

丙氨酸离子液体[C_4mim][Ala]的热化学性质

佟 静¹, 孙迎春², 房大维¹, 杨家振¹

(1. 绿色合成与先进材料制备化学辽宁省高校重点实验室, 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036;

2. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽阳 111003)

摘要 在 298.15 K 下利用恒温环境溶解热量计测定了一系列含有已知微量水的 1-丁基-3-甲基咪唑丙氨酸盐([C_4mim][Ala])离子液体(IL)不同浓度样品的摩尔溶解焓. 借助 Debye-Hückel 极限项, 用外推法确定了不同含水量的[C_4mim][Ala]样品的标准摩尔溶解焓[$\Delta_s H_m^{\oplus}(wc)$]. 随着样品中水含量的增加, $\Delta_s H_m^{\oplus}(wc)$ 的绝对值下降, 将 $\Delta_s H_m^{\oplus}(wc)$ 对含水量作图得到很好的直线, 其截距 $\Delta_s H_m^{\oplus}(\text{pure IL}) = -60.74 \text{ kJ/mol}$, 可看作是不含水的[C_4mim][Ala]标准摩尔溶解焓的估算值. 利用精密氧弹热量计测定了[C_4mim][Ala]的燃烧热, 计算得到其标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\oplus} = (-675 \pm 11) \text{ kJ/mol}$.

关键词 丙氨酸; 离子液体; 溶解焓; 生成焓

中图分类号 O642

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)06-1210-04

Tao 等^[1,2]和 Fukumoto 等^[3]合成了氨基酸离子液体(AAIL). 这种离子液体具有较强的形成氢键的能力, 能够溶解 DNA、纤维素和其它碳水化合物, 可以作为手性溶剂和新型功能材料, 在生命科学研究和医药工业中将会有广泛的用途. 由于 AAIL 能够被生物降解, 是新一代对环境更加友好和更加绿色的离子液体, 受到了人们的关注^[4-9].

当前离子液体的研究主要集中在新离子液体的合成和应用上, 很少系统地研究其物理化学性质, 原因之一是很难除去离子液体中的杂质水, 特别是杂质水能与 AAIL 形成氢键. 微量水的存在对其物理化学性质有很大影响. 近年来, 用量子化学方法研究离子液体的结构和性质关系已经成为一个新兴的前沿研究领域^[10], 生成焓是检验量子化学计算方法可靠性的重要数据. 本文在 298.15 K 下, 利用恒温环境溶解热量计, 研究了不同含水量对[C_4mim][Ala]摩尔溶解热($\Delta_s H_m$)的影响, 并且利用精密氧弹热量计测定了[C_4mim][Ala]摩尔燃烧焓, 计算得到了其标准摩尔生成焓.

1 实验部分

1.1 试剂

实验所用均为二次去离子水. KCl 为基准试剂(北京化学有限公司), 使用前于 160 °C 下干燥至恒重. 三羟甲基氨基甲烷(THAM, 上海化学试剂有限公司进口分装, 优级纯试剂), 苯甲酸基准试剂(成都化学试剂厂, 优级纯试剂)用前减压干燥. *N*-甲基咪唑(双港化工厂)在氮气保护下减压蒸馏收集中间馏分. 乙腈和乙酸乙酯(天河化学试剂厂)和氯代正丁烷(益利精细化学品有限公司)均为 A. R. 级试剂, 蒸馏后置于保干器中备用. 无水甲醇、NaOH 和丙氨酸均为(国药集团化学试剂有限公司)A. R. 级试剂, 丙氨酸经 2 次重结晶后备用. 717 型阴离子交换树脂(国药集团化学试剂有限公司), 用常规方法活化. 药用胶囊(天林胶囊有限公司)用水冲洗后干燥, 置于保干器中备用.

