

文章编号: 1007- 2985(2005) 01- 0045- 05

室温离子液体在不同溶剂中的电导率研究^{*}

胡玉才, 张江, 耿长江, 马辉, 刘春萍, 郭相坤

(烟台师范学院化学与材料科学学院, 山东烟台 264025)

摘要: 制备并研究了溴代 1- 丁基- 3- 甲基咪唑([bmim]Br)、[bmim]Br- AlCl₃、[bmim]Br- FeCl₃ 离子液体 [bmim]Br- AlCl₃、[bmim]Br- FeCl₃ 在不同的溶剂水、乙醇、乙酸中的电导率, 发现离子液体在不同的溶剂中的电导率相差很大, 其顺序为 κ_a (水作溶剂) > κ_b (乙醇作溶剂) > κ_c (乙酸作溶剂)。相同温度下离子液体的电导率随浓度的增大而增大, 相同浓度下电导率随温度的升高而增大, 且在同温同浓度下水为溶剂时 $\kappa_{[bmim]Br-FeCl_3} < \kappa_{[bmim]Br-AlCl_3}$, 乙醇、乙酸为溶剂时结果为 $\kappa_{[bmim]Br-FeCl_3} > \kappa_{[bmim]Br-AlCl_3}$ 。

关键词: 室温离子液体; 电导率; [bmim]Br- AlCl₃; [bmim]Br- FeCl₃

中图分类号: O654

文献标识码: B

室温离子液体常常从高温熔融盐演变而来^[1]。离子液体在电化学^[2]、有机合成催化^[3-4]、生物化学^[5]、分离^[6]等方面有着广阔的应用前景。离子液体在室温附近很大的温度范围内均为液态, 最低凝固点可达- 96℃^[7], 与传统的溶剂相比有着显著的优点。目前离子液体是由含氮有机杂环正离子和无机负离子构成的, 对于给定正离子总可以找到与之匹配的负离子形成离子液体, 笔者尝试制备了重要中间体 溴代 1- 丁基- 3 甲基咪唑(简称 [bmim]Br) 并以 [bmim]Br 制备了 [bmim]Br- AlCl₃、[bmim]Br- FeCl₃。近年来有关离子液体的制备及理化性质研究有不少成果^[8-9], 然而在离子液体的推广使用上, 所需的大量基础数据, 如物化常数、热力学常数、流体力学常数等还十分欠缺。笔者对 [bmim]Br- AlCl₃、[bmim]Br- FeCl₃ 的电导率进行了研究。

1 实验

1.1 实验试剂与仪器

实验原料: 除 N- 甲基咪唑为工业品外, 三氯化铁、溴代正丁烷、1, 1, 1- 三氯乙烷、无水氯化铝、无水乙醇、乙酸均为分析纯。

实验仪器: 电导率仪(DDS- 12A 上海大中分析仪器厂); 恒温水浴锅(HH- S 浙江省余姚市检测仪器厂)。

1.2 [bmim]Br 的制备

量取 25 mL N- 甲基咪唑溶解在 25 mL 的 1, 1, 1- 三氯乙烷中, 向其中加入溴代正丁烷 30 mL, 加热进行温和回流, 回流冷凝管上有 1 个干燥管与大气相通, 反应 3 h 后, 产物静置分层除去大部分的溶剂, 再经过减压蒸馏除去残余的溶剂和未反应的原料, 得到红棕色粘稠液体。

1.3 [bmim]Br- AlCl₃ 的制备及 [bmim]Br- FeCl₃ 的制备

反应方程式为: $[bmim]Br + FeCl_3 \longrightarrow [Bmin]Br - FeCl_3$, $[bmim]Br + AlCl_3 \longrightarrow [Bmin]Br - AlCl_3$ 。将

* 收稿日期: 2004- 07- 28

基金项目: 山东省优秀中青年优秀科学家科研奖励基金资助项目(2004BS08001); 烟台师范学院引进人才启动基金资助项目(032913)

作者简介: 胡玉才(1970-), 男, 山东省枣庄市人, 博士, 烟台师范学院化学与材料科学学院副教授, 主要从事绿色化学及工业催化方面的研究。

59.442 8 g [bmim] Br 与 21.849 g 无水 AlCl_3 置于 250 mL 圆底烧瓶中回流, 2 h 后可得到红褐色液体. 将 64.246 6 g [bmim] Br 与 48.422 4 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 置于 250 mL 圆底烧瓶中回流, 2 h 后可得到深褐色液体.

