



Y1877568

# 学位论文数据集

中图分类号	TQ032.41	学科分类号	530.2410
论文编号	1001020110119	密 级	公开
学位授予单位代码	10010	学位授予单位名称	北京化工大学
作者姓名	文路	学 号	2008000119
获学位专业名称	化学工程与技术	获学位专业代码	0817
课题来源	国家自然科学基金	研究方向	离子液体
论文题目	离子液体粘度的 QSPR 研究		
关 键 词	离子液体, 粘度, QSPR		
论文答辩日期	2011.05.28	* 论 文 类 型	基础研究

## 学位论文评阅及答辩委员会情况

	姓名	职称	工作单位	学科专长
指导教师	于光认	副教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 1	陈晓春	教授	北京化工大学	化学工程、化学工艺
评阅人 2	孙巍	副教授	北京化工大学	化学工程
评阅人 3				
评阅人 4				
评阅人 5				
答辩委员会主席	陈晓春	教授	北京化工大学	化学工程、化学工艺
答辩委员 1	张建文	教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 2	孙巍	副教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 3	贾志刚	副教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 4	孙建军	副教授	北京化工大学	化学工程
答辩委员 5				

- 注：一. 论文类型：1. 基础研究 2. 应用研究 3. 开发研究 4. 其它  
 二. 中图分类号在《中国图书资料分类法》查询。  
 三. 学科分类号在中华人民共和国国家标准（GB/T 13745-9）《学科分类与代码》中查询。  
 四. 论文编号由单位代码和年份及学号的后四位组成。



## 摘要

离子液体（Ionic Liquids）是最近十几年刚出现的一类与传统有机溶剂十分不同的新型绿色溶剂。离子液体特殊的性质使得它被应用于分离、催化、电化学和功能材料等领域。离子液体已经成为绿色化学工艺中最热门的物质之一。但是，作为离子液体关键的物理性质，粘度阻碍了其研究应用的进一步发展。因此，对于离子液体粘度的深入理解是必要的，而当前这方面的研究又是相当缺乏的。本论文利用高斯软件和 CODESSA 软件，对六类离子液体在其粘度与结构之间建立了关联式，深入揭示了离子液体粘度的微观本质，对于离子液体的合成应用有着重要的指导意义。主要工作如下：

- 1、阐述了对离子液体粘度的直观认识，包括阳离子对粘度的影响、阴离子对粘度的影响和温度对粘度的影响。
- 2、从数据库中选出常压条件下数据最多的离子液体，并进行分类。离子液体粘度数据的选择规则依次是：相同温度，含水量最少，年份最近。最终得到六类共十三组离子液体粘度数据。
- 3、对得到的十三组粘度数据进行了定量结构性质关系(QSPR)研究，得到了较好的拟合模型（相关性系数  $R^2 > 0.8226$ ）。发现阴阳离子间静电作用和空间结构对离子液体粘度有着最重要的影响。
- 4、将本文结果与传统有机溶剂粘度的 QSPR 结果进行比较。有机溶剂的氢键相互作用和结构性质是粘度最重要的影响因素，与其不同，对阳离子固定的离子液体，阴离子的结构和阴阳离子间的静电作用是影响离子

液体粘度的重要因素；对于阴离子固定的离子液体，应该更侧重考虑阴阳离子间的静电作用和阳离子结构对粘度的影响。

**关键词：**离子液体、粘度、QSPR

## QSPR STUDY ON THE VISCOSITY OF IONIC LIQUIDS

### ABSTRACT

Ionic Liquids, which emerged over the few decades, are a class of compounds which have desirable properties. Because of the properties, ionic liquids differ from traditional organic solvents and have been employed in the fields of separation, catalysis, electrochemistry, functional materials, etc., thus making it one of the hottest subjects in green chemical research. However, viscosity is a key property of ionic liquids that is worth researching in order to expand their application domains. Low viscosity ionic liquids are needed, while in some instances; for example, high viscosity ionic liquids are also favored in applications such as stationary phases for gas-liquid chromatography and when used as lubricants, a certain viscosity range is generally required. Hence, and a deep understanding of ionic liquids viscosity is necessary. In this work, with the aid of two softwares, GAUSSIAN and CODESSA, the relationship between the structure and viscosity of six types of ionic liquids and structure is understood, the microscopic nature of ionic liquids viscosity is explained, and a guide for the synthesis and applications of ionic liquids is provided. Specifically, this work is mainly concentrated on the following:

1. Direct understanding based on the viscosity of ionic liquids is

expanded to include the effect of cation, anion and temperature on viscosity.

2. Selection and classification of ionic liquids from database which have the most viscosity data under 1atm. The selection of ionic liquids is based on least content of water and latest publication data. To this end, six types of ionic liquids comprising thirteen groups are obtained.

