

研究生论文摘要

树枝形结构“液体分子筛”的设计合成及性质研究

硕士研究生 李旭英 导师 李 嫒, 陈金平

(学位授予单位 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成在室温或室温附近温度下呈液体状态的有机物质。而聚合离子液体是一类每个重复单元中带有离子液体基团的特殊的聚电解质。这种功能性的离子液体高聚物在导电材料、有机反应催化、气体吸附以及萃取分离等领域中有着良好的应用前景。然而目前的聚合离子液体多为链状高分子型, 树枝形聚合离子液体鲜有报道。树枝形聚合物(Dendrimer)是一类围绕中心核, 外围链段和官能团随代数增加呈指数增长的大分子, 其合成可控, 外围可修饰大量官能团, 将离子液基团修饰在树枝形聚合物的外围得到树枝形结构的离子液体, 这种树枝形离子液体可视为一种“液体分子筛”, 兼具普通离子液体和树枝形聚合物的特点, 在有机合成和萃取分离研究领域有重要的意义。

本论文合成了0至3代外围以甲基咪唑阳离子液体基团修饰, 配有不同阴离子的芳醚骨架树枝形离子液体 IL-Br-Gn 和 IL-NTf₂-Gn ($n=0-3$), 以尼罗红和芘作为荧光探针分子研究了两亲性树枝形离子液体对有机小分子的增溶作用, 以及树枝形离子液体在水溶液中形成单分子胶束的微环境极性, 得到了一系列有意义的研究结果。

具体结果如下:

1. 树枝形离子液体的合成、表征及热物理性质研究: 利用收敛合成法(Convergent method)合成了0—3代外围为多炔基的单枝和三枝芳醚树枝形聚合物, 进一步通过 Click Chemistry 方法高效地在三枝芳醚树枝形聚合物外围修饰上甲基咪唑离子液体基团, 得到不同代数的树枝形离子液体, 通过阴离子交换得到阴离子为 Br⁻ 和 NTf₂⁻ 的树枝形离子液体 IL-Br-Gn 和 IL-NTf₂-Gn。化合物结构均通过核磁、质谱和红外等鉴定。树枝形离子液体热分析结果表明, 各代化合物热分解温度均在 270 °C 以上, 具有很好的热稳定性; 玻璃化转变温度均在 30 °C 附近, 在玻璃化温度以上时树枝形离子液体均变为流动相, 与传统的芳醚树枝形聚合物 300 °C 左右的玻璃化转变温度相比, 同样具有芳醚树枝形聚合物骨架的树枝形离子液体大大降低了玻璃化转变温度。

2. 阴离子为 Br⁻ 的树枝形离子液体 IL-Br-Gn(水溶)微环境研究: 以尼罗红和芘作为荧光探针, 研究了两亲性树枝形离子液体 IL-Br-Gn($n=0-3$)在水溶液中对疏水有机小分子的增溶作用、微环境极性及其随代数变化情况。研究表明, 疏水客体分子在树枝形离子液体中的溶解度随代数增加而增大, 其中0至3代分别能够包裹 0.03、0.3、0.4 和 1.4 个尼罗红分子, 能够包裹 0.08、0.3、0.7 和 2 个芘分子; 0代树枝形离子液体的微环境极性与水相似, 1代和2代树枝形离子液体微环境极性相近, 明显低于水, 而3代树枝形离子液体极性降低最为明显, 疏水性骤增, 这是由于3代树枝形离子液体的构象由开放结构变为近乎球形的封闭结构, 从而表现出更加疏水的微环境。