

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

咪唑醋酸盐的制备和物理化学性质及其水和乙醇溶液的电导率

侯海云^{1,2,*} 黄银蓉¹ 王升泽¹ 白博峰²¹西安工程大学环境与化学工程学院, 西安 710048;²西安交通大学能源与动力工程学院, 动力工程多相流国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 制备了离子液体1-甲基咪唑醋酸盐([Mim]Ac), 1,3-二甲基咪唑醋酸盐([Mmim]Ac)和1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac), 分别测定了它们在293.15–338.14 K间的密度、电导率和绝对粘度, 计算了相应的摩尔电导率和运动粘度. 用最小二乘法分别拟合建立了密度、电导率、摩尔电导率、绝对粘度和运动粘度与温度的函数关系. 讨论了咪唑环3位氮原子上烷基链长对以上咪唑醋酸盐五种物理化学性质的影响. 在293.15 K测定了[Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)-H₂O (或EtOH) (2)二元溶液在全浓度范围内的电导率, 计算了对应的咪唑醋酸盐的摩尔电导率. 发现无论是水溶液还是乙醇溶液, 溶液的电导率和咪唑醋酸盐的摩尔电导率都随着浓度的增加先增大而后减小. 同一浓度下, 咪唑环3位氮原子上烷基链长增加, 相应的溶液电导率和摩尔电导率下降. 且水溶液的电导率和摩尔电导率远大于乙醇溶液的.

关键词: 咪唑醋酸盐; 密度; 粘度; 电导率; 摩尔电导率; 二元溶液

中图分类号: O642.5

Preparation and Physicochemical Properties of Imidazolium Acetates and the Conductivities of Their Aqueous and Ethanol Solutions

HOU Hai-Yun^{1,2,*} HUANG Yin-Rong¹ WANG Sheng-Ze¹ BAI Bo-Feng²¹College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, P. R. China;²State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China)

Abstract: The ionic liquids 1-methylimidazolium acetate ([Mim]Ac), 1,3-dimethylimidazolium acetate ([Mmim]Ac), and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([Emim]Ac) were prepared and their densities, conductivities, and absolute viscosities were measured at temperatures ranging from 293.15 to 338.14 K. Their corresponding molar conductivities and kinematic viscosities were also calculated. The dependence of densities, conductivities, molar conductivities, absolute viscosities, and kinematic viscosities on temperature were obtained using the least-squares method. The influence of the alkyl chains at the 3-position N atom of the imidazole ring on the above five physicochemical properties of these imidazolium acetates were discussed. The conductivities of binary solutions of [Mim]Ac {or [Mmim]Ac or [Emim]Ac} (1)-H₂O (or EtOH) (2) were measured for a full set of mole fractions and the corresponding molar conductivities of the three imidazolium acetates in the six binary solutions were also calculated. In water and ethanol solutions we found that the conductivities and the molar conductivities increased initially and then decreased with an increase in the mole fraction of the imidazolium acetates. At the same concentration a longer alkyl chain at the 3-position of the imidazole ring resulted in higher conductivity and molar conductivity for the imidazolium acetates. Furthermore, the conductivities and molar conductivities of the aqueous solutions are always far higher than those of ethanol solutions.

Received: July 29, 2011; Revised: September 2, 2011; Published on Web: September 7, 2011.

*Corresponding author. Email: houhaiyun77@126.com; Tel: +86-29-82330168.

The project was supported by the Initial Science Foundation of Xi'an Polytechnic University, China (BS0704) and Postgraduate Innovation Foundation of Xi'an Polytechnic University, China (chx110944).

西安工程大学科研启动基金(BS0704)和西安工程大学研究生创新基金(chx110944)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

Key Words: Imidazolium acetate; Density; Viscosity; Conductivity; Molar conductivity;
Binary solution

1 引言

离子液体具有电导率高、电化学窗口宽、几乎不挥发、热稳定好、极好的抗氧化性等优异特征,^{1,2} 可以作为环境友好的绿色溶剂和催化剂,广泛用于化学反应. 又因其具有选择溶解能力和合适的液体范围被称作液体“分子筛”.³ 离子液体对气液平衡盐效应的影响⁴以及用于电化学过程的潜力都与其“离子”特征有关. 离子液体的自电离度及在溶剂中的电离度都与“离子”性质密切相关,而溶液的电导性质可以反映溶液的离子程度.⁵ 因此,测定离子液体二元体系的电导率性质具有重要的理论导向和应用价值.

Handy 曾指出含有羧酸阴离子的咪唑盐属于更绿色和安全的离子液体,⁶ 毒性评价显示低烷基咪唑醋酸盐属于基本无毒的离子液体.⁷ 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([Emim]Ac)由 Wilkes 等⁸合成后,因在纤维素溶剂方面的独特性质而备受关注.⁹⁻²⁴ 但由于合成原料中银盐的参与,使合成成本过高. 就我们所知,1-甲基咪唑醋酸盐([Mim]Ac)和 1,3-二甲基咪唑醋酸盐([Mmim]Ac)尚没有具体的文献报道. 所以,三种咪唑醋酸盐的系统的物理化学性质数据和二元溶液的性质都十分缺乏. 基于此,本文制备了离子液体 [Mim]Ac, [Mmim]Ac 和 [Emim]Ac, 测定了它们在 293.15 至 338.14 K 之间密度、粘度和电导率,计算了运动粘度和摩尔电导率;测定了 293.15 K 时 [Mim]Ac { 或 [Mmim]Ac, [Emim]Ac } (1)-H₂O (或 EtOH) (2)二元溶液在全浓度范围内的电导率,并计算了对应的摩尔电导率. 本文旨在提供咪唑醋酸盐基本物理化学性质数据和二元溶液电导率数据的基础上,探讨咪唑环 3 位氮原子上烷基链长对物理化学性质的影响.