3. Quantitative structure-property relationship (QSPR) study is performed for all the selected data sets. The thirteen correlations are obtained with  $R^2 > 0.8226$ . From the result, it is found that the structure of cation-anion and electrostatic interaction between cation-anion play the most important role on the viscosity of ionic liquids.

4. Compared with the viscosity of organic solvents, it can be seen that intermolecular hydrogen-bonding interaction and structural characteristics are the main factors affecting viscosity; for cation-fixed ionic liquids, the structure of anion and electrostatic interaction between cation-anion play the most important role on the viscosity; for anion-fixed ionic liquids, the structure of cation and electrostatic interaction between cation-anion play the most important role on the viscosity.

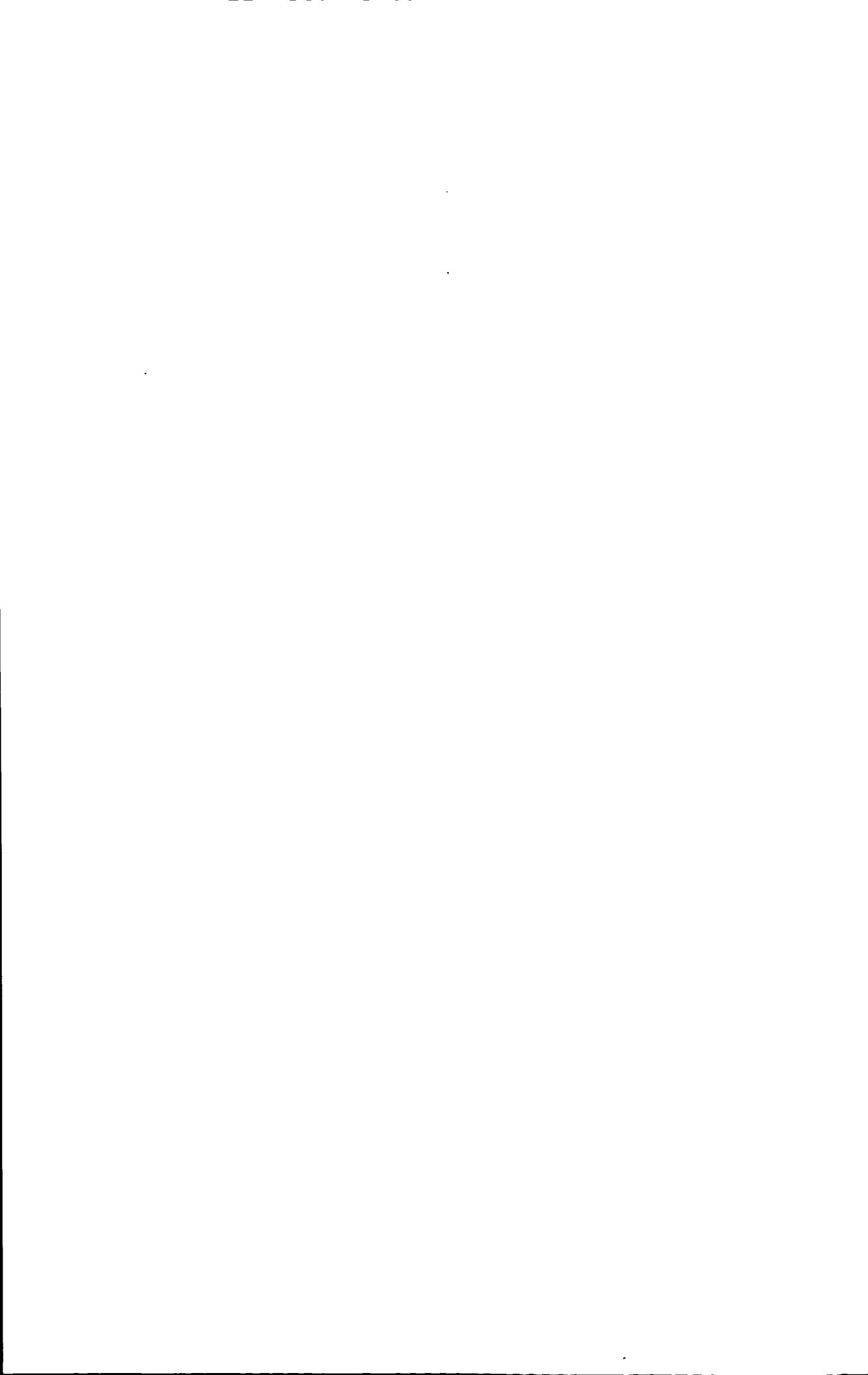
**KEY WORDS:** ionic liquids, viscosity, QSPR.

