



离子液体谱学性质和热力学数据关联的新进展

许映杰^{①③}, 朱霄^②, 李浩然^{③*}

① 绍兴文理学院化学系, 绍兴 312000

② 曲阜师范大学化学化工学院, 曲阜 273165

③ 浙江大学化学系, 杭州 310027

*通讯作者, E-mail: lihr@zju.edu.cn

收稿日期: 2014-01-05; 接受日期: 2014-01-27; 网络版发表日期: 2014-05-20

doi: 10.1360/N032014-00011

摘要 离子液体的性质是其微观结构和相互作用的外在表现, 与其应用密切相关. 谱学手段能从分子水平上探测离子液体的微观环境和相互作用, 近年来在定量关联或预测离子液体宏观性质方面发挥着越来越重要的作用. 本文着重概述了红外光谱(IR)、拉曼光谱(Raman)、核磁共振波谱(NMR)和电子顺磁共振波谱(ESR)等常见谱学手段在定量关联离子液体及其溶液体系宏观性质方面的研究进展以及发展方向.

关键词

离子液体
热力学性质
谱学性质
关联

1 引言

离子液体(ILs)具有挥发性低、溶解能力强、结构与功能可设计等特点, 在化学反应^[1, 2]、酸性气体吸收^[3-7]、电化学^[8]和材料合成^[9]等领域显示出了广阔的应用前景. 离子液体的性质与其结构密切相关, 是其应用的基础. 因此, 研究离子液体的性质, 建立离子液体结构与性质之间的关系, 不仅可以促进离子液体理论的发展, 而且可以进一步推动离子液体的工业开发和应用.

离子液体性质的研究已经引起了化学及其相关研究者的广泛兴趣. 目前, 对离子液体性质的研究主要通过实验(宏观热力学性质测量)、理论模型(宏观物性关联与预测)和计算模拟(量子化学计算和分子动力学模拟)三种常用手段. 其中, 实验手段是获得离子液体性质最常用、最直接的方法, 但是由于离子液体种类繁多、性质复杂, 因此, 不可能获得所有离子液体的性质. 理论模型和计算模拟可为获得离子液体某些不易测定的物性提供一种新的途径, 但是该方法容易受模型普适性、模拟力场和计算体

系大小等因素的影响和制约. 离子液体的微观结构决定了其宏观性质. 因此, 发展一种从研究离子液体微观结构和相互作用入手, 来关联或预测离子液体性质的方法, 具有重要的意义. 这不仅可用于构建离子液体结构与性质之间的构效关系, 而且可为设计、合成功能化离子液体提供理论指导.

谱学手段具有灵敏度高、样品量少、测量方便快捷和可用于探测分子水平上的微观环境等特点, 近年来已经在缔合溶液微观结构、相互作用和热力学性质研究方面发挥着越来越重要的作用^[10, 11]. 目前, 研究缔合溶液体系相互作用和热力学性质常用的谱学手段包括核磁共振波谱^[12, 13]、红外光谱^[14, 15]和拉曼光谱^[16]等. 例如, Xu等^[12]通过内标法测定了醇/烃体系全浓度范围内的¹H NMR化学位移, 并采用局部组成模型关联了体系的¹H NMR化学位移随浓度的变化, 利用获得的能量参数直接预测了上述体系的汽液平衡数据, 建立了醇/烃体系¹H NMR化学位移和汽液平衡之间的定量关系. 上述结果表明, 谱学手段不仅可用于定性研究溶液体系的微观作用和相互作用, 而且可定量研究体系的热力学性质.

谱学手段在缔合体系溶液热力学的应用和发展方面, 引起了化学研究者的广泛关注和高度重视, 并将其推广用于研究离子液体及其溶液体系的微观结构、相互作用和热力学性质。目前, 用于研究离子液体体系微观结构性质的谱学手段主要有红外光谱^[17-20]、拉曼光谱^[21-24]、核磁共振波谱^[25-27]、电子顺磁共振波谱^[28-31]、紫外-可见光谱^[32, 33]和 X-射线^[34, 35]等。研究表明, 利用谱学手段不仅可以定性研究离子液体及其溶液微观结构性质, 而且可以利用获得微观结构信息, 定量地关联或预测体系的宏观性质。有关谱学手段定性研究离子液体及其溶液微观结构性质方面的报道较多, 已有部分综述工作^[36-42]。例如, Giernoth 等^[39, 40]对核磁共振波谱技术在离子液体微观结构研究中的应用进行了综述。李浩然课题组^[42]综述了红外光谱和拉曼光谱在纯离子液体及其溶液体系微观结构和相互作用研究中的应用。随着研究的不断深入, 近年来谱学手段在定量关联或预测离子液体体系性质方面也取得了一定的进展, 这不仅极大地丰富了谱学手段在离子液体性质研究中的应用, 而且为构建离子液体结构-性质之间的构效关系奠定了基础。因此, 本文着重对红外(IR)、拉曼(Raman)、核磁共振(NMR)和电子顺磁共振(ESR)等常见谱学手段定量研究离子液体性质方面的工作进行归纳总结, 期待对后续工作有所启发和帮助。

2 红外光谱关联离子液体的热力学性质

红外光谱属于分子吸收光谱, 是由分子中振动能级或转动能级的跃迁产生, 根据其吸收频率的大小大致分为三个区域, 即近红外区(11000~4000 cm^{-1})、中红外区(4000~400 cm^{-1})和远红外区(400~10 cm^{-1})。物质分子中基团的红外吸收频率、峰强度与化学键的强弱、分子间相互作用等微观结构信息密切相关, 因此, 红外手段被广泛用于研究离子液体的氢键网络结构、离子对、离子聚集结构和离子-溶剂相互作用^[43-46]。其中, 中红外区包含的光谱信息最丰富, 在研究离子液体微观性质使用最广泛。随着测试技术的发展和仪器精度的提高, 近红外^[47, 48]和远红外^[49, 50]技术也逐渐被用于探索离子液体的微观结构信息。此外, 低温红外^[51]、变温红外^[52, 53]和高压红外^[46]等特殊红外测试技术以及二维相关红外方法^[17, 47, 54]也被广泛用于定性研究离子

液体的氢键网络结构、溶剂化过程和聚集状态。红外手段在定性研究离子液体微观性质方面已取得了一定的进展^[42], 这为其定量研究离子液体的宏观性质奠定了基础。下面将重点介绍红外手段在定量关联或预测离子液体性质方面所取得的进展。

