

# 離子液體的應用

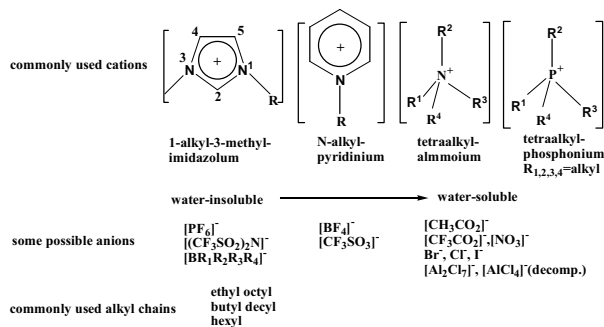
中正大學化學暨生物化學系 莊豐霖、魏國佐

## 一、前言

如何讓有效率的化學反應在沒有毒性或不會造成污染的溶劑下進行，是綠色化學重要課題之一。綠色的化學製程包含無溶劑的合成及使用水或超臨界流體 CO<sub>2</sub> 當溶劑的合成，但是這些製程仍有其限制，因為並非所有反應均可在無溶劑下進行。另外，水雖然是最佳綠色溶劑，但是很多有機物無法溶於水中，且很多反應須在無水環境下進行，而使用超臨界 CO<sub>2</sub> 為溶劑的反應須在較嚴苛的高壓下進行，此操作技術相對增加所需成本。

近來離子液體的研究發展相當快速，主要原因在於它的低蒸氣壓、低毒性、低熔點、不可燃性、高熱穩定性、高導電度及較廣的液體溫度範圍(-96 ~ 400 °C)等特殊性質，可替代一般所用之揮發性有機溶劑(volatile organic compounds, VOCs)。因為使用離子液體在化學反應速率、產率及選擇性有些優於 VOCs，而且離子液體可在常壓下操作，不但可降低操作成本，且可消除 VOCs 對環境的污染，並可避免操作人員暴露於 VOCs 的風險，所以離子液體被公認為是一種新的綠色溶劑[1]。

離子液體是由陰離子及陽離子所組成的有機熔鹽，依不同組合方式，可超過一兆種[2]。鹽類的熔點可高達 801 °C 或低到 -96 °C，所以為方便與高溫熔鹽做區分，通常把熔點低於 100 °C 的熔鹽稱為室溫離子液體(Room-temperature ionic liquids-RTILs)，簡稱為離子液體(IL)，目前所發現的離子液體已超過 200 多種，常用的離子液體結構如圖一[3]。離子液體的陽離子包含有 1-alkyl-3-methylimidazolium ([C<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>，*n* 為線性烷基碳的數目)、*N*-alkylpyridinium([C<sub>n</sub>PY]<sup>+</sup>)、tetraalkylammonium 及 tetraalkylphosphonium 等陽離子，這些陽離子可結合不同的有機或無機的陰離子，例如 hexafluorophosphate(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)、tetrafluoroborate (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)、trifluoromethylsulfonate



圖一 離子液體的結構圖[3]

(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、trifluoroethanoate (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、ethanoate (CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>)，nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)及 halide (Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)等形成數目龐大的離子液體。

## 二、離子液體的發展

雖然早在 1914 年 Walden 即首先報導低溫的離子液體 Ethylammonium nitrate[4]，接下來於 1951 年 Hurley 首先合成室溫離子液體 *N*-ethylpyridinium bromide- aluminium chloride [5]，但一直到 1970 年代，Osteryong 和 Willkers 成功製備出 Chloroaluminate melts[6]，從此離子液體被大量應用於電化學、反應介質及催化劑。1992 年，Wilkes 等人[7]發展出一系列咪唑(imidazolium)陽離子及 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等陰離子組成的離子液體，此類離子液體在空氣及水中相當穩定，使得這些類離子液體的應用引起廣大重視[8]，之後離子液體的發展大多以咪唑鹽類為主，進而發展出含 DNA 離子液體[9]、適合電化學的兩性離子液體[10]、磁性離子液體[11]及以胺基酸作為陰離子的離子液體[12]等特殊功能的離子液體。

