论文

甘氨酸离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]水溶液的表面张力

佟静*, 孔玉霞, 王盼盼, 代丽丽, 杨家振*

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

*通讯作者, E-mail: tongjingtj@yahoo.com.cn; jzyanglnu@yahoo.com.cn

收稿日期: 2011-06-08; 接受日期: 2011-08-07; 网络版发表日期: 2012-05-29

doi: 10.1360/032011-369

摘要 本文用中和法合成了基于烷基咪唑的甘氨酸离子液体[C₃mim][Gly](1-丙基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体)和 [C₄mim][Gly](1-丁基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体), 在 298.15 K 下, 0.0400~0.5000 mol kg⁻¹ 浓度范围内测定了不同浓度 [C₄mim][Gly]和[C₃mim][Gly]离子液体水溶液的密度和表面张力, 得到了溶液等张比容的实验值, 提出了预测不同浓度溶液等张比容的经验方程, 利用这个经验方程和李以圭等人提出的溶液表面张力模型, 分别估算了这两种离子液体水溶液的表面张力, 其估算值和实验值在误差范围内很好地吻合。

关键词甘氨酸
离子液体
离子液体水溶液
表面张力
等张比容

1 引言

近年来离子液体已成为多学科交叉的前沿研究领域之一^[1~7]. Fukumoto 等人^[8]和寇元等人^[9]利用天然氨基酸合成的一系列氨基酸离子液体(amino acid ionic liquids, AAILs), 因其易被生物降解、对环境友好而备受学术界和产业界的重视^[10~13]. AAILs 具有很强的形成氢键的能力, 能够溶解许多与生命有关的物质, 例如 DNA 和其他碳氢化合物. 因此, AAILs 在生命科学研究及其相关的工业过程以及制药工业中具有重要的应用价值. 目前关于 AAILs 的研究主要集中在新的氨基酸离子液体的合成和应用, 很少有人研究 AAILs 水溶液及其性质. 水溶液的性质与生命现象以及很多工业过程密切相关, 研究 AAILs 水溶液的物理化学性质对 AAILs 的应用开发及其在生命科学中的应用具有重要意义. 因此, 本文以甘氨酸为原料, 合成了甘氨酸离子液体 [C₃mim][Gly](1-丙基-3-甲基-咪唑甘氨酸盐)和[C₄mim][Gly](1-丁基-3-甲基-咪唑甘氨酸盐), 然后在 0.0400~0.5000 mol kg⁻¹

范围内分别配制不同浓度的 [C₃mim][Gly] 和 [C₄mim][Gly]离子液体水溶液样品. 在 298.15 K 下测定了它们的密度和表面张力, 得到了溶液等张比容的实验值, 继而利用提出的预测不同浓度溶液等张比容^[14]的经验方程和李以圭等人提出的溶液表面张力模型^[15], 分别估算了这两种离子液体水溶液的表面张力, 其估算值和实验值在误差范围内很好地吻合。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

实验所用水均为二次蒸馏水, 经亚沸提纯器蒸馏后使用. 717 型强碱性 I 型阴离子交换树脂(Cl 型, 上海化学试剂有限公司)用常规方法活化. N-甲基咪唑(纯度 99%, 浙江双港化工厂)使用减压蒸馏纯化. 乙腈(分析纯, 天津天河化学试剂厂)用 3 Å 分子筛干燥后分馏, 收集 354~355 K 馏分. 乙酸乙酯、丙酮、

甲醇、溴代正丁烷、溴代正丙烷均为分析纯试剂, 采用标准方法精制. 甘氨酸(分析纯, 纯度 99.9%, 上海化学试剂有限公司)重结晶并干燥后备用.

DMA 4500 型振动管数字密度计(Anton Paar 公司), 测量前用干燥空气和用亚沸提纯器处理的二次蒸馏水校正该仪器, 测量误差 $\pm 0.00002 \text{ g cm}^{-3}$, 控温精度 $\pm 0.01 \text{ K}$.

最大气泡法表面张力组合实验仪(DP-AW, 南京桑力电子设备厂生产), 带有二级控温装置的超级恒温水浴(GDH-2008W, 上海比朗仪器有限公司), 控温精度为 $\pm 0.05 \text{ K}$, 测量误差 0.1 mJ m^{-2} .

