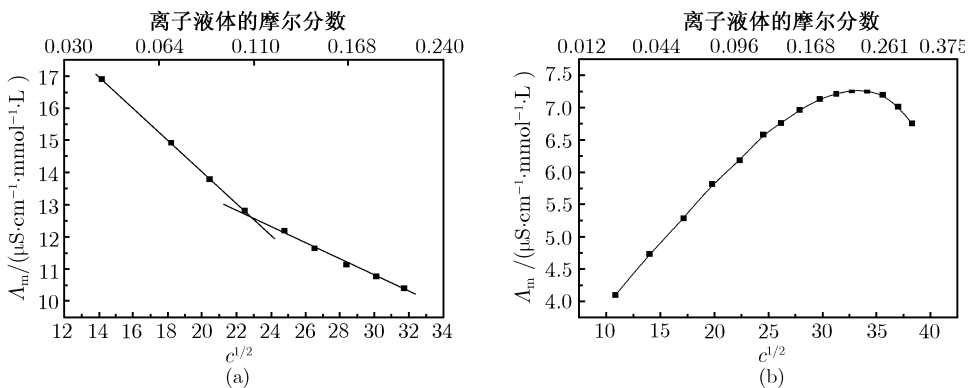


图 1.2 离子液体摩尔电导率随浓度的变化

(a) [bmim][PF<sub>6</sub>]-乙醇水溶液, 水和乙醇的物质的量比为 4:6; (b) [bmim][PF<sub>6</sub>]-乙酸乙酯溶液

酸乙酯溶液中的摩尔电导率随浓度的增加先增大后降低,出现极大值。可能的原因是:溶液中,离子、离子对、离子液体聚集体并存,在较低浓度范围内,离子液体主要以离子对形式存在,而离子对是电中性,对电导的贡献很小,浓度增加有利于形成大的带电聚集体,从而使摩尔电导率升高;浓度继续增加,由于离子间相互作用的增强以及溶液的黏度增加,导致摩尔电导率下降。

## 2. 水和有机溶剂对离子液体解离的影响

研究表明,溶剂可以强烈地影响离子液体的物理性质,如黏度<sup>[2,30,31]</sup>、极性<sup>[32]</sup>和溶解性<sup>[15,33]</sup>。一些研究者报道了离子液体溶液的电导率<sup>[34~38]</sup>,但这方面的数据非常有限。虽然实验和计算机模拟都证实了离子液体和离子液体溶液中离子对的存在<sup>[18,20,39]</sup>,但分子溶剂对离子缔合的影响及机理并不清楚。

Tokuda 等<sup>[40]</sup>测定了 *N,N*-二乙基-*N*-2-甲氧基乙基-*N*-甲基铵与不同阴离子组成的离子液体及其在环状碳酸酯、1, 2-二氯乙烷中的电导率和自扩散系数。由扩散系数计算所得的摩尔电导率远远大于实测摩尔电导率,由此可推测这两种溶剂显著地促进了离子液体的缔合。另外,有研究显示,水的存在对 [bmim][PF<sub>6</sub>] 的缔合几乎无影响<sup>[41]</sup>。

Li 等<sup>[42]</sup>分别测定了不同温度下, [bmim][PF<sub>6</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>]、[bmim][CF<sub>3</sub>COO] 的密度、黏度和电导率。离子液体的密度随温度的上升直线下降;在同一温度下,三种离子液体的密度随阴离子摩尔质量的降低而降低,其密度大小顺序为: [bmim][PF<sub>6</sub>] > [bmim][CF<sub>3</sub>COO] > [bmim][BF<sub>4</sub>]。离子液体的电导率随温度的升高而升高、黏度随温度的升高而下降。在同一温度下,三种离子液体的黏度大小顺序为 [bmim][PF<sub>6</sub>] > [bmim][BF<sub>4</sub>] > [bmim][CF<sub>3</sub>COO], 电导率的大小顺序正好相反。研究表明,纯离子液体的解离几乎与温度无关<sup>[43~47]</sup>,因此,可以近似认为离子液体的电导率只与黏度有关。图 1.3 中纯离子液体电导率随黏度倒数的直线变化也证明了这一点。同时,图 1.3 也给出了各种溶液电导率随淌度 ( $\eta^{-1}$ ) 的变化。溶液的电导率随淌度的增大而增大,当少量溶剂加入时,同一种离子液体的各种溶液在同一黏度时摩尔电导率差别不明显。当更多的溶剂加入后,溶液的黏度进一步下降时,不同溶剂对离子液体摩尔电导率的影响差别增大。所有的有机溶剂溶液中离子液体的摩尔电导率都比相应黏度下的纯离子液体的摩尔电导率低,而水溶液中离子液体的摩尔电导率高于相应离子液体的摩尔电导率。有机溶剂的介电常数对离子液体的摩尔电导率影响很大,介电常数越小,溶液中离子液体的摩尔电导率与纯离子液体的摩尔电导率偏差越大。由此可知,所用的有机溶剂都有助于促进离子液体的缔合;而水会有效地促进离子液体的解离。可能是因为水有高的介电常数及很强的与离子液体阴离子形成氢键的能力,从而能有效地解离离子液体的聚集体。

