



# 螯合型离子液体的结构与物性研究

姚加<sup>1</sup>, 张松娜<sup>1</sup>, 宋思婕<sup>1</sup>, 李浩然<sup>1,2\*</sup>

1. 浙江大学化学系, 杭州 310027

2. 浙江大学化学工程与生物工程学院, 化学工程联合国家重点实验室, 杭州 310027

\*通讯作者, E-mail: lihr@zju.edu.cn

收稿日期: 2021-04-12; 接受日期: 2021-06-04; 网络版发表日期: 2021-09-22

国家自然科学基金(编号: 21573196, 22073081)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

**摘要** 螯合型离子液体(chelate-based ionic liquids, ChILs)是一类可以在低温( $<100^{\circ}\text{C}$ )或室温下熔化的金属螯合物, 近年来已被成功应用于催化、气体吸收等领域. 螯合型离子液体不仅丰富了离子液体的种类而且扩展了其应用范围, 然而, 关于此类离子液体结构和物性的研究仍较为缺乏. 本文对课题组近期在醇胺型和六氟乙酰丙酮型两类螯合型离子液体在结构与物性方面取得的研究进展进行了评述, 主要包括: (1) 螯合型离子液体及其与分子溶剂混合体系的宏观物性; (2) 结合单晶数据和量化计算研究螯合型离子液体的结构; (3) 螯合型离子液体与分子溶剂间的相互作用. 通过实验和理论的方法建立起了对螯合型离子液体从微观到宏观的系统研究方法, 为设计新型功能型离子液体和拓展其应用范围提供思路和参考.

**关键词** 螯合型离子液体, 物化性质, 微观结构, 相互作用, 量子化学

## 1 引言

近年来离子液体(ionic liquids, ILs)的研究得到了很大的发展, 不同种类的离子液体被成功地应用于生物医药<sup>[1]</sup>、催化<sup>[2-5]</sup>、气体吸收<sup>[6,7]</sup>等领域.

在离子液体的发展中, 衍生出一类含有金属配合物的离子液体, 称为配位型离子液体(coordination-based ionic liquids)<sup>[8-16]</sup>, 其中配位数大于2的称为螯合型离子液体(chelate-based ionic liquids, ChILs), 此类离子液体因含有多齿螯合结构, 赋予该类离子液体颜色、磁性和催化反应等特性, 具有广阔的应用前景<sup>[17-26]</sup>. 张鹏飞等<sup>[27]</sup>应用此类螯合型离子液体到环己烯的氧化中, 发现与相应的普通金属盐相比, 作为催化

剂和溶剂, 此类螯合型离子液体有着优异的催化性能且能够被循环利用. 王从敏等<sup>[28]</sup>以不同的中性配体与双三氟甲磺酰亚胺锂盐反应合成一系列醇胺型螯合离子液体并将其成功用于二氧化碳吸附, 均获得良好的吸附效果.

基于前人的研究, 可以看出螯合型离子液体的发现不仅丰富了离子液体的种类而且扩展了其应用范围. 然而关于螯合型离子液体结构和物性的认识仍非常有限, 阻碍了这类离子液体的设计和应用. 针对这个问题, 本课题组近期对醇胺型(图1)和六氟乙酰丙酮型(图2)两类螯合型离子液体开展了以下研究工作: (1) 螯合型离子液体及其与分子溶剂混合体系的宏观物性; (2) 结合单晶数据和量化计算研究螯合型离子液体

引用格式: Yao J, Zhang S, Song S, Li H. Structure and physicochemical properties of chelate-based ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1365–1372, doi: 10.1360/SSC-2021-0084

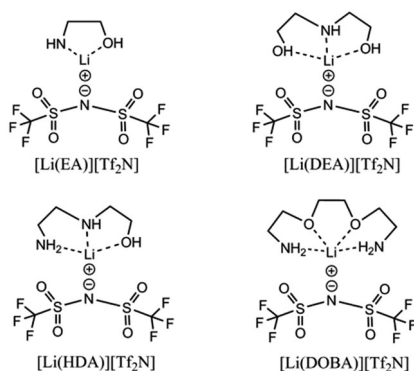


图1 醇胺螯合型离子液体的结构

Figure 1 The structure of alkanolamine-based ChILs.

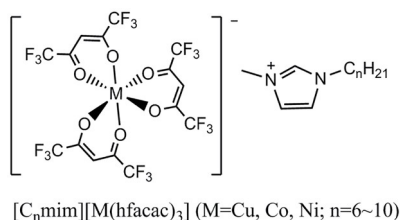
[C<sub>n</sub>mim][M(hfacac)<sub>3</sub>] (M=Cu, Co, Ni; n=6~10)

图2 六氟乙酰丙酮螯合型离子液体的结构

Figure 2 The structure of hexafluoroacetylacetonate-based ChILs.

的结构; (3) 螯合型离子液体与分子溶剂间的相互作用. 希望基于宏观物性、微观结构及相互作用的研究, 为此类离子液体的设计和应用提供依据.