1.2 氨基酸离子液体[C_4mim][Ala]的制备

[C_4mim][Cl]按照文献^[11]的方法合成. 将[C_4mim][Cl]水溶液流经 100 cm 装有 OH 型阴离子交换树脂的交换柱. 将收集到的[C_4mim][OH]水溶液逐滴加入到摩尔比稍过量的丙氨酸水溶液中,

收稿日期: 2008-08-25.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20773056)和辽宁省教育厅基金(批准号: 20063059, 20063060)资助.

联系人简介: 杨家振, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事物理化学研究. E-mail: jywanglnu@yahoo.com.cn

于室温下搅拌 24 h 后, 旋转蒸发除去过量的水, 在强烈搅拌下加入无水甲醇/乙腈混合溶剂, 除去未反应的丙氨酸, 旋转蒸发除去溶剂得到无色透明的[C_4mim][Ala], 于 80 °C 的真空中干燥 2 d. 用 Karl Fischer 方法(ZSD-2 型自动微量水份测定仪)测定含水量(w_2)为 0.841%. 在[C_4mim][Ala]离子液体的 1H NMR 谱图中, 除微量水外没有发现其它杂质的共振峰. 由 DSC 谱图可见, [C_4mim][Ala]和其它 AAILs 一样无熔点^[3], 只有玻璃化转变温度(T_g)(-57.55 °C). 从 TG 谱图中可见其在 210 °C 时开始热分解.

1.3 溶解热的测定

按文献[12,13]的方法自行组装了具有恒温环境的溶解反应热量计, 热量计的温差测定精度为 ± 0.001 K. 化学标定是检测热量计可靠性和准确度的基本方法, 根据文献[14,15]选用热效应不同的两种量热标准物质氯化钾(KCl)和三羟甲基氨基甲烷(THAM)对热量计进行标定. 在 298.15 K 下测定 THAM 在 0.1000 mol/L HCl 水溶液中的摩尔溶解热为 $\Delta_s H_m = (-2.976 \times 10^4 \pm 25)$ J/mol, 与文献 $\Delta_s H_m = (-2.9766 \times 10^4 \pm 32)$ J/mol 相比, 在实验误差范围内一致^[14]. 在同样温度下测定 KCl 的摩尔溶解热 $\Delta_s H_m = (1.752 \times 10^4 \pm 26)$ J/mol, 与文献 $\Delta_s H_m = (17536.0 \pm 9.0)$ J/mol 一致^[15]. 用标定后的热量计分别测定了 4 种不同含水量的[C_4mim][Ala]样品在 298.15 K 下不同浓度的摩尔溶解热.

1.4 燃烧热的测定

用苯甲酸对精密 HWR-15 型恒温式微机热量计进行标定, 实验方法和步骤与文献[16,17]相同. 燃烧反应的起始温度为 298.15 K, 初始氧压为 3.0 MPa. 温度校正及测定由计算机自动完成. 离子液体的恒容燃烧热 $\Delta_c E$ (J · g⁻¹)按下式计算:

$$\Delta_c E = (H \times \Delta T - Q) / W = (H \times \Delta T - 5.983V) / W \quad (1)$$

式中, ΔT 是校正后的温度升高值, 5.983 是相当于消耗 1 mL 0.1000 mol/L NaOH 溶液的硝酸所产生的热值(J · cm⁻³), V 是终态弹内溶液消耗 0.1000 mol/L NaOH 溶液的体积(cm³), W 是样品质量(g). 得到热量计的能当量平均值 $H = (14.26 \pm 0.03)$ kJ/K. 用标定过的精密氧弹热量计测定了空胶囊和用胶囊装载的[C_4mim][Ala]的恒容燃烧热. 空胶囊燃烧热的平均值为(19.86 \pm 0.02) kJ/g.

2 结果与讨论

2.1 不同含水量[C_4mim][Ala]样品的摩尔溶解焓

在 298.15 K 下, 利用恒温环境溶解反应热量计测定的不同含水量[C_4mim][Ala]样品的摩尔溶解焓数据 $\Delta_s H_m$ (wc)列于表 1 中. 从表 1 可见, 此溶解过程为放热过程, 随浓度和含水量的增加, 放热效应下降.