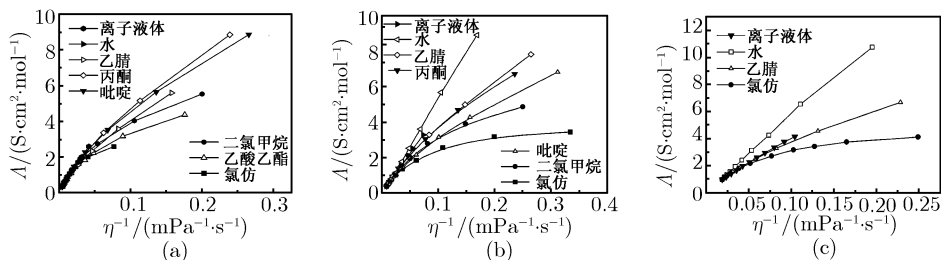


图 1.3 离子液体溶液电导率与黏度的关系图  
(a) [bmim][PF<sub>6</sub>]; (b) [bmim][BF<sub>4</sub>]; (c) [bmim][CF<sub>3</sub>COO]

### 3. 离子液体-分子溶剂溶液中离子电导率的测量与关联

对于无机盐来说,其熔点高,在常温下需要大量溶剂才能形成液体,因此研究富盐相的电导难度很大。离子液体具有较低的熔点,为研究富盐相中电解质的电导率提供了新的机会。

Li 等<sup>[48]</sup>测定了 25 °C 下, [bmim][PF<sub>6</sub>]、[bmim][BF<sub>4</sub>] 与不同分子溶剂所形成的溶液的电导率。结果表明,增加分子溶剂的浓度能大大提高离子液体的摩尔电导率,如图 1.4、图 1.5 所示。他们对所得的结果进行了关联,结果表明,溶液中离子液体的摩尔电导率可以通过下面的公式得出:

$$[\text{bmim}][\text{BF}_4]: \Lambda_B = \Lambda_{0B} e^{\frac{x_s}{2.89 - 0.0125\varepsilon - 0.558 \ln V_m}} \quad (1.1)$$

$$[\text{bmim}][\text{PF}_6]: \Lambda_P = \Lambda_{0P} e^{\frac{x_s}{1.58 - 0.0069\varepsilon - 0.284 \ln V_m}} \quad (1.2)$$

式中,  $\Lambda_B$ 、 $\Lambda_P$  分别为 [bmim][BF<sub>4</sub>]、[bmim][PF<sub>6</sub>] 在离子液体-分子溶剂溶液中的摩尔电导率;  $\Lambda_{0B}$ 、 $\Lambda_{0P}$  分别为纯 [bmim][BF<sub>4</sub>]、纯 [bmim][PF<sub>6</sub>] 的摩尔电导率;  $\varepsilon$ 、 $V_m$  分别为分子溶剂的介电常数和摩尔体积。通过以上公式计算得到的数据绘于图 1.4、图 1.5 中。对大多数溶液来说,实验数据与计算得到的结果一致性较好。这表明,溶液的电导率可根据纯离子液体的摩尔电导率和纯分子溶剂的介电常数和摩尔体积进行计算。