## 目录

<b>第一章 绪论.....</b>	<b>1</b>
1.1 离子液体和它的发展史.....	1
1.2 离子液体出现的历史背景.....	2
1.3 离子液体的特性.....	3
1.4 离子液体的种类与结构.....	3
1.5 离子液体的潜在应用.....	4
1.5.1 在化学反应中的应用.....	4
1.5.2 在气体分离中的应用.....	4
1.5.3 在液体分离方面的应用.....	5
1.5.4 作为清洁生产的溶剂应用.....	5
1.5.5 在电化学和储能技术中的应用研究.....	5
1.5.6 在燃料脱硫中的应用研究.....	6
1.5.7 在功能材料方面的应用研究.....	6
1.5.8 离子液体的其他应用研究.....	6
1.6 离子液体的物化性质.....	7
1.6.1 离子液体的粘度.....	7
1.6.2 离子液体的熔点.....	8
1.6.3 离子液体的热稳定性.....	8
1.6.4 离子液体的密度.....	8
1.6.5 离子液体的溶解性.....	8
1.6.6 离子液体的表面张力.....	9
1.6.7 离子液体的其他性质.....	9
1.7 定量结构-性质关系 (QSPR) .....	9
1.8 离子液体的 QSPR 研究进展.....	10
1.8.1 电导率和粘度的 QSPR 研究.....	10
1.8.2 界面张力的 QSPR 研究.....	10
1.8.3 熔点的 QSPR 研究.....	11
1.8.4 无限稀释活度系数的 QSPR 研究.....	11
1.8.5 生物毒性的 QSPR 研究.....	11
1.9 本文的展开.....	11

<b>第二章 离子液体粘度变化规律的定性分析</b>	13
2.1 温度对粘度的影响	14
2.2 阳离子结构对粘度的影响	14
2.3 阴离子结构对粘度的影响	15
<b>第三章 固定阳离子的离子液体粘度的 QSPR 研究</b>	17
3.1 前言	17
3.2 研究对象	19
3.3 建立模型	21
3.4 结果与讨论	25
3.4.1 I 组( $[C_2mim]^+$ )	26
3.4.2 II 组( $[C_4mim]^+$ )	28
3.4.3 III 组( $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ )	29
3.5 与有机物粘度研究结果的比较	31
3.6 小结	31
<b>第四章 固定阴离子的离子液体粘度的 QSPR 研究</b>	33
4.1 前言	33
4.2 研究对象	33
4.3 建立模型	35
4.3.1 IV 组 ( $[Tf_2N]^-$ )	35
4.3.2 V 组 ( $[BF_4]^-$ ) 和 VI 组 ( $[DCA]^-$ )	36
4.4 结果与讨论	37
4.4.1 IV 组 ( $[Tf_2N]^-$ )	39
4.4.2 V 组 ( $[BF_4]^-$ )	52
4.4.3 VI 组 ( $[DCA]^-$ )	54
4.5 与有机物粘度研究结果的比较	55
4.6 小结	55
<b>第五章 结论与展望</b>	57
<b>参考文献</b>	59