2.2 [C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]的合成

[C₃mim]Br 和[C₄mim]Br 根据文献[16, 17]方法合成, 并用核磁共振氢谱(见网络版附加材料图 S1 和图 S2)进行了表征: [C₃mim]Br, ¹H NMR (DMSO) δ : 0.803~0.840 (t, 3H, CH₃), 1.736~1.808 (m, 2H, CH₂), 3.862 (s, 3H, NCH₃), 4.126~4.161 (t, 2H, NCH₂), 7.763~7.771 (d, 1H, C(4)H), 7.834~7.843 (d, 1H, C(5)H), 9.308 (s, 1H, C(2)H); [C₄mim]Br, ¹H NMR (DMSO) δ : 0.884~0.892 (t, 3H, CH₃), 1.235~1.291 (m, 2H, CH₂), 1.739~1.813 (m, 2H, CH₂), 3.862 (s, 3H, NCH₃), 4.165~4.220 (t, 2H, NCH₂), 7.773~7.777 (d, 1H, C(4)H), 7.844~7.852 (d, 1H, C(5)H), 9.293 (s, 1H, C(2)H). 为了把溴离子交换为氢氧根离子, 按照 Fukumoto 等人的方法^[8], 将稀释后的中间体([C₃mim]Br 和[C₄mim]Br)溶液加入到处理好的阴离子交换柱中, 批次收集流出的溶液, 并以 AgNO₃-HNO₃ 进行监测, 当流出的液体中出现微量黄色沉淀时停止收集. 将得到的氢氧化 1-甲基-3-烷基咪唑溶液加入到稍过量的甘氨酸中, 室温搅拌 24 h 后, 旋转蒸发除去过量的水. 加入 90 mL 无水甲醇并

密封, 剧烈搅拌 12 h 使未反应的氨基酸析出, 过滤, 旋转蒸发除去甲醇, 得到 1-甲基-3-烷基咪唑甘氨酸离子液体, 真空干燥 2 天.

甘氨酸离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]分别用核磁共振氢谱(见网络版附加材料图 S3 和图 S4)进行了表征: [C₃mim][Gly], ¹H NMR (DMSO) δ : 0.821~0.870 (t, 3H, NCH₂CH₂CH₃), 1.766~1.839 (m, 2H, CH₂CH₃), 2.508~2.519 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.718 (d, 2H, NH₂), 3.886 (s, 3H, NCH₃), 4.138~4.185 (d, 2H, NCH₂), 7.789 (s, 1H, C(4)H), 7.846 (s, 1H, C(5)H), 9.811(s, 1H, C(2)H); [C₄mim][Gly], ¹H NMR (DMSO) δ : 0.826~0.920 (t, 3H, NCH₂CH₂CH₂CH₃), 1.238~1.313 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.716~1.791 (m, 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.512 (s, 2H, CH₂NH₂), 2.998 (d, 2H, NH₂), 3.871 (s, 3H, NCH₃), 4.114~4.217 (d, 2H, NCH₂), 7.770 (s, 1H, C(4)H), 7.834 (s, 1H, C(5)H), 9.728 (s, 1H, C(2)H). 未见杂质峰. [C₃mim][Gly] 和 [C₄mim][Gly] 的玻璃化转变温度分别为 $-78.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-75.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 与文献中基本一致^[8].

2.3 甘氨酸离子液体水溶液密度和表面张力测定

用重量法新鲜配制一系列离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]的水溶液样品, 使其质量摩尔浓度在 $0.0400\sim 0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$ 范围内. 在 298.15 K 下用密度计和表面张力组合实验仪测量样品的密度和表面张力, 将数值列入表 1 中, 表中的每一个值都是 3 次测量的平均值.

在讨论这两种甘氨酸离子液体水溶液表面性质时, 需要用到纯离子液体的密度和表面张力. 由于甘氨酸离子液体和水易形成氢键, 用通常的办法很难将 AAIL 中的杂质水完全除去, 为了消除少量杂质水的影响, 本文应用了标准加入法^[12, 13], 在 298.15 K 下

表 1 298.15 K 下[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]水溶液的密度和表面张力

[C ₃ mim][Gly]水溶液				[C ₄ mim][Gly]水溶液			
$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$\gamma \text{ (mJ m}^{-2}\text{)}$	$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$\gamma \text{ (mJ m}^{-2}\text{)}$
0.0443	0.99843	0.0555	71.0	0.0603	0.99875	0.0583	71.0
0.1117	0.99984	0.1111	70.4	0.1158	1.00017	0.1114	70.4
0.1846	1.00164	0.1676	69.6	0.1787	1.00172	0.1676	69.6
0.2272	1.00278	0.2227	69.1	0.2110	1.00239	0.2217	69.1
0.2865	1.00415	0.2789	68.3	0.2807	1.00415	0.2794	68.3
0.3367	1.00539	0.3349	67.5	0.3239	1.00512	0.3360	67.5
0.3947	1.00673	0.3916	66.6	0.3946	1.00668	0.3926	66.4
0.4497	1.00802	0.4476	65.9	0.4475	1.00794	0.4494	65.8
0.5043	1.00931	0.5039	65.5	0.4997	1.00909	0.5075	65.5

