

稀散金属室温离子液体研究 · InCl_3/BPC 体系

田 鹏^{*, a, b} 杨家振^a 许维国^a 宋溪明^a 刘建国^a
薛 红^a 刘尚长^a 梁志德^{b*}

(^a 辽宁大学化学系 沈阳 110036)

(^b 东北大学材料系 沈阳 110006)

摘要 利用差示扫描量热曲线(DSC)方法构筑了 InCl_3/BPC 二元体系相图,并指出该体系可形成含稀散金属的室温离子液体,有一定宽度的室温离子液体窗口和较小的室温离子液体深度.从头算和 Raman 光谱都指出,在 InCl_3/BPC 体系室温离子液体中 InCl_4^- 是主要负离子.

关键词 室温离子液体,相图,Raman 光谱,从头算, InCl_3/BPC 体系

Studies on Room Temperature Ionic Liquid Containing Rarely Scattered Metals · The System of InCl_3/BPC

TIAN, Peng^{*, a, b} YANG, Jia-Zhen^a XU, Wei-Guo^a SONG, Xi-Ming^a LIU, Jian-Guo^a
XUE, Hong^a LIU, Shang-Zhang^a LIANG, Zhi-De^b

(^a Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036)

(^b Department of Materials Science, Northeast University, Shenyang 110006)

Abstract The phase diagram for the binary system of InCl_3/BPC was constructed by DSC method. According to the phase diagram, a definite evidence for the formation of room temperature ionic liquid was obtained and discussed. Both Raman scattering and *ab initio* calculations indicate that InCl_4^- is the predominant anion.

Key words room temperature ionic liquid, phase diagram, Raman spectrum, *ab initio* calculations, InCl_3/BPC system

离子化合物在室温下通常都是固体,强大的离子键使正、负离子在晶格上只能作振动,不能转动、平动.若把正、负离子做得很大且又极不对称,由于空间阻碍,强大的静电力也无法使正、负离子在微观上做密堆积,在室温下,正、负离子不仅可以振动,甚至可以转动、平动,使晶格遭到彻底破坏,在室温下呈液态,通常被称作“室温离子液体”(RTIL).离子液体和离子溶液不同,在离子液体中,只有正、负离子,而在离子溶液中,不仅存在正、负离子,还有作为溶

剂的中性分子.虽然早在 1951 年 Hurley 就发现了室温离子液体^[1],但没有引起人们的注意.一直到最近几年,由于发展绿色化学的需要,室温离子液体才日益受到人们的重视^[2].室温离子液体的蒸汽压几乎可以忽略,是理想的无污染的绿色溶剂和催化剂,在室温离子液体中可进行 Friedel-Craft 酰基化反应^[3,4],Friedel-Crafts 烷基化反应^[5],烷基的异构化反应^[6],也可将其作为理想的电解质来获得铝合金镀层^[7,8].其中研究较多的室温离子液体是由无水三

* E-mail: tianpenglnu@yahoo.com.cn

Received February 22, 2002; revised April 26, 2002; accepted June 30, 2002.

国家自然科学基金(No. 20041005)和辽宁省自然科学基金(No. 2001102035)资助项目.

氯化铝和氯化烷基吡啶混合而形成的二元体系,特别是氯化正丁基吡啶(BPC)与无水三氯化铝形成的混合物,在室温下呈液态的组成范围较宽,是性能优良的室温离子液体.改变BPC对 AlCl_3 的摩尔比,可以得到具有不同Lewis酸碱性的离子液体.例如,当BPC对 AlCl_3 的摩尔比大于1时,在离子液体中的主要负离子是 Cl^- 和 AlCl_4^- , Cl^- 是Lewis碱,离子液体显碱性.当BPC对 AlCl_3 的摩尔比小于1时,液体中的主要负离子是 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- ,其中 Al_2Cl_7^- 是Lewis酸,此时离子液体显酸性.但到目前为止,除了铝以外,有关其它金属的室温离子液体报道较少^[9,10].作为稀疏元素化学研究工作^[11,12]的一部分,本文用 InCl_3 代替 AlCl_3 ,与BPC制备了含稀疏金属铟的室温离子液体,并用DSC方法绘制了该二元体系的相图.结果表明, InCl_3 和BPC可在一定组成范围内形成室温离子液体.依据 InCl_3 /BPC相图,提出了室温离子液体窗口和室温离子液体深度两个概念,可用它们来衡量形成室温离子液体能力及性质.从头算和Raman光谱都指出了 InCl_4^- 是主要负离子.