附录 .....	67
研究成果及发表的学术论文 .....	97
致谢 .....	99
作者和导师简介 .....	101

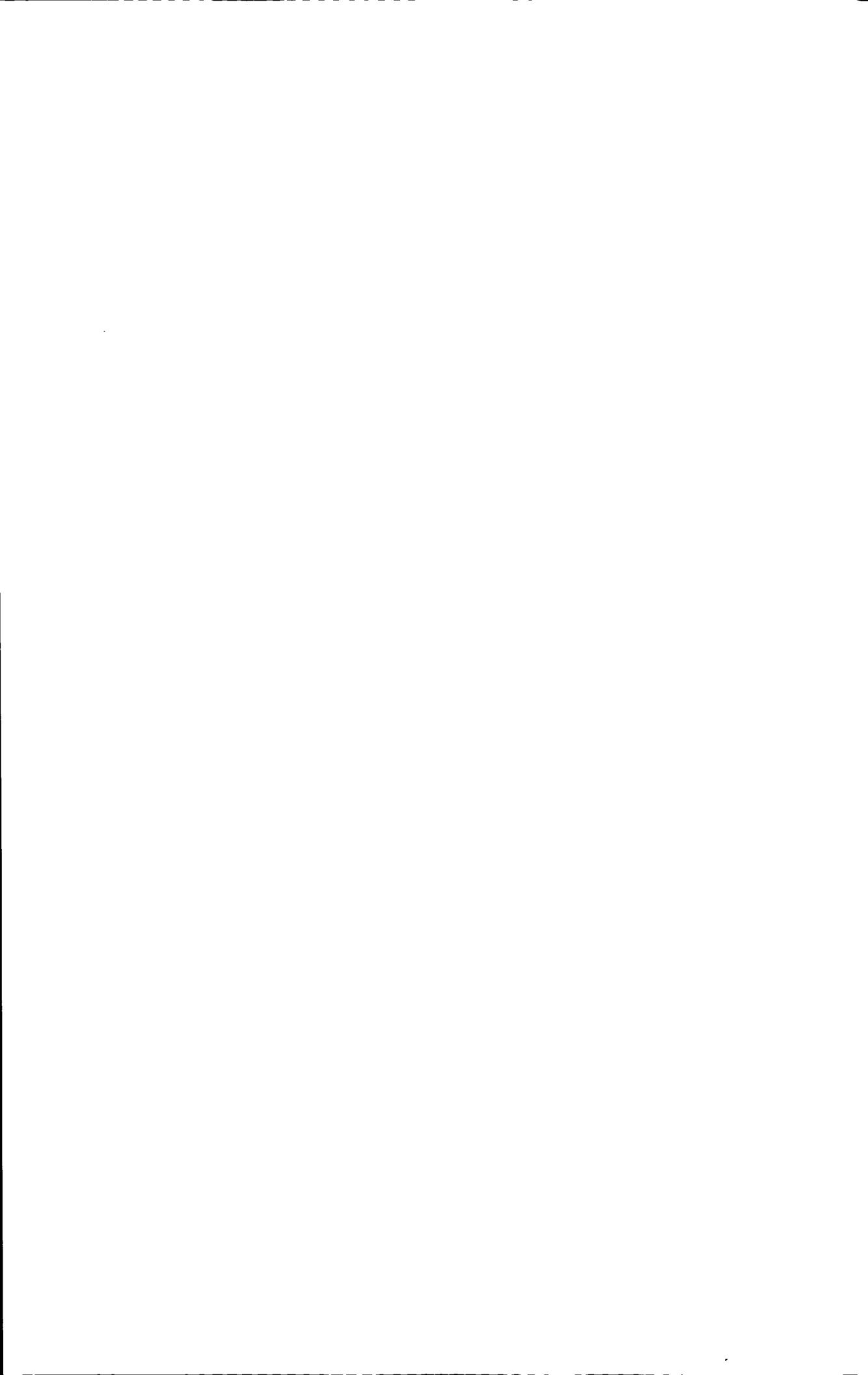


## Content

<b>Chapter 1 Literature Review .....</b>	<b>1</b>
1.1 Ionic Liquids and its History.....	1
1.2 Emergence of Ionic Liquids .....	2
1.3 Characteristics of Ionic Liquids .....	3
1.4 Species and Structures of Ionic Liquids.....	3
1.5 Applications of Ionic Liquids.....	4
1.5.1 Application of Ionic Liquids for Chemical Reactions .....	4
1.5.2 Application of Ionic Liquids for Gas Separation .....	4
1.5.3 Application of Ionic Liquids for Liquid Separation.....	5
1.5.4 Application of Ionic Liquids as solvents for Clean Production .....	5
1.5.5 Application of Ionic Liquids as solvents for Electrochemical and Energy Storage.....	5
1.5.6 Application of Ionic Liquids as solvents for Desulfurization .....	6
1.5.7 Application of Ionic Liquids as solvents for Functional Materials .....	6
1.5.8 Other Applications of Ionic Liquids.....	6
1.6 Physical and Chemical Properties of Ionic Liquids .....	7
1.6.1 Viscosity of Ionic Liquids .....	7
1.6.2 Melting Point of Ionic Liquids.....	8
1.6.3 Thermal stability of Ionic Liquids.....	8
1.6.4 Density of Ionic Liquids .....	8
1.6.5 Solubility of Ionic Liquids .....	8
1.6.6 Surface Tension of Ionic Liquids .....	9
1.6.7 Other Properties of Ionic Liquids.....	9
1.7 Quantitative Structure - Property Relationship (QSPR) .....	9
1.8 QSPR Study of Ionic Liquids.....	10
1.8.1 QSPR study of Conductance and Viscosity .....	10
1.8.2 QSPR study of Surface Tension .....	10
1.8.3 QSPR study of Melting Point.....	11
1.8.4 QSPR study of Activity Coefficient at Infinite Dilution.....	11
1.8.5 QSPR study of Biological Toxicity.....	11
1.9 Introduction of Thesis .....	11

