



引用格式:马歌丽,孙福艳,钟海明,等.减压蒸发法制备深共熔溶剂及其理化特性研究[J].  
轻工学报,2020,35(2):1-6.  
中图分类号:TQ223.12;O65 文献标识码:A  
DOI:10.12187/2020.02.001  
文章编号:2096-1553(2020)02-0001-06

# 减压蒸发法制备深共熔溶剂及其理化特性研究

## Preparation of deep eutectic solvent by vacuum evaporation and research of its physicochemical property

马歌丽,孙福艳,钟海明,张方超,张帆

MA Geli, SUN Fuyan, ZHONG Haiming, ZHANG Fangchao, ZHANG Fan

郑州轻工业大学 食品与生物工程学院, 河南 郑州 450001

*School of Food and Bioengineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China*

**关键词:**  
深共熔溶剂;理化特性;减压蒸发

**Key words:**  
deep eutectic solvent;  
physicochemical  
property; vacuum  
evaporation

**摘要:**以草酸和氯化胆碱为原料,采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,研究草酸与氯化胆碱的物质的量比对所制备的深共熔溶剂外观状态和折射率的影响,以及温度对深共熔溶剂黏度和电导率的影响.结果表明:用该方法制备的深共熔溶剂为微黄、透明、黏稠、均一的稳定液体,随着草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小,深共熔溶剂的折射率逐渐增大;在同一草酸与氯化胆碱的物质的量比下,深共熔溶剂的黏度随温度的升高而减小,电导率则随温度的升高而增大;在同一温度下,深共熔溶剂的黏度随草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小而增大,电导率则随物质的量比的减小呈先增大后减小的趋势.

收稿日期:2019-05-28

基金项目:河南省自然科学基金项目(182300410070)

作者简介:马歌丽(1963—),女,河南省漯河市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为生物催化与转化.

**Abstract:** Using oxalic acid and choline chloride as raw materials, the deep eutectic solvent was prepared by vacuum evaporation. The effect of the molar ratio of oxalic acid and choline chloride on the appearance and refractive index of the deep eutectic solvent, and the effect of temperature on the viscosity and conductivity of the deep eutectic solvent were studied. The results showed that the deep eutectic solvent prepared in this experiment were all yellowish, transparent, viscous and uniform stable liquid. With the decrease of the amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride, the refractive index of the deep eutectic solvent increased gradually. At the same amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride, the viscosity of the deep eutectic solvent decreased with the increase of temperature. The conductivity of the deep eutectic solvent increased with the increase of temperature. At the same temperature, the viscosity of the deep eutectic solvent increased with the decrease of the amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride, while the conductivity of the deep eutectic solvent increased first and then decreased with the decrease of the amount of substance ratio of oxalic acid and choline chloride.

## 0 引言

深共熔溶剂(DESs)这一专业术语,于2003年由英国 Leicester 大学的 Abbott 及其团队提出<sup>[1]</sup>。深共熔溶剂一般是由季铵盐作为氢键受体(HBAs),酰胺类、有机酸类、氨基类、糖/糖醇等作为氢键供体(HBDs),按一定物质的量比,通过分子间氢键相互缔结熔融而形成的均一稳定溶剂<sup>[2]</sup>,无需纯化就可以获得纯度较高的产品。深共熔溶剂是一种新型的绿色溶剂,具有以下优点:制备原料均为常见的固体化合物,来源丰富,价格低廉,合成路线简单,合成过程中的原子利用率达100%,无毒环保;所形成的溶液热稳定性好,能溶解某些酶类并增强其催化活性;溶剂相互熔融后,凝固点降低,有利于低温保存;等等<sup>[3]</sup>。

深共熔溶剂的制备方法有多种,主要是加热法<sup>[4]</sup>、研磨法<sup>[5]</sup>和减压蒸发法<sup>[6]</sup>。采用加热法,温度一般控制在60~110℃,由于季铵盐在强碱和加热条件下容易发生 Hoffmann 消除反应,因而有副产物产生;采用研磨法,可以避免高温副产物的产生,但溶剂的水分不容易控制;采用减压蒸发法,可缩短溶剂形成过程,既可以控制溶剂的水分,又能避免高温副产物的产生。

