

文章编号:1673-9981(2009)04-0227-04

稀散金属镓、铟离子液体的研究进展*

房大维¹, 张波¹, 谷学军¹, 李建新¹, 臧树良^{1,2}

(1. 辽宁大学稀散元素化学研究所, 辽宁 沈阳 110036; 2. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

摘 要: 介绍并总结了稀散金属镓、铟的离子液体的性质及应用研究现状。

关键词: 镓; 铟; 离子液体

中图分类号: O642

文献标识码: A

离子液体是指完全由特定阳离子和阴离子构成的, 在室温或近室温下呈液态的盐也称为低温熔融盐, 它们具有独特的物理化学性质, 如蒸汽压低、不挥发、无毒、不易燃易爆、不易氧化, 热稳定性较高, 熔点低, 可循环利用, 另外, 还具有选择性溶解的能力等, 是环境友好的溶剂, 被称为“绿色溶剂”^[1]。作为新型反应介质和功能材料, 离子液体已受到科学界和工业界的广泛关注, 并迅速成为多学科交叉的前沿研究领域^[2]。

在众多的室温离子液体中, 对稀散金属离子液体的研究相对较少, 目前, 只有对含镓、铟离子液体的报道, 本文在查阅大量文献的基础上对几种镓、铟离子液体的物理化学性质及其应用研究现状做一综述。

1 镓、铟离子液体的物理化学性质

目前, 已报道的含镓的离子液体有 RMiGaCl_4 ($R = \text{ethyl, hexyl, butyl, biql}$), 含铟的离子液体有 RMiInCl_4 ($R = \text{methyl, ethyl, butyl, hexyl, octyl, pentyl}$)。田鹏等人^[3-6]利用差示扫描量热曲线(DSC)构筑了 InCl_3 -BPC 和 InCl_3 -MBIC 二元体系相图, 指出该体系可形成含稀散金属的室温离子液体, 有一定宽度的室温离子液体窗口和较小的室温离子液体深度, 从头算和 Raman 光谱都指出, InCl_4^- 和 GaCl_4^- 为离子液体中主要的阴离子。

1.1 镓铟离子液体的密度和表面张力

在含干燥高纯氩气的手套箱内, 将高纯无水 GaCl_3 或 InCl_3 与氯化 1-甲基-3-烷基咪唑 (RMiCl) ($R = \text{methyl, ethyl, butyl, hexyl, octyl, pentyl, biql}$) 按摩尔比 1:1 混合, 得到一系列无色透明含镓或铟的离子液体 RMiGaCl_4 或 RMiInCl_4 。杨家振教授等人^[7]用韦氏密度天平测定了上述离子液体在 278.15~343.15 K 的密度 ρ 和表面张力 γ 。

1.2 镓铟离子液体的体积性质

将 $\ln \rho$ 对 $(T - 298.15)$ 作线性拟合 (T 为热力学温度), 所得曲线的斜率即为离子液体的热膨胀系数。

由 $V_m = M / (N\rho)$ 可计算出离子液体正、负离子的体积加和 V_m , 即离子液体的体积。式中: M 是该离子液体的摩尔质量, N 是 Avogadro 常数, ρ 是该离子液体的密度。

1.3 镓铟离子液体的表面性质

一般地, 离子液体的表面张力随温度的升高而减小, 将所测定的离子液体的表面张力 γ 对 $(T - 298.15)$ 作线性拟合, 得到的直线斜率即为在 298.15 K 下离子液体的表面熵 S_s , $S_s = -(\partial \gamma / \partial T)_p$, 再由公式 $E_s = \gamma - T(\partial \gamma / \partial T)_p$ 得到离子液体的表面能 E_s 。杨家振教授等人用上述方法计算出了 EMiGaCl_4 和 EMiInCl_4 的表面能分别为 $84.55 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ^[8] 和 $68.48 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ^[9]。