1 实验部分

1.1 试剂

高纯无水 InCl_3 (柳州钢泰科技公司,纯度99.99%),保存在有 P_2O_5 的干燥器中,使用前未进一步提纯.乙腈(中国医药公司北京采购供应站)和乙酸乙酯(长春市化学试剂厂)均为分析纯试剂,分别用无水 CaCl_2 和无水 K_2CO_3 干燥,然后蒸馏,产品放在盛有3A分子筛的瓶中,并把它们放在干燥器中保存备用.吡啶(沈阳试剂厂)和氯代正丁烷(北京化学试剂公司)均为分析纯试剂,用标准方法精制.

1.2 氯化正丁基吡啶的制备

在500 mL的标准回流装置中加入等摩尔氯代正丁烷和吡啶,在黑暗中加热进行温和回流,回流冷凝管上有一个干燥管与大气连通,回流中有白色晶体生成.当反应进行了大约2/3时,停止加热,冷却后倒出未发生反应的反应物,然后将产品溶解在沸腾的少量乙腈中并加入活性炭,回流15 min,真空过滤,在滤液中加入体积含量10%的乙酸乙酯,放置冷却,并用干燥管与空气隔绝.当白色BPC晶体完全析出后,迅速真空过滤,用乙酸乙酯洗涤,抽干后再做两次重结晶,最后一次重结晶不加活性炭.BPC晶体洗涤抽干后迅速转移到真空干燥器中,用抽真空

办法除去多余溶剂后,再加热到70℃,抽真空除去痕量溶剂.用熔点测定仪测定产物熔点 $T = (131.5 \pm 1)^\circ\text{C}$,在实验的误差范围内,与文献值几乎一致^[13],其核磁共振谱也与文献一致^[13].

1.3 InCl_3 /BPC二元体系样品的制备

在充有高纯氮气的干燥手套箱内,用称重法准确配制不同组成的 InCl_3 和BPC混合样品,其中含 InCl_3 的摩尔分数 $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.33, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50, 0.55, 0.60, 0.65, 0.70, 0.77, 0.80$ 样品.对于大多数样品,是在搅拌下将已知质量的 InCl_3 慢慢加入到盛有BPC的小烧杯中,如果样品不呈液态,适当加热使之完全熔化混合均匀,用称重法从中准确称取10 mg两个平行DSC样品.

1.4 DSC测定

用日本理学株式会社Rigaku 8131型差示扫描量热仪对上述样品做DSC实验.用高纯In对仪器进行校正,误差在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ (升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$),通过对比不同升温速率对分析结果的影响,选择升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.样品先用液氮冷却,在 -50°C 附近稳定数分钟后,开始升温,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,扫描区间为 $-50 \sim 150^\circ\text{C}$,以 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,用TAS-100型热分析工作站进行控制和数据处理.作为例子,图1给出 $x = 0.15, 0.33, 0.45, 0.55$ 的DSC谱图.

1.5 Raman光谱

所有Raman谱图用Renishaw公司生产的显微共焦Raman光谱测定仪(RM 2000),HeNe激光器为激光光源,激光通过过滤器和柱面透镜,聚焦在装有样品的NMR管上,照在样品上的激光功率大约为2 mW,在 90° 角上收集的散射光通过1800条/mm的光栅后,用液氮冷却的CCD检测.