由于具备原料天然、制备成本低、工艺简单、特性可调等诸多显著优势,深共熔溶剂迅速

成为当今生物化学领域研究的热点。B. N. Brose 等<sup>[7]</sup>以米根霉脂肪酶为生物催化剂,在深共熔溶剂中合成了一系列新型的二氢嘧啶-2H(1H)酮衍生物,该反应具有效率高、选择性好、时间短、条件温和、环境友好等特点,脂肪酶和深共熔溶剂可连续再利用4个周期。赵冰怡<sup>[8]</sup>将以氯化胆碱作为氢键受体、三甘醇作为氢键供体而制备的深共熔溶剂成功应用于芦丁的萃取,当氯化胆碱与三甘醇的物质的量比为1:4,于65℃温度下萃取20min时,芦丁的萃取效率可达96%。B. X. Han 等<sup>[9]</sup>在不外加催化剂的氯化胆碱和有机酸深共熔体系中,将果糖转化为轻甲基糠醛,转化率高于90%。H. Zhao 等<sup>[10]</sup>以大豆油代替 Miglyol 812 油脂,在优化条件下,发现深共熔溶剂中的南极假丝酵母脂肪酶 B(iCALB)催化大豆油与甲醇的转酯化反应的转化率高达88%。车建平<sup>[11]</sup>在由氯化胆碱和甲基磺酸制备的深共熔溶剂中,研究催化高酸值原料油和地沟油中游离脂肪酸的甲酯化反应,当氯化胆碱与甲基磺酸的物质的量比为1:2时,酯化率达99%。尤益辉<sup>[12]</sup>以氯化胆碱和乙二醇(物质的量比为1:2)为原料制得深共熔溶剂,并将其成功应用于 Ni-P 合金和 Ni-Co 合金的电沉积制备。

国内外相关文献中,均提及可采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,但有关减压蒸发法制备

深共熔溶剂的理化性质等的研究鲜有报道. 鉴于此,本文拟以草酸和氯化胆碱为原料,采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,考察草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂外观状态和折射率的影响,以及温度对深共熔溶剂黏度和电导率的影响,以期为深共熔溶剂在生物酶催化反应中的应用提供理论依据上的参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与仪器

试剂:氯化胆碱(质量分数为98%),上海麦克林生化科技有限公司产;草酸,天津市凯通化学试剂有限公司产. 以上试剂均为分析纯.

仪器:HH. S11-2型数显恒温水浴锅,上海博迅实业有限公司医疗设备厂产;DGG-9140型电热恒温鼓风干燥机,上海森信实验仪器有限公司产;DDS-307A型电导率仪,上海雷磁精密科学仪器有限公司产;Discoverg hr-1型流变仪,美国TA仪器公司产;RE-52AA型旋转蒸发器,郑州凯鹏实验仪器有限公司产;DDS-307A型手持折射仪,成都永航光学仪器有限公司产.

### 1.2 实验方法

**1.2.1 草酸/氯化胆碱深共熔溶剂的制备** 室温下,按物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2称取草酸和氯化胆碱,置于250 mL锥形瓶中,用150 mL去离子水溶解. 将配好的溶液倒入茄形瓶中,用旋转蒸发器在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下旋转蒸发,当观察到冷凝管中很少有水滴或者无水滴滴下时,取下茄形瓶称重,称量3次均恒重时停止旋蒸. 将制备的深共熔溶剂置于100 mL锥形瓶中,自然冷却至室温,然后放入4℃冰箱中,保存一周后,观察其外观状态.

**1.2.2 不同草酸与氯化胆碱物质的量比时深**

**共熔溶剂折射率的测定** 室温下,按草酸与氯化胆碱的物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2配制溶液,在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下,采用减压蒸发法制备深共熔溶剂,然后用手持折射仪测定深共熔溶剂的折射率.