## 2 研究进展

### 2.1 螯合型离子液体的合成与纯化

#### 2.1.1 醇胺螯合型离子液体

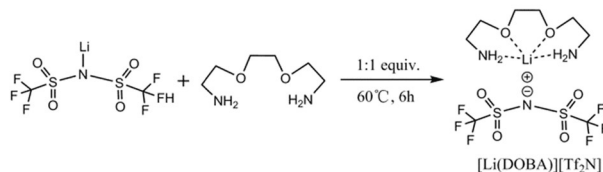
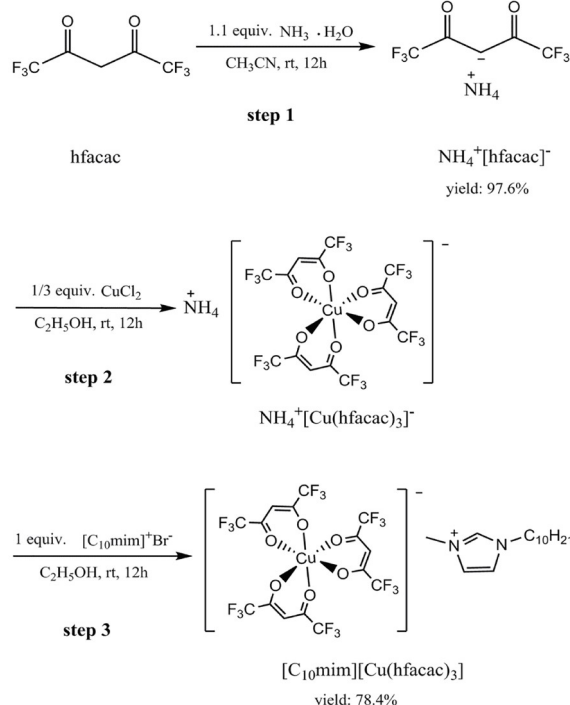
此类离子液体可以采用一锅法制备合成, 以[Li(DOBA)][Tf<sub>2</sub>N]的合成为例, 如图3所示<sup>[29]</sup>.

四种醇胺型离子液体均在手套箱中进行, 反应完成后采用核磁共振仪、红外分析仪、质谱仪和热重分析仪进行表征, 均得到较纯的目标淡黄色离子液体.

#### 2.1.2 六氟乙酰丙酮螯合型离子液体

此类螯合型离子液体的合成采用三步法<sup>[27]</sup>, 以[C<sub>10</sub>mim][Cu(hfacac)<sub>3</sub>]为例, 如图4所示.

上述[C<sub>10</sub>mim][Cu(hfacac)<sub>3</sub>]合成后, 采用乙醚:水=2:1萃取2~3次, 下层透明液体采用AgNO<sub>3</sub>检验无白色

图3 [Li(DOBA)][Tf<sub>2</sub>N]的合成过程Figure 3 The synthesis of [Li(DOBA)][Tf<sub>2</sub>N].图4 [C<sub>10</sub>mim][Cu(hfacac)<sub>3</sub>]的合成过程Figure 4 The synthesis of [C<sub>10</sub>mim][Cu(hfacac)<sub>3</sub>].

沉淀产生为止, 上层绿色溶液即为目标产物, 旋转蒸发除去溶液后真空干燥24 h, 产物经质谱仪、元素分析仪和原子吸收光谱仪进行表征, 通过Karl-Fisher分析仪测量含水量低于0.2%.

### 2.2 螯合型离子液体及其与分子溶剂混合体系的物性

由于物性对于离子液体的应用有非常重要的影响, 为了更好地设计和应用螯合型离子液体, 需要了解其结构和物性的关系. 另外, 离子液体过大的黏度是阻碍其应用的因素之一, 而引入分子溶剂可有效降低其黏度<sup>[29~32]</sup>. 因此, 我们对螯合型离子液体及其与分子溶剂混合体系的物性展开了比较系统的研究.

我们测量了醇胺螯合型离子液体及其与水二元混合体系、六氟乙酰丙酮螯合型离子液体及其与二元短链醇混合体系的密度、黏度、电导率、表面张力等物性, 研究了配位原子数、阳离子链长、中心金属、分子溶剂对螯合型离子液体物性的影响。

### 2.2.1 醇胺螯合型离子液体纯物质及其与水混合体系

沈旻明等<sup>[29]</sup>通过实验测量了四种醇胺螯合型离子液体([Li(EA)][Tf<sub>2</sub>N]、[Li(DEA)][Tf<sub>2</sub>N]、[Li(HDA)][Tf<sub>2</sub>N]、[Li(DOBA)][Tf<sub>2</sub>N])及其与水组成的二元混合体系在全浓度范围内的密度、黏度和电导率, 并由密度数据得出四种螯合型离子液体的膨胀系数、分子体积等物性参数. 发现其纯物质的密度( $\rho$ )与温度( $T$ )之间存在以下关系:

$$\ln \rho = a + bT$$

其中 $a$ 和 $b$ 均为拟合参数. 对于这四种醇胺螯合型离子液体, 其密度均随着阳离子烷基链链长的增加逐渐递减, 并且随着温度的升高而降低. 四种离子液体的热膨胀系数顺序为: [Li(DOBA)Tf<sub>2</sub>N] > [Li(EA)Tf<sub>2</sub>N] > [Li(HDA)Tf<sub>2</sub>N] > [Li(DEA)Tf<sub>2</sub>N], 均高于常见的咪唑型离子液体([Bmim][BF<sub>4</sub>])和吡啶型离子液体<sup>[33]</sup>.