测定得到[C₃mim][Gly]的密度为 $1.13580 \pm 0.00001 \text{ g cm}^{-3}$, 表面张力为 $45.6 \pm 0.1 \text{ mJ m}^{-2}$; [C₄mim][Gly]的密度为 $1.11090 \pm 0.00001 \text{ g cm}^{-3}$, 表面张力为 $43.5 \pm 0.1 \text{ mJ m}^{-2}$ (见网络版附加材料中表 S1, 图 S5 和图 S6)。

3 结果与讨论

3.1 溶液的等张比容

等张比容由于具有加和性常常被用来预测化合物的性质, 其定义为:

$$P = (M\gamma^{1/4})/\rho \quad (1)$$

其中 M 为摩尔质量, γ 为表面张力, ρ 为密度。目前为止, 有关等张比容的大部分的研究集中在中性化合物(非极性的有机化合物), 尽管早期有人试图研究离子的等张比容, 但因为测定高温熔盐的表面张力和密度太困难, 使相关研究相继中断。离子液体的出现为解决离子的等张比容提供了契机^[18, 19]。2008 年, Balasubrahmanyam^[14]指出有人已将等张比容概念推广到溶液中, 溶液的等张比容 P_m 与溶质的等张比容 P_{solute} 和溶剂的等张比容 P_{solvent} 之间关系为:

$$P_m = xP_{\text{solute}} + (1-x)P_{\text{solvent}} \quad (2)$$

其中 x 为溶质的摩尔分数, 其值可从质量摩尔浓度换

算得到。

氨基酸离子液体水溶液的等张比容实验值 P 可用方程(1)计算, 其中 ρ 和 γ 为溶液密度和表面张力, M_m 为溶液的平均摩尔质量:

$$M_m = xM_{\text{solute}} + (1-x)M_{\text{solvent}} \quad (3)$$

由于离子液体水溶液的等张比容与浓度有关, 在利用方程(1)计算时, 所需溶液的 ρ 和 γ 值都是从实验值内插得到。内插得到的溶液 ρ 和 γ 值以及计算得到的溶液的等张比容实验值 P 列于表 2 中。

用方程(2)预测溶液的等张比容, 即使溶液浓度很小时, 预测值 P_m 和实验值 P 的偏差也会超过实验误差。 P_m 只能看作是一个近似值, 因为它没有考虑到溶液中溶质-溶剂相互作用。我们将 $(P - P_m)$ 看作代表溶质-溶剂相互作用对等张比容的贡献, 将计算得到的 $(P - P_m)$ 值列入表 2 中。从表 2 中可见, $(P - P_m)$ 是负值, 说明在水溶液中离子液体的离子发生了水化, 原水化层中水分子被离子静电压缩, 体积减小。我们还发现 $(P - P_m)$ 值与溶液的离子强度成正比, 其经验公式为:

$$P = P_m + A_0 I \quad (4)$$

其中 A_0 为经验常数, 它代表溶液中溶质-溶剂间的相互作用。利用实验数据可得到方程(4)中 A_0 的平均值。

表 2 298.15 K 下离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]水溶液的等张比容

$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	$\gamma \text{ (mJ m}^{-2}\text{)}$	P^a	P_m^b	ΔP^c	A_0	$\gamma_{\text{cal}} \text{ (mJ m}^{-2}\text{)}^d$
[C ₃ mim][Gly]水溶液							
0.0556	0.99862	71.1	52.91	53.03	-0.12	-2.1	71.2
0.1112	0.99995	70.4	53.23	53.43	-0.20	-1.8	70.4
0.1670	1.00128	69.7	53.55	53.84	-0.29	-1.7	69.7
0.2229	1.00262	68.9	53.86	54.24	-0.38	-1.7	68.9
0.2789	1.00395	68.2	54.16	54.64	-0.48	-1.7	68.2
0.3351	1.00530	67.5	54.47	55.05	-0.58	-1.7	67.6
0.3913	1.00664	66.8	54.76	55.45	-0.69	-1.7	66.9
0.4477	1.00798	66.1	55.05	55.85	-0.80	-1.7	66.2
0.5041	1.00933	65.3	55.34	56.26	-0.92	-1.8	65.6
[C ₄ mim][Gly]水溶液							
0.0556	0.99876	71.1	52.94	53.07	-0.12	-2.2	71.2
0.1112	1.00006	70.4	53.31	53.51	-0.20	-1.8	70.4
0.1670	1.00137	69.6	53.66	53.95	-0.28	-1.7	69.7
0.2229	1.00268	68.9	54.01	54.39	-0.37	-1.7	68.9
0.2789	1.00400	68.2	54.36	54.83	-0.47	-1.7	68.2
0.3351	1.00531	67.5	54.70	55.27	-0.57	-1.7	67.5
0.3913	1.00663	66.7	55.03	55.71	-0.68	-1.7	66.8
0.4477	1.00795	66.0	55.36	56.15	-0.79	-1.7	66.1
0.5041	1.00928	65.3	55.69	56.59	-0.90	-1.8	65.5