离子液体及其溶液体系中阴阳离子间的相互作用和存在状态一直是溶液热力学研究的热点。纯离子液体物质主要存在着库伦力、范德华力、氢键作用力和 π - π 作用力等, 使其呈现网络状态结构。当离子液体中加入一定量的极性溶剂后, 阴阳离子之间的相互作用降低, 从而形成不同的离子对, 如接触离子对、溶剂共享离子对和溶剂分离的离子对(图 1), 而现有实验手段很难直接测定获得离子液体体系中阴阳离子存在的状态。最近, Ludwig 课题组^[44, 55]采用远红外光谱和 DFT 相结合的方法, 定量计算了三氟甲磺酸三乙胺($[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$)质子型离子液体在不同溶剂中接触离子对与溶剂分离的离子对之间的平衡常数和自由能, 并考察了上述平衡常数随体系浓度和溶剂极性的变化关系。结果表明^[55], 纯 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 中接触离子对之间的 $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ 相互作用的红外吸收频率为 129 cm^{-1} , 而且其吸收频率在氯仿、四氢呋喃和丙酮等极性较小的溶剂中基本不随浓度发生变化(图 2), 表明 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 的阴阳离子在上述溶剂中主要以接触离子对的形式存在; 而在 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/$ 二甲亚砜(DMSO)体系中, 接触离子对之间的 $^+\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}^-$ 的红外吸收频率随着 DMSO 浓度的增加由原来的 129 cm^{-1} 增加为 150 cm^{-1} (图 2(d)), 表明阴阳离子的存在状态随着 DMSO 的加入发生了改变, 由接触离子对逐渐解离为溶剂分离的离子对。同时, 根据 $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{CF}_3\text{SO}_3]/$ DMSO 体系在不同浓度时接触离子对的远红外吸收强度(I_{CIP})和溶剂分离的离子对的远红外吸收强度(I_{SIP}^*), 结合热力学公式 $K = I_{\text{CIP}}/I_{\text{SIP}}^*$ 定量计算了上述体系中接触离子对和溶剂分离的离子对之间的平衡常数, 最后结合热力学公式 $\Delta G = -RT\ln K$ 计算了两者相互转变的吉布斯自由能 ΔG (表 1)。从表 1 中可知, ΔG 为负值, 表明体

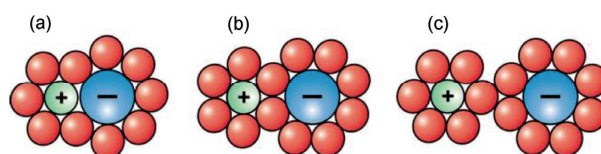


图 1 不同种类的离子对: (a) 接触离子对(CIP); (b) 溶剂共享离子对(SSIP); (c) 溶剂分离的离子对(SIP)^[55]

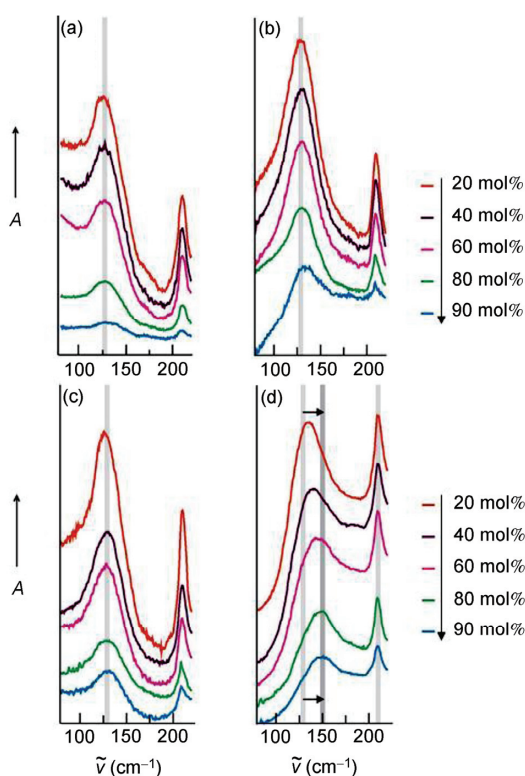


图 2 [Et₃NH]CF₃SO₃ 离子液体/氘代溶剂体系的远红外光谱图. (a) 氘代氯仿; (b) 氘代四氢呋喃; (c) 氘代丙酮; (d) 氘代二甲亚砜^[55]

表 1 [Et₃NH]CF₃SO₃ 离子液体/DMSO 体系中接触离子对和溶剂分离的离子对的远红外吸收强度、平衡常数和自由能^{[55] a)}

c (mol%)	I _{CIP}	I _{SIP}	I _{SIP} *	K	ΔG (kJ/mol)
20	3.9127	2.9247	1.7050	2.2948	-2.0581
40	3.1823	3.2382	1.8877	1.6858	-1.2940
60	2.2695	3.0415	1.7731	1.2799	-0.6115
80	0.9485	2.1859	1.2743	0.7443	0.7317
90	0.6588	1.5780	0.9200	0.7161	-0.8274

a) 吸收强度进行了 DFT 计算校正

系中接触离子对占主导.

反之, 溶剂分离的离子对占优势. 因此, Ludwig 课题组^[44, 55]采用远红外光谱手段计算了质子型离子液体在不同溶剂中的离子对种类和数量, 这为定量描述离子液体体系的微观结构提供了新的思路.

汽化焓是离子液体重要性质之一, 不仅与离子液体的应用相关, 而且可用于发展流体理论和检验分子间相互作用势^[56-59]. 离子液体的特性决定了其汽化焓不易通过实验方法进行直接测定, 因此, 利用离子液体

容易测定的性质, 发展和建立关联、估算离子液体汽化焓的方法具有重要的意义^[60]. 例如, Verevkin 课题组^[61, 62]通过燃烧量热法和差示扫描量热法分别测定了 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐([Emim]NO₃)、1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐([Bmim]NO₃)离子液体的摩尔生成焓和摩尔熔化焓, 再结合 *ab initio* 计算获得不同离子在气相的摩尔生成焓, 预测了上述离子液体的摩尔汽化焓. 但是, 该方法的适用范围较小, 而且相关参数容易受理论计算的影响. 最近, 有关红外光谱手段定量研究离子液体汽化焓、构建离子液体结构与性质的构效关系等方面取得了新成果. 例如, Ludwig 课题组^[63, 64]采用低频远红外光谱, 测定了系列不同阴离子的 1-乙基-3-甲基咪唑型离子液体的离子间相互作用振动频率, 并拟合了上述振动频率与文献报道的汽化焓之间的关系(图 3), 得到如下线性关系式:

$$\Delta_{\text{vap}}H = 75.1 \text{ kJ/mol} + 0.75 \text{ kJ}/(\text{mol cm}) \times \tilde{\nu} \quad (1)$$

利用式(1), 结合低频远红外光谱测定的振动频率, 预测了 1-乙基-3-甲基咪唑三羟甲基氨基甲烷(五氟乙基)三氟磷酸盐([Emim]FAP)、四氰合硼酸盐([Emim]B(CN)₄)和硫酸二丁酯盐([Emim]BuSO₄)的汽化焓, 分别为 128.6、137.5 和 153.2 kJ/mol, 并与其他方法预测的汽化焓进行了比较, 结果十分吻合, 这为获得离子液体的汽化焓提供了一种新的手段.