2 实验部分

2.1 试剂

N-甲基咪唑(山东省盐城市药品有限公司,质量分数≥98%), 溴乙烷(天津市河东区红岩试剂厂, AR), 冰醋酸(天津市福晨化学试剂厂, ≥99.5%), 无水醋酸钠(天津市福晨化学试剂厂, ≥99%), 碳酸二甲酯(山东午阳化工股份有限公司, ≥99.5%), 无水乙醇(天津市福晨化学试剂厂, ≥99.7%).

2.2 仪器

RE52CS-1 型旋转蒸发仪和 B-260 型恒温水浴锅(上海市亚荣生化仪器厂), 94-2 型恒温磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司), SHB-III S 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司), FAI004N 型电子天平(上海民桥精密科学仪器有限公司), DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁新泾仪器有限公司), DJS-1 电导电极(上海电光器件厂), SYP 型玻璃恒温水浴(北京中西远大科技有限公司), 50 μL 微型注射器(上海安亭微量进样仪器厂), 10 mL 比重瓶(厦门润科化工科技有限公司), SNB-1 型数字显示粘度计(上海精密科学仪器有限公司).

2.3 咪唑醋酸盐的制备

2.3.1 [Mim]Ac 的制备

将 *N*-甲基咪唑与冰醋酸按摩尔比 1:1.1 配制加入装有磁力搅拌子的锥形瓶中, 在常温下混合, 有明显放热现象. 在 65 °C 油浴中磁力搅拌加热 9 h. 反应完毕后, 旋转蒸发除去过量的冰醋酸和杂质, 得到无色透明粘稠液体 [Mim]Ac, 真空干燥 24 h 后备用.

2.3.2 [Mmim]Ac 的制备

N-甲基咪唑与碳酸二甲酯按摩尔比 1:1.1 配制反应, 于 75 °C 油浴中磁力搅拌加热 24 h, 制得 [Mmim](MeO)₂CO; 然后再与等摩尔冰醋酸在 35 °C 下进行复分解反应, 在反应过程中有 CO₂ 气泡生成, 溶液由无色变成淡黄色, 粘度有所增加, 待反应不再产生气泡, 旋转蒸发除去过量的反应物和杂质, 得到淡黄色粘稠液体 [Mmim]Ac, 真空干燥 24 h 后备用.

2.3.3 [Emim]Ac 的制备

将 *N*-甲基咪唑与溴乙烷按摩尔比 1:1.2 配制反应, 大约反应 2 h, 得到 [Emim]Br; 然后用乙醇做溶剂, 将制得的 [Emim]Br 与 NaAc 按摩尔比 1:1.2 的比例反应, 由于生成物 NaBr 在反应过程中不断从液相中析出, 从而推动反应不断正向进行, 溶液由无色变成淡黄色, 粘度有所增加, 待反应完全, 静置冷却至 0 °C 以下, 真空抽滤除去副产物 NaBr 和未反应的 NaAc, 滤液旋转蒸发后除去溶剂, 最后将滤液减压加热至 78 °C 下, 真空干燥 24 h, 得到淡黄色粘稠液体 [Emim]Ac.

2.4 性质测定

2.4.1 咪唑醋酸盐密度, 电导率和粘度测定

在温度为 293.15–338.14 K 之间, 分别用比重瓶、DDS-11A 型电导率仪和 SNB-1 型数字显示粘度计测定了 [Mim]Ac, [Mmim]Ac, [Emim]Ac 的密度 ρ (电子天平精度为 0.0001 g; 恒温槽控温精度为 0.01

K; 不同温度下, 水密度的参考值见文献²⁵⁾, 电导率 κ 和绝对粘度 η . 相应数据分别列于表 1 中的第二、三和五列.

2.4.2 二元溶液 [Mim]Ac{或 [Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)-H₂O(或 EtOH) (2) 的密度及电导率测定

在全浓度(摩尔分数 $x_1=0-1$)范围内, 用称重法

表 1 不同温度时 [Mim]Ac, [Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的密度 (ρ), 电导率 (κ), 摩尔电导率 (A_m), 绝对粘度 (η), 常数 $C (C=A_m\eta)$ 和运动粘度 (ν)

Table 1 Densities (ρ), conductivities (κ), molar conductivities (A_m), absolute viscosities (η), constant $C (C=A_m\eta)$, and kinematic viscosities (ν) of [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac at different temperatures

T/K	$\rho/(g \cdot cm^{-3})$	$\kappa/(mS \cdot cm^{-1})$	$A_m/(S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1})$	$\eta/(mPa \cdot s)$	C	$\nu/(mm^2 \cdot s^{-1})$
[Mim]Ac						
293.15	1.1561	3.26	0.4010	85.37	34.24	73.8431
295.16	1.1557	3.29	0.4049	84.57	34.24	73.1764
298.15	1.1551	3.33	0.4100	83.51	34.24	72.2968
303.09	1.1543	3.42	0.4214	81.25	34.24	70.3890
308.13	1.1536	3.51	0.4327	79.12	34.24	68.5853
313.17	1.1529	3.60	0.4441	77.10	34.24	66.8748
318.16	1.1521	3.67	0.4530	75.57	34.24	65.5933
323.11	1.1503	3.76	0.4649	73.65	34.24	64.0268
328.14	1.1479	3.84	0.4758	71.96	34.24	62.6884
330.09	1.1457	3.89	0.4829	70.90	34.24	61.8836
333.16	1.1439	3.93	0.4886	70.07	34.24	61.2554
335.05	1.1418	3.96	0.4932	69.41	34.24	60.7900
338.14	1.1391	4.00	0.4994	68.56	34.24	60.1879
[Mmim]Ac						
293.15	1.1289	2.75	0.3806	90.63	34.49	80.2817
295.16	1.1282	2.79	0.3863	89.27	34.49	79.1260
298.15	1.1276	2.86	0.3962	87.04	34.49	77.1905
303.09	1.1268	2.93	0.4062	84.90	34.49	75.3461
308.13	1.1261	3.05	0.4231	81.51	34.49	72.3826
313.17	1.1245	3.17	0.4404	78.31	34.49	69.6398
318.16	1.1236	3.29	0.4574	75.40	34.49	67.1057
323.11	1.1221	3.40	0.4734	72.86	34.49	64.9318
328.14	1.1197	3.49	0.4869	70.83	34.49	63.2580
330.09	1.1183	3.51	0.4903	70.34	34.49	62.8990
333.16	1.1162	3.56	0.4982	69.22	34.49	62.0140
335.05	1.1144	3.59	0.5033	68.53	34.49	61.4950
338.14	1.1105	3.64	0.5121	67.35	34.49	60.6484
[Emim]Ac						
293.09	1.1027	2.43	0.3751	92.97	34.88	84.3112
295.16	1.1019	2.46	0.3803	91.72	34.88	83.2380
298.15	1.1012	2.54	0.3927	88.79	34.87	80.6302
303.09	1.0997	2.61	0.4041	86.31	34.88	78.4850
308.13	1.0982	2.73	0.4231	82.37	34.87	75.0046
313.17	1.0963	2.85	0.4425	78.75	34.88	71.8325
318.16	1.0941	2.97	0.4621	75.44	34.85	68.9516
323.11	1.0918	3.06	0.4768	73.05	34.85	66.9079
328.14	1.0887	3.17	0.4952	70.36	34.86	64.6275
330.09	1.0866	3.22	0.5044	68.93	34.83	63.4364
333.16	1.0836	3.26	0.5121	68.02	34.84	62.7722
335.05	1.0812	3.29	0.5181	67.27	34.77	62.2179
338.14	1.0784	3.33	0.5257	66.29	34.83	61.4707