## 三、離子液體的物理性質

### 1. 親水性

離子液體的親水性主要是取決於陰離子的結構，對水溶解度趨勢如圖一[3]，另外陽離子碳鏈愈長親水性愈差。

表一 離子液體的陰離子與其酸鹼性[13]

basic/strongly coordinating	neutral/weakly coordinating	acid/coordination	acid/non-coordinating
Ac <sup>-</sup>	SbF <sub>6</sub> <sup>-</sup>		Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub> <sup>-</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AlCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Al <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> <sup>-</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Cl <sup>-</sup>			Cu <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> <sup>-</sup>

## 2. 酸鹼性

一般離子液體可由陰離子部分判斷其酸鹼性，如表一[13]，因此可藉由改變陰離子來調控溶劑的酸鹼度，而不必再加入額外的酸或鹼。

## 3. 熔點

陽離子的對稱性愈低，會影響晶體的堆疊性，使熔點降低，而分子間的氫鍵會使熔點提高，常用雙烷基咪唑鹽類(dialkylimidazolium)的離子液體熔點，如表二。[14]

## 4. 黏度

由於正負離子的作用力，使得離子液體黏度通常比水的黏度大很多，離子液體黏度的大小受分子間的氫鍵及凡得瓦作用力影響，陽離子碳鏈愈長，凡得瓦力愈強則黏度愈高[15]。對於相同種類的陽離子，不同陰離子所形成的離子液體其黏度高低順序為 Cl<sup>-</sup>>PF<sub>6</sub><sup>-</sup>>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>> (CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>，如表二。


## 5. 密度

大部分的離子液體是密度在 1 到 1.6 g/cm<sup>3</sup> 之間，隨著溫度增加密度會降低。

## 四、離子液體的應用

離子液體有許多特殊的物理性質，例如可溶解許多的無機和有機物質，但與部分的有機溶劑不互溶，可形成兩相反應系統，其優點是反應與分離可同時進行。不具揮發性，在高度真空下操作不易流失。不可燃性及有高的熱穩定性，加上其液體範圍廣，使其可應用的反應溫度範圍廣。具導電性及寬廣的電化學視窗(electrochemical window)，最寬可達 4.2 V，可有效取代有機溶劑並且不受於電化學偵測的限制。另外，還可改變陰離子及陽離子的組成以調控其特性。離子液體

表二 各種 dialkylimidazolium 鹽類的熔點及黏度



R	X	mp/°C	Viscosity/cP	References
Me	Cl	125		[14]
Et	Cl	87		[14]
n-Bu	Cl	65		[14]
Et	NO <sub>3</sub>	38		[7]
Et	AlCl <sub>4</sub>	7		[14]
Et	PF <sub>6</sub>	55-58		[7]
Et	BF <sub>4</sub>	6	66.5(20)	[3,7]
Et	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	-9	45(20)	[15]
Et	(CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	-3	34(20)	[15]
Et	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	-14	35(20)	[15]
n-Bu	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	16	90(20)	[15]

的這些特殊物理性質，已被廣泛應用在不同的領域，其應用簡述如下：

### 1. 有機合成的應用

由於離子液體可溶解有機或無機物質，可當有機反應之溶劑取代傳統有機溶劑，不祇可減少傳統揮發性溶劑的危害，有時還可提高反應之選擇性和產率[16,17]，Jaeger 等人首先以離子液體 [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] 進行 Diels-Alder 反應[18]，與有機溶劑甲苯及四氫夫喃比較[19]，可提高產率及 Endo/Exo 選擇性。Wasserscheid[20] 等人及 Ishida[21] 等人合成不同對掌性陽離子型式的離子液體，此種對掌性離子液體於不對稱合成時可增加產物的立體選擇性，亦可作為對掌性分離中所填充靜相異構物。使用離子液體於合成時溶劑的應用，在過去十年呈現快速的發展。