收稿日期: 2009-03-16

* 基金项目: 国家自然科学基金(NSFC 20671047); 辽宁省重点实验室项目 2008S103; 2009S041。

作者简介: 房大维(1980—), 男, 辽宁抚顺人, 副研究员, 博士。

1.4 镓铟离子液体的热化学性质

杨家振教授等人^[10]系统地研究了 EMInCl₄ 的热化学性质,用恒温溶解反应热量计测定了 EMInCl₄ 和 EMIC 在水中的反应溶解热,并将这些数据按 Pitzer 方程作拟合,得到了 EMInCl₄ 和 EMIC 的无限稀释摩尔溶解热 $\Delta_r H_m^\circ$ 和 Pitzer 溶解焓,计算出溶质的相对偏摩尔焓,根据 $\Delta_r H_m^\circ$ 和水化热数据,分别估算出 InCl₃(g) 解离成 In³⁺(g) 和 4Cl⁻(g) 的解离热,以及 EMIC + InCl₃ → EMInCl₄ 的摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\circ = (-60.37 \pm 1.8) \text{ kJ/mol}$.

1.5 镓铟离子液体的从头计算

吕仁庆等人^[11]采用 Hartree-Fock 方法比较研究了 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子 EMIM⁺, InCl₄⁻ 阴离子以及 EMIM⁺ - InCl₄⁻ 离子对的能量和电子性质,将氢、碳、氮、氯在 3-21G, 6-31+G(d, p) 基组水平上,铟在 Hay-Wadt 有效核势基组水平上采用 Gaussian94 软件包对 EMIM⁺, InCl₄⁻ 及 8 个 EMIM⁺ - InCl₄⁻ 离子对的初始结构进行了全优化和频率分析. 计算结果表明,最低能量结构的阴阳离子对 EMIM⁺ - InCl₄⁻ 的相互作用能为 -283.6 kJ/mol. 由于阴阳离子的不对称,二者之间的距离较大,使静电作用力降低,致使离子液体的熔点较低. 阴阳离子电荷的分散使 EMIM⁺ 上氢的正电荷增加, InCl₄⁻ 上氯的负电荷增加,导致在阴阳离子中形成 4 个 C-H...Cl 氢键,相互作用增强,所以氢键在离子对相互作用中起重要作用. 薛红等人^[12]合成了 [(BIQL)GaCl₄] 离子液体,该离子液体的阳离子和阴离子依次成对排列,尽管在同一层分子中存在着氢键(C-H...Cl)的作用,但库仑力仍起主要作用.

张子富等人^[13]将 GaCl₃ 与 EMIC 混合制成室温离子液体 EMIGaCl₄,并测定了它的 Raman 光谱,利用基集 6-31G* 的 Hartree-Fock 量子化学从头算估算了 GaCl₄⁻, Ga₂Cl₇⁻ 和 GaCl₃ 的结构、键长、Raman 频率和能量,讨论了离子间的相互作用,指出:在 GaCl₃/EMIC 体系中,当 GaCl₃ 过量时,可能发生 GaCl₃ + GaCl₄⁻ → Ga₂Cl₇⁻ 反应, Raman 光谱和量子化学从头算也证实了这个看法.

2 镓铟离子液体的应用

2.1 镓铟离子液体在有机反应中的应用

Brenno Amaro Dasilveira Neto 等人^[14]利用大

豆油制备生物柴油,在 BMInCl₄ 离子液体中用锡配合物做催化剂,在较短的反应时间内生物柴油就有很高的产率. 在此酯交换反应中,甲醇分解作用占有重要的地位. [Sn(3-羟基-2-甲基-4-吡喃酮)₂(H₂O)₂] 在 BMInCl₄ 离子液体中形成一个有效的两相催化体系,ESI-MS 实验结果表明,反应是通过一个吡喃酮配体取代一个乙醇分子而形成的阳离子然后配到羧酸锡化合物上,在此反应中,这个加合物释放了催化活性物质而加快了反应.

Ronaldo Aloise Pilli 等人^[15]报道了 BMInCl₄ 离子液体应用于三甲基烯丙基硅烷、烯醇硅醚和烯甲硅醚亲核加成到 N-酰亚胺离子的环化反应. 在此反应中不需要 Lewis 酸,能够获得相应的 α -取代的杂环并有很高的产率,离子液体至少可以重复使用三次.