红外手段不仅可以定量关联或预测离子液体的汽化焓和离子对平衡常数等热力学性质, 而且在关联或预测其他物性方面也有许多应用^[65-68]. 例如, 寇元课题组^[65]以吡啶和乙腈为探针, 采用红外手段关联了离

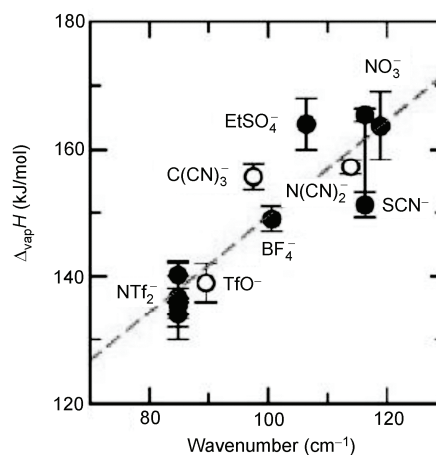


图 3 1-乙基-3-甲基咪唑型离子液体的最大低频远红外波数与实验汽化焓之间的线性关系^[63]

子液体的 Lewis、Brønsted 酸性, 并根据探针分子红外吸收峰的位置, 对离子液体的 Lewis 酸性强度进行了排序. Ludwig 课题组^[66]通过红外光谱分析了水分子在离子液体中的聚集行为, 并根据水分子在离子液体和其他有机溶剂中 OH 的对称伸缩振动 ν_1 和反对称伸缩振动 ν_3 的差值, 预测了 1-乙基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酸酞亚胺([Emim]NTf₂)、1-乙基-3-甲基咪唑硫酸二乙酯([Emim]EtSO₄) 和 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸([Bmim]BF₄) 的介电常数, 并与实验测定值进行了比较. 2013 年 Ludwig 课题组^[67]采用中红外手段研究了多元醇在盐溶液和烷基咪唑离子液体中的溶解度, 关联了多元醇 OH 的红外振动频率与溶解度之间的关系, 发现两者存在较好的线性关系. 这为研究纤维素在离子液体等溶剂中的溶解机理提供了思路.

红外手段已经成为研究离子液体微结构和热力学性质的有力工具, 并且随着研究的深入和离子液体理论的发展, 红外手段在定量研究离子液体性质方面将发挥更大的作用.

3 拉曼光谱关联离子液体的热力学性质

拉曼散射是分子对光子的一种非弹性散射效应. 拉曼散射对应于分子的振动能级和转动能级差, 与分子在振动跃迁过程中的极化率变化相关. 同一振动方式的拉曼位移频率与红外吸收频率相等, 而强度却不相同. 一般红外无法测出, 拉曼则可测出, 因此, 拉曼光谱可作为红外光谱的补充. 与红外光谱相比, 拉曼光谱能够提供物质“分子指纹”的振动峰信息, 近年来被用于研究离子液体体系的微观局部结构变化^[36-38, 69-75]. 例如, Berg 等^[70]采用拉曼光谱和 *ab initio* 计算相结合的方法, 对 1-甲基咪唑醋酸盐质子型离子液体的平衡进行了研究, 发现其在气相中存在着中性分子. 下面将着重归纳近年来拉曼光谱在定量研究离子液体性质方面的工作.

Kimura 等^[76]测定了二苯基环丙烯酮(DPCP)和氨基苄腈(ABN)在不同离子液体中的拉曼光谱, 分别关联了 DPCP 中 C=O + C=C 的拉曼位移频率与离子液体的溶剂化参数 α (hydrogen-bond donor acidity, 图 4)、以及 ABN 中 NH₂ 的拉曼位移频率与离子液体的溶剂化参数 β (hydrogen-bond acceptor basicity, 图 5) 之间的关系, 发现上述基团的拉曼位移频率与溶剂化参数之间存在较好的线性关系, 表明可以采用拉

曼位移来定量表征离子液体氢键酸碱度的大小.

Ishiguro 等^[77]结合拉曼光谱和量子化学研究了 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)亚胺([Emim]TFSI) 离子液体中阴离子的两种构象异构体, C₁ 和 C₂, 并根据不同温度时 C₁ 和 C₂ 的拉曼强度定量计算了 C₂ 转化为 C₁ 的平衡常数和转化焓(图 6), 其转化焓为 3.5 ± 0.1 kJ/mol, 与量子化学计算理论值十分接近. Nishikawa 等^[78]采用拉曼光谱研究了 1-丁基-3-甲基咪唑卤代盐离子液体侧链丁基的顺反异构情况, 并根据侧链丁基反式(*trans*)构型和交叉式(*gauche*)构型拉曼强度,

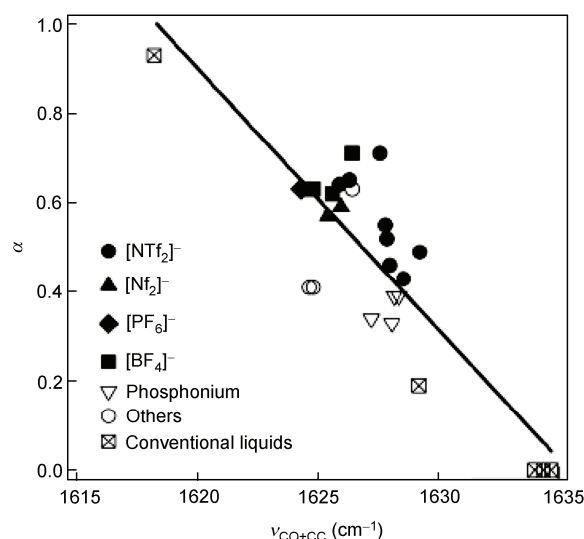


图 4 不同离子液体中二苯基环丙烯酮的 C=O + C=C 拉曼位移与溶剂化参数 α 的关系^[76]

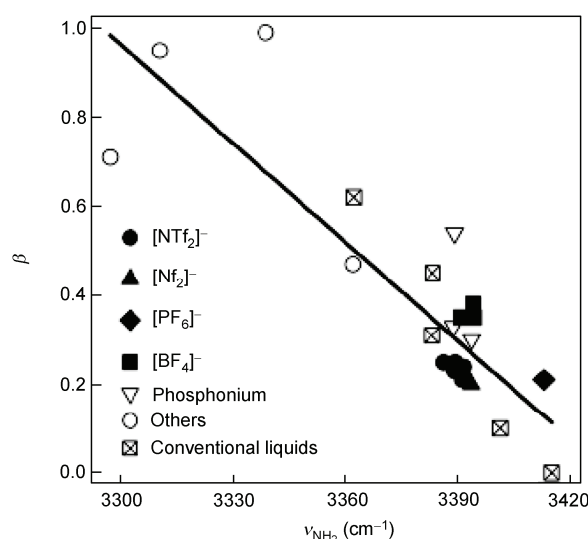


图 5 不同离子液体中氨基苄腈的 NH₂ 拉曼位移与溶剂化参数 β 的关系^[76]