1.4 [bmim] Br- AlCl_3 、[bmim] Br- FeCl_3 电导率的测定

先分别以水、乙醇、乙酸为溶剂, 在常温下测定 [bmim] Br- AlCl_3 的电导率, 然后以水为溶剂配制浓度为 0.000 4, 0.000 8, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02 g/mL 的离子液体溶液测定其在不同温度下的电导率, 在相同条件下分别测定以乙醇、乙酸作溶剂的离子液体溶液的电导率. [bmim] Br- FeCl_3 电导率的测定与 [bmim] Br- AlCl_3 电导率的测定方法相同.

2 结果与讨论

2.1 [bmim] Br- AlCl_3 的电导率测定结果分析

2.1.1 溶剂对离子液体电导率的影响 图 1 给出了 [bmim] Br- AlCl_3 在不同溶剂水、乙醇、乙酸中, 浓度与电导率关系曲线. 从图中可得出离子液体在不同的溶剂中的电导率不同, 而且相差很大. 其顺序为 K_a (水作溶剂) > K_b (乙醇作溶剂) > K_c (乙酸作溶剂), 当浓度为 0.02 g/mL 时 K_a 为 17.21 ms/m, K_b 为 1.207 ms/m, K_c 为 0.093 ms/m.

2.1.2 浓度对离子液体电导率的影响 从图 1 中可得出离子液体在水中的电导率随离子液体溶液浓度的增大而明显增大; 在乙醇中电导率随浓度增大而增大的趋势小于以水为溶剂的变化趋势; 在乙酸中电导率随浓度增大而增大的趋势较小.

2.1.3 温度对离子液体电导率的影响 温度是影响电导率的重要因素. 图 2 给出了 0.000 4, 0.000 8, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02 g/mL 时离子液体 [bmim] Br- AlCl_3 在水、乙醇、乙酸中电导率随温度的变化曲线.

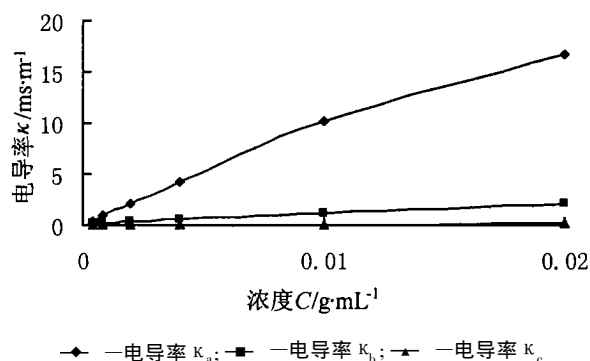
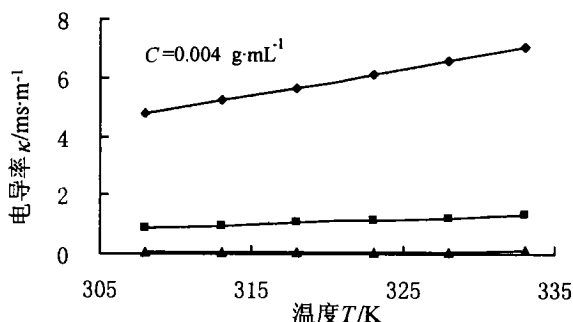
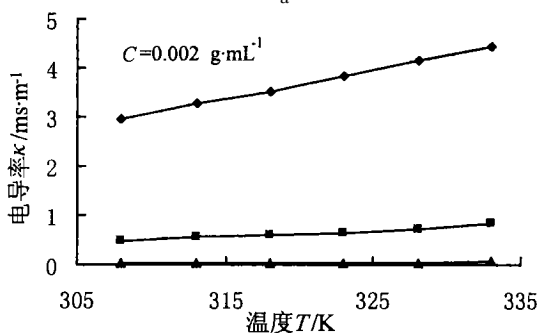
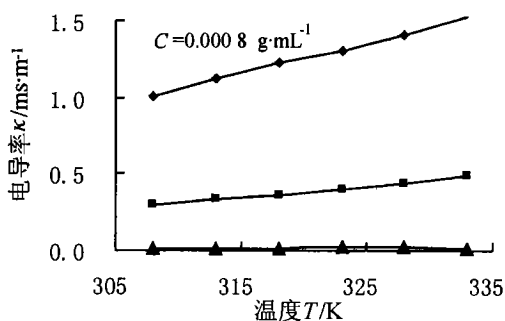
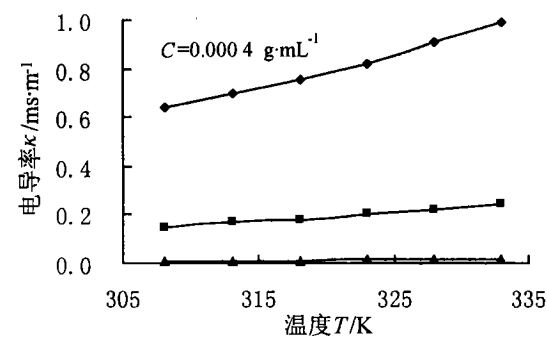