Table 1 Values of $\Delta_s H_m$ (wc) of [C_4mim][Ala] with known additional mass fractions of water(w_2), and with different molalities(m)

$10^3 w_2$	$m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_s H_m(\text{wc}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Y / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$10^3 w_2$	$m / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta_s H_m(\text{wc}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Y / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
8.41	0.0193	-55.45	-55.54	50.3	0.0214	-49.80	-50.07
	0.0264	-54.04	-54.34		0.0289	-47.42	-47.73
	0.0358	-51.72	-52.06		0.0331	-45.77	-46.10
	0.0368	-50.88	-51.22		0.0407	-45.07	-45.43
	0.0450	-49.93	-50.39		0.0448	-43.12	-43.49
4.5	0.0179	-53.70	-53.95	64.4	0.0287	-45.69	-46.00
	0.0233	-51.54	-52.50		0.0341	-43.84	-44.17
	0.0318	-50.00	-50.54		0.0399	-43.06	-43.42
	0.0328	-49.42	-49.74		0.0460	-41.19	-41.57
	0.0416	-48.25	-48.61		0.0518	-39.67	-40.07

2.2 含水量对样品溶解焓的影响

根据 Archer 等^[18]的方法, 借助 Debye-Hückel 极限项, 可得到不同含水量样品的标准摩尔溶解焓 $\Delta_s H_m^\ominus$ (wc)的工作方程:

$$Y = \Delta_s H_m^\ominus - (A_H/b) \ln(1 + bI^{1/2}) = \Delta_s H_m^\ominus(wc) + \beta m \quad (2)$$

式中, m 为质量摩尔浓度, I 为离子强度, b 为常数, 取值 1.2, A_H 为 Debye-Hückel 焓参数, 其值取自文献[19], β 为经验常数, Y 为由实验值计算得到的外推函数. 以 Y 值(列于表 1) 对质量摩尔浓度 m 作图, 呈直线关系(见图 1), 其截距和斜率分别为 $\Delta_s H_m^\ominus(wc)$ 和 β , 其数值和拟合的相关系数 r 均列在表 2 中.

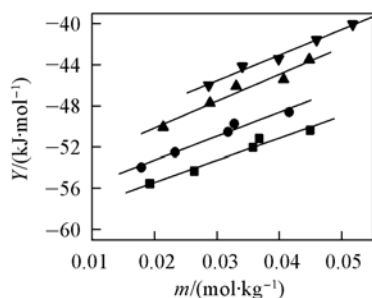


Fig. 1 Plot of Y against m at various mass fraction of water in $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}](w_2)$

■ $10^3 w_2 = 8.41$; ● $10^3 w_2 = 24.5$; ▲ $10^3 w_2 = 50.3$;
▼ $10^3 w_2 = 64.4$.

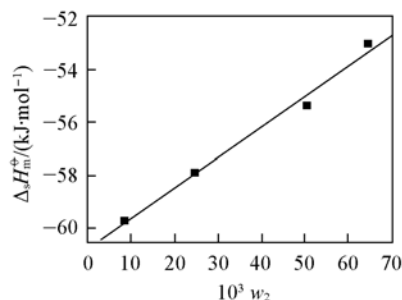


Fig. 2 Plot of $-\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(wc)$ vs. w_2

Fitting equation: $\Delta_s H_m^\ominus(wc) = -60.74 + 115.1w_2$,
the correlation coefficients: $r > 0.99$,
standard deviation: $S = 0.38$ kJ/mol.