### 2. 催化反應的應用

離子液體可與催化劑形成共催化劑，增加催化劑的活性、選擇性及穩定性[14]，離子液體在催化反應上的應用，包含 Hydrogenation [22]、Hydroformylation[23]、Olefin dimerisation[22]、Heck reaction[24]、Alkoxy carbonylation[25]、Catalytic oxidation[26] 等反應；在酵素催化方面，離子液體可提高酵素功能[27]，以親水性的

離子液體[C<sub>4</sub>MIM][BF<sub>4</sub>]不但可溶解有機反應物與生成物，而且可溶解酵素，且酵素的觸媒在其溶液仍具有活性且相當穩定，與在傳統的有機溶劑中酵素容易失去活性兩相比較，具有相當的優勢。

### 3. 奈米相轉移的應用

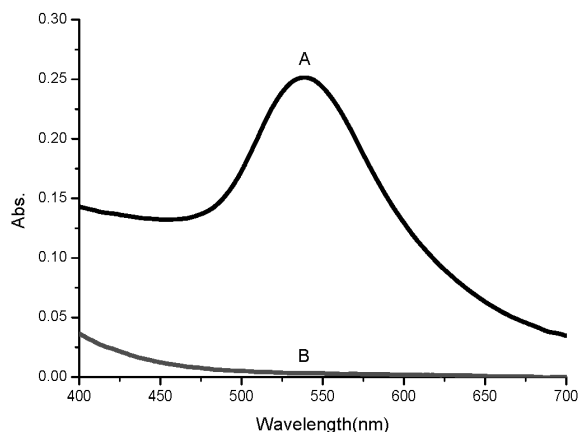
要將水溶液金屬奈米相轉移到有機相中，通常是在奈米表面接上硫醇，因硫醇的非水溶性的長碳鏈，增加金屬奈米粒子的疏水性，使得水相中奈米可以被轉移至有機相中[28-30]。本實驗室曾利用[C<sub>4</sub>MIM][PF<sub>6</sub>]離子液體為溶劑，在不使用硫醇條件下將球狀及棒狀金奈米由水相轉換到離子液體層[31]，圖二、三、四分別為球狀金奈米水溶液 UV 吸收圖、金奈米在水溶液 TEM 圖及離子液體 TEM 圖。此相轉移結果可說是結合了奈米與綠色溶劑的優點，由於沒有硫醇鍵結在奈米表面上，相轉移後的金屬奈米可應用於奈米催化反應。

### 4. 基質輔助雷射脫附基質的應用

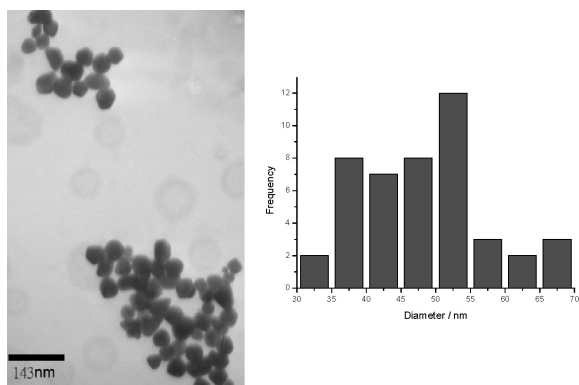
由於離子液體的不揮發性及可溶解生物樣品寡醣、蛋白質和高分子，可作為較軟性(soft)的離子源，將其吸收雷射之能量轉移至分析物中，除了可提升基質輔助雷射脫附的離子化效果[32,33]，亦可解決 MALDI 再現性的問題。