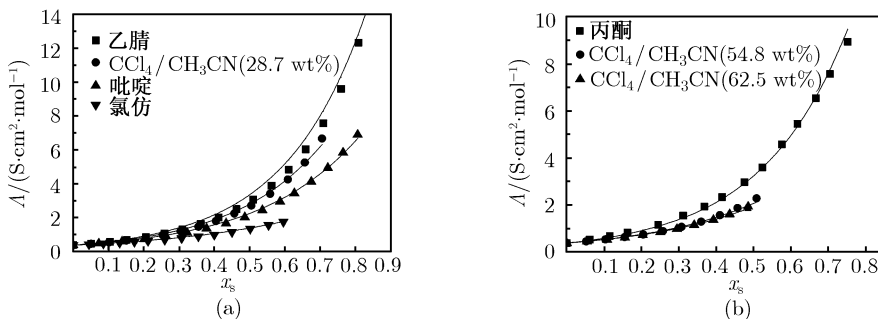


图 1.4 [bmim][BF<sub>4</sub>]在离子液体-分子溶剂溶液中摩尔电导率实验数据与计算数据比较

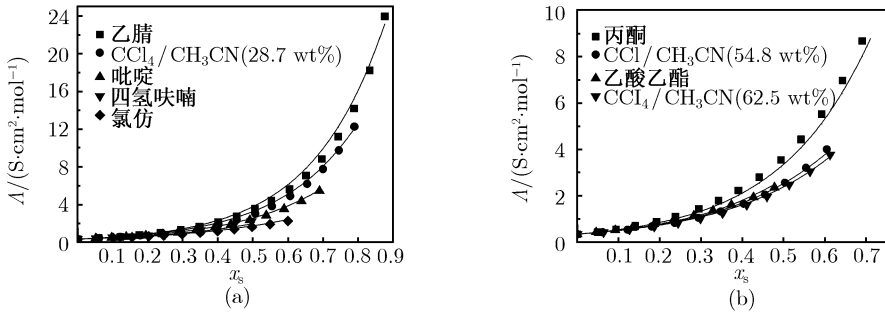


图 1.5 [bmim][PF<sub>6</sub>]在离子液体-分子溶剂溶液中摩尔电导率实验数据与计算数据比较

#### 4. CO<sub>2</sub> 在氯化胆碱 + 尿素低共熔物中的溶解

由氯化胆碱组成的低共熔物含有高的离子浓度，其性质与普通的分子溶剂有很大不同，而是更接近于离子液体的性质<sup>[49~51]</sup>。氯化胆碱与尿素混合能在很大程度上降低熔点，当其物质的量比为 1:2 时，熔点为 12 °C，低于其中任何一个组分的熔点（氯化胆碱的熔点是 302 °C，尿素的熔点为 133 °C）。作为一个环境友好的溶剂，此共熔物被用于材料合成<sup>[52]</sup>、化学反应等方面<sup>[53]</sup>，并在许多领域具有良好的应用前景<sup>[49,51]</sup>。

CO<sub>2</sub> 与其他绿色溶剂的结合是一个令人感兴趣的研究领域<sup>[54]</sup>。一些绿色溶剂在吸收和分离气体方面有潜在的应用前景。研究 CO<sub>2</sub>-绿色溶剂的相行为对于它们的有效利用是非常有必要的。Li 等<sup>[55]</sup> 测定了不同温度、压力、组成下 CO<sub>2</sub> 在氯化胆碱-尿素共熔物中的溶解度。图 1.6 是氯化胆碱与尿素物质的量比为 1:2 时的 CO<sub>2</sub> 溶解度曲线。结果表明，在同一温度和压力下，氯化胆碱与尿素物质的量比为 1:2 时，CO<sub>2</sub> 在其中有着最大的溶解度。在实验范围内，CO<sub>2</sub> 的物质的量比可大于 0.3。根据实验结果，计算得到了不同温度下的亨利系数和溶解焓。所得溶解焓为负值，表明溶解过程为放热过程。

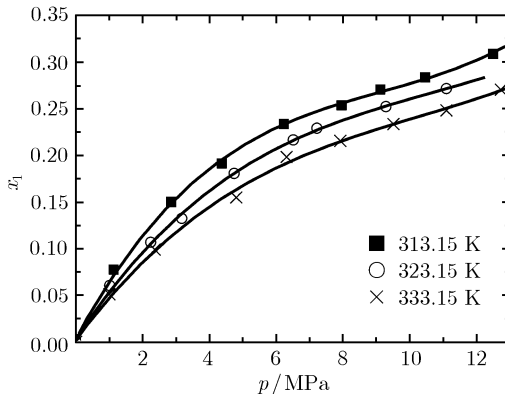


图 1.6 CO<sub>2</sub> 在氯化胆碱-尿素中的溶解度曲线 (物质的量比为 1:2)

### 1.1.2 离子液体在绿色化学中的应用

#### 1. 新型离子液体的开发与应用

##### 1) 功能化离子液体促进 CO<sub>2</sub> 加氢生成甲酸

CO<sub>2</sub> 是主要的温室气体，在大气中的含量逐年升高，减少 CO<sub>2</sub> 排放已经成为国际社会的共识。同时，CO<sub>2</sub> 又是储量丰富的碳源，具有廉价、无毒、不燃烧等优点。因此，CO<sub>2</sub> 的转化利用得到了许多研究者的关注。

甲酸是重要的化工原料，CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 反应可以生成甲酸，但此反应是一个自由能增大的过程，不能自发进行，需要在反应体系中加入碱以促进反应的顺利进行。如果加入无机碱，反应产物为甲酸盐，要得到甲酸需要相应数量的酸来置换；如果加入有机碱，分离甲酸与碱要经过复杂的分馏过程<sup>[56~58]</sup>。以上方法过程复杂、能量消耗大。

Zhang 等<sup>[59]</sup> 设计合成了带有三级胺的离子液体，用来促进 CO<sub>2</sub> 加氢反应的进行。实验结果表明，1 mol 离子液体可以促进 1 mol 甲酸的生成。同时，采用固载催化剂，反应完成后，催化剂可以通过过滤分离。由于离子液体不挥发，反应完成后，可以通过简单的加热来分离甲酸和离子液体。离子液体和催化剂可以重复使用，其实验原理及离子液体结构见图 1.7。

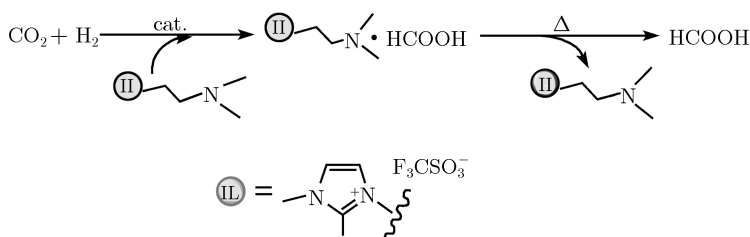
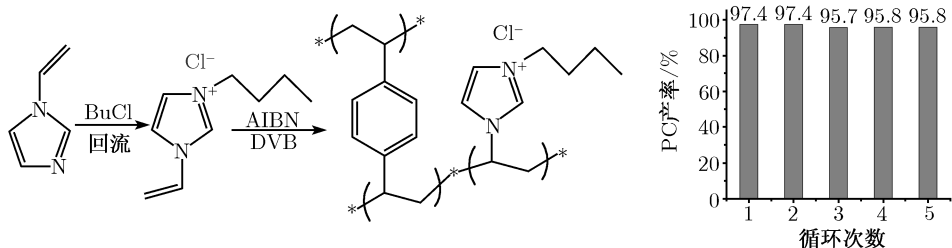