水的加入对体系黏度影响显著, 混合体系的黏度呈指数型下降. 根据密度数据计算二元混合体系全浓度范围内的过量体积, 结果表明四种混合体系过量体积在全浓度范围内均为负值, 且发现除了[Li(DOBA)][Tf<sub>2</sub>N]体系呈现V型变化外, 其余三种离子液体的过量体积变化呈现W型趋势, 其原因在于配体的配位原子数所限, 与锂离子未充分配位, 导致水与锂离子产生显著的配位作用.

用Walden方法<sup>[34,35]</sup>对体系的摩尔电导率和黏度进行关联, 结果显示此类螯合型离子液体与水混合体系具有较好的离子率.

### 2.2.2 六氟乙酰丙酮型离子液体纯物质的物性

魏慧丹等<sup>[36]</sup>以二价铜为中心离子合成了5种具有不同咪唑阳离子链长的螯合型离子液体([C<sub>n</sub>mim][Cu(hfacac)<sub>3</sub>],  $n=6, 8, 10, 12, 14$ ), 研究了链长对此类离子液体的熔点、密度、黏度、电导率及表面张力等物性的影响. 这些离子液体的密度和熔点均比普通型离子液体高, 而晶格能、电导率较低, 离子率也相对较低, 主要原因在于此类螯合型离子液体结构稳定且具有较

大的螯合阴离子.

这5种离子液体的黏度和表面张力均随链长的增加先增加后降低, 我们结合离子液体的微相分离理论和分子间相互作用力进行了解释, 提出了极性区和非极性区的概念, 并且通过红外光谱(IR)和电子顺磁共振波谱(electron paramagnetic resonance spectroscopy, EPR)进一步证明了此类离子液体中确实存在微相分离结构.

陆国栋等<sup>[37]</sup>研究了不同金属离子对此类离子液体物性的影响, 合成了分别含有二价铜、钴和镍的三种离子液体([C<sub>10</sub>mim][M(hfacac)<sub>3</sub>],  $M=\text{Cu, Co, Ni}$ ). 这三种离子液体的黏度和电导率之间存在较大差别, 通过Walden方法关联黏度和电导率, 发现这三种离子液体的离子率均比常规离子液体低. 由于界面处主要为阳离子长链分布, 而这三种离子液体阳离子相同, 因此表面张力差别不大. 通过Glasser方程<sup>[38]</sup>计算了三种离子液体的晶格能并估算了其标准摩尔熵, 发现不同金属离子对晶格能影响很小, 三种螯合型离子液体的晶格能基本一致且均比常规离子液体的低.

### 2.2.3 六氟乙酰丙酮螯合型离子液体与短链醇混合体系

分子溶剂能够显著影响离子液体的结构和性质<sup>[39-41]</sup>, 张松娜等<sup>[42]</sup>测定了[C<sub>10</sub>mim][Cu(hfacac)<sub>3</sub>]与四种短链醇(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇)混合体系体系的密度、黏度及电导率等宏观物性数据, 研究了醇对离子液体物性的影响.

从密度和黏度数据可知, 短链醇的加入能够有效降低混合体系的密度和黏度. 对比四种体系黏度变化趋势可得, 由于甲醇、乙醇和丙醇碳链相对较短, 体积较小, 倾向于填充到离子液体阴离子螯合空隙中, 而丁醇能够有效地破坏离子液体碳链间的缠绕, 因此更加有效地降低体系黏度. 此外, 四种混合体系的电导率均随着醇浓度的增加先升高后降低, 这与之前的研究类似<sup>[43,44]</sup>, 即随着醇的加入, 溶液内部离子迁移率增加, 电导率上升, 但醇浓度的进一步增大使得单位体积内可移动离子液体数量减少, 会导致电导率下降. 四种体系的电导率均在同一摩尔分数处达到最大值, 且最大值的顺序与四种短链醇介电常数排序一致. 这与电荷迁移理论也是一致的, 即介电常数越大, 电荷迁移率越高<sup>[45,46]</sup>.

此外, 离子液体与甲醇和乙醇混合体系的过量体积在全浓度范围内均为负值且呈现V型变化. 而离子液体分别与丙醇和丁醇混合的二元体系过量体积均随着醇组分的增加呈现S型变化. 四种混合体系的过量体积、过量黏度和过量吉布斯自由能的绝对值均远大于常规离子液体与分子溶剂混合体系的相应值<sup>[31,47~49]</sup>. 我们猜测主要是螯合型离子液体特有的螯合空隙结构及其体积与分子溶剂体积的差异较大导致的. 通过小角X射线散射(small angle X-Ray scattering, SAXS), 发现对于同一种浓度下的四种短链醇混合体系而言, 随着醇碳链的增长, Cu-Cu间的距离逐渐增大, 与上述的填充效应相一致<sup>[50]</sup>.