<b>Chapter 2 Qualitative Analysis for Viscosity of ILs .....</b>	<b>13</b>
2.1 Temperature effect on ILs viscosity .....	14
2.2 Cation Structure effect on ILs viscosity .....	14
2.3 Anion Structure effect on ILs viscosity.....	15
<b>Chapter 3 QSPR Study for Viscosity of Cation-based ILs .....</b>	<b>17</b>
3.1 Introduction.....	17
3.2 Objective .....	19
3.3 Modelling.....	21
3.4 Results and Discussion.....	25
3.4.1 Group I ( $[C_2mim]^+$ ) .....	26
3.4.2 Group II ( $[C_4mim]^+$ ).....	28
3.4.3 Group III ( $P_{444}$ , $C_3NH_2^+$ ).....	29
3.5 Comparison of Organic Viscosity with QSPR Study.....	31
3.6 Summary.....	31
<b>Chapter 4 QSPR Study for Viscosity of Anion-based ILs .....</b>	<b>33</b>
4.1 Introduction.....	33
4.2 Objective .....	33
4.3 Modelling.....	35
4.3.1 Group IV ( $[Tf_2N]^-$ ) .....	35
4.3.2 Group V ( $[BF_4]^-$ ) and Group VI $[DCA]^-$ .....	36
4.4 Results and Discussion.....	37
4.4.1 Group IV ( $[Tf_2N]^-$ ) .....	39
4.4.2 Group V ( $[BF_4]^-$ ) .....	52
4.4.3 Group VI ( $[DCA]^-$ ) .....	54
4.5 Comparison of Organic Viscosity with QSPR Study.....	55
4.6 Summary.....	55
<b>Caprer 5 Conclusion and Prospects.....</b>	<b>57</b>
<b>References.....</b>	<b>59</b>

<b>Appendix .....</b>	<b>67</b>
<b>Publications.....</b>	<b>97</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>99</b>
<b>Resume of Author and Supervisor.....</b>	<b>101</b>



# 第一章 绪论

## 1.1 离子液体和它的发展史

一般来说，“离子液体”代表着它由离子组成。它们通常是熔融盐或者氧化物，作为一个化工过程溶剂的熔融盐，它的性质与水和有机溶剂是不同的。我们知道，在一些过程中，例如，将铝从氧化铝中还原的电化学过程，只能在熔融盐中进行而不能在水溶液中进行。然而，最近熔融盐的使用被认为具有局限性，因为它只适合于高温使用，而在室温上下很大范围内，离子液体都呈现为液态，且其最低的凝固点可以达到-96℃<sup>[1]</sup>。

第一个低熔点盐是硝酸盐，这个物质的熔点为 12℃，它是被瓦尔登于 1914 年合成出来的<sup>[2]</sup>。Hurley 和威尔在 1951 年开发了低熔融盐<sup>[3]</sup>，他们进行了电镀实验，利用溴化 N-乙基吡啶和无水的三氯化铝在常温获取了透明液体，这种液体的性质和无机盐很接近。但是，当时的研究者们仍然没有注意到这个发现的意义。

到了七十年代和八十年代，人们开始对之前合成的离子液体展开了进一步的研究，发现它的稳定性非常好，能够与苯进行任意比例的互溶，而且它们是烷基化反应很好的介质，这些研究使得离子液体的发展得到了进一步的推进<sup>[4]</sup>。在此阶段，人们对这些液体的研究，主要用于电化学应用。在八十年代中期，低熔点的离子液体被弗莱等人建议作为有机合成的溶剂<sup>[5]</sup>。1982 年，Hussey<sup>[6]</sup>报道了一种新液体，它是由三氯化铝与[emim]Cl 所合成的。这种液体的电导率比烷基吡啶类的离子液体要高出两倍到三倍，然而它的粘度却为后者的二分之一<sup>[7]</sup>。此外，在配位化学领域，离子液体的应用也得到迅速的发展<sup>[8]</sup>。

在二十世纪，一种新的离子液体[emim][BF<sub>4</sub>]在实验中产生，它是由将甲醇作为溶剂，然后将[emim]I 和 Ag[BF<sub>4</sub>]混置其中得到的。所得到的[emim][BF<sub>4</sub>]的熔点很低，仅为 12℃，另外一种可以制得这种离子液体的方法是将[NH<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]与丙酮混合<sup>[9]</sup>。到二十世纪九十年代，基于二烷基咪唑阳离子的更多的离子液体被合成，在以后的开发和应用中这些物质被广泛的用到，因为虽然它们的物化性质与三氯化铝体系相差不多，但是却对水和空气并不敏感。众所周知，环境是人类赖以生存的基础，随着科技的发展导致环境问题日益突出，人们逐渐开始对此关注，各个研究领域的学者都在寻求环境友好材料和环境友好技术。到 1995 年，化学家开始注意到离子液体这一绿色新材料，接下来其熔点、密度以及粘度等物化性质与其阴阳离子结构间的关系也开始被研究到。Seddon 和他的同伴<sup>[10]</sup>对咪唑类离子液体进行研究，测定了晶体的结构并且同时也利用了红外光谱技术，发现此类离子液体中存在着氢键。Pierre 在 1996 年也对咪唑类离子液体进行了研究，它通过将阳离子上的取代基进行变化来制得一批离子液体，由这些离子液体物化性质的比较研究，他得出结论：如果阳离子对称性越好则