(电子天平精度为 0.0001 g) 配制 [Mim]Ac { 或 [Mmim]Ac, [Emim]Ac } (1)-H₂O (或 EtOH) (2) 二元溶液; 在温度为 293.15 K 时(恒温槽控温精度为 0.01 K), 分别用比重瓶和 DDS-11A 型电导率仪测定相应的二元溶液的密度和电导率. 所测数据分别列于表 2 中的第三、四和八、九列.

表 2 293.15 K 时, [Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac}(1)-H₂O(或 EtOH) (2)二元溶液的浓度(x 和 c), 密度(ρ), 电导率(κ)和摩尔电导率(A_m)

Table 2 Concentrations (x and c), densities (ρ), conductivities (κ), and molar conductivities (A_m) of binary solutions [Mim]Ac {or [Mmim]Ac or [Emim]Ac}(1)- H₂O(or EtOH) (2) at 293.15 K

x_1	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	$A_m/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$	x_1	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\kappa/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$	$A_m/(\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$
[Mim]Ac(1)-H ₂ O(2)					[Mim]Ac(1)-EtOH(2)				
0.0000	0.0000	0.9983	0.00		0.0000	0.0000	0.7895	0.00	
0.0323	1.5141	1.0318	8.49	5.6065	0.0275	0.4592	0.8123	1.39	0.8421
0.0441	1.9555	1.0411	17.01	8.6959	0.0352	0.5833	0.8184	1.99	1.5340
0.0575	2.4030	1.0508	29.01	12.0711	0.0478	0.7822	0.8280	3.12	1.9351
0.0793	3.0312	1.0646	51.83	17.0994	0.0629	1.0142	0.8393	4.48	2.4476
0.0965	3.4548	1.0736	68.75	19.8999	0.1514	2.2451	0.8981	13.14	4.6730
0.1177	3.9091	1.0834	87.00	22.2562	0.1709	2.4901	0.9098	15.18	5.2943
0.1309	4.1591	1.0886	96.99	23.3206	0.2135	2.9947	0.9334	19.20	6.2496
0.1593	4.6299	1.0983	87.71	18.9447	0.2603	3.5068	0.9571	23.40	6.6716
0.3041	6.1489	1.1278	69.45	11.2947	0.3396	4.2848	0.9927	22.70	5.2981
0.4902	7.1059	1.1436	43.11	6.0668	0.5022	5.5932	1.0505	17.00	3.0389
0.5723	7.3700	1.1473	34.36	4.6621	0.6015	6.2460	1.0787	13.28	2.1256
0.7155	7.7088	1.1515	20.63	2.6762	0.7299	6.9626	1.1087	8.21	1.1788
0.8661	7.9604	1.1543	11.76	1.4773	0.9025	7.7507	1.1408	5.27	0.6793
0.9295	8.0459	1.1553	9.05	1.1248	0.9384	7.8952	1.1467	4.49	0.5684
1.0000	8.1290	1.1561	3.26	0.4010	1.0000	8.1290	1.1561	3.26	0.4016
[Mmim]Ac(1)-H ₂ O(2)					[Mmim]Ac(1)-EtOH(2)				
0.0000	0.0000	0.9983	0.00		0.0000	0.0000	0.7895	0.00	
0.0319	1.4651	1.0292	7.29	4.9770	0.0291	0.4818	0.8147	1.31	0.6435
0.0421	1.8320	1.0365	12.13	6.6205	0.0405	0.6610	0.8236	2.13	1.1463
0.0517	2.1447	1.0431	20.00	9.3275	0.0513	0.8263	0.8321	3.02	1.3937
0.0612	2.4265	1.0491	27.82	11.4657	0.0733	1.1498	0.8483	4.91	1.7881
0.0957	3.2657	1.0656	57.65	17.6533	0.1157	1.7277	0.8773	8.60	2.9370
0.1103	3.5547	1.0714	68.24	19.1966	0.2104	2.8335	0.9318	16.83	5.5600
0.1349	3.9739	1.0795	71.66	18.0326	0.2315	3.0505	0.9424	18.60	5.9610
0.2516	5.2600	1.1034	57.72	10.9733	0.2607	3.3351	0.9561	19.03	5.7059
0.2971	5.5772	1.1088	50.91	9.1283	0.3185	3.8503	0.9805	18.21	4.7295
0.4327	6.2210	1.1187	33.84	5.4396	0.4929	5.0989	1.0379	11.97	2.3476
0.5014	6.4415	1.1216	27.33	4.2428	0.5903	5.6445	1.0620	8.73	1.5466
0.7233	6.9069	1.1266	14.57	2.1095	0.7305	6.2932	1.0899	5.59	0.8883
0.8905	7.1209	1.1282	8.63	1.2119	0.8659	6.8045	1.1115	4.01	0.5893
0.9201	7.1522	1.1285	5.61	0.7844	0.9306	7.0172	1.1203	3.35	0.4774
1.0000	7.2263	1.1289	2.75	0.3806	1.0000	7.2263	1.1289	2.75	0.3806
[Emim]Ac(1)-H ₂ O(2)					[Emim]Ac(1)-EtOH(2)				
0.0000	0.0000	0.9983	0.00		0.0000	0.0000	0.7895	0.00	
0.0375	1.6273	1.0288	8.00	4.9173	0.0506	0.8052	0.8320	2.52	0.9172
0.0441	1.8437	1.0332	11.21	6.0786	0.0617	0.9661	0.8402	3.35	1.1821
0.0575	2.2364	1.0405	18.66	8.3437	0.0701	1.0849	0.8466	4.04	1.4239
0.0692	2.5386	1.0468	27.07	10.6651	0.0837	1.2707	0.8562	5.05	1.7260
0.0721	2.6078	1.0480	29.79	11.4227	0.1103	1.6148	0.8741	7.10	2.3971
0.1109	3.3776	1.0623	59.02	17.4741	0.1919	2.5299	0.9207	13.29	4.4533
0.1446	3.8706	1.0710	60.14	15.5386	0.2246	2.8463	0.9365	16.15	5.3957
0.1917	4.3862	1.0795	54.17	12.3490	0.2375	2.9643	0.9424	15.39	5.1916
0.2743	4.9993	1.0890	41.36	8.2734	0.2691	3.2386	0.9559	14.47	4.4671
0.4722	5.7711	1.0985	20.30	3.5171	0.4627	4.5560	1.0189	9.91	2.1761
0.5619	5.9706	1.1001	15.37	2.5743	0.5714	5.0964	1.0433	6.30	1.2362
0.6935	6.1819	1.1015	10.16	1.6435	0.7035	5.6263	1.0668	4.33	0.7691
0.8571	6.3632	1.1022	5.62	0.8832	0.8771	6.1693	1.0899	2.69	0.4357
0.9226	6.4198	1.1025	3.27	0.5094	0.9267	6.3003	1.0954	2.47	0.3922
1.0000	6.4781	1.1027	2.43	0.3751	1.0000	6.4781	1.1027	2.43	0.3751