a) 实验值; b) 根据方程(3)得到的计算值; c) $\Delta P = P - P_m$; d) 根据方程(4)估算的等张比容计算的表面张力

有了 A_0 就可以利用方程(4)准确地预测任何浓度的 $[C_3\text{mim}][\text{Gly}]$ 和 $[C_4\text{mim}][\text{Gly}]$ 水溶液等张比容, 进而结合溶液的密度, 可估算表面张力(估算值见表 2)。图 1 是估算的表面张力与实验值的比较图, 从图 1 可见, 估算值与实验值很好地吻合, 拟合直线的斜率为 0.97, 相关系数为 0.996, 这也表明用等张比容估算溶液的物理化学性质是一种可行的方法。

另外, $[C_3\text{mim}][\text{Gly}]$ 和 $[C_4\text{mim}][\text{Gly}]$ 水溶液的经验常数 A_0 平均值都近似等于 -1.7, 说明在甘氨酸离子液体的正离子中增加一个或减少一个亚甲基并没有显著地影响水溶液中溶质-溶剂间相互作用, 这也意味着方程(2)和 A_0 平均值还有进一步的应用, 即应用它们去估算甘氨酸离子液体同系物 $[C_n\text{mim}][\text{Gly}]$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) 水溶液的等张比容。

3.2 溶液表面张力的热力学模型

李以圭等人提出的电解质溶液表面张力热力学模型^[15, 20-22]有 4 项基本假设: 第一, 在离子液体水溶液的液相和气相之间存在一个表面相, 并假设表面相保持电中性, 具有与体相不同的均匀离子液体浓度(见图 2)。第二, 对于 1-1 价型的甘氨酸离子液体, 表面相的平均离子浓度(质量摩尔浓度) $m_{\pm}^F$ 和体相的浓度 $m_{\pm}^B$ 成正比, k 是比例系数, 上角标 F 和 B 分别表示表面相和体相。

$$m_{\pm}^F = k m_{\pm}^B \quad (5)$$

其中 $m_{\pm}^B = m$, m 为离子液体的计量浓度; 第三, 水的偏摩尔表面面积 $\bar{S}_w$ 等于纯水的摩尔表面面积 S_w :

图 1 方程(4)计算的表面张力值和实验值比较图. ▼ $[C_3\text{mim}][\text{Gly}]$, ◆ $[C_4\text{mim}][\text{Gly}]$, $y = 0.97x + 2.15$, $r = 0.996$, $s = 0.17$

图 2 离子液体水溶液的表面相的示意图. V, 气相; S, 表面相; L, 液相(体相)

$$S_w = \bar{S}_w \quad (6)$$

其中下角标 W 表示纯水。第四, 表面相和体相渗透系数可用 Pitzer 方程^[23]计算。

水在体相和表面相中的化学势分别为 μ_w^B 和 μ_w^F :

$$\mu_w^B = \mu_w^{oB} + RT \ln(a_w^B) \quad (7)$$

$$\mu_w^F = \mu_w^{oF} + RT \ln(a_w^F) - \gamma \bar{S}_w \quad (8)$$

其中 μ_w^{oB} 和 μ_w^{oF} 是水在体相和表面相的标准化学势, a 是水活度, γ 是溶液的表面张力。

当体系处于平衡状态, $\mu_w^B = \mu_w^F$ 相等, 由方程(7)和(8)可得:

$$\gamma = (\mu_w^{oF} - \mu_w^{oB}) / \bar{S}_w + (RT / \bar{S}_w) \ln(a_w^F / a_w^B) \quad (9)$$