图 1 [bmim] Br- AlCl_3 在不同溶剂水、乙醇、乙酸中浓度与电导率的关系曲线



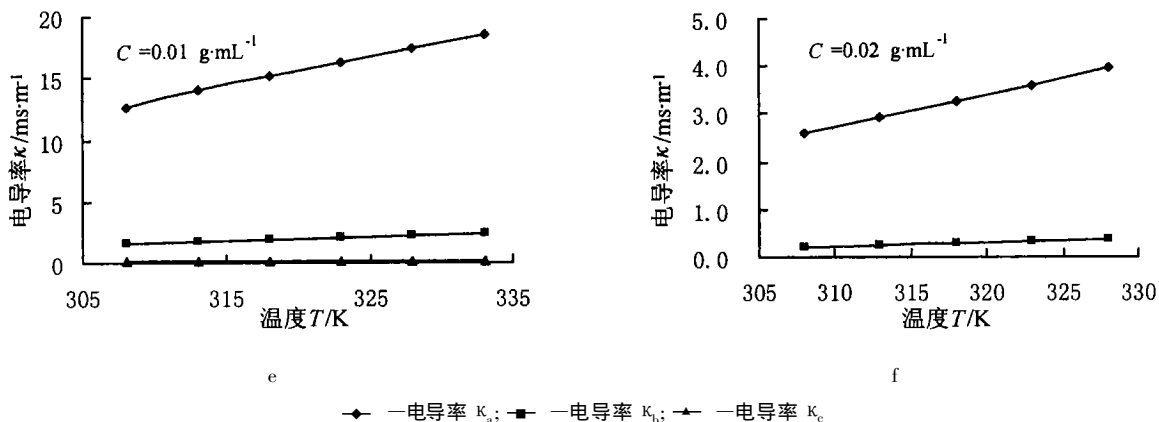


图 2 [bmim] Br- AlCl₃ 在水、乙醇、乙酸中的电导率随温度的变化曲线

从图中可得出电导率随温度升高而增大; 随温度增大的趋势与选择的溶剂有关, 其增大趋势程度从大到小的顺序为 κ_a (水作溶剂) > κ_b (乙醇作溶剂) > κ_c (乙酸作溶剂). 在浓度为 0.02 g/mL 时温度为 308~

333 k 时 $\kappa_a > 20$ mS/m. 在同一溶剂中电导率随温度升高而增大的趋势与浓度关系不大, 随浓度的增大, 电导率随温度升高而增大的趋势大致相同.