其对应的离子液体的熔点会越高；离子液体的粘度和熔点都会随着阴离子间氢键的存在而变高；对于阳离子上带有长支链的离子液体，其在有机物中的溶解度增大。Seddon 和他的同伴在 1997 年进行有机合成反应时，溶剂使用的是离子液体，这样提高了反应的选择性，也增高了产物的收率。离子液体可以被回收并且对环境不造成污染，它因此被认为是作为“绿色介质”的最有前景的物质之一，当前它已经被纳入到科技研究的前沿领域，尤其在西方国家，作为很多领域的科技领跑者，他们对离子液体的研究已经非常重视。Reed 和他的同伴系统性的研究了阴离子取代基对熔点的影响，他们发现当阴阳离子间范德华力起主导作用或者氢键起主导作用时，离子间的非有效堆积是影响其熔点的关键因素。同年，Earle 在进行药物合成的时候用到了离子液体，而且发现在此过程中没有生成毒性副产物。

二十一世纪初，一些新型的离子液体被 Leone 和他的伙伴合成<sup>[11]</sup>，这些新型的离子液体的特点是取代基链很长，而且离子液体是配合物，它们开辟了离子液体研究的新天地。这个研究团体还继续关注了当将离子液体置于 DNA 中时它们的存在状态，并且发现当改变核酸时，例如改变核酸的顺序，可以控制离子液体的性质。Ohno 和他的伙伴<sup>[12]</sup>将离子液体放置于 DNA 薄膜中并测量了其导电性，结果发现薄膜的导电性增强了，需要说明的是离子液体本来就有催化功能<sup>[13]</sup>。接着关于噻唑类离子液体和功能化离子液体的合成被相继报道，其中前者是由 Tames<sup>[14]</sup>合成的，后者是由功能化季铵盐分别与氯化锰和氯化锌反应制得的<sup>[15]</sup>。Holbery 和他的伙伴<sup>[16]</sup>于 2002 年，发现了离子液体很好的一个工业前景，他们合成出了硫酸酯类离子液体，这种液体不仅性能很好，更重要的是，其原料为一种很便宜的工业原料，可以看到，离子液体的合成不再具有偶然性和盲目性，而是可以根据一定的目的来设计合成而获得了。

从二十世纪九十年代以来，研究离子液体已经成为学者们追逐的热点，与离子液体内容有关的报道被大量的发表，为指数上升趋势。全球关注离子液体研究的国家已经越来越多了。

## 1.2 离子液体出现的历史背景

化学化工领域的发展与人们的日常生活是息息相关的，它为人类的生活提供了便利，使得物质生活得到了大大的优化。然而，它也相应的产生了负面效应，化学化工过程往往产生大量的有毒物质，并且有些已经对生态化境产生了很大的破坏，甚至威胁到地球的生态<sup>[17]</sup>。面对这样的局面，人类开始思考化学化工的发展方向和出路。

1992 年，一个新的理念“绿色化学”由美国学者 Anastas 首先提出，接着很快就得到了全球学者的广泛认同。“绿色化学”的宗旨是尽量少用或者不用到有害材料进行生产，并且保证无有毒副产物的生成。

Warner 和 Anastas 于 1998 年在“绿色化学”的概念上提出了十二条原则，进一步

规范了绿色化学的标准。参照这十二条原则的内容，传统溶剂显然全部被列入了具有危害性的化学物质行列，这是因为，传统的溶剂都很容易挥发，然而使用量又很大。一直以来，人们的理想就是发现一种无毒无害的新型溶剂，离子液体像一颗希望之星，让化学人看到了方向。由于离子液体的诸多优良特质，使得它被认为是替代传统有机溶剂的理想物质<sup>[18-22]</sup>。

最近一些年，新生的绿色溶剂离子液体已经逐渐发挥着越来越重要的作用，例如在有机合成方面、电化学过程、萃取分离过程和催化反应过程等领域它们取代了有机溶剂。并且，在材料、环境、工程和生命科学的研究中也已经看到离子液体的应用了，这归功于各种新的离子液体的不断涌现。离子液体在绿色化学研究领域已经占有了一席之地，成为其中一个重要的部分。

