

# 离子液体介质与材料研究进展<sup>\*</sup>

邓友全

(兰州化学物理研究所 兰州 730000)

**摘要** 离子液体介质与材料研究是当前化学化工、功能材料的热点领域之一。1998 年底以来,我们以发展离子液体清洁反应介质和软功能材料为研究内容,以实现新离子液体的设计与合成,离子液体中无硫酸 Beckmann 重排反应、非光气异氰酸酯合成、二氧化碳吸收与活化、反应-升华分离一体化,微孔硅胶限制纳米尺度离子液体材料的设计合成和应用及离子液体-电化学技术集成等为目标开展了一系列研究工作并取得良好进展。

**关键词** 绿色化学,离子液体,催化化学,功能材料

室温离子液体是由特定阳离子和阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的物质,与固态物质相比较,它是液态的;与传统的液态物质相比较,它是离子的。因而,离子液体往往展现出独特的性质及特有的功能。离子液体的主要特点是:非挥发性、低熔点(可达零下 90℃)、宽液程、强的静电场、宽的电化学窗口、良好的导电与导热性、良好的透光性与高折光率、高热容、高稳定性、选择性溶解力与可设计性。这些特点使得离子液体成为兼有液体与固体功能特性的“固态”液体(Solid liquid),或称为“液体”分子筛(Liquid zeolite)。

室温离子液体本身并不是什么新东西。例如熔点在 12℃的硝酸乙基铵离子液体在 1914 年时就被报道了。氯化铝与有机盐混合制得的氯铝酸离子液体 1951 年问世,并被称为第一代室温离子液体,其缺点是对水、空气敏感。当时,离子液体研究主要局限在发展电池方面。1992 年,一类对水、空气稳定的离子液体出现,使得离子液体研究获突破性进展。离子液

体与水构成的两相催化反应、离子液体中的生物酶催化反应、离子液体中的电化学催化、光催化、不对称催化;离子液体中的 Beckmann、Heck、Friedel-Crafts 反应等均获得了取代腐蚀性强的浓硫酸与有毒、易挥发的有机溶剂,提高催化剂的活性和稳定性、改善反应的选择性,简化产物的分离过程等一系列结果。

近年来,对离子液体的研究日趋活跃,西方国家政府与有关企业均投入大量资金支持离子液体的研究。同时,离子液体也从绿色化学化工与催化领域迅速扩展到功能材料、电光与光电材料、太阳能储存、生命科学等领域<sup>[1,2]</sup>。高登会议、美国化学会年会、北大西洋公约组织、国际绿色化学会议等均就离子液体专门举行了研讨会,普遍认为离子液体介质与功能材料在满足社会可持续发展和科学技术自身发展的需求方面蕴含着巨大潜力。值得指出的是,美国的多个国家实验室以及海军、空军机构均在开展离子液体研究;日本在此领域的研究也有后来居上之势。国际上第一个以离子液体为特色的大规模工业应用已在德国 BASF 实现。在英国和法国,涉及离子液体多项技

<sup>\*</sup> 收稿日期:2005 年 6 月 15 日

术已进入工业应用前期。我国也有数十所大学和研究所开展离子液体研究并取得良好进展。在院“百人计划”、国家自然科学基金、院知识创新课题的支持下,我们于1998年启动了离子液体介质与材料研究,并取得良好进展。

新离子液体的合成是整个离子液体研究的核心和实现离子液体研究可持续发展的重要前提之一。我们经过探索,以发展价廉、环境友好的离子液体为目标合成了两类具有自主知识产权的新型室温离子液体。第一类是质子化己内酰胺离子液体。该类离子液体与传统的咪唑、吡啶类离子液体相比具有价格低廉、环境友好特点,这一类离子液体的设计与合成可以有效地促进离子液体的应用研究。与此同时,该类离子液体还可以用于环己酮肟经 Beckmann 重排制备己内酰胺。己内酰胺是一种用于生产尼龙6等的基本化工原料,它的工业生产是由环己酮肟在化学计量的强酸,如浓发烟硫酸等作用下,于80—110℃经 Beckmann 重排反应得到,同时副产硫酸铵(每吨己内酰胺副产2—3吨硫酸铵)。利用催化的方法实现 Beckmann 重排反应是一个长期困扰催化工作者的课题,也是中石化企业迫切要解决的问题。我们首次实现离子液体体系中的催化 Beckmann 重排,以室温离子液体作为反应介质,五氯化磷为催化剂成功地实现了环己酮肟重排制己内酰胺的过程,环己酮肟的转化率和己内酰胺的选择性均可以达到90%以上<sup>[3]</sup>。研究工作发表后,美、印、韩等国的同行对这一工作进行跟踪研究,从而引领了一个全新的 Beckmann 重排研究方向。但是该类体系存在着与传统的 Beckmann 重排过程类似的问题,即酸性催化剂与产品结合,反应后产物分离和催化剂体系的重复使用困难。质子化己内酰胺离子液体的成功合成及其在 Beckmann 重排过程中的应用则为解决这一问题提供了新的可能。由于这一类离子液体的阳离子是从己内酰胺质子化得来,其本身已经与酸性体系充分配位,从而避免了在 Beckmann 重排过程中重