图 1.7 功能离子液体促进 CO<sub>2</sub> 加氢生成甲酸示意图

##### 2) 高分子接枝离子液体促进 CO<sub>2</sub> 环氧化及苯甲醇氧化

CO<sub>2</sub> 可以与环氧烷生成环状碳酸酯，它在化学工业中有广泛的应用。多种催化剂已用于催化该反应的进行，包括金属氯化物<sup>[60]</sup>、有机碱<sup>[61]</sup>、金属氧化物<sup>[62]</sup>、沸石<sup>[63]</sup>、合金<sup>[64~66]</sup> 等。然而，这些催化剂存在着活性低、选择性差、需要高温和助催化剂等缺点。研究表明，一些离子液体可以催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷的环加成反应<sup>[67~69]</sup>，离子液体负载于硅胶上也可用于催化此反应<sup>[70]</sup>。

Xie 等<sup>[71]</sup> 将带乙烯基的咪唑盐与高分子交联剂共聚合生成高度交联聚合物接枝的离子液体，如图 1.8 所示。用此催化剂催化 CO<sub>2</sub> 与环氧烷的环加成反应，活性高、选择性高、性能稳定、分离方便，重复使用 5 次，催化活性无明显降低。

图 1.8 高度交联聚合物接枝离子液体的合成及其催化  $\text{CO}_2$  环加成反应重复利用效果图

AIBN: 偶氮二异丁腈 (azodiisobutyronitrile) DVB: 二乙烯基苯 (divinylbenzene)

将醇氧化为醛、酮、羧酸是工业上一类重要的化学反应，工业上应用的催化剂一般为有毒的重金属，如 Cr、Mn 等<sup>[72~74]</sup>，并产生大量的废物<sup>[75]</sup>。Xie 等<sup>[76]</sup>将过钌酸根通过离子交换固定在高度交联接枝离子液体的聚合物上 (图 1.9)，可以有效地催化苯甲醇氧化为苯甲醛。反应在甲苯、二氯甲烷和超临界  $\text{CO}_2$  中进行，其中在超临界  $\text{CO}_2$  中速率最快。可能是因为超临界  $\text{CO}_2$  可以消除气液两相传质阻力、提高扩散速率。反应完成后，产物可以通过超临界  $\text{CO}_2$  萃取，催化剂可以重复使用，并且重复使用 4 次后，催化剂仍有较高的活性。

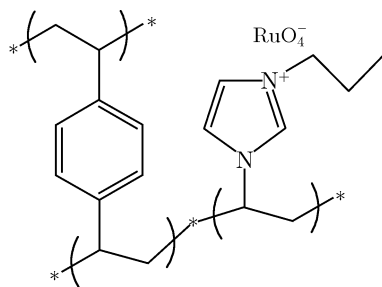


图 1.9 固载过钌酸根催化剂结构

### 3) 脯氨酸胆碱离子液体的合成及催化 Aldol 反应

在环境保护日益受重视的今天，用可再生资源合成离子液体更符合绿色化学的要求，有研究者利用可再生原料合成了离子液体<sup>[77]</sup>。

Hu 等<sup>[78]</sup>通过离子交换，合成了脯氨酸胆碱离子液体 (图 1.10)，可用于催化多种酮与芳香醇在水中进行 Aldol 反应。反应可以在很短的时间内完成，产率高，大多数情况下没有脱水副产物。反应完成后，产物与水相分离；通过简单分离，含离子液体的水相可以直接用于下一次反应，活性没有明显降低。

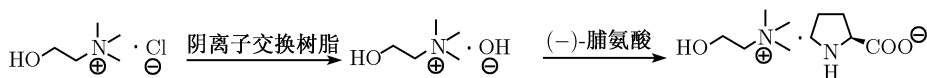
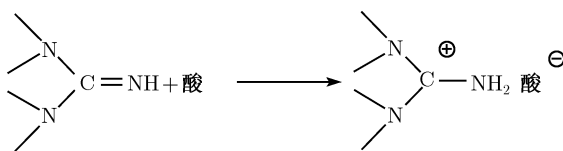


图 1.10 脯氨酸胆碱离子液体合成示意图

#### 4) 胍类离子液体的合成及反应

用四甲基胍与不同的酸进行酸碱中和反应可以合成各种胍类离子液体<sup>[79]</sup>, 反应式如下所示。胍类离子液体在分离气体、催化反应中显示了良好的应用前景。乳酸胍用于脱除烟道气中的  $\text{SO}_2$ , 可以定量吸收  $\text{SO}_2$ , 脱附条件简单, 离子液体可以重复使用<sup>[80]</sup>。胍类离子液体在催化 Aldol 反应<sup>[81]</sup>、Hery 反应<sup>[82]</sup>、Knoevenagel 反应<sup>[83]</sup> 中具有良好的效果。例如, 四甲基胍乳酸盐离子液体在催化芳香醛与酮之间的 Aldol 缩合反应中表现出较高的催化活性和选择性, 离子液体循环使用四次后, 其催化活性和选择性没有明显降低; 四甲基胍三氟乙酸盐催化 Hery 反应中, 离子液体重复使用 15 次, 催化活性无明显下降。