Table 2 Values of standard molar solution enthalpy of $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ containing various mass fraction of water at 298.15 K

$10^3 w_2$	$\Delta_s H_m^\ominus(wc)/(kJ \cdot mol^{-1})$	β	r	$10^3 w_2$	$\Delta_s H_m^\ominus(wc)/(kJ \cdot mol^{-1})$	β	r
8.41	-59.69	213.76	0.99	50.3	-55.38	260.91	0.98
24.5	-57.89	231.38	0.99	64.4	-53.02	248.81	0.99

由表 2 可见, 随着水含量的增加, $\Delta_s H_m^\ominus(wc)$ 的绝对值下降, 将 $\Delta_s H_m^\ominus(wc)$ 对含水量 w_2 作图可以得到一条直线(见图 2), 可用下面的经验方程表示:

$$\Delta_s H_m^\ominus(wc) = \Delta_s H_m^\ominus(\text{pure IL}) + \gamma w_2 \quad (3)$$

式中, $\Delta_s H_m^\ominus(\text{pure IL})$ 可以看作是不含水离子液体标准摩尔溶解焓的估算值, γ 为表示微量水影响的经验常数. 从直线的截距得到 $\Delta_s H_m^\ominus(\text{pure IL}) = -60.74$ kJ/mol, 相关系数 r 为 0.99.

2.3 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ 的标准摩尔燃烧焓

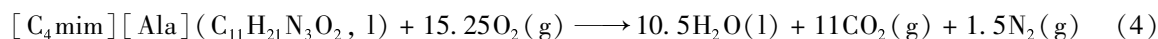
去除空胶囊影响后, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ 燃烧热的测定结果列于表 3.

Table 3 Values of combustion energies of samples $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ at 298.15 K*

No.	W_1/g	W_2/g	Q/J	$\Delta T/K$	$-\Delta_c E_1/(kJ \cdot g^{-1})$	$-\Delta_c E_2/(kJ \cdot g^{-1})$	$-\Delta_c E/(kJ \cdot g^{-1})$
1	0.5338	0.0828	106.40	1.220	28.04	29.31	—
2	0.5030	0.0884	78.87	1.162	27.89	29.30	—
3	0.5268	0.0809	99.30	1.201	28.03	29.28	29.27 ± 0.05
4	0.4506	0.0830	44.35	1.044	27.81	29.28	—
5	0.5286	0.0851	101.60	1.207	27.88	29.17	—
6	0.4959	0.0881	53.32	1.144	27.85	29.26	—

* W_1 is sample mass, W_2 is mass of the capsule, Q is the value of nitric acid correction, $-\Delta_c E_1$ is the combustion heat of $(W_1 + W_2)$, $-\Delta_c E_2$ is the combustion heat of W_1 , $-\Delta_c E$ is the mean combustion heat of sample.

标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 是在 101.325 kPa 下 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ 理想燃烧反应的焓变.



$$\Delta_c H_m^\ominus = M\Delta_c E + \Delta nRT \quad (5)$$

$$\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物}) \quad (6)$$

式中, $\Delta_c E$ 为恒容燃烧能, n_g 为气态摩尔数, Δn 为产物与反应物气态摩尔数之差, R 为气体摩尔常数, M 为摩尔质量. 按式(5)计算得到 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Ala}]$ 的标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为 (-6654 ± 11) kJ/mol. 由燃烧焓计算标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{IL}) = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(\text{B}) - \Delta_c H_m^\ominus \quad (7)$$

式中, ν_B 和 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{B})$ 分别为燃烧产物 B 的计量系数和标准摩尔生成焓, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = (-393.5 \pm 0.13) \text{ kJ/mol}$, $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = (-285.83 \pm 0.04) \text{ kJ/mol}$. 计算得到[C_4mim][Ala]的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $(-675 \pm 11) \text{ kJ/mol}$.