2.2 [bmim] Br- FeCl₃ 的电导率测定结果分析

图 3 给出了 [bmim] Br- FeCl₃ 在水、乙醇、乙酸中, 浓度与电导率的曲线. 从图中可以得出, [bmim] Br- FeCl₃ 在不同溶剂水、乙醇、乙酸中, 电导率随浓度的变化趋势与 [bmim] Br- AlCl₃ 的大致相同. 值得注意的是在同温同浓度下以水为溶剂 $\kappa_{[bmim] Br- AlCl_3} < \kappa_{[bmim] Br- FeCl_3}$ 以乙醇 乙酸为溶剂时结果为 $\kappa_{[bmim] Br- AlCl_3} > \kappa_{[bmim] Br- FeCl_3}$.

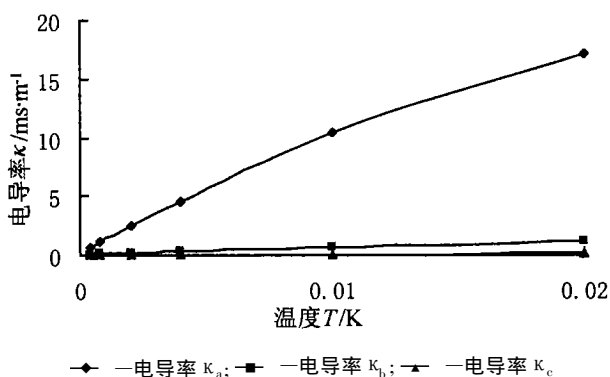
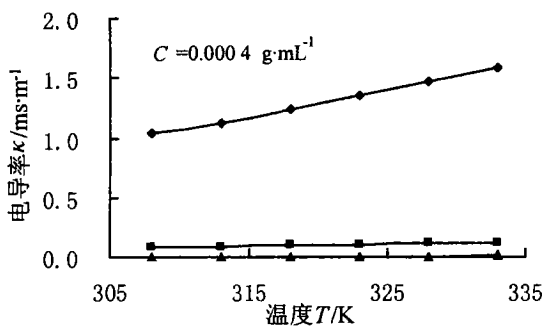
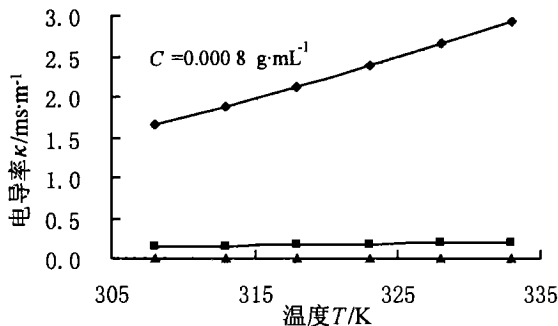


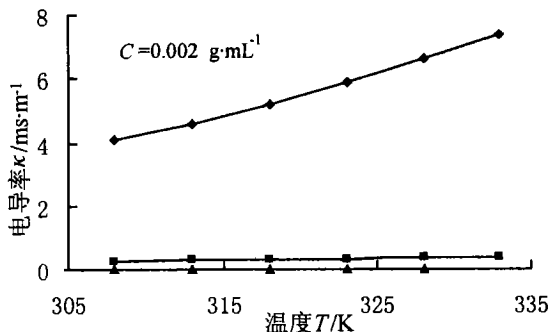
图 3 [bmim] Br- FeCl₃ 在不同溶剂水、乙醇、乙酸中, 浓度与电导率的曲线