#### 5) 氯化胆碱 + 尿素共熔物在催化 $\text{CO}_2$ 与环氧烷加成中的应用

如上所述, 氯化胆碱和尿素物质的量比为 1:2 的条件下, 可以形成熔点为  $12\text{ }^\circ\text{C}$  的低温共熔盐。Zhu 等<sup>[53]</sup> 将此共熔盐负载于分子筛上催化  $\text{CO}_2$  与环氧烷加成反应, 显示了良好的催化活性。此催化剂还具有较宽的底物适用范围, 不同取代基的环氧化合物在此催化剂的作用下都可以高效地转化为相应的环状碳酸酯。反应完成后, 通过简单的过滤等分离方法即可容易地实现催化剂与产物的分离, 进而重复利用。结果表明, 该固载的离子液体催化剂在循环使用 5 次后, 活性没有明显降低。

## 2. 离子液体稳定金属纳米粒子催化剂

金属纳米微粒由于尺寸小、比表面积大, 表现出优良的催化剂性能<sup>[84~86]</sup>。在离子液体  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  中用邻氮二菲保护的钯纳米催化剂, 用于催化不同烯烃的氢化反应<sup>[87]</sup>。该催化体系表现出很好的催化活性和很好的稳定性, 对二烯烃的氢化有很高的选择性, 几乎能够完全使二烯烃生成烯烃, 然后才进一步催化氢化烯烃成为烷烃。催化剂连续使用 10 次, 催化活性无明显降低。

Huang 等<sup>[88]</sup> 提出了利用碱性离子液体乳酸四甲基胍 [TMGL] 制备固载纳米钯催化剂的方法, 并制备了以分子筛为载体、用离子液体稳定的金属钯纳米催化剂 (图 1.11)。在此催化剂中, 利用离子液体与分子筛载体之间的酸碱相互作用和离子液体与纳米钯之间的配合作用将纳米钯催化剂固定到中孔分子筛上。结果表明, 该催化剂催化烯烃氢化反应具有很高的催化活性和稳定性, 比相应的直接负载的纳米钯金属催化剂的催化活性高约 200 倍, 充分体现了离子液体、载体和纳米钯粒子之间良好的协同作用。在此基础上, 进一步用四甲基胍离子将纳米金属催化剂负

载到分子筛上。结果表明,负载的纳米金属钯催化剂对催化苯的氢化<sup>[89]</sup>、负载的纳米金属钯催化剂催化 Heck 反应都显示出了极高的催化活性和稳定性<sup>[90]</sup>。

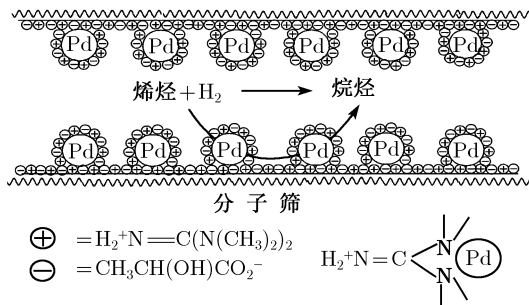


图 1.11 离子液体负载纳米钯催化剂示意图

### 3. 离子液体/ $\text{CO}_2$ 体系中的电化学反应

以各种溶剂如水<sup>[91,92]</sup>、甲醇<sup>[93,94]</sup> 以及一些无质子溶剂<sup>[95]</sup> 作为电解质,对二氧化碳进行电还原的研究已有不少的报道。这些溶剂各有优缺点。 $\text{CO}_2$  可以在离子液体中大量溶解,而离子液体在  $\text{CO}_2$  中不溶<sup>[54]</sup>,因此可以用  $\text{CO}_2$  把物质从离子液体中萃取出来而不发生交叉污染; $\text{CO}_2$  溶于离子液体可以大大降低离子液体的黏度<sup>[12]</sup>、提高体系的电导率<sup>[96]</sup>;另外,离子液体导电性能好,电化学稳定窗口比较宽,作为电解液可以起到溶剂和电解质双重作用。因此,可以用离子液体- $\text{CO}_2$  体系替代其他溶剂。

Zhao 等以  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  为电解质,电解  $\text{CO}_2$  和水可以生成  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  <sup>[97]</sup>。产物可以用超临界  $\text{CO}_2$  原位萃取回收,  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  在电解池内,重复使用 3 次,性能不变。这种方法提供了一种新的用  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  制备合成气的方法。他们还在离子液体/ $\text{CO}_2$  两相体系中,对苯甲醇进行电化学氧化。研究表明,离子液体的种类、 $\text{CO}_2$  压力、水量、苯甲醇浓度等因素对反应的电流效率和选择性都有较大影响<sup>[98]</sup>。

#### 1.1.3 展望

离子液体作为一类新兴的溶剂或功能材料,具有许多优良的性质。然而目前对离子液体基础性质的认识还远远不够,此方面还需进一步开展研究。与其他溶剂和材料一样,离子液体有其固有的优点和缺点。合成绿色、便宜、功能化的离子液体,研究它们在各领域的应用、开发相关技术是一项长期的工作。