对于纯水 $a_w^F = a_w^B = 1$, $\bar{S}_w = S_w$, S_w 是纯水的摩尔表面面积, 由方程(9)可得到纯水的表面张力 γ_w :

$$\gamma_w = (\mu_w^{oF} - \mu_w^{oB}) / S_w \quad (10)$$

将水的活度换算成渗透系数 ϕ , 则由方程(5)、(9)和(10)可得到:

$$\gamma = \gamma_w + (2m RT / 55.51 S_w) (\phi^B - k \phi^F) \quad (11)$$

对于 1-1 价型的氨基酸离子液体水溶液渗透系数 Pitzer 方程^[23]为:

$$\phi = 1 - A_\phi I^{1/2} / (1 + 1.2 I^{1/2}) + m \beta^{(0)} + m \beta^{(1)} \exp(-2 I^{1/2}) + m^2 C^\phi \quad (12)$$

其中 A_ϕ 为渗透系数的 Debye-Hückel 参数, 其值可从文献查得。 $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ 代表离子之间以及离子和溶剂之间的各种短程相互作用, C^ϕ 是三离子作用项, 只有在高浓度 ($m \geq 2.0 \text{ mol kg}^{-1}$) 时才显示出重要作用, 因此可将此项忽略。

将方程(12)代入方程(11)并重排, 得到了工作方程:

$$\begin{aligned} Y &= 55.51(\gamma - \gamma_w) S_w / (2m RT) + A_\phi [I^{B1/2} / (1 + I^{B1/2}) - k I^{F1/2} / (1 + I^{F1/2})] \\ &= (1 - k) + (1 - k^2) m \beta^{(0)} + m [\exp(-2 I^{B1/2}) - k^2 \exp(-2 I^{F1/2})] \beta^{(1)} \end{aligned} \quad (13)$$

其中 $I^F = k I^B = k m$, Y 是外推函数。方程(13)相当于

多元线性方程:

$$Y = A_0 + X_1\beta^{(0)} + X_2\beta^{(1)} \quad (14)$$

其中常数 $A_0 = (1-k)$, 自变量 $X_1 = (1-k^2)m$ 和 $X_2 = m[\exp(-2I^{B/2}) - k^2\exp(-2I^{F/2})]$, 在外推函数 Y 和自变量 X_1, X_2 中除了实验数据外还包含待定的 k 值, 因此, 按方程(14)用迭代法作多元线性拟合时需要先给 k 一个初始值, 根据拟合得到的 A_0 算出新 k 值, 用新 k 值计算新的外推函数 Y 和自变量 X_1, X_2 后再拟合, 拟合迭代结束的判据是 $|k(n) - k(n-1)| < 0.01$, 其中 n 为迭代次数. 按工作方程作的多元线性拟合收敛性很好, 只经 5 次或 6 次迭代即可收敛. 得到的 k 值和 Pitzer 参数 $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ 值为: [C₃mim][Gly] 的 $k = 13.68$, $\beta^{(0)} = -1.2013 \times 10^{-2}$, $\beta^{(1)} = -8.8296 \times 10^{-2}$; [C₄mim][Gly] 的 $k = 13.56$, $\beta^{(0)} = -9.2085 \times 10^{-3}$, $\beta^{(1)} = -1.7243 \times 10^{-1}$. 由于两种离子液体的 k 都大于 1, 即离子液体在溶液表面浓度大于溶液本体浓度, 说明甘氨酸离子液体有一定的表面活性. 两种离子液体水溶液的 k 值近似相等, 说明两种离子液体的一个亚甲基的差别对低浓度的水溶液没有太大的影响, 这与两种离子液体在方程(4)中的经验常数 A_0 近似相等是一致的. 另外, 在 Pitzer 理论中, 参数 $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}$ 表示溶液中离子近程相互作用, 包括离子间的色散力和硬球排斥作用, 通常色散力是离子间的吸引力, 硬球排斥作用显示的是排斥力. 本文得到的 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 参数都是负值, 说明在离子液体水溶液的离子近程作用中, 色散力大于硬球排斥作用. 利用这些参数和单一电解质水溶液的 Pitzer 方程:

$$f_{\pm} = \exp\{-A_{\phi}[I^{1/2}/(1+1.2I^{1/2}) + (2/1.2)\ln(1+1.2I^{1/2})] + 2m\beta^{(0)} + (m\beta^{(1)}/2I)[1-(1+2I^{1/2}-2I)\exp(-2I^{1/2})]\} \quad (15)$$

可计算体相和表面相离子液体的平均活度系数, 并把得到的计算值都列入表 3 中. 为了评价利用方程(15)得到的活度系数, 我们同时利用 Davies 方程^[24]进行了计算:

$$f_{\pm}(D) = \exp\{-(0.50 \times \ln 10)[I^{B/2}/(1+I^{B/2}) - 0.30I^B]\} \quad (16)$$