3 结果与讨论

3.1 咪唑酸盐的密度

在293.15–338.14 K之间,将[Mim]Ac、[Mmim]Ac和[Emim]Ac的密度与温度的关系按式(1)进行非线性最小二乘法拟合:

$$\rho = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \quad (1)$$

式中, ρ 表示密度,单位为 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; T 表示热力学温度,单位为K. 对应的拟合参数 a_i ($i=0, 1, 2, 3$), 标准偏差 σ 列于表3中,且标准偏差均为 $0.0003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 将密度与温度的数据按式(1)拟合作图,如图1所示,图1显示:随着温度的升高,三种咪唑酸盐的密度逐渐减小;在任一温度下,密度大小顺序为:[Mim]Ac>[Mmim]Ac>[Emim]Ac,且[Mim]Ac的密度近似比[Mmim]Ac的密度大 $0.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, [Mmim]Ac的密度也近似比[Emim]Ac的密度大 $0.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 据此推测咪唑环3位N原子上烷基对咪唑酸盐密度的影响是:每增加一个亚甲基,其密度将降低 $0.03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右,且此降低值与温度无关.

3.2 咪唑酸盐的电导率和摩尔电导率

在293.15–338.14 K之间,将[Mim]Ac、[Mmim]Ac

表3 [Mim]Ac, [Mmim]Ac和[Emim]Ac的密度与温度对方程(1)的最小二乘法拟合参数和标准偏差

Table 3 The least-square parameters and standard deviations of Eq.(1) of densities vs temperatures for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac

Sample	a_0 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	10^2a_1 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$)	10^4a_2 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-2}$)	10^7a_3 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-3}$)	σ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
[Mim]Ac	10.3250	-8.9867	2.9393	-3.2088	0.0003
[Mmim]Ac	11.4370	-10.0396	3.2632	-3.5407	0.0003
[Emim]Ac	8.2565	-7.0391	2.3171	-2.5528	0.0003

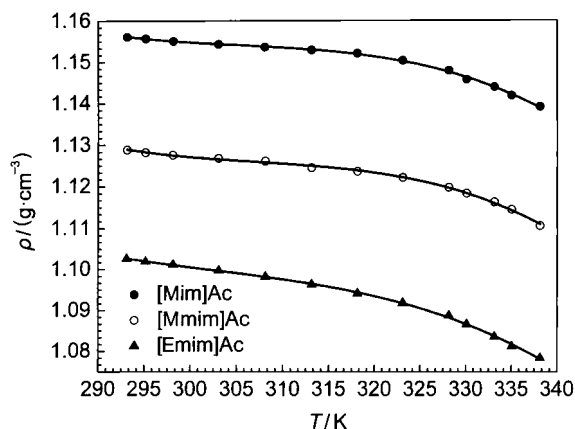


图1 在293.15–338.14 K时[Mim]Ac、[Mmim]Ac和[Emim]Ac的密度对温度的相关性

Fig.1 Fitting curves of the densities vs temperatures for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac at temperatures ranging from 293.15 to 338.14 K

和[Emim]Ac的电导率与温度的关系按式(2)进行最小二乘法拟合:

$$\kappa = b_0 + b_1T \quad (2)$$

式中, κ 表示电导率,单位为 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, T 表示热力学温度,单位为K. 拟合参数 b_0 、 b_1 和标准偏差 σ 列于表4中,且 $\sigma=0.007\text{--}0.021 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. 将电导率与温度对式(2)拟合作图,如图2所示. 图2显示:三种咪唑酸盐的电导率随温度的升高线性增大,在同一温度下,电导率的大小顺序为:[Mim]Ac>[Mmim]Ac>[Emim]Ac,且[Mim]Ac的电导率比[Mmim]Ac的大 $0.5\text{--}0.4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, [Mmim]Ac的电导率比[Emim]Ac的大 $0.3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 左右. 据此推测咪唑环3位N原子上烷基对咪唑酸盐电导率的影响是:每增加一个亚甲基,其电导率将会相应降低,具体降低值由烷基链长决定,温度对其影响不大.