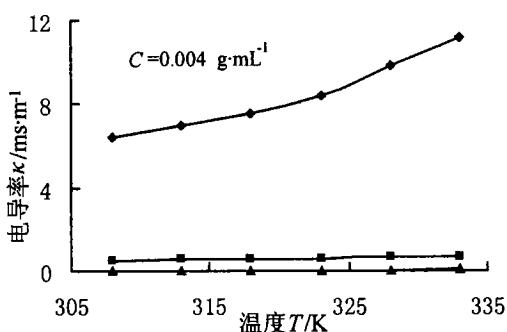
a



b



c



d

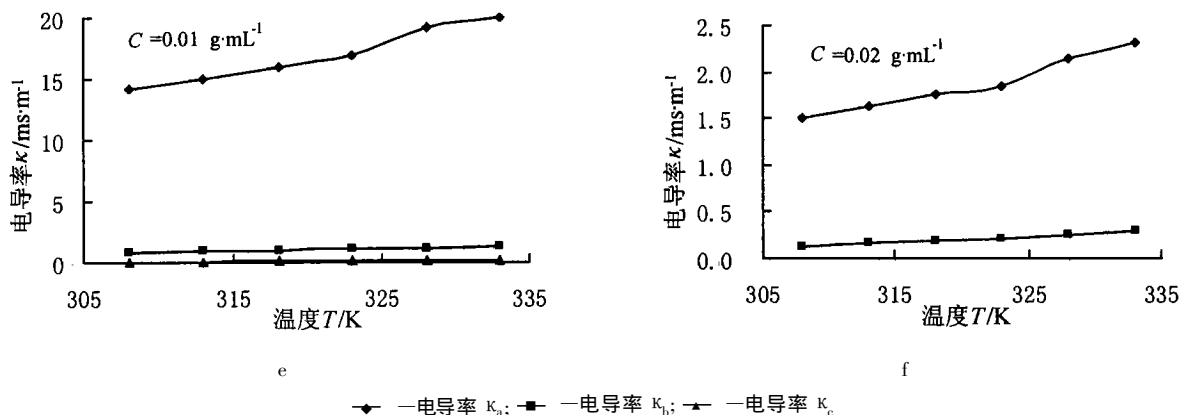


图 4 [bmim]Br-FeCl₃ 在水、乙醇、乙酸中的电导率随温度的变化曲线

图 4 给出了 0.000 4, 0.000 8, 0.002, 0.004, 0.01, 0.02 g/mL 时离子液体 [bmim]Br-FeCl₃ 在水、乙醇、乙酸中的电导率随温度的变化曲线。从图 4 可以得出, 离子液体 [bmim]Br-FeCl₃ 在水、乙醇、乙酸中的电导率随温度的变化趋势与离子液体 [bmim]Br-AlCl₃ 的大致相同。值得注意的是随着温度的升高较室温下在同浓度同温度下仍然有以水为溶剂 $K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3} < K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{FeCl}_3}$, 以乙醇、乙酸为溶剂时结果为 $K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3} > K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{FeCl}_3}$ 。

3 结论

- (1) 离子液体在不同的溶剂中的电导率, 而且相差很大。其顺序为 κ_a (水作溶剂) $>$ κ_b (乙醇作溶剂) $>$ κ_c (乙酸作溶剂)。
- (2) 相同温度下离子液体的电导率随浓度的增大而升高, 相同浓度下电导率随温度的升高而升高。
- (3) 在同温同浓度下以水为溶剂 $K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3} < K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{FeCl}_3}$, 以乙醇、乙酸为溶剂时结果为 $K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{AlCl}_3} > K_{[\text{bmim}]\text{Br}-\text{FeCl}_3}$, 其深层次的原因尚不明确, 有待于进一步研究。

参考文献:

- [1] 李汝雄, 王建基. 绿色溶剂——离子液体的制备与应用 [J]. 化工进展, 2002, 21(1): 43- 48.
- [2] MARTIZ B, KEYROUZ R, GMOUH S, et al. Superoxide- Stable Ionic Liquids New and Efficient Media for Electrosynthesis of Functional Siloxanes [J]. Chem. Commun., 2004, (6): 674- 675.
- [3] DANETTE L, FRANCIS C, MAYVILLE J. Synthesis of Methyl Orange Using Ionic Liquids [J]. Tetrahedron Letters, 2003, 4(4): 9 223- 9 224.
- [4] HUANG J, JIANG T, GAO H, et al. Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent- Free Hydrogenation [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 1 397- 1 399.
- [5] CULL S G, HOLBREY J D, VARGAS- MORA V, et al. Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Organic Solvents in Multiphase Bioprocess Operations [J]. Biotechnol. Bioeng, 2000, 69(2): 227- 233.
- [6] WEI G T, YANG Z S, CHEN C J. Room Temperature Ionic Liquids as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions [J]. Analytica Chimica. Acta, 2003, (4): 183- 192.
- [7] HOLBERY J D, SEDDON K R. The Phase Behavior of 1- Alkyl- 3- Methylimidazolium Tetrafluoroborates: Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals [J]. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 13: 2 133- 2 139.
- [8] SWATLOSKI R P, VISSER A E, REICHERT W M, et al. On the Solubilization of Water with Ethanol in Hydrophobic Hexafluorophosphate Ionic Liquids [J]. Green Chemistry, 2002, 4(2): 81- 87.
- [9] FERNANDO P, JOAO C, LIMA A, et al. Thermal and Photochemical Properties of 4' 7- Dihydroxyflavylium in Water- Ionic Liquids Biphasic Systems: A Write- Read- Erase Molecular Switch [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 1 525- 1 527.
- [10] 秦绍清, 宋国强, 姚培忠. 离子液体重要中间体的合成研究 [J]. 江苏工业学院学报, 2003, 15(3): 9- 11.