计算结果也列入表 3 中. 图 3 是利用 Davies 方程和 Pitzer 方程计算得到的[C₃mim][Gly]水溶液的 $f_{\pm}^B$ 随浓度变化图([C₄mim][Gly]水溶液的图与图 3 类似而省略). 对于普通的无机电解质水溶液, 在浓度 $10^{-1} \text{ mol kg}^{-1}$ 数量级上, Davies 方程的误差在 2~3% 左右. 然而从表 3 和图 3 可见, 用 Pitzer 方程计算的 $f_{\pm}^B$

值和用 Davies 方程计算值, 不仅相差很大, 而且随浓度的变化规律也不一样. 因此, 能否把本文得到 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 值作为计算活度系数和渗透系数的 Pitzer 参数值, 还需要新的实验结果验证. 但是, 如果将本文得到 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 值作为经验参数, 应用方程(11)预测离子液体水溶液的表面张力能够得到很好的结果, 预测得到的不同浓度溶液的表面张力值见表 3. 图 4 是用方程(11)预测的表面张力对实验值作图. 从图 4 和表 3 数据可见, 预测值与实验值很好地吻合, 拟合直线的斜率为 1.08, 相关系数为 0.996, 标准偏差为 0.18 mJ m^{-2} , 非常接近实验误差, 其结果更优于文献中报道

图3 [C₃mim][Gly]离子液体水溶液的体相活度系数 $f_{\pm}^B$ 随浓度变化图. ■用 Pitzer 方程计算的 $f_{\pm}^B$ 值; ●用 Davies 方程计算的 $f_{\pm}^B$ 值

图4 方程(11)计算的表面张力值对实验值作图. ▼[C₃mim][Gly], ◆[C₄mim][Gly], $y = 1.08x + 6.04$, $r = 0.996$, $s = 0.18$

表 3 甘氨酸离子液体水溶液的活度和表面浓度

m (mol kg ⁻¹)	γ (mJ m ⁻²) ^{a)}	$f_{\pm}^B$	γ_{cal} (mJ m ⁻²) ^{a)}	$f_{\pm}^B$ (D)	$f_{\pm}^F$	$m_{\pm}^F$ (mol kg ⁻¹)	$a_{\pm}^F$
[C ₃ mim][Gly]水溶液							
0.0555	71.0	0.7828	71.2	0.8184	0.5267	0.7592	0.3999
0.1111	70.4	0.7172	70.4	0.7792	0.4494	1.5199	0.6831
0.1676	69.6	0.6727	69.7	0.7584	0.4052	2.2918	0.9286
0.2226	69.1	0.6396	68.9	0.7466	0.3755	3.0450	1.1435
0.2789	68.3	0.6122	68.2	0.7397	0.3527	3.8138	1.3453
0.3348	67.5	0.5892	67.6	0.7361	0.3347	4.5794	1.5328
0.3916	66.6	0.5691	66.9	0.7350	0.3196	5.3551	1.7116
0.4476	65.9	0.5516	66.2	0.7357	0.3070	6.1213	1.8793
0.5039	65.5	0.5359	65.6	0.7379	0.2960	6.8909	2.0399
[C ₄ mim][Gly]水溶液							
0.0583	71.0	0.7731	71.2	0.8157	0.5201	0.7903	0.4111
0.1114	70.4	0.7081	70.4	0.7791	0.4475	1.5097	0.6757
0.1676	69.6	0.6611	69.7	0.7584	0.4031	2.2729	0.9163
0.2217	69.1	0.6264	68.9	0.7468	0.3738	3.0058	1.1236
0.2794	68.3	0.5964	68.2	0.7396	0.3503	3.7880	1.3269
0.3360	67.5	0.5716	67.5	0.7361	0.3320	4.5558	1.5126
0.3926	66.4	0.5502	66.8	0.7350	0.3170	5.3229	1.6873
0.4494	65.8	0.5313	66.1	0.7358	0.3042	6.0930	1.8537
0.5075	65.5	0.5140	65.5	0.7381	0.2930	6.8801	2.0157

a) γ 和 γ_{cal} 分别为实验值和用方程(11)计算值.

的其他模型^[25]. 这个结果表明在没有电解质的 Pitzer 参数值条件下, 只要准确测定一定浓度的溶液的表面张力, 可以根据李以圭等人的表面张力模型拟合出 Pitzer 方程参数 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 值, 然后, 再把 $\beta^{(0)}$ 和 $\beta^{(1)}$ 作为经验参数, 进而利用这个模型预测该溶液其他浓度的表面张力.