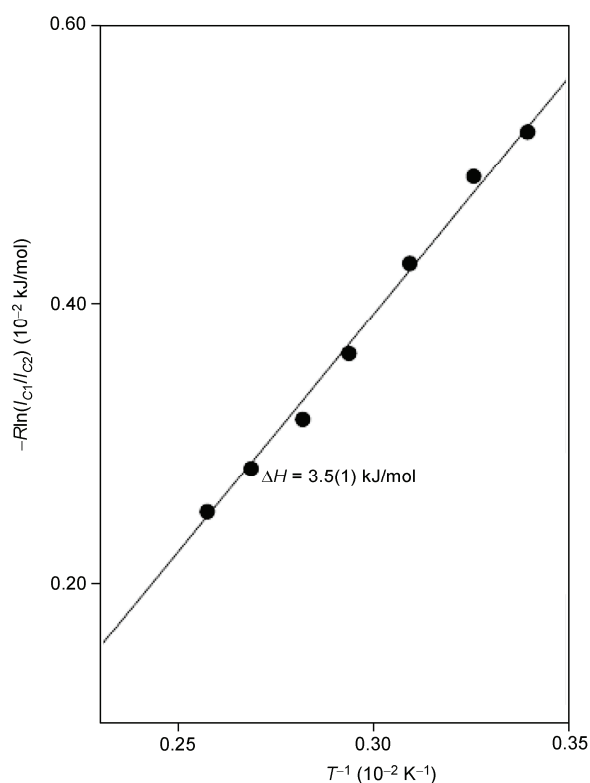


图6 [Emim]TFSI 离子液体中阴离子构象异构体 C_1 和 C_2 不同温度时的拉曼光谱强度: $-R\ln(I_{C1}/I_{C2})$ 与 T^{-1} 关系图^[77]

定量计算了上述离子液体中顺反异构的比例. 研究表明, 在上述离子液体中, 阳离子的丁基链存在两种异构情况, 在 1-丁基-3-甲基咪唑碘化盐中反式构象占主导, 而在 1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐中交叉式构象占优.

目前, 用于离子液体微观结构性质研究的拉曼光谱主要为傅里叶变换拉曼和共聚焦拉曼^[42]. 随着测试技术的发展, 近年来, 高压拉曼光谱^[79-81]和皮秒瞬态拉曼光谱^[79-82]等技术被广泛应用于研究离子液体的局部微观结构和相互作用, 这为后续的拉曼光谱定量关联离子液体的热力学性质提供了帮助.

4 核磁共振波谱关联离子液体的热力学性质

核磁共振(NMR)技术不仅可用于化合物结构的鉴定, 而且可用于研究溶液体系的微观结构和热力学性质. 核磁共振化学位移的改变可以直观地反映出核外电子云密度的变化, 进而体现分子间相互作用, 因而

已成为研究分子间相互作用的有力工具. 此外, 核磁共振还可以用于测定弛豫时间和自扩散系数等物理参数, 极大地丰富了核磁共振技术在溶液体系微观结构研究中的应用. 目前, 核磁共振化学位移、弛豫时间和自扩散系数等物理参数以及二维核磁技术等手段已被广泛用于定性研究离子液体及其溶液体系的相互作用、局部结构、离子对聚集及解离和空间结构等性质^[41]. 下面, 本文将侧重归纳核磁共振波谱技术在定量关联或预测离子液体及其溶液体系宏观性质方面的工作.

离子液体溶液体系的微观结构及其与宏观物性之间的相互关系是溶液热力学研究的热点. 定量描述离子液体溶液体系的微观组成可以用于研究体系偏离理想溶液的程度和解释体系的某些特殊现象. 李浩然课题组^[83]采用 ^1H NMR 化学位移和局部组成模型相结合的方法, 定量计算了 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸 ([Emim]BF₄)/水和硝酸正丁胺(N4NO₃)/水体系的局部摩尔分数, 并采用体系宏观摩尔分数(x_1)与局部摩尔分数(x_{11})的差值衡量了体系的非理想性(图 7). 研究表明, [Emim]BF₄/水的非理想性强于 N4NO₃/水体系, 而且[Emim]BF₄/水体系宏观摩尔分数与局部摩尔分数差值的极值点所对应的组成与文献报道的该体系过量摩尔体积呈现极值点时的组成基本一致, 说明采用 ^1H NMR 化学位移定量计算体系的局部组成具有一定的可行性.

离子液体的离子率以及离子液体在常见溶剂中的聚集平衡等热力学性质是近年来人们关注的另一个热点. Watanabe 课题组对离子液体的离子率进行了系列研究, 并积累了一定的成果. 例如, 他们采用脉冲梯

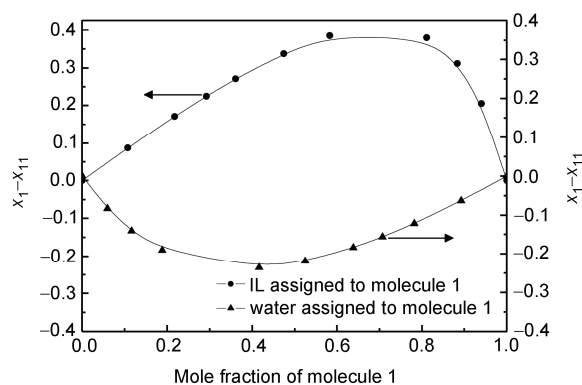


图7 EmimBF₄/水体系中宏观摩尔分数 x_1 与局部摩尔分数 x_{11} 之差($x_1 - x_{11}$)随体系宏观摩尔分数的变化关系^[83]

度自旋回波核磁共振波谱测量了咪唑型、吡啶型、吡咯型和季胺型离子液体中离子的自扩散系数, 并结合 Nernst-Einstein 方程计算得到了摩尔电导率 A_{NMR} ^[84-88]. Nernst-Einstein 方程如下:

$$A_{\text{NMR}} = \frac{N_A e^2}{kT} (D^+ + D^-) \quad (2)$$

式中, D^+ 和 D^- 分别为阴阳离子的自扩散系数, N_A 为阿伏伽德罗常数, e 为所带电荷个数, k 为波尔茨曼常数, T 为温度. 同时, 利用电化学交流阻抗法测得了上述离子液体的摩尔电导率 A_{imp} , 并采用 $A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ 来定量表征离子液体的离子率. Kumar^[89]和王键吉^[90]课题组采用 ^1H NMR 化学位移、自旋-晶格弛豫时间($1/T_1$)和 2-D ^1H - ^1H NOESY 等核磁共振波谱手段深入研究了长链烷基咪唑或吡啶离子液体在水或氘代水中的聚集平衡和相关热力学性质, 考察了阳离子链长对离子液体聚集平衡的影响. 例如, Kumar 等^[89]根据离子液体浓度和侧链烷基氢原子的 ^1H NMR 化学位移, 得到了 [Bmim]BF₄ 等四种离子液体在水中的临界聚集浓度、聚集数和聚集平衡常数, 并与荧光、电导和表面张力实验手段得到的聚集情况进行了对比, 最后利用聚集平衡常数计算得到了上述离子液体聚集标准吉布斯自由能 ΔG_m^0 (表 2). 从表 2 中可以看出, 上述离子液体的阳离子在水中聚集的 ΔG_m^0 均为负值.