### 2.3 螯合型离子液体的结构和电子密度

近年来, 从电子和几何结构计算的角度来理解离子液体的结构-性质关系受到研究者的关注<sup>[51~53]</sup>. 其中, Singer课题组<sup>[54]</sup>、Hunt课题组<sup>[55]</sup>和本课题组<sup>[56]</sup>对不同的咪唑基离子液体进行了研究, 发现阴阳离子间相互作用能在300~500 kJ/mol之间, 且随着阳离子链长的增加而减小, 同时发现相互作用能也与离子液体的熔点、密度、黏度和蒸气压等物性参数呈线性关系. 因离子液体间离子能变化较大, 所以对理论方法的要求更高, 色散校正密度泛函理论已被证明可以成功用于此类计算<sup>[57]</sup>.

螯合型离子液体中阴阳离子之间相互作用强度如何, 占主导的是离子间相互作用、氢键还是配位键呢? 我们用理论计算了解其内部结构, 解释其物性, 并探究其与常规离子液体的差别.

#### 2.3.1 醇胺螯合型离子液体的结构和电子密度

斯大卫等<sup>[58]</sup>采用量化计算的方法研究了四种醇胺螯合型离子液体内部结构、电子性质和相互作用等. 首先通过模拟红外光谱与实验光谱的比较, 验证了计算方法的可靠性, 结果表明, 随着螯合配体中杂原子数量的增加, N-Li和O-Li配位键被拉长, Li离子与配体间的结合能增加, 而离子液体阴阳离子间相互作用能降低, 且四种离子液体相互作用能顺序为 $[\text{Li}(\text{DOBA})][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{Li}(\text{HDA})][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{Li}(\text{DEA})][\text{Tf}_2\text{N}] < [\text{Li}(\text{EA})][\text{Tf}_2\text{N}]$ , 且其大小均在常规离子液体范围内. 然而, 通过自然键轨道分析揭示了这些离子液体及其阳离子中的相互作用与常规离子液体不同, 主要是配

体中配位杂原子的孤对电子供体和Li离子的空价层非键轨道作为受体间的相互作用. Li离子电荷有可能用来预测这一系列离子液体相互作用能的顺序.

#### 2.3.2 六氟乙酰丙酮型离子液体的结构和电子密度

由于相应的熔点在40℃以上, 赵琛烜等<sup>[59]</sup>培养了四个含有不同金属或不同阳离子烷基链的在室温稳定的单晶(CCDC 1973108, 1973110, 1973112和1972995), 其中 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ 的单晶结构如图5所示.

单晶结构显示, 具有不同烷基链长的离子液体内部阴阳离子间的氢键作用方式存在差异.  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ 中氢键作用只局限于单一离子对内, 而在阳离子烷基链相对较短的 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ 中, 阳离子还能够与邻近的阴离子形成氢键.

对于含有不同金属的螯合型离子液体, 其晶胞堆积结构差异显著, 且由于中心金属配位几何结构的差异, 其阴阳离子间氢键结构也不相同,  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Ni}(\text{hfacac})_3]$ 和 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Co}(\text{hfacac})_3]$ 中的阳离子均可与邻近的其他阴离子形成氢键, 导致较为复杂的缠绕结构.

赵琛烜等<sup>[59]</sup>基于以上单晶数据, 用量化计算的方法研究了含有不同金属和咪唑烷基链长的螯合型离子液体的电子结构. 与上述醇胺螯合型离子液体量化计算方法类似<sup>[58]</sup>, 首先模拟其红外光谱和紫外光谱分别与其实验光谱相比对, 验证了计算方法的可靠性. 量化计算结果显示, 与传统离子液体双离子单氢键位点不同, 此类螯合型离子液体具有氢键双位点结构, 而

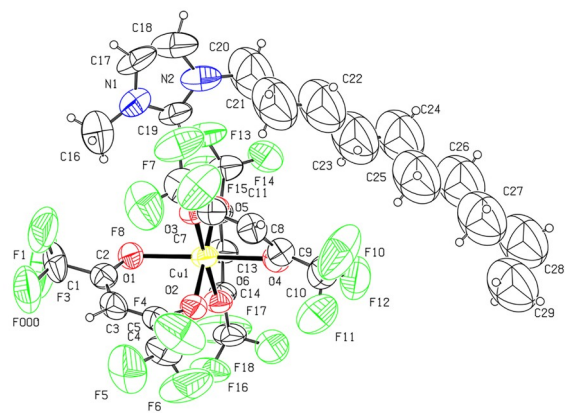


图5  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ 的晶体结构(网络版彩图)

Figure 5 The crystal structure of  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  (color online).