G'abor Rangits 等人^[16]将 GaCl₄⁻ 基离子液体用于苯乙烯的加氢乙氧基羰基化反应,形成乙基-2-苯基-和 3-苯基-丙酸酯,底物聚合(聚合物)依靠离子液体的带相反电荷的离子,用 PdCl₂(PPh₃)₂ 催化剂可提高带支链的酯的区域选择性,适当调整离子液体的结构也能提高区域选择性. 加氢乙氧基羰基化反应的区域选择性受磷化氢配合物的强烈影响,二膦螯合物的应用更易形成直链酯,但在咪唑基离子液体中不易形成.

近年来,离子液体除被用作溶剂外,还被用作反应催化剂. Ga 和 In 的化合物已被广泛应用于 Lewis 酸催化剂,含 GaCl₄⁻ 和 InCl₄⁻ 的离子液体有很高的催化活性. 例如, Yong Jin Kim 等人^[17]以 [bmim][GaCl₄] 为催化剂用在不同种类芳香醛的缩醛反应中,在室温下有很高的产率. 在乙醇形成四氢吡喃醚 (THP) 的反应中,以 [Rmim][InCl₄] (R = methyl, ethyl, butyl, hexyl, octyl) 做催化剂,可保护羟基,产物用乙醚萃取,分层后,离子液体很容易倒出,可多次循环使用,实验结果表明,离子液体催化剂可重复使用多次而不失去活性^[18].

2.2 镓铟离子液体在电化学中的应用

离子液体具有较宽的电化学窗口(一般大于 4 V),在室温下即可得到在高温熔盐中才能电沉积得到的金属和合金,离子液体没有高温熔盐那样的强腐蚀性;在离子液体中还可电沉积得到大多数在水溶液得到的金属,而没有副反应,因此,可得到质量更好的金属. 目前,已从 GaCl₃-MEIC(氯化-1-甲

基-3-乙基咪唑)离子液体中电沉积出金属镓,从碱性 $\text{AlCl}_3\text{-DMPIC}$ (氯化 1,2-二甲基-3-丙基咪唑)及碱性 EMIBF_4 (四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑)离子液体中电沉积出镓^[19]。

在 EMIInCl_4 离子液体中分别用玻璃电极、钨电极和镍电极研究铟的电化学性质。安培滴定实验结果表明, InCl_3 在离子液体中以 $[\text{InCl}_5]^{2-}$ 的形式存在。从 $[\text{InCl}_5]^{2-}$ 到金属铟的还原过程是由于成核现象的超电势,由 In 到 In(III) 的阳极分解所造成的,但这个过程需在电极表面有过量的氯离子才可以。铟在玻璃电极和钨电极上的电沉积是通过三维瞬间成核和控制扩散核的增长来完成的,而在镍电极上,铟的电沉积是通过三维缓慢成核和控制扩散核的增长来完成的。扫描电镜和 X 光衍射的数据表明,升高沉积温度和减少单个核的平均半径,铟晶格可在 30~120 °C 在镍的下层沉积出来^[20]。

3 展 望

离子液体除作为传统溶剂的绿色替代品之外,在新型功能材料,环境科学,分析科学,电光与光电材料,生命科学,太阳能储存等领域也显示出巨大的发展潜力。稀散金属离子液体以其优异的催化性能及稳定性,受到科学界和工业界的广泛关注,成为多学科交叉的“绿色”高新技术领域和绿色化学产业,必将产生巨大的经济效益和社会效益。

参考文献:

- [1] VASILE I P, CHRISTOPHER H. Catalysis in ionic liquids[J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 1615-1665.
- [2] 汪群拥, 尹占兰. 谈谈室温离子液体的新进展[J]. *陕西师范大学继续教育学报*, 2006, 23(3): 106-122.
- [3] 田鹏, 杨家振, 许维国, 等. 稀散金属室温离子液体研究[J]. *化学学报*, 2002, 60(10): 1811-1816.
- [4] TIAN Peng, YANG Jia-zhen, LIANG Zhi-de. Studies on roomtemperature ionic liquid prepared from $\text{InCl}_3\text{-MBIC}$ [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2002, 13(11): 1061-1062.
- [5] ZANG Shu-liang, YANG Jia-zhen, JIN Yi, et al. Studies on mixture of ionic liquid EMIGaCl_4 and EMIC [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 227: 41-46.
- [6] YANG, Jia-Zhen, XU Wei-Guo, LÜ Xing-Mei, et al. Studies on the Thermodynamic Properties of the Ionic Liquid BMIGaCl_4 [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24, 331-335.
- [7] 杨家振, 臧树良, 薛凤, 等. 稀散金属室温离子液体 BMInCl_4 的性质研究[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26: 1873-1876.
- [8] YANG Jia-zhen, ZHANG Qing-guo, XUE Feng. Studies on the properties of EMIGaCl_4 [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2006, 128: 81-84.
- [9] ZANG Shu-liang, ZHANG Qing-guo, HUANG Ming. Studies on the properties of ionic liquid EMIInCl_4 [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2005, 230: 192-196.
- [10] 杨家振, 关伟, 王恒, 等. 稀散金属铟的离子液体 EMIInCl_4 的热化学性质研究[J]. *化学学报*, 2006, 64(13): 1385-1388.
- [11] 吕仁庆. 1-乙基-3-甲基咪唑和氯化铟离子液体的从头计算[J]. *鲁东大学学报: 自然科学版*[J]. 2006, 22(4): 312-315.
- [12] XUE Hong, TONG Zhang-fa, WEI Feng-yun, et al. Crystal structure of room-temperature ionic liquid 1-butyl-isoquinolinium gallium tetrachloride $[(\text{BIQL})^+\text{GaCl}_4]^-$ [J]. *C R Chimie*, 2008(11): 90-94.
- [13] 张子富, 金一, 许维国. 室温离子液体 EMIGaCl_4 和 GaCl_3 混合物体积性质的研究[J]. *辽宁大学学报*, 2005, 32(1): 14-18.
- [14] BRENNO A D N, MELQUIZEDEQUE B A, PAULO A Z S, et al. 1-n-Butyl-3-methylimidazolium tetrachloro-indate ($\text{BMI} \cdot \text{InCl}_4$) as a mediator for the synthesis of biodiesel from vegetable oils[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 249: 154-161.
- [15] RONALDO A P, LUI'S G R, NILTON S C. Addition of activated olefins to cyclic N-acyliminium ions in ionic liquids[J]. *Tetrahedron Letters*, 2006(47): 1669-1672.
- [16] G'ABOR R, L'ASZL'O K. Palladium catalysed hydroethoxycarbonylation in imidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 246: 59-64.
- [17] KIM Y J, RAJENDER S V. Microwave-assisted preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachlorogallate and its catalytic use in acetal formation under mild conditions[J]. *Tetrahedron Letters*, 2005(46): 7447-7449.
- [18] KIM Y J, RAJENDER S V. Microwave-assisted prepa-

- ration of imidazolium-based tetrachloroindate(III) and their application in the tetrahydropyranylation of alcohols[J]. *Tetrahedron Letters*, 2005(46):1467-1469.
- [19] 赵秋凝, 华一新. 离子液体在稀散金属及其合金电沉积中的应用[J]. *稀有金属*, 2007, 31:39-44.
- [20] YANG M H, SUN I W. Electrochemical study of indium in a water-stable 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/tetrafluoroborate room temperature ionic liquid [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2004, 51(2):253-260.

Progress on ionic liquids of gallium and indium

FANG Da-wei¹, ZHANG Bo¹, GU Xue-jun¹, LI Jian-xin¹, ZANG Shu-liang^{1,2}

(1. *Institute of Rare and Scattered Elements, Liaoning University, Shenyang 110036, China;*

2. *Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Fushun 113001, China*)

Abstract: The progress on ionic liquids of gallium and indium were reviewed. The physico-chemical properties and the application were introduced systematically in this paper.

Key words: gallium; indium; ionic liquids