### 5. 氣相層析管柱固定相的應用

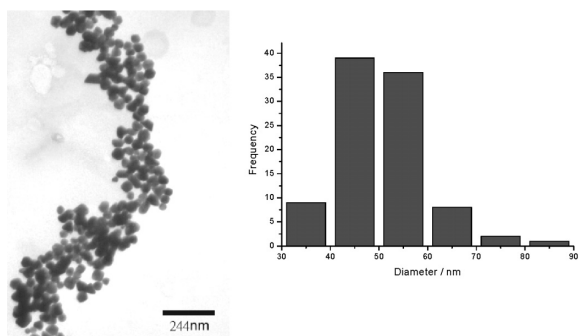
在 1986 年 Poole 等人曾經使用 alkylammonium 和 tetraalkylammonium 鹽類作為氣相層析(GC)管柱的固定相[34,35]，但由於這種鹽類操作溫度的限制，降低其實用性。而 Armstrong 等人使用 1-benzyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate 及 1-(4-methoxyphenyl)-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate 的離子液體的作為 GC 液相固定相(GLC)，分析揮發性或半揮發性有機物，分離效果相當好[36]，並利用 [C<sub>4</sub>MIM][Cl] 溶解 25%(w/w) 的  $\beta$ -Cyclodextrins( $\beta$ -CDs)[37]及合成具對掌性的離子液體[38]作為 GC 的對掌性固定相，分離對掌性化合物；由於這類的離子液體可耐高溫的特性，大大提高其商業化的潛力。



圖二 球狀金奈米水溶液的 UV-Vis 吸收光譜(a) 萃取前(b)萃取後。右邊試管為經離子液體萃取後的金奈米水溶液[31]



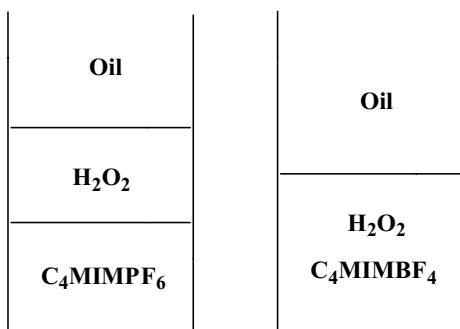
圖三 (左)金奈米在水溶液中的 TEM 圖 (右)金奈米粒徑分佈圖(平均大小  $48.11 \pm 8.98\text{nm}$ )[31]



圖四 (左)金奈米在離子液體中的 TEM 圖 (右)金奈米粒徑分佈圖(平均大小  $49.86 \pm 9.31\text{nm}$ )[31]

### 6. 萃取的應用

本實驗室曾利用某些離子液體的疏水性來進行水中金屬離子[39,40]與染料萃取[41]，也利



圖五 (左) $C_4MIMPF_6$  氧化/萃取油中硫化物時形成的三相反應系統(右) $C_4MIMBF_4$  氧化/萃取油中硫化物形成的二相反應系統示意圖

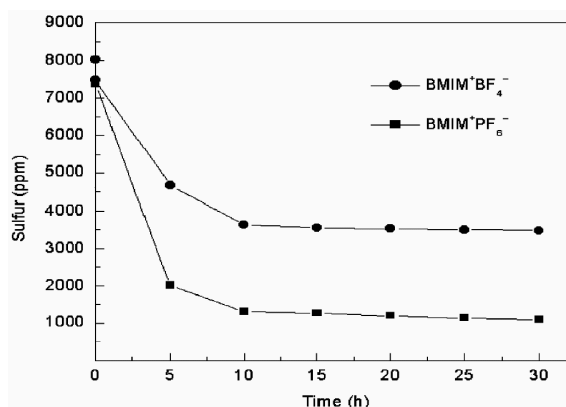
用其在柴油中氧化/萃取達成脫硫的目的[42]。其中比較特殊的是在氧化/萃取脫硫的過程當中，使用非水溶性的離子液體形成一組三相反應系統，如圖五，此三相系統讓反應與萃取在一鍋下進行，達成同時反應與分離的操作，大大增加脫硫效率，以非水溶性的  $C_4MIMPF_6$  及水溶性的  $C_4MIMBF_4$  進行柴油氧化/脫硫結果比較如圖六。Bösmann 等人使用  $[C_4MIM][Cl]/AlCl_3$  (0.35/0.65) 具有疏油的特性，可使用多次萃取的方式萃取柴油中的硫化合物[43]，Stepnowski 使用固相萃取及 Liu 等人使用液相微萃取來濃縮水中的有機物[44,45]，Andre 等人使用頂空式(Head space)方法萃取分析物後再以 GC 分析[46]。