表4 [Mim]Ac, [Mmim]Ac和[Emim]Ac的电导率和摩尔电导率与温度分别对方程(2)和(4)的最小二乘法拟合参数和标准偏差

Table 4 The least-square parameters and standard deviations of Eqs.(2) and (4) of conductivities and molar conductivities vs temperatures for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac respectively

Parameter in Eq.(2)	b_0	10^2b_1	σ
	($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)
[Mim]Ac	-1.668	1.6796	0.007
[Mmim]Ac	-3.217	2.0367	0.021
[Emim]Ac	-3.675	2.0816	0.018
Parameter in Eq.(4)	b_0	10^3b_1	σ
	($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
[Mim]Ac	-0.248	2.2096	0.001
[Mmim]Ac	-0.492	2.9761	0.002
[Emim]Ac	-0.638	3.4495	0.002

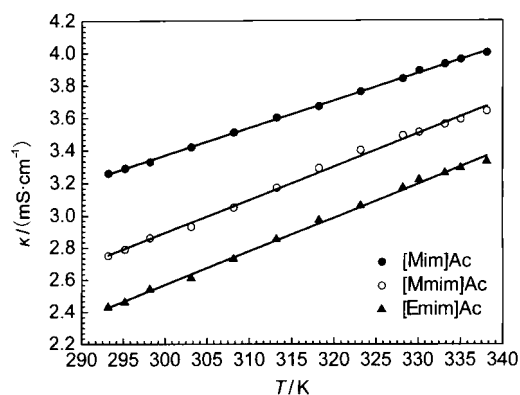


图2 在293.15–338.14 K时[Mim]Ac、[Mmim]Ac和[Emim]Ac的电导率对温度的拟合直线

Fig.2 Fitting lines of conductivities vs temperatures for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac at temperatures ranging from 293.15 to 338.14 K

由密度和电导率,通过式(3)可以计算出对应的摩尔电导率 A_m :²⁶

$$A_m = \kappa M / \rho \quad (3)$$

式中, M 是摩尔质量, 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; κ 和 ρ 分别是电导率和密度, 单位分别为 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$. 计算出 [Mim]Ac、[Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的摩尔电导率, 并列于表 1, 摩尔电导率与温度的关系按式(4)进行最小二乘法拟合:

$$A_m = b_0 + b_1 T \quad (4)$$

式中, A_m 表示摩尔电导率, 单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; T 表示热力学温度, 单位为 K. 拟合参数和标准偏差列于表 4 中, 且标准偏差 $\sigma = 0.001 - 0.002 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. 同时, 将摩尔电导与温度的数据以式(4)拟合作图, 如图 3 所示. 图 3 显示: 三种咪唑醋酸盐的摩尔电导率随温度的升高而增大, 增大率为 [Emim]Ac > [Mmim]Ac > [Mim]Ac. 但是在同一温度下, 三种咪唑醋酸盐的摩尔电导率在 $T < 310 \text{ K}$ 时为 [Mim]Ac > [Mmim]Ac > [Emim]Ac; 在 $T > 320 \text{ K}$ 时为 [Emim]Ac > [Mmim]Ac > [Mim]Ac. 据此我们推测咪唑环 3 位 N 原子上烷基对咪唑醋酸盐摩尔电导率的影响是: 烷基链增长, 低温区对应的摩尔电导率值减小, 但摩尔电导率受温度的影响增大.

3.3 咪唑醋酸盐的绝对粘度和运动粘度

在 293.15–338.14 K 间, 将 [Mim]Ac、[Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的绝对粘度与对应温度按式(5)进行最小二乘法拟合:

$$\eta = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 \quad (5)$$

式中, η 表示绝对粘度, 单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, T 表示热力学温度, 单位为 K. 拟合参数和标准偏差列于表 5 中.

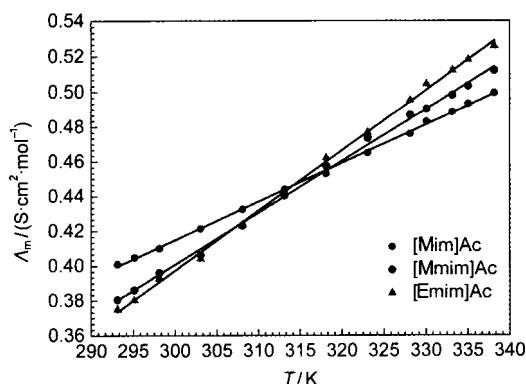


图3 在 293.15–338.14 K 时 [Mim]Ac、[Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的摩尔电导率对温度的拟合直线

Fig.3 Fitting lines of molar conductivities vs temperature for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac at temperatures ranging from 293.15 to 338.14 K

将绝对粘度与温度的数据以式(5)拟合作图, 如图 4 所示. 图 4 显示: 三种咪唑醋酸盐的绝对粘度随温度升高而降低; $T < 320 \text{ K}$ 左右时, 其粘度大小为 [Mim]Ac > [Mmim]Ac > [Emim]Ac, $T > 320 \text{ K}$ 左右时, [Mim]Ac > [Mmim]Ac > [Emim]Ac. 即: 咪唑环 3 位 N 原子上烷基链越长, 在低温区的绝对粘度越大. 同时, 随着温度的升高, 其粘度值降低的也越快. 其中, [Emim]Ac 的粘度变化趋势与文献²⁰报导一致.