1.6 从头算

利用基集为3-21 G^* 的Hartree-Fock量子化学从头算预测 InCl_4^- , InCl_5^{2-} , In_2Cl_7^- 的结构、键长、总能量、Raman频率等,所有的计算都是利用Gauss Net 2000完成的.

2 结果与讨论

2.1 InCl_3 /BPC二元体系相图

在DSC曲线上的每一个吸收峰都代表着体系的一种相变化,把从DSC曲线上收集到的每一个吸收峰对应的温度列入表1中.

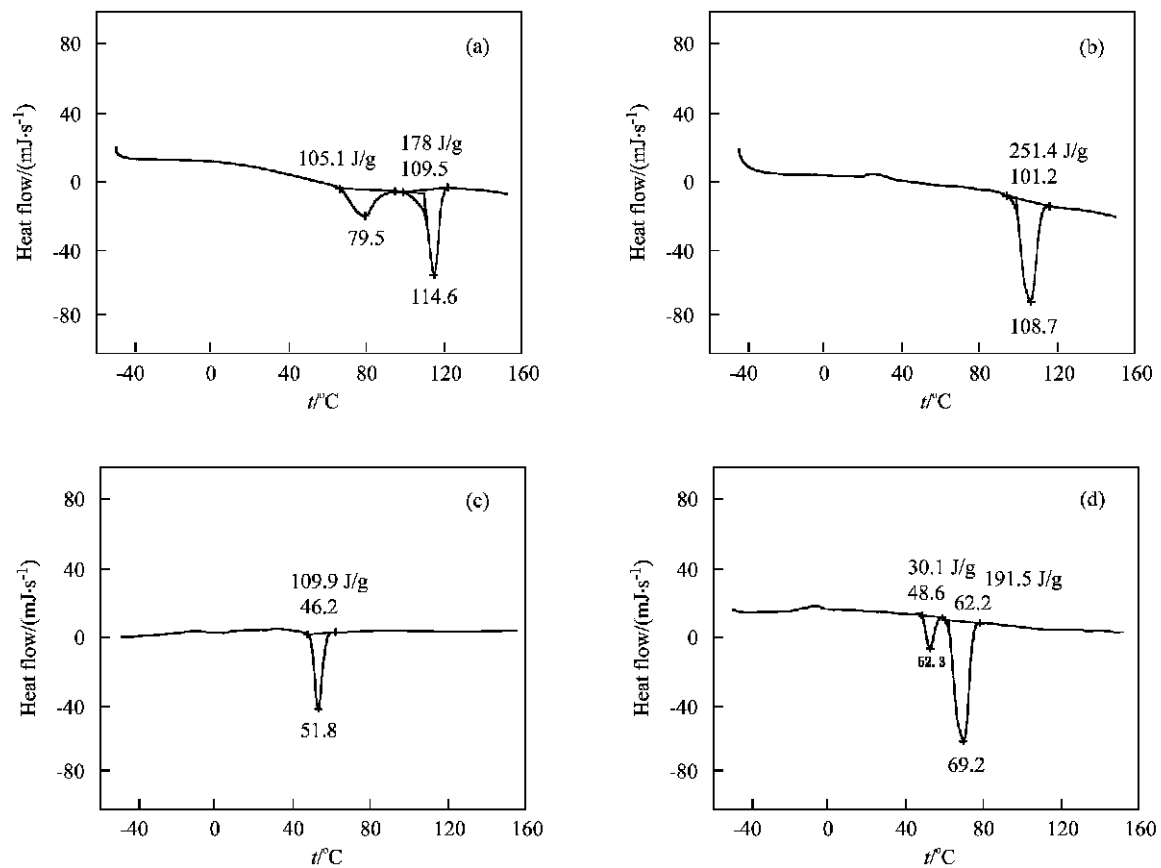


图 1 InCl₃/BPC 体系的差示扫描量热曲线

(a) $x=0.15$; (b) $x=0.33$; (c) $x=0.45$; (d) $x=0.55$. 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 样品质量 10 mg