#### 参考文献

- [1] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH: Weinheim, 2003
- [2] Seddon K R, Stark A, Torres M J. Influence of chloride, water, and organic solvents on



- the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl Chem*, 2000, 72: 2275~2287
- [3] Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem Rev*, 2002, 102: 3667~3692
- [4] Tzschucke C C, Markert C, Bannwarth W, et al. Modern separation techniques for the efficient workup in organic synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 3964~4000
- [5] Parvulescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids. *Chem Rev*, 2007, 107: 2615~2665
- [6] Greaves T L, Drummond C. J. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chem Rev*, 2008, 108: 206~237
- [7] Mo J S, Liu F, Xiao J L. Palladium-catalyzed regioselective Heck arylation of electron-rich olefins in a molecular solvent-ionic liquid cocktail. *Tetrahedron*, 2005, 61: 9902~9907
- [8] Kim D W, Hong D J, Seo J W, et al. Hydroxylation of alkyl halides with water in ionic liquid: significantly enhanced nucleophilicity of water. *J Org Chem*, 2004, 69: 3186~3189
- [9] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 10942~10949
- [10] Crosthwaite J M, Aki S N V K, Maginn E J, et al. Liquid phase behavior of imidazolium-based ionic liquids with alcohols: effect of hydrogen bonding and non-polar interactions. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 303: 228, 229
- [11] Heintz A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. *J Chem Thermodynamics*, 2005, 37: 525~535
- [12] Liu Z M, Wu W Z, Han B X, et al. Study on the phase behaviors, viscosities, and thermodynamic properties of CO<sub>2</sub>/[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]/methanol system at elevated pressures. *Chem Eur J*, 2003, 9: 3897~3903
- [13] Fletcher K A, Pandey S. Effect of water on the solvatochromic probe behavior within room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Appl Spec*, 2002, 56: 266~271
- [14] Fletcher K A, Pandey S. Solvatochromic probe behavior within binary room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate plus ethanol solutions. *Appl Spec*, 2002, 56: 1498~1503
- [15] Fletcher K A, Pandey S. Solvatochromic probe behavior within ternary room-temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate plus ethanol plus water solutions. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 13532~13539
- [16] Mandal P K, Sarkar M, Samanta A. Excitation-wavelength-dependent fluorescence behavior of some dipolar molecules in room-temperature ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 9048~9053
- [17] Hu Z H, Marquolis C J. Heterogeneity in a room-temperature ionic liquid: persistent local environments and the red-edge effect. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 831~836

- [18] Paul A, Mandal P K, Samanta A. On the optical properties of the imidazolium ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 9148~9153
- [19] Wang Y T, Voth G A. Unique spatial heterogeneity in ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12192, 12193
- [20] Canongia Lopes J N A, Padua A A H. Nanostructural organization in ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 3330~3335
- [21] Cammarata L, Kazarian S G, Salter P A, et al. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 5192~5200
- [22] Lopez-Pastor M, Ayora-Canada M J, Valcarcel M, et al. Association of methanol and water in ionic liquids elucidated by infrared spectroscopy using two-dimensional correlation and multivariate curve resolution. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 10896~10902
- [23] Bowers J, Butts C P, Martin P J, et al. Aggregation behavior of aqueous solutions of ionic liquids. *Langmuir*, 2004, 20: 2191~2198
- [24] Consorti C S, Suarez P A Z, de Souza R F, et al. Identification of 1,3-dialkylimidazolium salt supramolecular aggregates in solution *J Phys Chem B*, 2005, 109: 4341~4349
- [25] Lu J, Liotta C L, Eckert C A. Spectroscopically probing microscopic solvent properties of room-temperature ionic liquids with the addition of carbon dioxide. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 3995~4000
- [26] Katritzky R, Fara D C, Yang H, et al. Quantitative measures of solvent polarity. *Chem Rev*, 2004, 104: 175~198
- [27] Laurence C, Nicolet P, Dalati M T, et al. The empirical treatment of solvent-solute interactions: 15 years of  $\pi^*$ . *J Phys Chem*, 1994, 98: 5807~5816
- [28] Kamlet M J, Abboud J L M, Taft R W. The solvatochromic comparison method. 6. The  $\pi^*$  scale of solvent polarities. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 6027~6038
- [29] Li W J, Zhang Z F, Zhang J L, et al. Micropolarity and aggregation behavior in ionic liquid plus organic solvent solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 2006, 248: 211~216
- [30] Wang J J, Tian Y, Zhao Y, et al. A volumetric and viscosity study for the mixtures of 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid with acetonitrile, dichloromethane, 2-butanone and N, N-dimethylformamide. *Green Chem*, 2003, 5: 618~622
- [31] Widegren J A, Laesecke A, Magee J W. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids. *Chem Commun*, 2005, 1610~1612
- [32] Aki S N V K, Brennecke J F, Samanta A. How polar are room-temperature ionic liquids? *Chem Commun*, 2001, 413~414
- [33] Chakrabarty D, Chakraborty A, Seth D, et al. Effect of water, methanol, and acetonitrile on solvent relaxation and rotational relaxation of coumarin 153 in neat 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 1764~1769