离子内氢键键能在  $17.7\sim 20.9\text{ kJ mol}^{-1}$  之间, 这与常规离子液体间差值不明显, 均属于中等强度的氢键<sup>[60]</sup>. 通过关联离子液体氢键键能与黏度发现两者有着很好的对应关系, 咪唑阳离子烷基链变化不同时, 其氢键强度由电荷分散度决定, 所研究离子液体的氢键键能顺序为:  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  ( $n \neq 10$ )  $< [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ . 而当中心螯合金属变化时, 氢键强度则由库仑作用力决定, 其相应氢键键能顺序为  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Ni}(\text{hfacac})_3] < [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Co}(\text{hfacac})_3] < [\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ . 此类螯合型离子液体的色散力作用强于常规离子液体, 推测这是其相互作用能高于常规离子液体的主要原因<sup>[61]</sup>.

## 2.4 螯合型离子液体及其与分子溶剂间的相互作用

### 2.4.1 螯合型离子液体与DMSO混合体系

离子液体/分子溶剂混合体系中, 不仅具有离子间的氢键、静电作用、范德华作用, 还有离子液体与溶剂分子间的相互作用<sup>[62~64]</sup>. 近年来, 谱学方法和表征手段被广泛用于离子液体体系<sup>[65~68]</sup>.

陈航等<sup>[69]</sup>结合IR和EPR谱学手段, 研究了  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$  和  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$  与二甲亚砜(DMSO)之间的相互作用. 以阴离子配体  $\text{hfacac}^-$  上的 C2-H 为探针, 研究螯合型离子液体-DMSO 体系的微观环境随离子液体浓度的变化.

研究发现, 对于  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$ , 不仅存在阴阳离子间氢键, 且螯合阴离子之间也能相互形成氢键, 如图6所示. IR结果表明, DMSO 加入到  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$  中时, DMSO 分子的 S=O 首先与螯合阴离子  $[\text{Mn}(\text{hfacac})_3]^-$  内的  $\text{hfacac}^-$  上的 C2-H 发生作用, 削弱螯合型离子液体内部阴阳离子间、阴阴离子间相互作用, 导致  $\text{hfacac}^-$  上的 C2-H 发生红移. 而对于  $[\text{N}_{4,4,4,4}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$ -DMSO 体系, 因离子液体内部只存在阴阳离子间氢键, 随着 DMSO 浓度的增大, 其  $\text{hfacac}^-$  上的 C=C 和 C=O 均发生不同程度的蓝移. 当螯合型离子液体被稀释到一定程度后, 两种离子液体的阴阳离子均分别被 DMSO 分子包围, 此时不存在阴阳离子间及阴阴离子间相互作用, 所以此时, 两个体系内  $\text{hfacac}^-$  上的  $\nu(\text{C2-H})$  趋于一致. 对 DMSO 中的 C-D 的伸缩振动频率随体系浓度的变化进行了监测, 结果证明螯合型离子液体  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$  内阴阳离子上的两种 C2-H 均是 DMSO 中甲基 C-D 伸缩振动蓝移的原因.

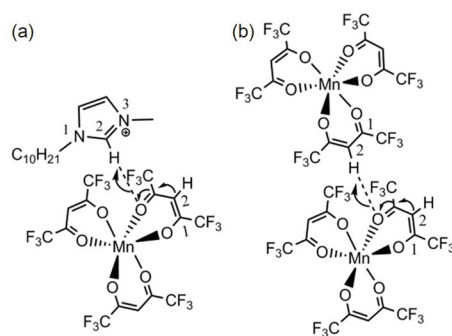


图6  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$  内阴阳离子间氢键(a)和阴阴离子间氢键(b)示意图

Figure 6 The diagram of the hydrogen bonds (a) between anions and cations as well as (b) anions and anions existed in  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Mn}(\text{hfacac})_3]$ .

此外, 通过上述两种不同阳离子的螯合型离子液体分别在DMSO和乙腈溶液的EPR实验结果可知, 在这两种溶剂中, 离子液体浓度的改变以及减少氢键作用位点等均不会改变中心金属离子的晶体场.

在螯合型离子液体-分子溶剂体系中, DMSO和乙腈的溶剂效应能够影响螯合型离子液体阴阳离子间相互作用, 但是对中心螯合型金属的晶体场影响不大.

### 2.4.2 以螯合型离子液体作为EPR探针研究其与分子溶剂的相互作用

螯合型离子液体中因为金属的引入赋予了离子液体磁性, 对于离子液体  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  来说, 因所含  $^{63}\text{Cu}(\text{II})$  在  $d^9$  轨道有一个未配对电子, 其核自旋数为  $3/2$ . 基于  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  与4种短链醇混合体系的研究<sup>[42]</sup>, 发现溶剂可以通过填充效应影响离子的构型, 所以用EPR手段来研究此类离子液体与分子溶剂间的相互作用是可行的.