排产品(碱性的己内酰胺)与酸性催化剂的结合。同时,这一类离子液体发生分解的唯一产物是己内酰胺,避免了由催化剂体系引入杂质影响产品质量的问题。第二类是具有特殊的溶解性能的离子液体。一般情况下,离子液体之间能够互相溶解,与乙醚等非极性有机溶剂则不能够溶解。我们通过引入一个简单的硬脂酸根作为离子液体的阴离子获得了一类能够与传统氟磷酸盐、氟硼酸盐等离子液体不混溶而与乙醚等非极性有机溶剂混溶的特殊溶解性能离子液体。该类离子液体的成功合成拓宽了离子液体的物理化学性质范围,加深了人们对离子液体物理化学性质可设计性的认识。由于该类阴离子是从天然产物硬脂酸获得,因此还具有价廉和环境友好的特点。

光气广泛应用于异氰酸酯、碳酸酯、特殊化学品等的合成。2002年全球光气年产量已达到700多万吨,剧毒光气的大量使用已经造成严重的生态危机。一氧化碳作为光气的替代品之一在近年来得到了人们的广泛关注,但是一氧化碳本身毒性也非常大,利用起来也存在诸多问题。二氧化碳作为一类价廉、环境友好的碳化试剂是替代光气和一氧化碳的理想选择,但是其本身的化学惰性导致研究和应用进展缓慢。我们利用离子液体特殊的电场和离子环境对反应的促进作用和催化性能,设计了离子液体-碱活化二氧化碳催化剂体系,成功的实现了脂肪族胺与二氧化碳反应制备相应二取代脲<sup>[4]</sup>。该研究表明离子液体具有一定的催化脱水性能,且催化剂体系可以通过水的加入很容易地实现反应后的产物分离和催化剂体系的重复使用,催化剂体系在环己胺与二氧化碳的反应中使用多次活性保持不变。这一催化剂体系的成功实施,解决了以往研究中胺与二氧化碳反应需要化学计量脱水剂的问题,为二氧化碳取代光气和一氧化碳在含氮化合物碳化领域的应用进行了有益的探索。同时,离子液体与钨配合物结合还可以获得当前苯胺氧化碳化制备氨基甲酸酯类化合物(异氰酸酯

非光气合成的关键中间体) 最有效的催化剂体系之一,从一定程度上解决了当前存在的催化活性和转化频率较低等问题<sup>[5]</sup>。这一系列研究是离子液体在绿色化学化工中应用的重要进展,有关成果发表在《德国应用化学》等国际著名学术期刊上。

利用离子液体无蒸汽压、化学性质稳定的特点则可以设计出具有直接分离性能的反应体系。我们在进行离子液体活化二氧化碳制备环状氨基甲酸酯类化合物的过程中利用离子液体这一特点实现了反应-产物升华分离,反应过程中环状氨基甲酸酯的升华收率可以达到 80%以上。该过程大大简化了反应分离过程,充分利用了离子液体本身的特点,是实现反应设计的典型实例。

纳米催化材料是近年来催化化学研究的前沿领域之一。以往的研究主要集中在纳米固体催化材料的制备和应用,液体纳米催化材料的合成和使用则鲜有报道。利用离子液体超高稳定性、非挥发性特点,我们首次提出并合成了纳米离子液体材料,对其催化性能进行了初步探索<sup>[6]</sup>。通过溶胶凝胶法将离子液体原位限制于原位形成的硅胶孔隙之中获得该纳米离子液体催化材料,通过调节所用原料的性质、合成条件可以得到不同纳米尺度的纳米离子液体材料。观察到纳米离子液体材料具有异常的拉曼光谱效应、红外效应,同时该异常光谱效应与纳米离子液体的粒度有直接联系。以该系列纳米离子液体为催化剂实现了胺类化合物催化氧化羰化制备氨基甲酸酯和二取代脲(转化频率 $>10\ 000\text{mol} / \text{mol} / \text{h}$ )及胺与硝基苯通过一氧化碳羰化制备不对称脲的过程,在降低离子液体用量(是体相离子液体用量的 5%)的条件下提高了催化活性并简化了分离和催化体系的重复使用。该类纳米离子液体材料在分离分析科学领域也具有潜在的应用价值。此外,离子液体催化体系为特色的清洁汽油生产和离子液体与电化学技术集成常温常压下催化二氧化碳与环氧化合物加成制环

状碳酸酯原子经济反应研究等均获得了原创性的结果<sup>[7,8]</sup>。

值得说明的是,我所刘维民研究员课题组利用离子液体优异的物理化学性质合成了一系列特种功能润滑离子液体材料<sup>[9]</sup>,初步解决了石油基润滑剂通常难以满足低倾点( $-50^{\circ}\text{C}$ 以下)、高粘度指数(120 以上)、高热氧化稳定性、低挥发性等问题,突破了以往润滑材料局限在石油基、全氟聚醚、磷腈润滑剂的状况。发展了离子液体特种功能润滑材料新方向,研究工作发表在《化学通讯》上。蒋生祥研究员课题组利用离子液体低蒸气压、溶解性可调节等多种性质,将离子液体用于液相色谱固定相和液相色谱添加剂上,对麻黄碱和肾上腺素等碱性物质实现了分离<sup>[10]</sup>。