近年来, 离子液体作为吸收溶剂广泛用于酸性气体如 CO₂ 和 SO₂ 的捕集^[4-7, 91-93]. 通过吸收行为和吸收机理的研究发现, 常规非功能化离子液体捕集酸性气体以物理作用为主, 而特殊功能化离子液体捕集酸性气体以化学作用为主导, 并伴随着一定的物理吸收作用. 为了进一步明确功能化离子液体与 CO₂ 气体之间的相互作用及其捕集 CO₂ 的机理, Mu 等^[94]采用 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 化学位移定量研究了 1,2-二甲基-(3-氨基乙基)咪唑四氟硼酸([aEmim]BF₄)离子液体在 30~50°C 时与 CO₂ 气体发生化学作用和物理作用的比例. 结果表明, [aEmim]BF₄ 离子液体既能

表 2 不同离子液体在水中的聚集数(n)、聚集体解离度(α)、标准吉布斯自由能(ΔG_m^0)和平衡常数(K)^[89]

ILs	n	α	ΔG_m^0 (kJ/mol)	K
[Bmim]BF ₄	10	0.6881	-13.69 ± 0.30	1.0060
[Bmim]Cl	8	0.7698	-12.41 ± 0.27	1.0050
[Bmpy]Cl	13	0.8322	-12.73 ± 0.23	1.0051
[Omim]Cl	23	0.9582	-16.59 ± 0.42	0.0067

与 CO₂ 发生化学吸收作用, 又能与其发生物理吸附作用(图 8); 结合量子化学计算结果认为, 有 21% 的 [aEmim]BF₄ 与 CO₂ 发生了 1:1 的化学吸收作用, 化学吸收量约占总吸收容量的 94%, 而[aEmim]BF₄通过物理作用吸附 CO₂ 的量约占总吸收容量的 6%.

此外, 核磁共振手段还可用于研究离子液体在溶剂中的酸碱平衡, 定量计算酸碱平衡常数, 用来表征离子液体的酸碱性^[95]. 核磁共振技术由于制样简单、测试方便、信号易区分等特点, 在研究定量离子液体热力学性质方面的应用越来越广泛.

5 电子顺磁共振波谱关联离子液体的热力学性质

电子顺磁共振波谱是近年来兴起的研究离子液体微观结构的一种方法. 该方法适合于含自由基或单电子的体系. 采用电子顺磁共振波谱研究常规离子液体的结构和性质, 一般需要在体系中加入自由基探针分子, 如 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧(TEMPO)^[28-30].

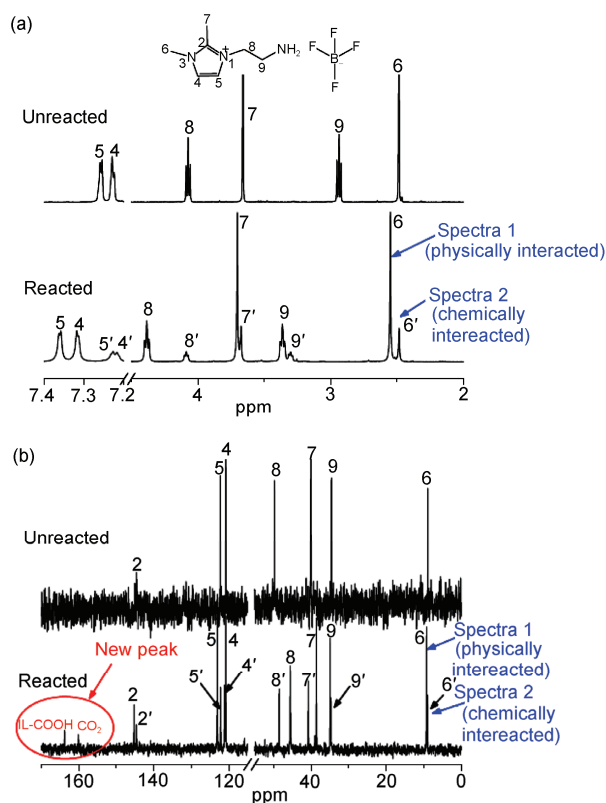


图 8 [aEmim]BF₄ 离子液体吸收 CO₂ 前后的 ^1H NMR (a) 和 ^{13}C NMR (b) 图谱. 以 D₂O 为溶剂^[94]

与其他谱学手段相比,目前有关电子顺磁共振波谱在定量关联离子液体宏观性质方面的工作相对较少.随着金属螯合型离子液体的发展^[96, 97],电子顺磁共振波谱手段的优势必将体现,而且将会作为研究其微观结构和相互作用的主要工具.下面简单介绍电子顺磁共振波谱手段在关联离子液体性质方面的有关工作.

Kawai 等^[98]以 4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啉(ATEMPO)为探针分子,采用电子顺磁共振波谱研究了烷基咪唑离子液体如 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸([Bmim]PF₆)和季胺离子液体如 2-甲氧乙基二乙基甲胺四氟硼酸([NR₄][BF₄])的极性,关联了 ATEMPO 中硝基氧自由基的 ¹⁴N 的 ESR 各向异性超精细耦合常数(a_N)与溶剂极性经验常数 $E_T(30)$ (图 9),估算得到 [Bmim]PF₆ 离子液体的 $E_T(30)$ 值为 54.8 kcal/mol. 此

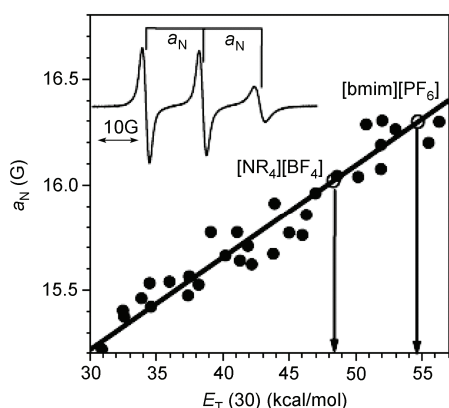


图 9 ESR 各向异性超精细耦合常数(a_N)与溶剂极性经验常数 $E_T(30)$ 的关系图^[98]. 插图为 293 K 时 ATEMPO 在 [Bmim]PF₆ 离子液体中的 ESR 图谱

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21206085)、浙江省科技创新团队项目(2011R50007)、中央高校基础科研基金和浙江省自然科学基金(Y4090453)资助,特此一并致谢.