Figure 1 DSC traces for InCl₃/BPC system

(a) $x=0.15$; (b) $x=0.33$; (c) $x=0.45$; (d) $x=0.55$. The heating rate was $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Sample sizes were 10 mg

表 1 不同组成 InCl₃/BPC 二元体系的 DSC 曲线各吸收峰对应的峰温

Table 1 Peak temperature of DSC traces in different composition (x) of InCl ₃ /BPC system								
组成 x	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.33	0.35	0.40
第一吸收峰	116.9	114.6	114.8	97.0	106.5	108.7	108.5	81.0
第二吸收峰		79.5	83.6	87.5	81.4		49.6	54.1
组成 x	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65	0.70	0.77	0.80
第一吸收峰	51.8	67.5	69.2	67.4	66.1	64.9	120.6	141.2
第二吸收峰		53.0	52.3	51.5	50.0	49.7	68.0	67.0
第三吸收峰							54.0	50.8

图 2 是根据表 1 中数据绘制的 InCl₃/BPC 二元体系相图,用罗马数字标出了相图中的各个相区,用拉丁字母标出相平衡曲线上各点.

从图 2 中可见,1 相区为液态区,即以离子液体状态存在的区域.如果规定 100 以下为室温离子液体的话,那么从图 2 中可以看出,当组成从 $x=0.40$ 到 $x=0.70$ 范围内,InCl₃ 和 BPC 都可以形成室温离子液体,可以把 $x=0.40\sim 0.70$ 组成范围定义为 InCl₃ 和 BPC 形成室温离子液体的窗口.这个窗

口越大,说明形成室温离子液体的能力越强;同时还可规定 100 与形成室温离子液体最低温度之差为室温离子液体深度,本体系室温离子液体的深度是 50.深度越大,表明室温离子液体的性能越好.可以利用室温离子液体窗口和室温离子液体深度两个参数选择合适的室温离子液体.

从图 2 还可以看出,在 $x=0.33$ 处生成一个稳定的化合物 DG,从 $x=0.33$ 的 DSC 曲线上可以看出也只有一个单峰,按组成这个稳定化合物应是

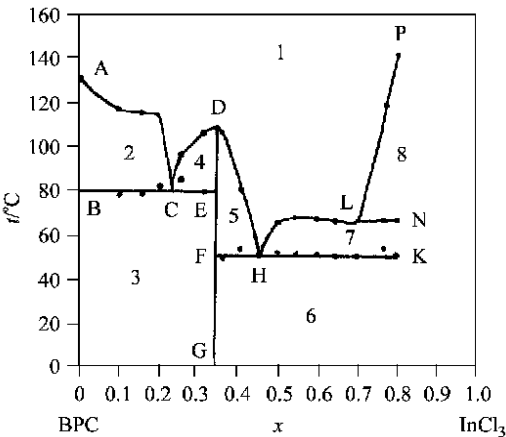


图2 InCl₃/BPC二元体系的相图
Figure 2 Phase diagram for InCl₃/BPC binary system

(BP)₂InCl₅,根据文献 InCl₅²⁻ 应为正方锥结构^[14].

BCE线是BPC和DG的三相连接线,C为最低共熔点.5相区是生成的稳定的化合物DG固体和室温离子液体形成的混合物共存区.FHK线是另一个三相连接线,H为其最低共熔点.

2.2 从头算和 Raman 光谱

用基集为 3-21G* 从头算优化了 InCl₄⁻, InCl₅²⁻, In₂Cl₇⁻ 等配离子的几何结构、键长 (R/nm)、计算了总能量 (E/a. u.)和 Raman 频率,并把结果列入表 2 中.