- [34] Jarosik A, Krajewski S R, Lewandowski A, et al. Conductivity of ionic liquids in mixtures. *J Molecular Liquids*, 2006, 123: 43~50
- [35] Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J Fluorine Chemistry*, 2003, 120: 135~141
- [36] Widegren J A, Saurer E M, Marsh K N, et al. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity. *J Chem Thermodynamics*, 2005, 37: 569~575
- [37] Zhang J M, Wu W Z, Jiang T, et al. Conductivities and viscosities of the ionic liquid [bmim][pf<sub>6</sub>] + water + ethanol and [bmim][pf<sub>6</sub>] + water + acetone ternary mixtures. *J Chem Eng Data*, 2003, 48: 1315~1317
- [38] Xu H T, Zhao D C, Xu P, et al. Conductivity and viscosity of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride + water and + ethanol from 293.15 K to 333.15 K. *J Chem Eng Data*, 2005, 50: 133~135
- [39] Wang Y T, Voth G A. Unique spatial heterogeneity in ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12192, 12193
- [40] Tokuda H, Baek S J, Watanabe M. Room-temperature ionic liquid-organic solvent mixtures: conductivity and ionic association. *Electrochemistry*, 2005, 73: 620~622
- [41] Kanakubo M, Umecky T, Aizawa T, et al. Water-induced acceleration of transport properties in hydrophobic 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid. *Chem Lett*, 2005, 34: 324, 325
- [42] Li W J, Zhang Z F, Han B X, et al. Effect of water and organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 6452~6456
- [43] Noda A, Hayamizu K, Watanabe M. Pulsed-gradient spin-echo 1h and 19f nm ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4603~4610
- [44] Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16593~16600
- [45] Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6103~6110
- [46] Tokuda H, Ishii K, Susan M A B H, et al. Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2833~2839
- [47] Hayamizu K, Aihara Y, Nakagawa H, et al. Ionic conduction and ion diffusion in binary room-temperature ionic liquids composed of [emim][BF<sub>4</sub>] and LiBF<sub>4</sub>. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 19527~19532

- [48] Li W J, Han B X, Tao R T, et al. Measurement and correlation of the ionic conductivity of ionic liquid-molecular solvent solutions. *Chinese J Chemistry*, 2007, 25: 1349~1356
- [49] Abbott P, Capper G, Davies D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*, 2003, 70, 71
- [50] Abbott P, Capper G, Davies D L, et al. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts. *Chem Eur J*, 2004, 10: 3769~3774
- [51] Avalos M, Babiano R, Cintas P, et al. Greener media in chemical synthesis and processing. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3904~3908
- [52] Cooper E R, Andrews C D, Wheatley P S, et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues. *Nature*, 2004, 430: 1012~1016
- [53] Zhu L, Jiang T, Han B X, et al. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates. *Green Chem*, 2007, 9: 169~172
- [54] Blanchard L A, Hancu D, Bechman E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>. *Nature*, 1999, 399: 28, 29
- [55] Li X Y, Hou M Q, Han B X, et al. Solubility of CO<sub>2</sub> in a choline chloride + urea eutectic mixture. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 548~550
- [56] Jessop P G, Ikariya T, Noyori R. Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Chem Rev*, 1995, 95: 259~272
- [57] Leitner W. Carbon-dioxide as a raw-material - the synthesis of formic-acid and its derivatives from CO<sub>2</sub>. *Angew Chem Int Ed*, 1995, 34: 2207~2221
- [58] Jessop P G, Joó F, Tai C C. Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Coordin. Chem Rev*, 2004, 248: 2425~2442
- [59] Zhang Z F, Xie Y, Li W J, et al. Hydrogenation of carbon dioxide is promoted by a task-specific ionic liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1127~1129
- [60] Kihara N, Hara N, Endo T. Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure. *J Org Chem*, 1993, 58: 6198~6202
- [61] Kawanami H, Ikushima Y. Chemical fixation of carbon dioxide to styrene carbonate under supercritical conditions with DMF in the absence of any additional catalysts. *Chem Commun*, 2000, 2089, 2090
- [62] Yasuda H, He L N, Sakakura T. Cyclic carbonate synthesis from supercritical carbon dioxide and epoxide over lanthanide oxychloride. *J Catal*, 2002, 209: 547~550
- [63] Tu M, Davis R J. Cycloaddition of CO<sub>2</sub> to epoxides over solid base catalysts. *J Catal*, 2001, 199: 85~91
- [64] Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P. Synthesis of polycarbonate precursors over titanosilicate molecular sieves. *Catal Lett*, 2003, 91: 133~139