### 1.3 离子液体的特性

与传统的有机溶剂不同，离子液体作为溶剂的特性如下所示：蒸汽压小，可以说几乎没有，这个特点使得离子液体易于储存，对环境友好；加热不分解，热稳定性好，例如[emim][Tf<sub>2</sub>N]加热到400℃仍然保持为稳定的液体，而且化学稳定性良好，对水和空气稳定；离子液体，从其名称可以知道一般呈现为液体，且它呈液态的温度范围很大，这是它低熔点的特性导致的；电导率高，一般在10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup> S/m数量级，常因其宽泛的电化学窗口而用于电化学领域；它的一个不可忽视的特性是具有优良的溶解性，这表现为离子液体对无论是无机物还是有机物都能溶解的很好；它可以通过阴阳离子随意组合而得到，使得其结构具有多样性、可调性，这样通过设计就可以得到想要的离子液体物化性质了；离子液体还表现出酸性，由于其结构可调使得其酸性也可以通过调节得到；另外，它还具有不可燃性和热容量大的特点。

### 1.4 离子液体的种类与结构

由离子液体的特性可以知道，其结构具有可调性，这使得理论上可以存在的离子液体数超过10<sup>10</sup>，但是实际可以合成的数目却远小于10<sup>10</sup>。也就是说，实际能组成离子液体的阴离子和阳离子种类和个数是有限的。

离子液体的分类有多种形式，从分类者思考的角度不同分类形式也便不同了，具体分类如下：由结构划分，阳离子有五元环阳离子（咪唑类、三唑类）；六元环阳离子（吡啶类、哌啶类、吗啉类）；四面体阳离子（季铵类、季磷类），阴离子有多核类（[Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>、[Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>-</sup>、[Au<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>、[Fe<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup>、[Sb<sub>2</sub>F<sub>11</sub>]<sup>-</sup>等）；单核类（[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[ZnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[SnCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>、[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>、[CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>等）；作为普通常见的离子液体，按阳离子可以分为烷基取代的咪唑阳离子，

简记为 $[R_1R_2R_3mim]^+$ ；烷基取代的吡啶阳离子，简记为 $[RPy]^+$ ；烷基季铵阳离子，简记为 $[NR_xH_{4-x}]^+$ ；烷基季磷阳离子 $[PR_xH_{4-x}]^+$ ；烷基锍阳离子 $[SR_xH_{3-x}]^+$ ，按阴离子分为有 $[BF_4]^-$ 、 $[PF_6]^-$ 、 $[NO_3]^-$ 、 $[SO_4^{2-}]$ 、 $[CH_3COO]^-$ 、 $[SbF_6]^-$ 、 $[ZnCl_3]^-$ 、 $[SnCl_3]^-$ 、 $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ 、 $[C(CF_3SO_2)]^-$ 、 $[CF_3CO_2]^-$ 、 $[CF_3SO_3]^-$ 、 $[CH_3SO_3]^-$ 等。

另外，阴离子还可以分为金属类和非金属类，其中金属类例如 $AlCl_4^-$ 、 $CuCl_2^-$ 等；有机类和无机类；疏水类和亲水类，其中基于 $BF_4^-$ 的阴离子溶于水，然而基于 $PF_6^-$ 和 $Tf_2N^-$ 阴离子的离子液体为疏水性的不溶于水；按酸碱性还可以分为中性、酸性、碱性阴离子和两性阴离子，酸性阳离子和碱性阳离子。

## 1.5 离子液体的潜在应用

离子液体已经应用于商业，例如，季铵盐用于相转移催化和金属提取作用。由于所有离子液体的潜在用途还没有被完全开发，他们不可能被全部列举在这里，然而在这里描述了一些应用到其独特性质的例子。

### 1.5.1 在化学反应中的应用

离子液体已经成功被应用于加氢，异构化、烷基化反应以及Heck和Suzuki耦合反应等等。这些研究可以在威尔顿（1999）的文章中发现。在一般情况下，研究人员发现，与传统的有机溶剂相比，离子液体的反应率和选择性良好或者较好。它们甚至被证明是生物催化反应的优秀媒介。

将离子液体作为溶剂来进行活性自由基聚合，是目前高分子合成化学的重要研究方向，Perrier和他的同伴报道了关于在离子液体中进行可逆加成-断裂链转移反应的研究，这属于一种活性自由基聚合反应<sup>[23]</sup>，结果发现，使用离子液体时聚合的速率比起在其他情况下要大，得到的聚合体的分子量更大且分布更窄，而且研究结果与离子液体的结构相关。