参考文献

- 1 Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071–2083
- 2 Hallett JP, Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2. *Chem Rev*, 2011, 111: 3508–3576
- 3 Cadena C, Anthony JL, Shah JK, Morrow TI, Brennecke JF, Maginn EJ. Why is CO₂ so soluble in imidazolium-based ionic liquids? *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5300–5308
- 4 Wu WZ, Han BX, Gao HX, Liu ZM, Jiang T, Huang J. Desulfurization of flue gas: SO₂ absorption by an ionic liquid. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2415–2417
- 5 Zhang JM, Zhang SJ, Dong K, Zhang YQ, Shen YQ, Lv XM. Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids. *Chem Eur J*, 2006, 12: 4021–4026

值与溶剂化变色法测定的 $E_T(30)$ 值十分接近,表明电子顺磁共振波谱可用于定量表征离子液体的极性.

此外,电子顺磁共振波谱还可以研究探针分子在不同离子液体中的动力学过程^[99],如扩散行为和转动,从而探索离子液体内部的微观结构和相互作用.

6 总结与展望

本文对红外、拉曼、核磁共振和电子顺磁共振等谱学手段在定量关联或预测离子液体及其溶液体系宏观热力学性质方面的最新进展进行了归纳总结.利用谱学手段,从研究离子液体微观结构和相互作用入手,关联或预测体系的宏观热力学性质,不仅可以帮助我们了解离子液体及其溶液体系内部的微观环境,而且可为构建离子液体结构-性质之间的构效关系、设计特殊功能化离子液体提供理论指导.目前,采用谱学手段关联离子液体的热力学性质已经取得了一些进展,但是在采用谱学数据直接定量预测离子液体热力学性质方面仍有许多问题需要改进和解决:(1)如何利用谱学手段预测或计算离子液体体系中不易测定的宏观性质,如含离子液体溶液体系的汽液平衡性质、质子型离子液体中存在中性分子和离子态的平衡常数等;(2)如何开发测试技术和仪器设备的功能,采用更丰富的谱学信号和物理参数来关联离子液体的热力学性质;(3)如何将谱学方法推广至一些特殊的离子液体,如金属螯合型离子液体,并关联或预测它们的热力学性质.这些均是具有挑战性的研究领域.

- 6 Bara JE, Camper DE, Gin DL, Noble RD. Room-temperature ionic liquids and composite materials: platform technologies for CO₂ capture. *Acc Chem Res*, 2010, 43: 152–159
- 7 Wang CM, Luo XY, Zhu X, Cui GK, Jiang DE, Deng DS, Li HR, Dai S. The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids. *RSC Adv*, 2013, 3: 15518–15527
- 8 Jin YD, Fang SH, Yang L, Hirano SI, Tachibana K. Functionalized ionic liquids based on guanidinium cations with two ether groups as new electrolytes for lithium battery. *J Power Sources*, 2011, 196: 10658–10666
- 9 Peng L, Zhang JL, Li JS, Han BX, Xue ZM, Yang GY. Macro- and mesoporous polymers synthesized by a CO₂-in-ionic liquid emulsion-templating route. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1792–1795
- 10 Johnston KP, Meredith JC, Harrison KL. Spectroscopy: the fourth vertex on the molecular thermodynamics tetrahedron. *Fluid Phase Equilib*, 1996, 116: 385–394
- 11 许映杰, 姚加, 朱霄, 李浩然. 缔合溶液热力学性质与谱学性质的关联. *中国科学:化学*, 2010, 40: 1217–1225
- 12 Xu YJ, Qian W, Gao QQ, Li HR. Prediction of vapor-liquid equilibria of alcohol + hydrocarbon systems by ¹H NMR spectroscopy. *Chem Eng Sci*, 2012, 74: 211–218
- 13 Dohnal V, Tkadlecová M. A simple relation between ¹H NMR data and mixing enthalpy for systems with complex formation by hydrogen bonding. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 12307–12310
- 14 Asprión N, Hasse H, Maurer G. Thermodynamic and IR spectroscopic studies of solutions with simultaneous association and solvation. *Fluid Phase Equilib*, 2003, 208: 23–51
- 15 Xu Z, Li HR, Wang CM, Pan HH, Han SJ. The methyl C–H blue shift in DMF-water mixtures probed by two-dimensional FT-IR spectroscopy. *J Chem Phys*, 2006, 124: 244502
- 16 Ma L, Li HR, Wang CM, Xu YJ, Han SJ. Prediction of vapor-liquid equilibria data from C–H band shift of Raman spectra and activity coefficients at infinite dilution in some aqueous systems. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44: 6883–6887
- 17 Zhang LQ, Xu Z, Wang Y, Li HR. Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6411–6419
- 18 Zhang LQ, Wang Y, Xu Z, Li HR. Comparison of the blue-shifted C–D stretching vibrations for DMSO-d₆ in imidazolium-based room temperature ionic liquids and in water. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5978–5984
- 19 Gao Y, Zhang LQ, Wang Y, Li HR. Probing electron density of H-bonding between cation-anion of imidazolium-based ionic liquids with different anions by vibrational spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2828–2833
- 20 Lv YQ, Guo Y, Luo XY, Li HR. Infrared spectroscopic study on chemical and phase equilibrium in triethylammonium acetate. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1688–1694
- 21 Berg RW, Deetlefs M, Seddon KR, Shim I, Thompson JM. Raman and *ab initio* studies of simple and binary 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 19018–19025
- 22 Fujii K, Fujimori T, Takamuku T, Kanzaki R, Umabayashi Y, Ishiguro SI. Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8179–8183
- 23 Endo T, Nishikawa K. Thermal phase behavior of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: simultaneous measurements of the melting of two polymorphic crystals by Raman spectroscopy and calorimetry. *Chem Phys Lett*, 2013, 584: 79–82
- 24 Wang HY, Wang JJ, Zhang LM. Temperature dependence of the microstructure of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in aqueous solution. *Vib Spectrosc*, 2013, 68: 20–28
- 25 Xu YJ, Gao Y, Zhang LQ, Yao J, Wang CM, Li HR. Microscopic structures of the ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water probed by the relative chemical shift. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1561–1565
- 26 Zhang QG, Wang NN, Wang SL, Yu ZW. Hydrogen bonding behaviors of binary systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate and water/methanol. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 11127–11136
- 27 Daniel CI, Chavez FV, Feio G, Portugal CAM, Crespo JG, Sebastiao PJ. ¹H NMR relaxometry, viscometry, and PFG NMR studies of magnetic and nonmagnetic ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 11877–11884
- 28 Evans RG, Wain AJ, Hardacre C, Compton RG. An electrochemical and ESR spectroscopic study on the molecular dynamics of TEMPO in room temperature ionic liquid solvents. *ChemPhysChem*, 2005, 6: 1035–1039
- 29 Stoesser R, Herrmann W, Zehl A, Strehmel V, Laschewsky A. ESR spin probes in ionic liquids. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1106–1111
- 30 Barrosse-Antle LE, Hardacre C, Compton RG. SO₂ Saturation of the room temperature ionic liquid [C₂mim][NTf₂] much reduces the activation energy for diffusion. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 1007–1011
- 31 Shkrob IA, Wishart JF. Charge trapping in imidazolium ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5582–5592