从表 2 中可见,InCl₅²⁻ 的优化稳定结构为正方锥形,In 原子和底面 Cl 原子间键长为 0.2546256 nm,In 原子和锥尖 Cl 原子间键长为 0.2494027 nm,与 Brown^[15]确定的结构一致,其晶体结构数据也列在表 2 中以资比较.从头算给出了 InCl₅²⁻ 的 3 种 Raman活性较大振动模式:272cm⁻¹和287cm⁻¹的

表 2 氯化铟配离子的从头算计算结果
Table 2 Results of *ab initio* calculations for indium chloride

Species	Structures	R/ nm	E/ Hartree	Calcd. freq. (activ.)/cm ⁻¹
InCl ₄ ⁻		0.2422706	- 7545.1542647	E: 96.8100 (1.8598) T ₂ : 116.2740 (1.5752) A ₁ : 321.5256 (8.9091) T ₂ : 341.8853 (1.5602)
InCl ₅ ²⁻		0.2546256 0.2456 ^a 0.2494027 0.2415 ^a	- 8002.5351007	E: 101.5492 (1.4859) A ₁ : 136.7923 (1.1116) E: 150.0199 (0.1754) B ₁ : 154.3096 (3.1202) B ₂ : 188.7586 (0.6013) A ₁ : 272.2236 (5.4301) E: 276.9221 (0.0809) A ₁ : 287.4167 (4.0221)
In ₂ Cl ₇ ⁻		0.2567327 0.2392694 0.2385225 0.2382336	- 14632.7789219	B ₂ : 46.2537 (2.1892) A ₁ : 63.9602 (2.6982) A ₁ : 93.9000 (2.9472) B ₁ : 106.0563 (2.1080) A ₁ : 111.8191 (2.7680) A ₁ : 193.4499 (3.7330) A ₁ : 324.6712 (35.6823) A ₂ : 353.0935 (4.8351) B ₁ : 355.0294 (3.3730) A ₁ : 363.2470 (6.0248)

^a 晶体结构数据

A_1 振动和 154 cm^{-1} 的 B_1 振动;还有几种较弱的 Raman 振动: 102 cm^{-1} 的 E 振动和 137 cm^{-1} 的 A_1 振动等. 图 3(a) 是 InCl_3/BPC 体系在 $x = 0.33$ 时的低波数 Raman 谱图. 从图 3(a) 可见, 在 292 cm^{-1} 和 137 cm^{-1} 处有两个较大的 Raman 峰, 其中 292 cm^{-1} 峰对应 A_1 振动. 137 cm^{-1} 峰很宽, 它可能是计算得到的 102 cm^{-1} 的 E 振动、 137 cm^{-1} 的 A_1 振动以及 154 cm^{-1} 的 B_1 振动重叠的结果. 从头算和 Raman 光谱进一步证实了相图中 $x = 0.33$ 处有稳定化合物存在, 其负离子为 InCl_5^{2-} .