## 7. 電化學的應用

由於離子液體具導電性，可取代傳統的電解液，且有電化學視窗較廣的優點，可改善電化學過程中使用溶劑的偵測限制。使用離子液體在電化學的研究，開啓了離子液體在綠色化學領域之重視，另外也推展其在鋰離子電池[47]、燃料電池[48]、太陽能電池[49]、電容[50]及可偵測  $O_2$ 、 $CO_2$ 、 $SO_2$  氣體的薄膜電極[51-55]等方面應用。

## 8. 其它功能上的應用

離子液體可溶解纖維素[56]、作為溶膠-凝膠(Sol-Gel)的溶劑[57]及潤滑劑[58]等應用，所以離子液體的應用隨著新的離子液體發現而陸續增加，加上離子液體已突破實驗室的限制，已初步應用於商業發展上[8,59]，另外，離子液體可結合超臨界  $CO_2$  於反應、萃取及分離相關應用[60]。



圖六  $C_4MIMPF_6$  及  $C_4MIMBF_4$  對氧化/萃取柴油中硫化物的影響[42]

## 五、結論

離子液體可經由改變不同的陰離子及陽離子，調整其物理特性以符合實際需求，因此離子液體可說是一種設計的溶劑(designer solvent)。隨著離子液體的研究發展，其應用將更深入、更廣泛，使其在綠色化學的重要性相對增加，但其邁向廣泛工業上應用仍有許多問題需要克服，此有待進一步研究來達成。

## 參考文獻

- [1] P. T. Anastas and J. B. Zimmerman, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 94A (2003).
- [2] J. D. Holbery and K. R. Seddon, *Clean Technol. Environ. Pol.*, 223 (1999).
- [3] K. R. Seddon, A. Stark and M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2275, (2000).
- [4] (a)P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci.* (St. Petersburg), 1800 (1914).  
(b)S. Sugden and H. Wilkins, *J. Chem. Soc.*, 1291 (1929).
- [5] F. H. Hurley and T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- [6] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryong, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3264 (1975).
- [7] J. S. Wilkes and M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 965 (1992).
- [8] J. H. Davis and P. A. Fox., *Chem. Commun.*, 1209 (2003).
- [9] A. M. Leone, S. C. Weatherly, M. E.