参 考 文 献

- [1] Tao G. H., He L., Sun N., *et al.*. Chem. Commun. [J], 2005: 3562—3564
 [2] Tao G. H., He L., Liu W. S., *et al.*. Green Chem. [J], 2006, **8**: 639—646
 [3] Fukumoto K., Ohno H.. Chem. Commun. [J], 2006: 3081—3083
 [4] Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2005, **127**: 2398—2399
 [5] Ohno H., Fukumoto K.. Acc. Chem. Res. [J], 2007, **40**: 1122—1129
 [6] Zhang Z. F., Li J. G., Zhang Q. G., *et al.*. J. Chem. Eng. Data [J], 2008, **53**(5): 1196—1198
 [7] Guan W., Xue W. F., Li N., *et al.*. J. Chem. Eng. Data [J], 2008, **53**: 1401—1403
 [8] Fang D. W., Guan W., Tong J., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2008, **112**(25): 7499—7505
 [9] Yang J. Z., Zhang Q. G., Wang B., *et al.*. J. Phys. Chem. B [J], 2006, **110**: 22521—22524
 [10] Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A.. J. Am. Chem. Soc. [J], 2007, **129**: 3930—3937
 [11] Wilkes J. S., Levisky J. A., Wilson R. A.. Inorg. Chem. [J], 1982, **21**: 1263—1264
 [12] Di Y. Y., Qu S. S., Liu Y., *et al.*. Thermochim. Acta [J], 2002, **387**: 115—119
 [13] YANG Jia-Zhen(杨家振), LI Ji-Guang(李吉广), FANG Da-Wei(房大维), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2007, **28**(3): 492—495
 [14] Montgomery R. L., Melaugh R. A., Lau C. C., *et al.*. J. Chem. Thermodyn. [J], 1977, **9**: 915—936
 [15] Rychly R., Pekarek V.. J. Chem. Thermodyn. [J], 1977, **9**: 391—396
 [16] YANG Xin-Fa(杨新法), YANG Xu-Wu(杨旭武), ZHANG Zheng-Gong(张正工), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 1986, **7**(4): 363—365
 [17] GUAN Wei(关伟), FANG Dai-Wei(房大维), SUN Ying-Chun(孙迎春), *et al.*. Acta Chim. Sin. (化学学报) [J], 2008, **66**(15): 1833—1836
 [18] Archer D. G., Widegren J. A., Kirklin D. R., *et al.*. J. Chem. Eng. Data [J], 2005, **50**: 1484—1491
 [19] Pitzer K. S.; Ed. by Pitzer K. S.. in Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Revised Edn. [M], CRC, Boca Raton, 1991

Studies on the Thermo-Chemical Properties of Ionic Liquid Based on Alanine[C_4mim][Ala]

TONG Jing¹, SUN Ying-Chun², FANG Da-Wei¹, YANG Jia-Zhen^{1*}

(1. Key Laboratory of Green Synthesis and Preparative Chemistry of Materials, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract The enthalpies of solution of the ionic liquid (IL) based on alanine 1-butyl-3-methylimidazolium alanine([C_4mim][Ala]), with various amount of water, $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(\text{wc})$ was measured over a molality range of about 0.01—0.06 mol/kg by the solution-reaction isoperibol calorimeter at 298.15 K. According to Archer's method, the standard molar enthalpies of solution of [C_4mim][Ala] with a known amounts of water, $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(\text{wc})$ were obtained. Plotting $\Delta_{\text{sol}} H_m^\ominus(\text{wc})$ against water content (w_2), was carried out, a good straight line was obtained and the intercept was the standard molar enthalpy of solution of [C_4mim][Ala] without water, $\Delta_s H_m^\ominus(\text{pure IL}) = \Delta_s H_m^\ominus(\text{pure IL}) = -60.74 \text{ kJ/mol}$. Using an oxygen-bomb combustion calorimeter, the molar combustion enthalpy of [C_4mim][Ala] was determined at 298.15 K and the standard molar formation enthalpy of [C_4mim][Ala], $\Delta_f H_m^\ominus = (-675 \pm 11) \text{ kJ/mol}$, was obtained.

Keywords Alanine; Ionic liquid; Enthalpy of solution; Enthalpy of formation

(Ed.: S, I)