### 1.2.3 不同温度时深共熔溶剂黏度的测定

室温下,按照草酸与氯化胆碱的物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2配制溶液,在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下,采用旋转蒸发器制备深共熔溶剂,然后利用流变仪,以10.0 rad/s的角频率,1.0%的张力,5℃/min的速率由20℃升温至45℃,测定不同温度时深共熔溶剂的黏度.

### 1.2.4 不同温度时深共熔溶剂电导率的测定

室温下,按照草酸与氯化胆碱的物质的量比分别为1.0:1.4,1.0:1.6,1.0:1.8,1.0:2.0,1.0:2.2配制溶液,在50℃,30 r/min,0.1 MPa(真空度)条件下,采用旋转蒸发器制备深共熔溶剂,然后利用电导率仪,将电极常数设置为0.986,测量量程常数调节为10.00 ms/cm,温度分别设置为25℃,30℃,35℃,40℃,45℃,测定不同温度时深共熔溶剂的电导率.

### 1.3 数据处理

所有实验一式三份独立进行,实验结果取3次重复实验的平均值. 测量数据以(平均值±标准偏差)表示.

## 2 结果与讨论

### 2.1 草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂外观状态的影响

按照不同的草酸与氯化胆碱的物质的量比制备的深共熔溶剂于4℃温度下保存一周后,其外观状态均为微黄、透明、黏稠、均一的稳定

液体. 这可能是因为作为 HBDs 的草酸和作为 HBAs 的氯化胆碱相互溶于去离子水中形成溶液后, 都以离子形式存在, 当水分被减压蒸发去除后, 分子间氢键缔结, 造成阴阳离子之间体积差增大, 静电引力减弱, 进而形成稳定液体.

### 2.2 草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂折射率的影响

草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂折射率的影响如图 1 所示. 由图 1 可以看出, 室温下, 当草酸与氯化胆碱的物质的量比在 1.0 : 1.4 与 1.0 : 2.2 之间时, 深共熔溶剂的折射率为 70.7% ~ 74.1%. 随着氯化胆碱物质的量的增加, 深共熔溶剂的折射率逐渐增大, 但总体变化幅度不大. 这可能是因为深共熔溶剂中氯化胆碱物质的量的增加意味着草酸相对物质的量的下降, 因而所提供的二元羧酸含量减少所致, 该结果与文献[13]报道的二元羧酸含量直接影响深共熔溶剂折射率的结果一致.

### 2.3 温度对深共熔溶剂黏度的影响

温度对深共熔溶剂黏度的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 在同一草酸与氯化胆碱的物质的量比下, 深共熔溶剂的黏度对温度变化较为敏感, 随着温度的逐渐攀升, 深共熔溶剂的

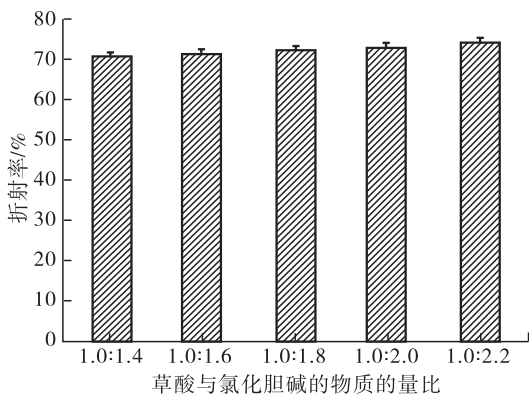


图 1 草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂折射率的影响

Fig. 1 Effect of the amount of sbstance ratio of oxalic acid/choline chloride on the refractive index of deep eutectic solvent

黏度逐渐减小; 在同一温度下, 随着草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小, 深共熔溶剂的黏度逐渐增大. 在本实验的温度范围内, 物质的量比为 1.0 : 2.2 的草酸/氯化胆碱深共熔溶剂在 20 °C 时黏度最大, 为 0.26 Pa · s; 物质的量比为 1.0 : 1.4 的草酸/氯化胆碱深共熔溶剂在 45 °C 时黏度最小, 为 0.05 Pa · s. 与离子液体一样, 深共熔溶剂的黏度也受范德华力、氢键作用和静电引力的影响<sup>[14]</sup>. 在温度逐渐升高的过程中, 深共熔溶剂中范德华力与氢键之间的作用力被削弱, 分子获得了能克服内作用力的动能, 使其能自由运动<sup>[15]</sup>. 且在同一温度下, 深共熔溶剂的黏度随氯化胆碱物质的量的增大而增大. 这可能是因为氯化胆碱作为氢键受体, 物质的量逐渐增加, 与氢键供体形成的氢键作用力增强, 而氢键作用力越强, 黏度也越大.