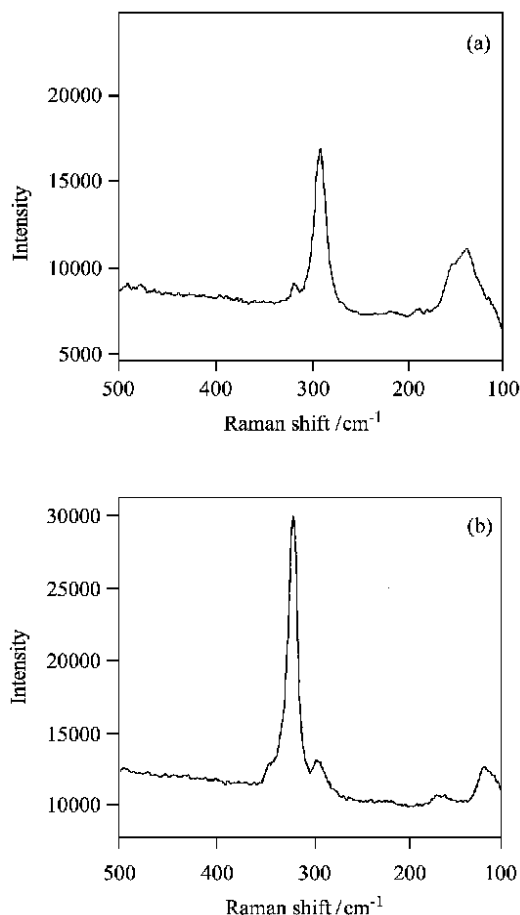


图 3 InCl_3/BPC 体系低波数 Raman 谱图

Figure 3 Low-wave numbers Raman spectra of InCl_3/BPC system

(a) $x = 0.33$; (b) $x = 0.50$

InCl_4^- 的优化几何构型是键长为 0.2422706 nm 的正四面体, 与 Trotter 等人确定的构型完全一致^[16]. 从头算得到 4 个主要 Raman 振动模式: 97 cm^{-1} 的 E 振动, 116 cm^{-1} 的 T_2 振动, 322 cm^{-1} 的 A_1 振动和 342 cm^{-1} 的 T_2 振动, 其中 A_1 振动的活性近似 T_2 振动的 6 倍. 图 3(b) 是 InCl_3/BPC 体系在 $x = 0.50$ 时的低波数 Raman 谱图, 从图 3(b) 可见, 320

cm^{-1} 是很强的特征峰, 与 InCl_4^- 的 A_1 振动相对应. 在 117 cm^{-1} 的弱峰对应 T_2 振动. 由于图 3(b) 中 Raman 曲线是从 100 cm^{-1} 开始, 97 cm^{-1} 处的 E 振动特征峰没有在图中显示. 根据从头算计算在 341 cm^{-1} 应该有一个 T_2 振动的峰, 但由于这个 T_2 振动 Raman 活性较小, 在图 3(b) 中可能与 A_1 振动的特征峰重叠.

通过 RHF 几何构型优化, In_2Cl_7^- 的稳定结构是通过一个氯原子桥把两个交错四面体连接起来能量最低的 C_2 构型. 从头算计算 In_2Cl_7^- 在 46 cm^{-1} 和 363 cm^{-1} 之间有不少 Raman 特征峰, 但在图中没有发现. $x = 0.60$ 的 Raman 谱图与 $x = 0.50$ 的完全类似, 同样没有计算的 In_2Cl_7^- Raman 特征峰, 进一步证实了 InCl_3/BPC 体系室温离子液体中 InCl_4^- 是主要负离子.

致谢 感谢贵州大学量子化学中心提供量化计算程序, 所有的计算都是利用 Gauss Net 2000 完成的. 感谢柳州铟泰科技公司提供高纯无水 InCl_3 试剂.

References

- Hurley, F. H.; Wier, T. P. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 98, 323.
- Huddleston, J. G.; Willaner, H. D.; Swatoski, R. P.; Visser, A. E.; Roger, R. D. *Chem. Commun.* **1998**, 16, 1765.
- Surette, J. K. D.; Green, L.; Singer, R. D. *Chem. Commun.* **1996**, 2753.
- Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkes, J. S. *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 480.
- Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 5277.
- Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I. *Chem. Commun.* **1990**, 1715.
- Pitner, W. R.; Hussey, C. L.; Stafford, G. R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 1309.
- Mitchell, J. A.; Pitner, W. R.; Hussey, C. L. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3449.
- Schreiter, E. R.; Stevens, J. E.; Ortwerth, M. F.; Freeman, R. G. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 3935.
- Carpenter, M. K.; Verbrugge, M. W. *J. Electrochem. Soc.* **1990**, 137, 123.
- Yang, J.-Z.; Liu, X.-Z.; Wang, S.-K.; Feng, Z.-Y. *Fluid Phase Equilib.* **1993**, 87, 273.
- Yang, J.-Z.; Zhang, R.-B.; Xue, H.; Lu, D.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2001**, 59, 520 (in Chinese).

(杨家振, 张汝波, 薛红, 吕殿祯, 化学学报, **2001**, 59, 520.)

13 Robinson, J. ; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 323.

14 Zhou, L.-Z. ; Zou, J.-Y. , *Handbook of Scattered Metals* , Zhongnan University of Technology Press, Changsha, **1993**, p. 177 (in Chinese).