目前,离子液体研究已在我所催化、润滑、分离分析三大学科开展,并成为我所有特色、有优势的研究领域。2004 年 2 月,我们成功地主办了国内首届国际离子液体研讨会,国际著名的离子液体研究专家英国 The Queen's University of Belfast 大学 K. R. Seddon 教授、美国 Alabama 大学的 R. D. Rogers 教授和闵恩泽院士、何鸣元院士、日本及国内 20 所大学和研究所的研究人员参加会议并做报告,有效地促进了国内离子液体研究的交流和发展。

我所关于离子液体研究和应用的相关成果已在《德国应用化学》、《欧洲化学》、《化学通讯》、《催化学报》等国际著名刊物发表论文 80 多篇,基本被 SCI 收录。近 3—4 年间被 *Science*, *J. Am. Chem. Soc.*, *Chem. Rev.* 等国际重要刊物他人引用 330 多次,2003、2004 年每年他人引用超过 100 次,2005 年截至目前他人引用已达 70 多次。同时申请中国和美国发明专利 20 多件。英国皇家学会的 *Green Chemistry* 两次对我们的研究工作以 Highlight 的形式进行专门评述,认为是绿色化学合成方法的重要进展。离子液体体系中绿色催化与合成的研究工作被英国化学会网站的 *Methods in Organic Synthesis* 和德国化学会的

ChemInform 作为绿色合成新方法引述 10 多次。2005 年初,我们收到美国 Thomson 研究所的贺信,就我们关于离子液体中 Beckmann 重排研究的第一篇研究论文已经达到本领域引用率的前 1%表示祝贺和赞赏。离子液体特种润滑材料研究被美国 *Chemical & Engineering News* 予以专题评述,认为人类发展了一类新的具有优异性能的润滑剂。并在中国《2003 年科学发展报告》中被选为“2002 年中国科学家具有代表性的研究工作”。鉴于我所在离子液体研究领域做出的一系列重要贡献,本文作者被今年 6 月在奥地利 Salzburg 举行的第一届国际离子液体研讨会邀请为大会国际顾问组成员。这都表明我所离子液体研究已经开始在国际离子液体研究领域产生一定影响并成为离子液体研究的重要力量之一。

#### 主要参考文献

- 1 Rogers R, Seddon K. Ionic Liquids - Solvents of the future? *Science*, 2003, 302:792.
- 2 The proceedings of International Workshop on Ionic Liquids: Progress and Prospects, 2004 年,2 月,中国,兰州。
- 3 Peng J, Deng Y. *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42: 403.
- 4 Shi F, Deng Y, Sima T *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, 42(28): 3257.
- 5 Shi F, Peng J, Deng Y *et al.* *J. Catal.*, 2003, 219: 372.
- 6 Shi F, Zhang Q, Deng Y *et al.* *Chem- A Eur. J.*, 2005, 11.
- 7 邓友全,石峰,顾彦龙. 降低汽油中烯烃和苯的方法,中国发明专利:ZL 00118949.2
- 8 Yang H, Gu Y, Deng Y. *Chem. Commun.*, 2002, (3): 274.
- 9 Ye C, Liu W, Chen Y *et al.* *Chem. Commun.*, 2001, (21): 2244.
- 10 He L, Zhang W, Jiang S *et al.* *J. Chrom. A*, 2003, 1007: 39.

## Recent advances in Ionic Liquids as Functional Media and Materials

Youquan Deng

(Lanzhou Institute of Chemical Physics,CAS,730000 Lanzhou)

Room temperature ionic liquids are the hot points of the current research fields of chemistry, chemical engineering and functional materials. Since 1998, the preparation and application of ionic liquids as environmentally benign reaction media and functional material have been carried out in Lanzhou Institute of Chemical Physics. The detailed research work, including the design and preparation of novel ionic liquids, ionic liquid as catalyst and reaction medium in sulfuric acid free Beckmann rearrangement, phosgene free synthesis of isocyanates, carbon dioxide absorption-activation, one-step reaction-sublimation, integration of ionic liquids with electrochemical technology, and design, preparation and application of silica gel confined nano-ionic liquid materials, etc., has been implemented successfully and fruitfully.

**Keywords** green chemistry, ionic liquid, catalysis, functional material

邓友全 男,兰州化学物理研究所研究员,生态与绿色化学中心主任,博士生导师。1982 年毕业于兰州大学化学系,1996 年获英国 university of portsmouth 哲学博士学位。1997 年度中国科学院“百人计划”入选者,2002 年度国家杰出青年科学基金获得者。长期从事催化科学技术与绿色化学化工研究。获 2004 年度甘肃省科技进步奖一等奖和 1995 年度中科院自然科学奖三等奖各 1 项。在国内外重要学术期刊发表论文 100 余篇,授权、申报国家发明专利 30 多件。