根据 Walden 规则, 不同温度下同一离子液体的摩尔电导率和绝对粘度的乘积近似为常数,^{26,27} 即:

$$A_m \eta = C \quad (6)$$

根据式(6), 分别算出三种咪唑醋酸盐对应的 C 值, 列于表 1 中. 数据显示: 不同温度下, [Mim]Ac、[Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的 C 值分别为 34.24, 34.49 和 34.77–34.88, 是一近似常数. 且咪唑环 3 位 N 原

表 5 [Mim]Ac、[Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的绝对粘度和运动粘度与温度分别对方程(5)和(8)的最小二乘法拟合参数和标准偏差

Table 5 The least-square parameters and standard deviations of Eqs.(5) and (8) of absolute viscosities and kinematic viscosities vs temperature for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac

Parameter in	c_0	c_1	$10^4 c_2$	σ
Eq.(5)	(mPa·s)	(mPa·s·K ⁻¹)	(mPa·s·K ⁻²)	(mPa·s)
[Mim]Ac	320.657	-1.1707	12.565	0.148
[Mmim]Ac	647.526	-3.0929	40.720	0.347
[Emim]Ac	722.107	-3.4801	45.531	0.380
Parameter in	c_0	c_1	$10^4 c_2$	σ
Eq.(8)	(mm ² ·s ⁻¹)	(mm ² ·s ⁻¹ ·K ⁻¹)	(mm ² ·s ⁻¹ ·K ⁻²)	(mm ² ·s ⁻¹)
[Mim]Ac	319.225	-1.2943	15.610	0.125
[Mmim]Ac	609.449	-2.9841	40.240	0.332
[Emim]Ac	689.862	-3.4033	45.656	0.366

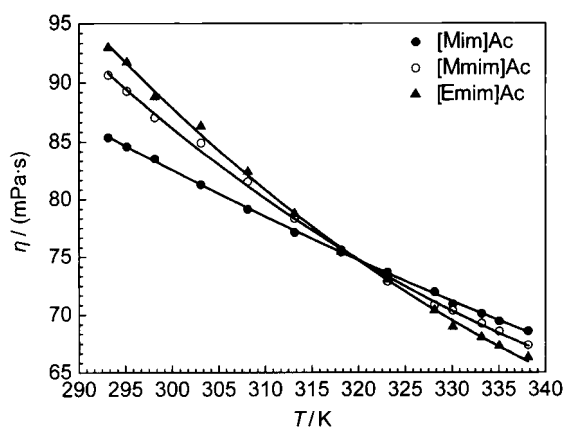


图4 在 293.15–338.14 K 时 [Mim]Ac、[Mmim]Ac 和 [Emim]Ac 的绝对粘度对温度的相关性

Fig.4 Fitting curves of the absolute viscosities vs temperatures for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac at temperatures ranging from 293.15 to 338.14 K

子上烷基链越长,对应的常数 C 值相应增大,一个亚甲基对 C 值的贡献在0.3–0.4左右。

利用密度、绝对粘度,结合式(7)可以算出相应的运动粘度:

$$v = \eta / \rho \quad (7)$$

式中, v 为运动粘度,单位为 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; η 表示绝对粘度,单位为 $\text{mPa} \cdot \text{s}$; ρ 表示密度,单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。计算出的[Mim]Ac、[Mmim]Ac和[Emim]Ac的运动粘度列于表1,将运动粘度与温度的关系以式(8)进行最小二乘法拟合:

$$v = c_0 + c_1 T + c_2 T^2 \quad (8)$$

拟合参数和标准偏差列于表5。运动粘度对温度以式(8)拟合作图,如图5所示。图5显示:同一温度下,三种咪唑醋酸盐的运动粘度大小顺序为[Emim]Ac > [Mmim]Ac > [Mim]Ac;随着温度的升高,三种醋酸盐的运动粘度逐渐下降,大小差异也逐渐缩小,有渐趋相等的趋势。所以我们认为:咪唑环3位N原子上烷基链增长,使咪唑醋酸盐的运动粘度增大,随着温度的升高,烷基链长对运动粘度的影响逐渐变小,直至有可以忽略不计的趋势。

3.4 [Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)- H₂O (或 EtOH) (2)二元溶液的电导率和摩尔电导率

由[Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)-H₂O (或 EtOH) (2)二元溶液的摩尔分数 x_1 ,结合式(9)可以算出二元溶液的摩尔浓度 c :

$$c = 10^3 x_1 \rho / [x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2] \quad (9)$$

式中, ρ 表示二元溶液的密度,单位为 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; M_1 和

M_2 分别表示组分1和组分2的摩尔质量,单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; x_1 表示组分1的摩尔分数; c 表示二元溶液中组分1(咪唑醋酸盐)的摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。算出的 c 值列于表2。再结合式(10)算出二元溶液中咪唑醋酸盐的摩尔电导率:

$$\Lambda_m = \kappa / c \quad (10)$$

式中, κ 是二元溶液的电导率,单位为 $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; c 是二元溶液中咪唑醋酸盐的浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; Λ_m 是二元溶液中咪唑醋酸盐的摩尔电导率,单位为 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。算出的摩尔电导率列于表2。

分别将六个二元溶液[Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)-H₂O (或 EtOH) (2)体系的电导率和摩尔电导率随 x_1 的变化示于图6和图7。图中显示:六个二元体系的电导率和摩尔电导率都随着 x_1 的增大先增大而后减小,但水溶液的最大值出现在 $x_1 = 0.1-0.2$ 之间,乙醇溶液的出现于 $x_1 = 0.2-0.3$ 之间;同一浓度下,水溶液的电导率和摩尔电导率都远高于乙醇溶液的。这种电导率和摩尔电导率的变化趋