- 32 Thornazeau C, Olivier-Bourbigou H, Magna L, Luts S, Gilbert B. Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5264–5265
- 33 马静远, 邹杨, 姜政, 黄宇营. 离子液体[BMIM]Br 与[BMIM][BF₄]配比浓度对 Br⁻离子电荷转移的调节. *物理化学学报*, 2013, 29: 1618–1622
- 34 Saha S, Hamaguchi HO. Effect of water on the molecular structure and arrangement of nitrile-functionalized ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2777–2781
- 35 Katsyuba SA, Vener MV, Zvereva EE, Fei Z, Scopelliti R, Laurenczy G, Yan N, Paunescu E, Dyson PJ. How strong is hydrogen bonding in ionic liquids? Combined X-ray crystallographic, infrared/Raman spectroscopic, and density functional theory study. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 9094–9105
- 36 Berg RW. Raman spectroscopy and *ab-initio* model calculations on ionic liquids. *Monatsh Chem*, 2007, 138: 1045–1075
- 37 Castner EW, Wishart JF, Shirota H. Intermolecular dynamics, interactions, and solvation in ionic liquids. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1217–1227
- 38 Iwata K, Okajima H, Saha S, Hamaguchi HO. Local structure formation in alkyl-imidazolium-based ionic liquids as revealed by linear and nonlinear Raman spectroscopy. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1174–1181
- 39 Bankmann D, Giernoth R. Magnetic resonance spectroscopy in ionic liquids. *Prog Nucl Magn Reson Spectrosc*, 2007, 51: 63–90
- 40 Giernoth R. NMR spectroscopy in ionic liquids. *Top Curr Chem*, 2009, 290: 263–283
- 41 翟翠萍, 刘学军, 王键吉. 核磁共振波谱技术在室温离子液体研究中的应用. *化学进展*, 2009, 21: 1040–1051
- 42 张力群, 李浩然. 利用红外光谱和拉曼光谱研究离子液体结构与相互作用的进展. *物理化学学报*, 2010, 26: 2877–2889
- 43 Danten Y, Cabaco MI, Besnard M. Interaction of water highly diluted in 1-alkyl-3-methyl imidazolium ionic liquids with the PF₆⁻ and BF₄⁻ anions. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 2873–2889
- 44 Stange P, Fumino K, Ludwig R. Ion speciation of protic ionic liquids in water: transition from contact to solvent-separated ion pairs. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2990–2994
- 45 Jeon Y, Sung J, Kim D, Seo C, Cheong H, Ouchi Y, Wawa R, Hamaguchi HO. Structural change of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + water mixtures studied by infrared vibrational spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 923–928
- 46 Chang HC, Jiang JC, Chang CY, Su JC, Hung CH, Liou YC, Lin SH. Structural organization in aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium halides: a high-pressure infrared spectroscopic study on ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 4351–4356
- 47 Wu B, Zhang YM, Wang HP. Insight into the intermolecular interactions in [Bmim]BF₄/[Amim]Cl-ethanol-water mixtures by near-infrared spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 12332–12336
- 48 Tran CD, Lacerda SHD, Oliveira D. Absorption of water by room-temperature ionic liquids: effect of anions on concentration and state of water. *Appl Spectrosc*, 2003, 57: 152–157
- 49 Fumino K, Wittler K, Ludwig R. The anion dependence of the interaction strength between ions in imidazolium-based ionic liquids probed by far-infrared spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 9507–9511
- 50 Fumino K, Fossog V, Wittler K, Hempelmann R, Ludwig R. Dissecting anion-cation interaction energies in protic ionic liquids. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2368–2372
- 51 Yoshimura Y, Goto T, Abe H, Imai Y. Existence of nearly-free hydrogen bonds in an ionic liquid, *N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium tetrafluoroborate-water at 77 K. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 8091–8095
- 52 Yokozeki A, Kasprzak DJ, Shiflett MB. Thermal effect on C–H stretching vibrations of the imidazolium ring in ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 5018–5026
- 53 Koddermann T, Wertz C, Heintz A, Ludwig R. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1944–1949
- 54 Zhang Q, Wang N, Yu Z. Hydrogen bonding behaviors of binary systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate and water/methanol. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4747–4754
- 55 Fumino K, Stange P, Fossog V, Hempelmann R, Ludwig R. Equilibrium of contact and solvent-separated ion pairs in mixtures of protic ionic liquids and molecular solvents controlled by polarity. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 12439–12442
- 56 Earle MJ, Esperança JMSS, Gilea MA, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN, Magee JW, Seddon KR, Widegren JA. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 2006, 439: 831–834
- 57 Wasserscheid P. Chemistry: volatile times for ionic liquids. *Nature*, 2006, 439: 797
- 58 Ludwig R, Kragl U. Do we understand the volatility of ionic liquids? *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6582–6584
- 59 Esperança JMSS, Canongia Lopes JN, Tariq M, Santos LMNBF, Magee JW, Rebelo LPN. Volatility of aprotic ionic liquids: a review. *J*