- [65] Bhanage M, Fujita S, Ikushima Y, et al. Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and methanol using heterogeneous Mg containing smectite catalysts: effect of reaction variables on activity and selectivity performance. *Green Chem.*, 2003, 5: 71~75
- [66] Paddock R L, Nguyen S T. Chemical CO<sub>2</sub> fixation: Cr(III) salen complexes as highly efficient catalysts for the coupling of CO<sub>2</sub> and epoxides. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 11498, 11499
- [67] Peng J J, Deng Y Q. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New J Chem* 2001, 25: 639~641
- [68] Calo V, Nacci A, Monopoli A. Cyclic carbonate formation from carbon dioxide and oxiranes in tetrabutylammonium halides as solvents and catalysts. *Org Lett*, 2002, 4: 2561~2563
- [69] Kawanami H, Sasaki A, Matsui K, et al. A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid system. *Chem Commun*, 2003, 896, 897
- [70] Wang J Q, Yue X D, Cai F, et al. Solventless synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions. *Catal Commun*, 2007, 8: 167~172
- [71] Xie Y, Zhang Z F, Jiang T, et al. CO<sub>2</sub> cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7255~7258
- [72] Corey E J, Schmidt G. Useful procedures for the oxidation of alcohols involving pyridinium dichromate in aprotic media. *Tetrahedron Lett*, 1979, 20: 399~402
- [73] Lee R A, Donald D S. Magtrieve(TM) an efficient, magnetically retrievable and recyclable oxidant. *Tetrahedron Lett*, 1997, 38: 3857~3860
- [74] Hirano M, Yakaba S, Chikamori H, et al. Oxidation by chemical manganese dioxide. Part 1. Facile oxidation of benzylic alcohols in hexane. *J Chem Res Synop*, 1998, 308~312
- [75] Cue W. Future success of the chemical enterprise depends upon recognizing and adapting to change. *Chem Eng News*, 2005, 83(39): 46
- [76] Xie Y, Zhang Z F, Hu S Q, et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol in supercritical CO<sub>2</sub> catalyzed by perruthenate immobilized on polymer supported ionic liquid. *Green Chem*, 2008, 10: 286~290
- [77] Handy S T. Greener solvents: room temperature ionic liquids from biorenewable sources. *Chem Eur J*, 2003, 9: 2938~2944
- [78] Hu S Q, Jiang T, Zhang Z F, et al. Functional ionic liquid from biorenewable materials: synthesis and application as a catalyst in direct aldol reactions. *Tetrahedron Lett*, 2007, 48: 5613~5617
- [79] Gao H X, Han B X, Li J C, et al. Preparation of room-temperature ionic liquids by

- neutralization of 1,1,3,3-tetramethylguanidine with acids and their use as media for Mannich reaction. *Syn Commun*, 2004, 34: 3083~3089
- [80] Wu W Z, Han B X, Gao H X, et al. Desulfurization of flue gas: SO<sub>2</sub> absorption by an ionic liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2415~2417
- [81] Zhu L, Jiang T, Wang D, et al. Direct aldol reactions catalyzed by 1,1,3,3-tetramethylguanidine lactate without solvent. *Green Chem*, 2005, 7: 514~517
- [82] Jiang T, Gao H X, Han B X, et al. Effect of ionic liquids on the chemical equilibrium of esterification of carboxylic acids with alcohols. *Syn Commun*, 2004, 34: 225~230
- [83] Zhang J C, Jiang T, Han B X, et al. Knoevenagel condensation catalyzed by 1,1,3,3-tetramethylguanidium lactate. *Syn Commun*, 2006, 36: 3305~3317
- [84] Bradley J S. In *Clusters and colloids: from theory to application*. In: Schmid G. *The Chemistry of Transition Metal Colloids*. VCH: New York, 1994. 459
- [85] Rao N R, Kulkarni G U, Thomas P J, et al. Metal nanoparticles and their assemblies. *Chem Soc Rev*, 2000, 29: 27~35
- [86] Aiken J D, Finke R G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. *J Mol Catal A Chem*, 1999, 145: 1~44
- [87] Huang J, Jiang T, Han B X, et al. Hydrogenation of olefins using ligand-stabilized palladium nanoparticles in an ionic liquid. *Chem Commun*, 2003, 1654, 1655
- [88] Huang J, Jiang T, Gao H X, et al. Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1397~1399
- [89] Huang J, Jiang T, Han B X, et al. A novel method to immobilize Ru nanoparticles on SBA-15 firmly by ionic liquid and hydrogenation of arene. *Catal Lett*, 2005, 103: 59~62
- [90] Ma X M, Zhou Y X, Zhang J C, et al. Solvent-free Heck reaction catalyzed by a recyclable Pd catalyst supported on SBA-15 via an ionic liquid. *Green Chem*, 2008, 10: 59~66
- [91] Hara K, Tsuneto A, Kudo A, et al. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on a Cu electrode under high-pressure-factors that determine the product selectivity. *J Electrochem Soc*, 1994, 141: 2097~2103
- [92] Ishimaru S, Shiratsuchi R, Nogami G. Pulsed electroreduction of CO<sub>2</sub> on Cu-Ag alloy electrodes. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 1864~1867
- [93] Schrebler R, Cury P, Herrera F, et al. Study of the electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> on electrodeposited rhenium electrodes in methanol media. *J Electroanal Chem*, 2001, 516: 23~30
- [94] Saeki T, Hashimoto K, Fujishima A, et al. Electrochemical reduction of CO<sub>2</sub> with high-current density in CO<sub>2</sub>-methanol medium. *J Phys Chem*, 1995, 99: 8440~8446
- [95] Tomita Y, Teruya S, Koga O, et al. Electrochemical reduction of carbon dioxide at a platinum electrode in acetonitrile-water mixtures. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 4164~4167