4 结论

本文合成了基于烷基咪唑的甘氨酸离子液体 [C₃mim][Gly](1-丙基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体)和

[C₄mim][Gly](1-丁基-3-甲基咪唑甘氨酸离子液体), 并对其进行了表征. 在 298.15 K 下, 0.0400~0.5000 mol kg⁻¹ 浓度范围内测定了不同浓度的 [C₄mim][Gly] 和 [C₃mim][Gly] 离子液体水溶液的密度和表面张力, 得到了溶液等张比容的实验值; 并利用等张比容经验公式和李以圭等人提出的电解质溶液表面张力热力学模型, 分别估算了这两种离子液体水溶液的表面张力及其表面性质, 其估算值和实验值在误差范围内很好地吻合; 同时还提出了预测不同浓度溶液等张比容的经验方程. 该研究对合成新型功能化的离子液体具有重要的指导意义.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20903053), 辽宁省重点实验室项目(LS2010069, LS2010068)和辽宁大学科研基金的资助, 特此致谢.

参考文献

- 1 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 董海峰, 张香平. 离子液体的前沿、进展及应用. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 1134–1144
- 2 李雪辉, 赵东滨, 费兆福, 王乐夫. 离子液体的功能化及其应用. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36: 181–196
- 3 Zhang Z, Xie Y, Li W, Hu S, Song J, Jiang T, Han B. Hydrogenation of carbon dioxide is promoted by a task-specific ionic liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 1127–1129
- 4 张锁江, 孙宁, 吕兴梅, 张香平. 离子液体的周期性变化规律及导向图. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36: 23–35
- 5 陈晓君, 宣婕, 姜立萍, 朱俊杰. 基于室温离子液体的有序多孔金膜葡萄糖传感器. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39: 1529–1535
- 6 Xie Y, Zhang Z, Jiang T, He J, Han B, Wu T, Ding K. CO₂ cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly

- cross-linked polymer matrix. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7255–7258
- 7 陈旭伟, 刘宇佳, 舒杨, 王建华. PVC 固载亲水性离子液体选择性分离血红蛋白研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2010, 40: 63–69
- 8 Fukumoto K, Yoshizawa M, Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acid. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 2398–2399
- 9 Tao GH, He L, Liu WS, Xu L, Xiong W, Wang T, Kou Y. Preparation, characterization and application of amino acid-based green ionic liquids. *Green Chem*, 2006, 8: 639–646
- 10 Fukumoto K, Ohno H. Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids. *Chem Commun*, 2006, 3081–3083
- 11 Ohno H, Fukumoto K. Amino acid ionic liquids. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1122–1129
- 12 Fang D W, Tong J, Guan W, Wang H, Yang JZ. Predicting properties of amino acid ionic liquid homologue of 1-alkyl-3-methylimidazolium glycine. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 13808–13814
- 13 Tong J, Song B, Wang CX, Li L, Guan W, Fang DW, Yang JZ. Prediction of the physicochemical properties of valine ionic liquids [C_nmim][Val] (*n* = 2, 3, 4, 5, 6) by semiempirical methods. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 2418–2423
- 14 Balasubrahmanyam SN. Einstein, ‘parachor’ and molecular volume: Some history and a suggestion. *Cur Sci*, 2008, 94: 1650–1658
- 15 Li ZB, Li YG, Lu JF. Surface tension model for concentrated electrolyte aqueous solutions by the Pitzer equation. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 1133–1139
- 16 Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorg Chem*, 1982, 21: 1263–1268
- 17 Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chem*, 2001, 3: 156–164
- 18 Deetlefs M, Seddon KR, Shara M. Predicting physical properties of ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 642–649
- 19 房大维, 佟静, 关伟, 杨家振. 利用等张比容估算乳酸离子液体同系物 [C_nmim][Lact] (*n* = 2, 3, 4, 5, 6) 的热力学性质. 中国科学 B: 化学, 2010, 40: 1339–1347
- 20 彭效明, 胡玉峰, 凌山, 张金柱. 多元电解质溶液表面张力的新型预测方程. 中国科学 B: 化学, 2010, 40: 1332–1338
- 21 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论. 北京: 清华大学出版社, 2005. 330–333
- 22 Li YG. Reply to “Comments on ‘Surface tension model for concentrated electrolyte solutions by the Pitzer equation’”. *Ind Eng Chem Res*, 1999, 38: 4137–4138
- 23 Pitzer KS. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*. Boca Raton: CRC, 1991
- 24 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 北京: 科学出版社, 1983. 86–87
- 25 Hu YF, Lee H. Prediction of the surface tension of mixed electrolyte solutions based on the equation of Patwardhan and Kumar and the fundamental Butler equations. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 269: 442–448