张松娜等<sup>[70]</sup>以  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  作为EPR探针, 测量了该离子液体在一系列分子溶剂及常规离子液体中  $^{63}\text{Cu}$  的超精细耦合常数  $A_{\text{IL}}$  值, 并通过  $A_{\text{IL}}$  值的变化阐释了该  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  与不同溶剂间的相互作用.

EPR实验结果显示,  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$  在不同溶剂中的  $A_{\text{IL}}$  值可从 119 Gauss 变化到 170 Gauss (图7). 按照  $A_{\text{IL}}$  大小的分布, 我们将其分为三个区间: (1) 对于不能提供质子的溶剂, 其实验  $A_{\text{IL}}$  分布在 110~120 Gauss; (2) 对于质子型溶剂, 其  $A_{\text{IL}}$  值则在 120~135 Gauss 区间内变化; (3) 而对于分子内含有强配位原子

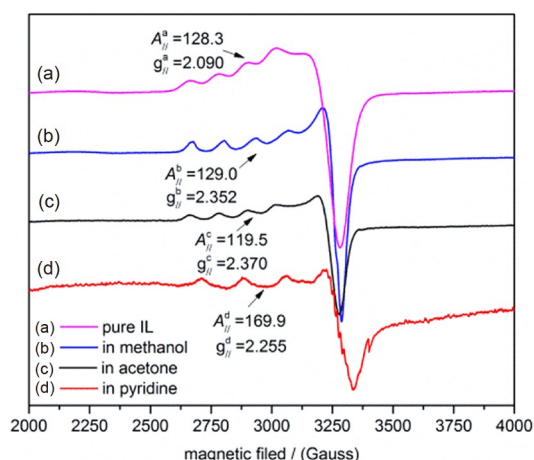


图7  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{F}_6\text{-acac})_3]$ 及其在甲醇、丙酮、吡啶中的EPR实验谱图(网络版彩图)

Figure 7 The experimental EPR spectra of  $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{F}_6\text{-acac})_3]$  in methanol, acetone and pyridine, respectively (color online).

的溶剂如胺等, 其 $A_{\text{IL}}$ 值可达到170~180 Gauss. 对于前两种溶剂, 其 $A_{\text{IL}}$ 值相对来说比较接近, 我们推测溶剂效应可能是主要的影响因素之一. 而对于具有强配位能力的溶剂, 其 $A_{\text{IL}}$ 的巨大变化, 是由于螯合型离子液体自身的配位结构被改变<sup>[71]</sup>.

为了进一步理解上述两类溶剂中 $A_{\text{IL}}$ 的变化, 我们采用Kamlet-Taft参数<sup>[72-74]</sup>关联 $A_{\text{IL}}$ 值, 说明该螯合型离子液体与溶剂间的氢键作用对 $A_{\text{IL}}$ 值有影响. 对于醇类体系, 溶剂的碱度与 $A_{\text{IL}}$ 值呈现较好的负相关. 这与之前的研究一致, 即醇的碱度越高, Cu-O键越长,  $\text{Cu}^{2+}$

中的电子密度越高, 导致 $A_{\text{IL}}$ 降低<sup>[71]</sup>.

然而, 当 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ 与常规离子液体相互作用时, EPR谱图中常能观测到两组信号峰出现, 意味着 $[\text{C}_{10}\text{mim}][\text{Cu}(\text{hfacac})_3]$ 中阴阳离子发生解离, 分别与常规离子液体的阴阳离子发生交换, 从而导致中心金属 $\text{Cu}^{2+}$ 的晶体场发生变化, 出现了不同的 $A_{\text{IL}}$ 值<sup>[75]</sup>. 此外, 我们在常规离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{NO}_3]^-$ 的EPR谱图中观察到有超精细结构出现, 表明阴阳离子交换过程中 $[\text{NO}_3]^-$ 参与了配位.

### 3 总结与展望

本文介绍了本课题组近年来对醇胺螯合型和六氟乙酰丙酮螯合型离子液体开展的结构与物性的研究进展, 期望对螯合型离子液体进行宏观到微观的系统研究, 为之后拓宽此类离子液体的应用范围、设计功能型离子液体提供依据.

为了建立通过调控阴阳离子结构设计目标螯合型离子液体的方法, 对螯合型离子液体的研究仍存在很大的空间, 建议今后的研究可以围绕以下三个方面: (1) 螯合型离子液体及其与分子溶剂混合溶剂的微观和介观结构研究(包括IR、EPR、UV等谱学手段, 以及量化计算和分子动力学模拟等理论方法); (2) 进一步丰富螯合型离子液体的宏观物性, 如汽化焓、蒸气压等数据; (3) 拓展螯合型离子液体在催化、气体吸附等领域的研究应用.