- Williams, H. H. Thorp and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 218 (2001).
- [10] M. Yoshizawa and A. Narita, H. Ohno, *Aust. J. Chem.*, **57**, 139 (2004).
- [11] S. Hayashi and H. Hamaguchi, *Chem. Lett.*, **33**, 1590 (2004).
- [12] K. Fukumoto, M. Yoshizawa and H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 2398 (2005).
- [13] Y. Chauvin and H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH*, **25**, 26 (1995).
- [14] R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2399 (2001).
- [15] P. Bonhote, A.-P. Dias, M. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Gratzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- [16] T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071, (1999).
- [17] J. D. Revell and A. Ganesan, *Organic Lett.*, **4**, 3071 (2002).
- [18] D. J. Jaeger and C. E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1785 (1989).
- [19] D. Huchette, B. They and F. Petit, *J. Mol. Catal.*, **4**, 433 (1979).
- [20] P. Wasserscheid, A. Bösmann and C. Bolm, *Chem. Commun.*, 200 (2002).
- [21] Y. Ishida, H. Miyauchi and K. Saigo, *Chem. Commun.*, 2240 (2002).
- [22] Y. Chauvin, L. Mussman and H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2698 (1995).
- [23] E. G. Kuntz, *CHEMTECH*, 570 (1987).
- [24] D. E. Kaufmann, M. Nouroozian and H. Henze, *Synlett*, 1091 (1996).
- [25] D. Zim, R. F. de Souza, J. Dupont and A. L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7071 (1998).
- [26] J. Howarth, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 6627 (2000).
- [27] S. Park and R. J. Kazlauaks, *Curr. Opin. Biotechnol.*, **14**, 432 (2003).
- [28] A. Kumar, A. B. Mandale and M. Sastry, *Langmuir*, **16**, 9299 (2000).
- [29] J. Liu, J. Alvarez, W. Ong, E. Román and A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11148 (2001).
- [30] S. Y. Zhao, S. H. Chen, S. Y. Wang, D. G. Li and H. Y. Ma, *Langmuir*, **18**, 3315 (2002).
- [31] G.-T. Wei, Z. Yang, C.-Y. Lee, H.-Y. Yang and C. R. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5036 (2004).
- [32] D. W. Armstrong, L.-K. Zhang, L. He and M. L. Gross, *Anal. Chem.*, **73**, 3679 (2001).
- [33] S. Carda-Broch, A. Berthod and D. W. Armstrong, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **17**, 553 (2003).
- [34] C.F. Poole, K.G. Furton and B.R. Kersten, *J. Chromatogr. Sci.*, **24**, 400 (1986).
- [35] S.K. Poole and C.F. Poole, *J. Chromatogr.*, **435**, 17 (1988).
- [36] J. L. Anderson and D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, **75**, 4851 (2003).
- [37] (a) D. W. Armstrong, L. He and Y.-S. Liu, *Anal. Chem.*, **71**, 3873 (1999).  
(b) A. Berthod, L. He and D. W. Armstrong, *Chromatographia*, **53**, 63 (2001).
- [38] J. Ding, T. Welton and D. W. Armstrong, *Anal. Chem.*, **76**, 6819 (2004).
- [39] G.-T. Wei, J.-C. Chen and Z. Yang, *J. Chin. Chem. Soc.*, **50**, 1123 (2003).
- [40] G.-T. Wei, Z. Yang and C.-J. Chen, *Anal. Chim. Acta*, **488**, 183 (2003).
- [41] H. -L. Chen, C. -Y. Cheng and G.-T. Wei, *manuscript in preparation* (2005).
- [42] W.-H. Lo, H.-Y. Yang and G.-T. Wei, *Green Chemistry*, **5**, 639 (2003).
- [43] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz and P. Wasserscheid, *Chem. Commun.*, 2494 (2001).
- [44] P. Stepnowski, *Anal. Bioanal. Chem.*, **381**, 189 (2005).
- [45] J. Liu, G. Jiang, Y. Chi, Kcai, Q. Ehou and J. Hu, Hu, *Anal. Chem.*, **75**, 5870 (2003).
- [46] M. Andre, J. Loidl, G. Laus, H. Schottenberger, G. Bentivoglio, K. Wurst and K.-H. Ongania, *Anal. Chem.*, **77**, 702 (2005).
- [47] D. R. MacFarlane, J. Huang and M. Forsyth, *Nature*, **402**, 792 (1999).
- [48] M. Doyle, S. K. Choi and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).

- [49] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada and S. Yanagida, *Chem. Commun.*, 374 (2002).
- [50] T. J. Boyle, D. Ingersoll, M. A. Rodriguez, C. J. Tafoya and D. H. Doughty, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1687 (1999).
- [51] M. C. Buzzeo, O. V. Klymenko, J. D. Wadhawan, C. Hardacre, K. R. Seddon and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. A*, **107**, 8872 (2003).
- [52] I. M. AlNashef, M. L. Leonard, M. C. Kittle, M. A. Matthews and J. W. Weidner, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, D16 (2001).
- [53] I. M. AlNashef, M. L. Leonard, M. A. Matthews and J. W. Weidner, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 4475 (2002)
- [54] D. Giovanelli, M. C. Buzzeo, N. S. Lawrence, C. Hardacre,; K. R. Seddon and R. G. Compton, *Talanta*, **62**, 904 (2004).
- [55] M. C. Buzzeo, C. Hardacre and R. G. Compton, *Anal. Chem.* **76** 4583 (2004).
- [56] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4974 (2002).
- [57] Y. Liu, M. Wang, Z. Li, H. Liu, P. He and J. Li, *Langmuir*, **21**, 1618 (2005).
- [58] C. F. Ye, W. M. Liu, Y. X. Chen and L. G. Yu, *Chem. Commun.*, 2244 (2001).
- [59] Solvent-Innovation  
<http://www.solvent-innovation.de>.
- [60] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman and J. F. Brennecke, *Nature*, **399**, 28 (1999).