- Chem Eng Data*, 2010, 55: 3–12
- 60 Verevkin SP. Predicting enthalpy of vaporization of ionic liquids: a simple rule for a complex property. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 5071–5074
- 61 Emel'yanenko VN, Verevkin SP, Heintz A, Schick C. Ionic liquids. Combination of combustion calorimetry with high-level quantum chemical calculations for deriving vaporization enthalpies. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 8095–8098
- 62 Verevkin SP, Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Yermalayeu AV, Schick C, Liu HJ, Maginn EJ, Bulut S, Krossing I, Kalb R. Making sense of enthalpy of vaporization trends for ionic liquids: new experimental and simulation data show a simple linear relationship and help reconcile previous data. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 6473–6486
- 63 Fumino K, Wulf A, Verevkin SP, Heintz A, Ludwig R. Estimating enthalpies of vaporization of imidazolium-based ionic liquids from far-infrared measurements. *ChemPhysChem*, 2010, 11: 1623–1626
- 64 Zaitsau DH, Fumino K, Emel'yanenko VN, Yermalayeu AV, Ludwig R, Verevkin SP. Structure-property relationships in ionic liquids: a study of the anion dependence in vaporization enthalpies of imidazolium-based ionic liquids. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 1868–1876
- 65 王晓化, 陶国宏, 吴晓牧, 寇元. 离子液体酸性的红外光谱探针法研究. *物理化学学报*, 2005, 21: 528–533
- 66 Koddermann T, Wertz C, Heintz A, Ludwig R. The association of water in ionic liquids: a reliable measure of polarity. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3697–3702
- 67 Papanyan Z, Roth C, Wittler K, Reimann S, Ludwig R. The dissolution of polyols in salt solutions and ionic liquids at molecular level: ions, counter ions, and Hofmeister effects. *ChemPhysChem*, 2013, 14: 3667–3671
- 68 Hunt PA. Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4844–4853
- 69 Umabayashi Y, Mitsugi T, Fujii K, Seki S, Chiba K, Yamamoto H, Lopes JNC, Padua AAH, Takeuchi M, Kanzaki R, Ishiguro S. Raman spectroscopic study, DFT calculations and MD simulations on the conformational isomerism of *n*-alkyl-*n*-methylpyrrolidinium bis-(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 4338–4346
- 70 Berg RW, Lopes JNC, Ferreira R, Rebelo LPN, Seddon KR, Tomaszowska AA. Raman spectroscopic study of the vapor phase of 1-methylimidazolium ethanoate, a protic ionic liquid. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 10834–10841
- 71 Berg RW, Riisager A, Fehrmann R. Formation of an ion-pair molecule with a single $\text{NH}^+\cdots\text{Cl}^-$ hydrogen bond: Raman spectra of 1,1,3,3-tetramethylguanidinium chloride in the solid state, in solution, and in the vapor phase. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 8585–8592
- 72 Holomb R, Martinelli A, Albinsson I, Lassegues JC, Johansson P, Jacobsson P. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate (BmimBF_4). *J Raman Spectrosc*, 2008, 39: 793–805
- 73 Fazio B, Triolo A, Di Marco G. Local organization of water and its effect on the structural heterogeneities in room-temperature ionic liquid/ H_2O mixtures. *J Raman Spectrosc*, 2008, 39: 233–237
- 74 Wulf A, Fumino K, Ludwig R, Taday PF. Combined THz, FIR and Raman spectroscopy studies of imidazolium-based ionic liquids covering the frequency range 2–300 cm^{-1} . *ChemPhysChem*, 2010, 11: 349–353
- 75 Endo T, Nishikawa K. Thermal phase behavior of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: simultaneous measurements of the melting of two polymorphic crystals by Raman spectroscopy and calorimetry. *Chem Phys Lett*, 2013, 584: 79–82
- 76 Kobayashi A, Osawa K, Terazima M, Kimura Y. Solute-solvent hydrogen-bonding in room temperature ionic liquids studied by Raman spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 13676–13683
- 77 Fujii K, Fujimori T, Takamuku T, Kanzaki R, Umabayashi Y, Ishiguro SI. Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid: Raman spectroscopic study and DFT calculations. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8179–8183
- 78 Katayanagi H, Hayashi S, Hamaguchi HO, Nishikawa K. Structure of an ionic liquid, 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 2004, 392: 460–464
- 79 Ribeiro MCC. High viscosity of imidazolium ionic liquids with the hydrogen sulfate anion: a Raman spectroscopy study. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 7281–7290
- 80 Takekiyo T, Hatano N, Abe H, Yoshimura Y. High pressure Raman study on the local structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *High Pressure Res*, 2012, 32: 150–154
- 81 Faria LFO, Nobrega MM, Temperini MLA, Ribeiro MCC. Ionic liquids based on the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion for high-pressure Raman spectroscopy measurements. *J Raman Spectrosc*, 2013, 44: 481–484
- 82 Yoshida K, Iwata K, Nishiyama Y, Kimura Y, Hamaguchi H. Local structures in ionic liquids probed and characterized by microscopic thermal diffusion monitored with picosecond time-resolved Raman spectroscopy. *J Chem Phys*, 2012, 136: 104504
- 83 Zhu X, Wang Y, Li HR. The structural organization in aqueous solutions of ionic liquids. *AIChE J*, 2009, 55: 198–205

- 84 Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MABH, Watanabe M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16593–16600
- 85 Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MABH, Watanabe M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6103–6110
- 86 Tokuda H, Ishii K, Susan MABH, Tsuzuki S, Hayamizu K, Watanabe M. Physicochemical properties and structures of room-temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2833–2839
- 87 Tokuda H, Tsuzuki S, Susan MABH, Hayamizu K, Watanabe M. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19593–19600
- 88 Ueno K, Tokuda H, Watanabe M. Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1649–1658
- 89 Singh T, Kumar A. Aggregation behavior of ionic liquids in aqueous solutions: effect of alkyl chain length, cations, and anions. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 7843–7851
- 90 Zhao Y, Gao SJ, Wang JJ, Tang JM. Aggregation of ionic liquids $C(n)mim\ Br$ ($n = 4, 6, 8, 10, 12$) in D_2O : a NMR study. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 2031–2039
- 91 Wang CM, Cui GK, Luo XY, Xu YJ, Li HR, Dai S. Highly efficient and reversible SO_2 capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption. *J Am Chem Soc*, 2011, 113: 11916–11919
- 92 Wang CM, Luo XY, Luo HM, Jiang DE, Li HR, Dai S. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO_2 capture. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 5020–5025
- 93 Cui GK, Zheng JJ, Luo XY, Lin W, Ding F, Li HR, Wang CM. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO_2 capture. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 10620–10624
- 94 Chen Y, Zhou XQ, Cao YY, Xue ZM, Mu TC. Quantitative investigation on the physical and chemical interactions between CO_2 and amine-functionalized ionic liquid [aEMMIM][BF_4] by NMR. *Chem Phys Lett*, 2013, 574: 124–128
- 95 Chu Y, Deng H, Cheng JP. An acidity scale of 1,3-dialkylimidazolium salts in dimethyl sulfoxide solution. *J Org Chem*, 2007, 72: 7790–7793
- 96 Zhang PF, Gong YT, Lv YQ, Guo Y, Wang Y, Wang CM, Li HR. Ionic liquids with metal chelate anions. *Chem Commun*, 2012, 48: 2334–2336
- 97 Wang CM, Guo Y, Zhu X, Cui GK, Li HR, Dai S. Highly efficient CO_2 capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination. *Chem Commun*, 2012, 48: 6526–6528
- 98 Kawai A, Hidemori T, Shibuya K. Polarity of room-temperature ionic liquid as examined by EPR spectroscopy. *Chem Lett*, 2004, 33: 1464–1465
- 99 Strehmel V, Rexhausen H, Strauch P. Influence of imidazolium bis(trifluoromethylsulfonylimide)s on the rotation of spin probes comprising ionic and hydrogen bonding groups. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1933–1940

New progress in relationships between the spectroscopic and thermodynamic properties of ionic liquids

XU YingJie^{1,3}, ZHU Xiao², LI HaoRan^{3*}

1 Department of Chemistry, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China

3 Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

*Corresponding author (email: lihr@zju.edu.cn)

Abstract: Macroscopic properties of ionic liquids (ILs) are stemmed from their microstructure and interaction, which governed their applications. Spectroscopic technologies have been developed and utilized to probe microscopic environment and interaction of ILs. Recently, spectroscopic methods also have been played important roles on correlation or prediction of macroscopic properties of ILs. In this review, the recent progress in the studies of the relationships between the spectroscopic properties such as IR, Raman, NMR, ESR, and thermodynamic properties of ILs and ILs/solvent mixtures are introduced and reviewed.

Keywords: ionic liquids, thermodynamic properties, spectroscopic properties, correlation