### 2.4 温度对深共熔溶剂电导率的影响

温度对深共熔溶剂电导率的影响如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 不同物质的量比的草酸/氯化胆碱深共熔溶剂的电导率随温度的升高而增大, 这与草酸/氯化胆碱深共熔溶剂的黏度随温度升高的变化趋势恰好相反. 这可能是因为随着温度的升高, 离子间范德华力和氢键间作

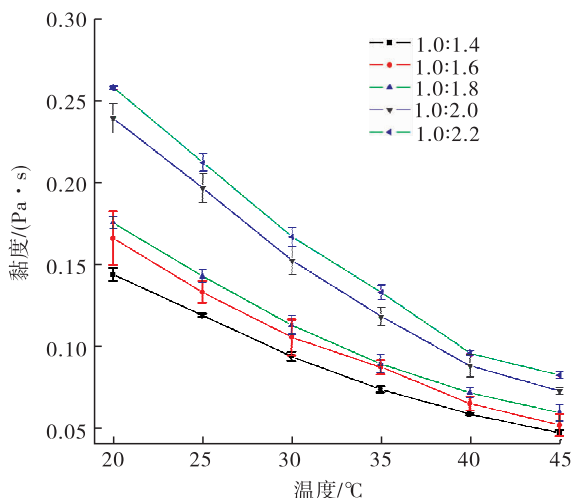


图 2 温度对深共熔溶剂黏度的影响  
Fig. 2 Effect of temperature on the viscosity of deep eutectic solvent

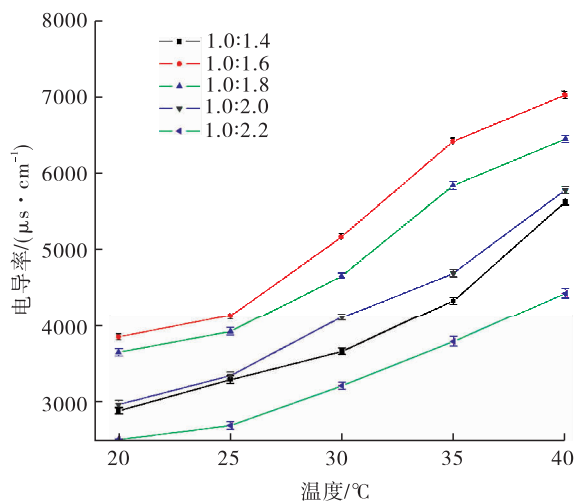


图3 温度对深共熔溶剂电导率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on the conductivity of deep eutectic solvent

用力减弱,各离子的自由移动性增强,而溶剂电导率的大小与该溶剂中可移动离子量的数量有关<sup>[16]</sup>。在同一温度下,深共熔溶剂的电导率随草酸与氯化胆碱的物质的量比的减少呈现先增大后减小的趋势。当草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,深共熔溶剂的电导率均达到同温度下的峰值。例如当温度为40℃,草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,深共熔溶剂的电导率出现最大峰值,为7110 μs/cm,这说明在40℃温度下,当草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,草酸/氯化胆碱深共熔溶剂中自由离子移动最为活跃。这可能是因为草酸和氯化胆碱中的空穴/离子比值较小,即载流子数目而非离子的流动性控制着电导率的大小,可用空穴的密度决定了空穴在适当空间内的利用率和电荷的传递<sup>[17]</sup>。