The surface tension of aqueous glycine ionic liquids: [C₃mim][Gly] and [C₄mim][Gly]

TONG Jing^{*}, KONG YuXia, WANG PanPan, DAI LiLi, YANG JiaZhen^{*}

Key Laboratory of Green Synthesis and Preparative Chemistry of Advanced Materials, College of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China

^{*}Corresponding author (email: tongjingtj@yahoo.com.cn; jzyanglnu@yahoo.com.cn)

Abstract: The amino acid ionic liquids (AAILs) [C₃mim][Gly] (1-propyl-3-methylimidazolium glycine) and [C₄mim][Gly] (1-butyl-3-methylimidazolium glycine) were prepared by the neutralization method and characterized by ¹H NMR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). The values of their density, surface tension and refractive index were measured at (298.15 ± 0.05) K. Since the AAILs can form strong hydrogen bonds with water, small amounts of water are difficult to remove from the AAILs by common methods. In order to eliminate the effect of the impurity water, the standard addition method (SAM) was applied to these measurements. A new concept which is called the ionic parachor has been put forward. The [C_nmim]⁺ cations were treated as a group of reference ions and the individual values of their ionic parachor were evaluated in terms of an extrathermodynamic assumption. Then, using the values of the ionic parachor of reference ions, the parachor, surface tension γ and refractive index n_D of the ionic liquids investigated in this work were estimated. The estimated values correlate quite well with the corresponding experimental values.

Keywords: glycine, ionic liquid, aqueous solution of ionic liquid, surface tension, parachor

甘氨酸离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]水溶液的表面张力

佟静*, 孔玉霞, 王盼盼, 代丽丽, 杨家振*

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

*通讯作者, E-mail: tongjingtj@yahoo.com.cn; jzyanglnu@yahoo.com.cn

收稿日期: 2011-06-08; 接受日期: 2011-08-07; 网络版发表日期: 2012-05-29

doi: 10.1360/032011-369

1 核磁谱图

图 S1 [C₃mim]Br 的 ¹H-NMR 谱图

图 S2 [C₄mim]Br 的 ¹H-NMR 谱图

图 S3 [C₃mim][Gly]的 ¹H-NMR 谱图

图 S4 [C₄mim][Gly]的 ¹H-NMR 谱图

2 实验部分

利用标准加入法得到离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]在 298.15 K 下的密度和表面张力

表 S1 不同含水量的离子液体[C₃mim][Gly]和[C₄mim][Gly]在 298.15 K 下的密度 ρ 和表面张力 γ

[C ₃ mim][Gly]								
ρ (g cm ⁻³)	$10^3 w_2 = 8.00$	$10^3 w_2 = 10.9$	$10^3 w_2 = 14.2$	$10^3 w_2 = 18.4$	$10^3 w_2 = 21.8$	$10^3 w_2 = 0$	r	$s \times 10^5$
	1.13740	1.13801	1.13860	1.13941	1.14020	1.13580	0.999	5.5
	$10^3 w_2 = 8.00$	$10^3 w_2 = 10.2$	$10^3 w_2 = 12.3$	$10^3 w_2 = 14.5$	$10^3 w_2 = 16.3$	$10^3 w_2 = 0$	r	$s \times 10^2$
γ (mJ m ⁻²)	46.8	47.2	47.5	47.8	48.1	45.6	0.99	3.0
[C ₄ mim][Gly]								
ρ (g cm ⁻³)	$10^3 w_2 = 8.10$	$10^3 w_2 = 12.9$	$10^3 w_2 = 18.0$	$10^3 w_2 = 23.4$	$10^3 w_2 = 29.3$	$10^3 w_2 = 0$	r	$s \times 10^5$
	1.11161	1.11180	1.11231	1.11270	1.11310	1.11090	0.999	6.9
	$10^3 w_2 = 8.10$	$10^3 w_2 = 9.10$	$10^3 w_2 = 10.2$	$10^3 w_2 = 11.8$	$10^3 w_2 = 13.1$	$10^3 w_2 = 0$	r	$s \times 10^2$
γ (mJ m ⁻²)	45.0	45.2	45.4	45.7	45.9	43.5	0.99	1.7

w_2 , 离子液体中水的质量分数; r , 相关系数; s , 标准偏差

图 S5 298.15 K 下不同含水量的离子液体的密度对含水量作图. ■: [C₃mim][Gly], ●: [C₄mim][Gly]

图 S6 298.15 K 下不同含水量的离子液体的表面张力对含水量作图. ■: [C₃mim][Gly], ●: [C₄mim][Gly]