### 补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

### 参考文献

- 1 Egorova KS, Gordeev EG, Ananikov VP. *Chem Rev*, 2017, 117: 7132–7189
- 2 Părvulescu VI, Hardacre C. *Chem Rev*, 2007, 107: 2615–2665
- 3 Zhang S, Sun J, Zhang X, Xin J, Miao Q, Wang J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7838–7869
- 4 Antonietti M, Kuang D, Smarsly B, Zhou Y. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4988–4992
- 5 Sheldon R. *Chem Commun*, 2001, 2399–2407
- 6 Zeng S, Gao H, Zhang X, Dong H, Zhang X, Zhang S. *Chem Eng J*, 2014, 251: 248–256
- 7 D'Alessandro DM, Smit B, Long JR. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 6058–6082
- 8 Mallick B, Metlen A, Nieuwenhuyzen M, Rogers RD, Mudring AV. *Inorg Chem*, 2012, 51: 193–200
- 9 Pratt III HD, Rose AJ, Staiger CL, Ingersoll D, Anderson TM. *Dalton Trans*, 2011, 40: 11396–11401
- 10 Brooks NR, Schaltin S, Van Hecke K, Van Meervelt L, Binnemans K, Franssaer J. *Chem Eur J*, 2011, 17: 5054–5059

- 11 Nguyen M, Nguyen L, Jeon E, Kim J, Cheong M, Kim H, Lee J. *J Catal*, 2008, 258: 5–13
- 12 Jiang D, Dai S. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 10202–10206
- 13 Huang JF, Luo H, Liang C, Jiang D, Dai S. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 881–888
- 14 Del Sesto RE, McCleskey TM, Burrell AK, Baker GA, Thompson JD, Scott BL, Wilkes JS, Williams P. *Chem Commun*, 2008, 447–449
- 15 Huang JF, Luo H, Dai S. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: J9
- 16 Lee CK, Ling MJ, Lin IJB. *Dalton Trans*, 2003, 4731–4737
- 17 Lan X, Hosokawa H, Funasako Y, Mochida T. *Eur J Inorg Chem*, 2016, 2016(17): 2804–2809
- 18 Inagaki T, Mochida T, Takahashi M, Kanadani C, Saito T, Kuwahara D. *Chem Eur J*, 2012, 18: 6795–6804
- 19 Funasako Y, Mochida T, Takahashi K, Sakurai T, Ohta H. *Chem Eur J*, 2012, 18: 11929–11936
- 20 Funasako Y, Mochida T, Inagaki T, Sakurai T, Ohta H, Furukawa K, Nakamura T. *Chem Commun*, 2011, 47: 4475–4477
- 21 Takashi I, Tomoyuki M. *Chem Lett*, 2010, 39: 572–573
- 22 Miura Y, Shimizu F, Mochida T. *Inorg Chem*, 2010, 49: 10032–10040
- 23 Lethesh KC, Øien-Ødegaard S, Jayasayee K, Fiksdahl A. *Dalton Trans*, 2019, 48: 982–988
- 24 Farooq MQ, Chand D, Odugbesi GA, Varona M, Mudryk Y, Anderson JL. *New J Chem*, 2019, 43: 11334–11341
- 25 Pierson SA, Nacham O, Clark KD, Nan H, Mudryk Y, Anderson JL. *New J Chem*, 2017, 41: 5498–5505
- 26 Mehdi H, Binnemans K, Van Hecke K, Van Meervelt L, Nockemann P. *Chem Commun*, 2010, 46: 234–236
- 27 Zhang P, Gong Y, Lv Y, Guo Y, Wang Y, Wang C, Li H. *Chem Commun*, 2012, 48: 2334–2336
- 28 Wang C, Guo Y, Zhu X, Cui G, Li H, Dai S. *Chem Commun*, 2012, 48: 6526–6528
- 29 Shen M, Che S, Zhang Y, Yao J, Li H. *J Chem Eng Data*, 2014, 59: 3960–3968
- 30 Wang J, Tian Y, Zhao Y, Zhuo K. *Green Chem*, 2003, 5: 618–622
- 31 Gómez E, González B, Domínguez Á, Tojo E, Tojo J. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 696–701
- 32 Heintz A, Klasen D, Lehmann JK. *J Solution Chem*, 2002, 31: 467–476
- 33 Zhang QG, Wei Y, Sun SS, Wang C, Yang M, Liu QS, Gao YA. *J Chem Eng Data*, 2012, 57: 2185–2190
- 34 Xu W, Cooper EL, Angell CA. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6170–6178
- 35 García-Garabal S, Vila J, Rilo E, Domínguez-Pérez M, Segade L, Tojo E, Verdía P, Varela LM, Cabeza O. *Electrochim Acta*, 2017, 231: 94–102
- 36 Wei H, Wang Y, Yao J, Li H. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 4109–4117
- 37 Lu G, Yao J, Li H. *J Chem Eng Data*, 2019, 64: 4264–4271
- 38 Glasser L. *ThermoChim Acta*, 2004, 421: 87–93
- 39 Reichardt C. *Org Process Res Dev*, 2007, 11: 105–113
- 40 Wang X, Zhang S, Yao J, Li H. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 7352–7361
- 41 Mandal PK, Samanta A. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 15172–15177
- 42 Zhang S, Wang Y, Wang X, Yao J, Li H. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59: 897–904
- 43 Every H, Bishop AG, Forsyth M, MacFarlane DR. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1279–1284
- 44 Zhu A, Wang J, Han L, Fan M. *Chem Eng J*, 2009, 147: 27–35
- 45 Fuoss RM. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 5059–5061
- 46 Varela LM, Carrete J, García M, Gallego LJ, Turmine M, Rilo E, Cabeza O. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 298: 280–286
- 47 Andreatta AE, Arce A, Rodil E, Soto A. *J Solution Chem*, 2010, 39: 371–383
- 48 Deng Y, Husson P, Jacquemin J, Youngs TGA, Kett VL, Hardacre C, Costa Gomes MF. *J Chem Thermodyn*, 2011, 43: 1708–1718
- 49 Wu JY, Chen YP, Su CS. *J Taiwan Inst Chem E*, 2014, 45: 2205–2211
- 50 Tomšić M, Bešter-Rogac M, Jamnik A, Kunz W, Touraud D, Bergmann A, Glatter O. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 7021–7032
- 51 Shukla M, Srivastava N, Saha S. *J Mol Struct*, 2010, 975: 349–356
- 52 Vyas S, Dreyer C, Slingsby J, Bicknase D, Porter JM, Maupin CM. *J Phys Chem A*, 2014, 118: 6873–6882
- 53 Bhargava BL, Balasubramanian S, Klein ML. *Chem Commun*, 2008, 3339
- 54 Turner EA, Pye CC, Singer RD. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 2277–2288
- 55 Hunt PA, Gould IR, Kirchner B. *Aust J Chem*, 2007, 60: 9–14
- 56 Wang Y, Li H, Han S. *J Chem Phys*, 2005, 123: 174501