### 3 结论

本文以草酸和氯化胆碱为原料,采用减压蒸发法制备了深共熔溶剂,研究了草酸与氯化胆碱的物质的量比对深共熔溶剂外观状态和折射率的影响,以及温度对深共熔溶剂黏度和电

导率的影响。结果表明:当草酸与氯化胆碱的物质的量比在1.0:1.4与1.0:2.2之间时,减压蒸发制备的深共熔溶剂于4℃温度下保存一周后,为微黄、透明、黏稠、均一的稳定液体;室温下,当草酸与氯化胆碱的物质的量比在1.0:1.4与1.0:2.2之间时,深共熔溶剂的折射率为70.7%~74.1%,且随着氯化胆碱物质的量的增加,深共熔溶剂的折射率逐渐增大;在同一草酸与氯化胆碱的物质的量比下,深共熔溶剂的黏度随着温度的升高逐渐减小;在同一温度下,深共熔溶剂的电导率随草酸与氯化胆碱的物质的量比的减小呈现先增大后减小的趋势,且当草酸与氯化胆碱的物质的量比为1.0:1.6时,深共熔溶剂的电导率均达到同温度下的峰值。

深共熔溶剂的组成和温度均为影响深共熔溶剂性能的主要因素,实际应用中通过选择草酸与氯化胆碱的配比和温度,可以在一定范围内调节深共熔溶剂的折射率、黏度、电导率等理化特性指标,满足深共熔溶剂在分离过程、生物催化、电化学等诸多方面的灵活应用。该研究有助于解决深共熔溶剂在工业应用上因环境不匹配带来的应用瓶颈,为生物酶促反应等提供一个真正合适的介质环境,同时,为深共熔溶剂在工业应用上的发展和经济效益的提高奠定理论基础。

### 参考文献:

- [1] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003 (1):70.
- [2] 鲁超, 苏二正, 魏东芝, 等. 深共熔溶剂的生物催化应用[J]. 分子催化, 2015(4):390.
- [3] 韦露, 樊友军. 低共熔溶剂及其应用研究进展[J]. 化学通报, 2011(74):333.
- [4] 谭婷. 低共熔溶剂的制备及其在一些食品和

- 中药分析中的应用研究[D]. 南昌:南昌大学,2016.
- [5] 吴利欢,董基,陈志胜,等. 无溶剂研磨法合成3-取代色满-4-酮衍生物及其抑菌活性研究[J]. 化学通报,2016,11(79):1046.
- [6] 曾朝喜. 天然低共熔溶剂理化性质及其在脂肪酶催化转化应用中的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [7] BORSE B N, BORUDE V S, SHUKLA S R. Synthesis of novel dihydropyrimidin-2(1H)-ones derivative using lipase and their antimicrobial activity [J]. Current Chemistry Letters, 2012(1):59.
- [8] 赵冰怡. 深度共熔溶剂的制备、性质及其应用于芦丁萃取的研究[D]. 广州:华南理工大学,2016.
- [9] SONG Y L, QU Y S, HUANG C P, et al. Single-step conversion of cellobiose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) catalyzed by poly ionic liquid [J]. Advanced Materials Research, 2014(10):1004.
- [10] ZHAO H, ZHANG C, CRITTLE T D. Choline-based deep eutectic solvents for enzymatic preparation of biodiesel from soybean oil [J]. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2013(85/86):243.
- [11] 车建平. 胆碱类低共熔溶剂催化酯化反应及生物柴油的合成[D]. 鞍山:辽宁科技大学,2015.
- [12] 尤益辉. 深共熔溶剂中金属镀层的制备和性能的研究[D]. 杭州:浙江大学,2013.
- [13] 张欢欢,刘玉婷,李戎,等. 新型低共熔溶剂的制备、表征及物性研究[J]. 化学通报,2015(78):73.
- [14] 李娟. 咪唑类离子液体性质、制备及应用的研究进展[J]. 山东化工,2009,38(5):35.
- [15] 何志强,鄢浩,王骑虎,等. 温度对氯化胆碱/多元醇型低共熔溶剂物性的影响[J]. 上海大学学报(自然科学版),2015,21(3):384.
- [16] 刘书燕. 胆碱类低共熔溶剂组分间的氢键作用研究[D]. 新乡:河南师范大学,2017.
- [17] 张盈盈,陆小华,冯新,等. 胆碱类低共熔溶剂的物性及应用[J]. 化学进展,2013,25(6):881.