Electric Conductivity of Room Temperature Ionic Liquids in Different Solvents

HU Yur cai, ZHANG Jiang, GENG Chang-jiang, MA Hui, LIU Churr ping, GUO Xiang kun

(School of Chemistry and Material Sciences, Yantai Normal University, Yantai 264025, Shandong China)

Abstract: This paper focuses on the preparation of several RTILs including 1-ethyl-3-butyl-imidazolium bromine ([bmim] Br), [bmim] Br- AlCl₃, [bmim] Br- FeCl₃, and the electric conductivity of [bmim] Br- AlCl₃, and [bmim] Br- FeCl₃ in different solvents of water, ethanol, acetic acid. RTILs have different electric conductivity in different solvents: the largest is in water, next in ethanol, and the last in acetic acid. Under the condition of the same temperature, the higher concentration, the larger electric conductivity is. Under the condition of the same concentration, the higher temperature is, the larger electric conductivity is. What is interesting is that, under the condition of the same concentration and temperature, when water as the solvent, the electric conductivities of [bmim] Br- FeCl₃ is larger than that of [bmim] Br- AlCl₃. But when ethanol or acetic acid as the solvent, it has contrary result.

Key words: room temperature ionic liquids; electric conductivity; [bmim] Br- AlCl₃; [bmim] Br- FeCl₃

(上接第 32 页)

参考文献:

- [1] 王思远, 刘纪远, 张增祥, 等. 资源环境监测信息系统集成平台的设计与实现 [J]. 计算机工程与应用, 2002, 8: 230- 233.
- [2] 王召海. 我国城市级“环境监测信息系统”开发与实施初探 [J]. 中国人口·资源与环境, 2000, 10: 61- 62.
- [3] 王静, 张继贤. 环北京地区资源与生态环境遥感监测技术方法研究 [J]. 中国土地科学, 2003, 17(4): 25- 30.
- [4] 刘瑞民, 王学军. 太湖污染与环境动态监测信息系统研究 [J]. 中国环境监测, 2001, 17(3): 3- 5.
- [5] 唐桂刚. 对全国环境监测信息系统建设总体架构的探讨 [J]. 中国环境监测, 2002, 18(5): 3- 7.
- [6] 刘仁义, 刘南. 基于互联网 GIS(WebGIS) 的环境灾害信息系统研究 [J]. 自然灾害学报, 2002, 11(2): 14- 19.

Designing of National Data Management and Service System for Resources & Environment Remote Sensing Survey

ZHU Yur qiang¹, JIANG Dong¹, LI Shuang¹, ZHI Shaoxia²

(1. Institute of Geographical Sciences and Natural Resources Research, CAS., Beijing, 100101;

2. College of Resources Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100037)

Abstract: With the development of the research of the remote sensing survey to design resources & environment, it is imperative to design a resources & environment data management and information service system used by countrywide users. The system should be satisfied with three requirements: data management, special application and information service. According to these demands, the system is subdivided into the data management sub-system and the information service sub-system. The data management sub-system provides the function of data management, resources & environment analysis and evaluation etc., and the information service sub-system provides the services of data query, online data download etc.. Under Visual. NET embedded with ArcObjects controls and ArcIMS, the system is developed.

Key words: resources & environment; data management; information service; system design