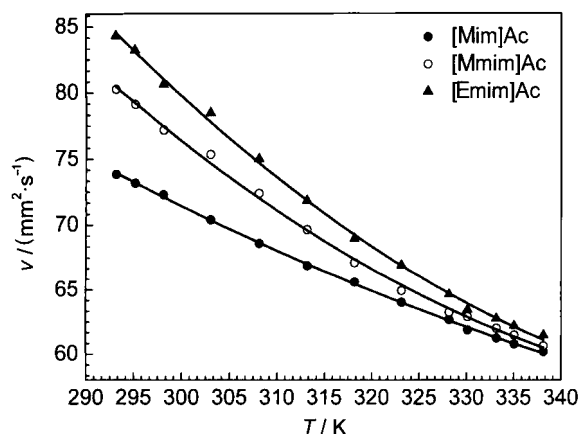


图5 在293.15–338.14 K时[Mim]Ac, [Mmim]Ac和[Emim]Ac的运动粘度对温度的相关性

Fig.5 Fitting curves of the kinematic viscosities vs temperatures for [Mim]Ac, [Mmim]Ac, and [Emim]Ac at temperatures ranging from 293.15 to 338.14 K

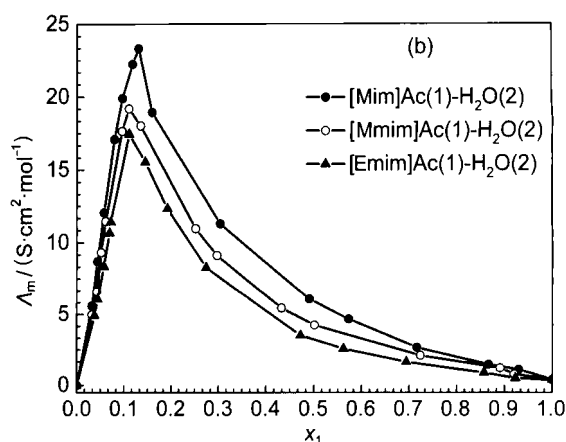
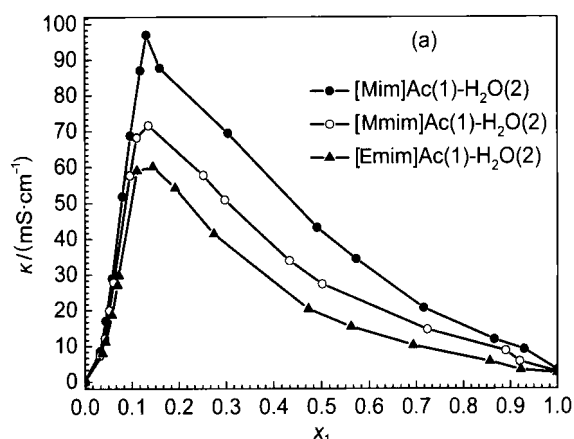


图6 293.15 K时[Mim]Ac{或[Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)-H₂O (2)二元溶液的电导率(a)和摩尔电导率(b)

Fig.6 Conductivities (a) and molar conductivities(b) of binary solutions [Mim]Ac {or [Mmim]Ac or [Emim]Ac} (1)-H₂O (2) at 293.15 K

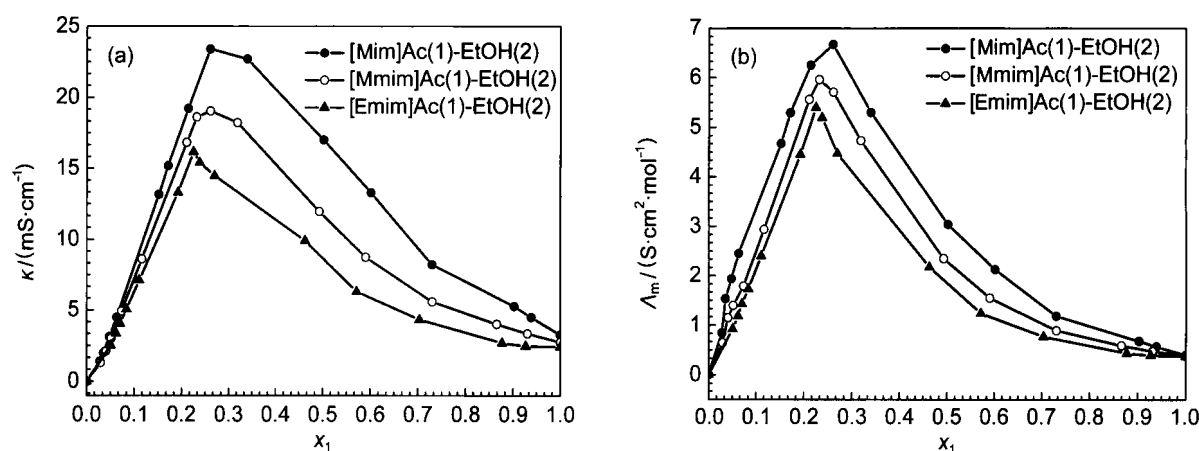


图7 293.15 K时[Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac}(1)-EtOH (2)二元溶液的电导率(a)和摩尔电导率(b)
Fig.7 Conductivities (a) and molar conductivities (b) of binary solutions [Mim]Ac {or [Mmim]Ac or [Emim]Ac}(1)- EtOH(2) at 293.15 K

势与其它咪唑类离子液体的相似。⁵这可能与水的介电常数大于乙醇有关(水的介电常数为81,乙醇的为25.8)。无论是水溶液还是乙醇溶液,咪唑酸盐溶液电导率和摩尔电导率大小顺序都是 [Mim]Ac > [Mmim]Ac > [Emim]Ac。这应该归于咪唑环3位N原子上取代烷基链长的影响。无论是在水溶液还是在乙醇溶液中,咪唑酸盐对应的电导率和摩尔电导率都大于相应纯态时的,这体现了纯态及高浓度溶液中咪唑酸盐可能存在离子对聚集的可能。

4 结论

本文制备了咪唑酸盐[Mim]Ac、[Mmim]Ac和[Emim]Ac,测定了293.15–338.14 K间三种咪唑酸盐的密度、电导率和绝对粘度。计算出了对应的摩尔电导率和运动粘度。并分别用最小二乘法关联了密度、电导率、摩尔电导率、绝对粘度和运动粘度与温度的关系。测定了[Mim]Ac {或[Mmim]Ac, [Emim]Ac} (1)-H₂O (或EtOH) (2)二元溶液的电导率,计算了对应的摩尔电导率。在提供三种咪唑酸盐的基本物理化学性质数据和二元溶液电导率数据的基础上,得到如下结论:

(1) 293.15–338.14 K间,三种咪唑酸盐的密度和温度的关系可以用三次方程拟合关联;电导率和摩尔电导率与温度的关系可以用线性方程拟合关联;绝对粘度和运动粘度与温度的关系可以用二次方程拟合。且绝对粘度与摩尔电导率的关系符合Walden规则。

(2) 293.15–338.14 K间,咪唑环3位N原子上烷基链增长,会使咪唑酸盐的密度和电导率降低;

使低温区对应的摩尔电导率降低,绝对粘度增加,而摩尔电导率和绝对粘度的温变系数都增大;使对应的运动粘度增大,但随着温度的升高,这种升高会越来越小渐趋于无。

(3) 293.15 K时,三种咪唑酸盐在水溶液和乙醇溶液中的电导率和摩尔电导率都随着浓度的增大而先增大后减小,在咪唑酸盐的摩尔分数为0.1–0.2和0.2–0.3时分别出现极值。且水溶液的电导率和水溶液中盐的摩尔电导率都远大于乙醇溶液中的。

(4) 293.15 K时,咪唑环3位N原子上烷基链增长时,无论是水溶液还是乙醇溶液中,咪唑酸盐的电导率和摩尔电导率都将减小。

References

- (1) Christopher, B. J.; Duncan, B. W.; Kenneth, S. R. *Chem. Commun.* **1996**, No. 14, 1625.
- (2) James, H. D., Jr.; Kerri, J. F.; Travis, M. *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 8955.
- (3) Zhang, S. J.; Lv, X. M. *Ionic Liquids: from Basic Research to Industry Applications*; Science Press: Beijing, 2006; pp 33–34. [张锁江, 吕兴梅. 离子液体从基础研究到工业应用. 北京: 科学出版社, 2006: 33–34.]
- (4) Zhao, J.; Dong, C. C.; Li, C. X. *Fluid Phase Equilibrium* **2006**, *242*, 147.
- (5) Wang, F. H.; Li, C. X.; Meng, H.; Wang, Z. H. *Journal of Beijing University of Chemical Technology* **2006**, *33*, 17. [王方惠, 李春喜, 孟洪, 王子镐. 北京化工大学学报, **2006**, *33*, 17.]
- (6) Handy, S. T. *Chem. -Eur. J.* **2003**, *9*, 2938.
- (7) Liu, Q. B.; Zhang, Z. H.; Zhang, F. J. Non-Toxic Ionic Liquid, Preparation Method and Its Application. CN Patent 16 510 89, 2005-08-10. [刘庆彬, 张占辉, 张福军. 一种无毒离子液体、

- 制备方法及其应用: 中国, CN16 510 89 [P]. 2005-08-10.]
- (8) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, No. 13, 965.
- (9) Christopher, L. S.; Adam, W.; Robin, D. A.; Asanah, R.; Steven, T. F.; Tatiana, B.; Michael, R. E. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 2927.
- (10) Nina, G.; Martin, H.; Werner-Michael, K.; Helmut, R. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 12468.
- (11) Duan, X. Q.; Xu, J. G.; He, B. H.; Li, J. R.; Cheng, C. Z. *New Chemical Materials* **2011**, *39* (Suppl. 4), 56. [段先泉, 徐纪刚, 何北海, 李军荣, 程春祖. 化工新型材料, **2011**, *39* (Suppl. 4), 56.]
- (12) Troshenkova, S. V.; Sashina, E. S.; Novoselov, N. P.; Arndt, K. F. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 501.
- (13) Fröba, A. P.; Rausch, M. H.; Krzeminski, K.; Assenbaum, D.; Wasserscheid, P.; Leipertz, A. *Int. J. Thermophys.* **2010**, *31*, 2059.
- (14) Evlampieva, N. P.; Vitz, J.; Schubert, U. S.; Ryumtsev, E. I. *Russ. J. Appl. Chem.* **2009**, *82*, 666.
- (15) Frank, W.; Persin, Z.; Karin, S. K.; Martin, R.; Volker, R.; Andreas, B.; Hans-Peter, F.; Frank, M. *Cellulose* **2011**, *18*, 1165.
- (16) Birgit, K.; Christoph, M.; Frank, M. *Cellulose* **2008**, *15*, 59.
- (17) Timothy, B. C. R.; Supratim, D.; Harvey, B. W.; Blake, S. A.; Bradley, H. M. *Bioenergy Research* **2010**, *3*, 123.
- (18) Troshenkova, S. V.; Sashina, E. S.; Novoselov, N. P.; Arndt, K. F.; Jankowsky, S. *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, *80*, 106.
- (19) Romain, S.; Kim, A. L.; Michael, R. E.; Tatiana, B. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7222.
- (20) Fendt, S.; Padmanabhan, S.; Blanch, H. W.; Prausnitz, J. M. *J. Chem. Eng.* **2011**, *56*, 31.
- (21) Nilesh, D. R.; Hyung, K. J.; Johannes, K. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10397.
- (22) Bowron, D. T.; Agostino, C. D.; Gladden, L. F.; Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Lagunas, M. C.; McGregor, J.; Mantle, M. D.; Mullan, C. L.; Youngs, T. G. A. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7760.
- (23) Song, H. Z.; Niu, Y. H.; Wang, Z. G.; Zhang, J. *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 1087.
- (24) Martin, G.; Kerstin, S.; Tim, L.; Thomas, H.; Tatiana, B. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1188.
- (25) Cheng, N. L. *Handbook of Solvents*; Chemical Industry Press: Beijing, 2007; p 11. [程能林. 溶剂手册. 北京: 化学工业出版社, 2007: 11].
- (26) Peter, W.; Tom, W. *Ionic Liquids in Synthesis*, 2nd ed.; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Darmstadt, 2008; p 163.
- (27) Smedley, S. I. *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*; Plenum Press: New York, 1980; p 103.