- 57 Grimme S, Hujo W, Kirchner B. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 4875–4883
- 58 Si D, Chen K, Yao J, Li H. *J Phys Chem B*, 2016, 120: 3904–3913
- 59 Zhao C, Lu G, Yao J, Li H. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 11417–11430
- 60 Hunt PA, Ashworth CR, Matthews RP. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 1257–1288
- 61 Izgorodina EI, Golze D, Maganti R, Armel V, Taige M, Schubert TJS, MacFarlane DR. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 7209–7221
- 62 Zhang LQ, Li HR. *Acta Physico-Chim Sin*, 2010, 26: 2877–2889
- 63 Gao Y, Zhang L, Wang Y, Li H. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2828–2833
- 64 Cammarata L, Kazarian SG, Salter PA, Welton T. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 5192–5200
- 65 Zhu X, Wang Y, Li H. *AIChE J*, 2009, 55: 198–205
- 66 Hashimoto K, Fujii K, Kusano T, Hirose K, Shibayama M. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 18355–18360
- 67 Akdogan Y, Heller J, Zimmermann H, Hinderberger D. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 7874–7882
- 68 Khodadadi-Moghaddam M, Habibi-Yangjeh A, Gholami MR. *Monatsh Chem*, 2009, 140: 329–334
- 69 Chen H, Wang X, Yao J, Chen K, Guo Y, Zhang P, Li H. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 3836–3841
- 70 Zhang S, Wang X, Yao J, Li H. *Green Energy Environ*, 2020, 5: 341–346
- 71 Nunes P, Nagy NV, Alegria ECBA, Pombeiro AJL, Correia I. *J Mol Structure*, 2014, 1060: 142–149
- 72 Kamlet MJ, Abboud JLM, Abraham MH, Taft RW. *J Org Chem*, 1983, 48: 2877–2887
- 73 Schick GA, Findsen EW, Bocian DF. *Inorg Chem*, 1982, 21: 2885–2887
- 74 Mota A, Hallett JP, Kuznetsov ML, Correia I. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 15094–15102
- 75 Wolff A, Pallmann J, Brunner E, Doert T, Ruck M. *Z Anorg Allg Chem*, 2017, 643: 20–24

## Structure and physicochemical properties of chelate-based ionic liquids

Jia Yao<sup>1</sup>, Songna Zhang<sup>1</sup>, Sijie Song<sup>1</sup>, Haoran Li<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

<sup>2</sup> State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

\*Corresponding author (email: [lihr@zju.edu.cn](mailto:lihr@zju.edu.cn))

**Abstract:** Chelate-based ionic liquids (ChILs) are a type of chelating compound which can melt at low temperature (<100 °C). ChILs have been successfully used in catalysis, gas capture and other fields, which enrich the types of ILs and expand their application range. However, researches on the structure and physical properties of ChILs are still lacking. Our group carried out a series of researches which can be divided into three parts: (1) physicochemical properties of pure ChILs and their mixtures with molecular solvents; (2) structural and electronic properties by quantitative calculation combined with single crystals; (3) the interactions between ChILs and molecular solvents. By means of experiments and quantum chemistry, systematic research for ChILs from micro to macro has been established, which will shed light on rational design and practical applications.

**Keywords:** chelate-based ionic liquids, physicochemical property, microstructure, interaction, quantum chemistry

**doi:** [10.1360/SSC-2021-0084](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0084)