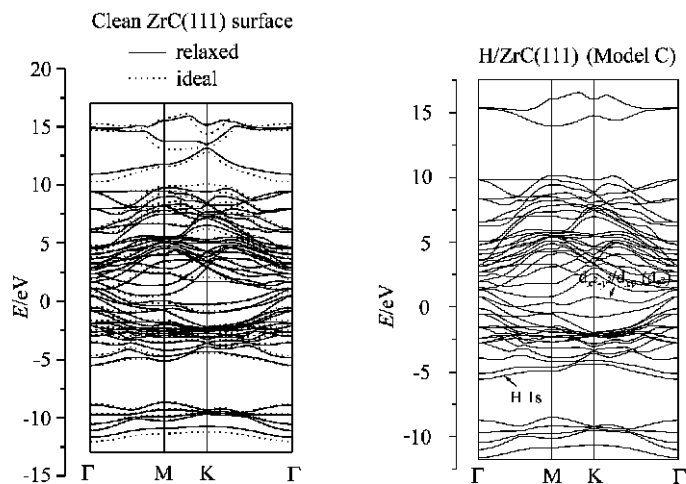
(周令治, 邹家炎, 稀散金属手册, 中南工业大学出版社, **1993**, 长沙, p. 177.)

15 Brown, D. S. ; Einstein, F. B. ; Tuck, D. G. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 14.

16 Trotter, J. ; Einstein, F. W. B. ; Tuck, D. G. *Acta Crystallogr. , Sect. B* **1969**, 25, 603.

(A0202224 SHEN, H. ; FAN, Y. Y.)

Theoretical Study on the Electronic Structures of the Clean and Hydrogen-adsorbed ZrC(111) Surfaces

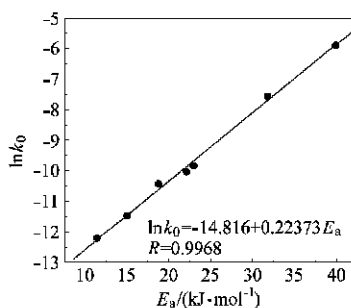


The surface state near E_F in the clean surface is mainly originated from the $4d_{xz}/d_{yz}$ orbitals of surface Zr atom. For the hydrogen-adsorbed surface, the hydrogen atoms are preferably adsorbed on the sites just above the third layer Zr atoms (model C), and in this case, the H 1s-induced state is separated from the bulk states.

ZHANG, Yǒng-Fan; LI, Jurr-Qian; CHEN, Werr-Kai; ZHOU, Li-Xin

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1798

Compensation Effect in Kinetics of Desulfurization and SO₂ Fixing by Metal Oxides

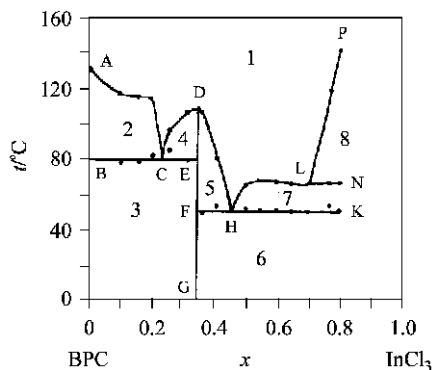


Compensation effect of ZnO desulfurization and SO₂ fixing by CaO at high temperatures is discussed based on that the assumption of exponential energy function is distributed over both the crystal surface and its inner.

GUO, Han-Xian; FAN, Hui-Ling; LI, Yan-Xu

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1806

Studies on Room Temperature Ionic Liquid Containing Rarely Scattered Metals . The System of InCl₃/BPC



TIAN, Peng; YANG, Jia-Zhen; XU, Wei-Guo; SONG, Xi-Ming; LIU, Jia-Guo; XUE, Hong; LIU, Shang-Zhang; LIANG, Zhi-De

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1811

Phase diagram for InCl₃/BPC system was constructed by DSC method. According to the phase diagram, a definite evidence for the formation of room temperature ionic liquid was obtained.