### 1.5.2 在气体分离中的应用

离子液体具有良好的吸收溶解气体的能力<sup>[24]</sup>。Blanchard和他的同伴<sup>[25]</sup>发现 $CO_2$ 在离子液体中具有较大的溶解度。Anthony及Aki实验室<sup>[26-27]</sup>先后在高压条件下将 $CO_2$ 通入 $[emim][SO_4]$ 、 $[bmim][BF_4]$ 、 $[bmim][DCA]$ 、 $[bmim][PF_6]$ 、 $[bmim][NO_3]$ 、 $[bmim][Methide]$ 和 $[bmim][Tf_2N]$ 中观察并分析其吸收情况。结果表明， $CO_2$ 的溶解度随着阳离子的烷基链增长而增高，并且发现 $CO_2$ 在阴离子是氟化物的离子液体中溶解度是最大的。Byung-Chul Lee和他的同伴<sup>[28]</sup>利用 $[bmim][Tf_2N]$ 来吸收二氧化碳、丙烷

气体、丁烷气体、丁烯气体，实验温度为 208K 到 340K，压力为 0.02MPa 到 4.8MPa，得到其气体吸收率，实验结果显示，烯烃类气体的吸收率要高于烷烃类气体。Hert 和他的同伴<sup>[29]</sup>在氧气中加入一定的 CO<sub>2</sub> 气体（298.15K，1.3MPa，摩尔比 1:1），用来提高 O<sub>2</sub> 在离子液体[hmim][Tf<sub>2</sub>N]中的溶解度。发现，O<sub>2</sub> 的溶解度在加入 CO<sub>2</sub> 后明显提高了。Anderson 和他的同伴<sup>[30]</sup>在 25℃、40℃ 和 60℃，0.4MPa 下测量了 SO<sub>2</sub> 在 [hmim][Tf<sub>2</sub>N]中的溶解度。发现，尽管在压力较低的条件下，SO<sub>2</sub> 溶解在[hmim][Tf<sub>2</sub>N]中的摩尔分数也能够达到 0.85。

### 1.5.3 在液体分离方面的应用

因为阴离子、阳离子和取代基的可选择性为离子液体在不同的化合物中溶解性的调适提供了巨大的机会，使得这些新的化合物可以更好的用于液体的分离。这个概念是被 Fadeev 和 Meagher 在 2001 年提出的，他们使用了一种离子液体将醇从发酵液中提取出来。由于所使用的离子液体相对差的选择性以及离子液体在水溶液中可衡量的溶解性，使得这种做法可能不是一个完美的应用。它表明了人们对于离子液体/有机物和离子液体/水的相行为控制因素理解的不足，但其实离子液体是可以被选择性设计来进行液/液分离的。同样，Rogers 和他的伙伴在 2000 年也开发了离子液体/水两相系统的应用，通过加入金属螯合剂来完成金属提炼。

### 1.5.4 作为清洁生产的溶剂应用

正如 Blanchard 和 Brennecke 提到的，许多离子液体对于无论是极性还是非极性的化合物都有着很显著的溶解性。例如，室温下萘在[bmim][PF<sub>6</sub>]中的溶解能力大约是 30%(摩尔)。它在一个例如 n-己烷的非极性溶剂中的溶解性甚至更大。然而，比起乙醇在 n-己烷中的溶解性，乙醇在[bmim][PF<sub>6</sub>]中同样很高。与离子液体不同，大多数传统溶剂没有能力对大量的极性和非极性化合物进行溶解。这样，离子液体就极有潜力作为清洁溶剂，特别是在批量设备清洁中要使用大量溶剂的时候。它的优势在于残留的离子液体仍然停留在表面，这归功于离子液体没有挥发性的特点。因此第二次漂洗时可能水会被需要，这将会造成包含离子液体在内的水流的浪费。尽管有这个不足，但是离子液体在另外一些地方的清洁应用仍然具有着吸引力。

### 1.5.5 在电化学和储能技术中的应用研究

随着电化学领域研究范围的拓宽，人们逐渐发现离子液体的特性使它非常适合参与到电化学研究中，目前，离子液体也已经渗透到电化学的各个领域之中，并显示出

了其巨大的潜力<sup>[31-34]</sup>。

可再生能源，如太阳能、风能及水能是世界上最丰富且最具潜力的清洁能源，但由于其不稳定性或分布上的一些特点，使得这些能源的储存成为难题，阻碍了其大规模被应用，关键的储能技术包括寻找热储存介质和研发适用的热转化流体。而传统的用高温水来进行热传导的方法效率很低，另外导热油只能在很窄的范围内适用。因为温度变化范围大，所以人们考虑到把气体作为传热载体，但是发现效率远低于使用液体时。离子液体因为其液程宽、热容和密度大，并且热稳定性及化学稳定性都很好，在储能、储热应用中成为最佳替代介质之一。离子液体作为新型储能材料，它的设计开发及应用推广，必将进一步带动新能源的广泛开发与利用。

### 1.5.6 在燃料脱硫中的应用研究

近十年来，欧美很多国家陆续颁布了一系列石油产品清洁的新标准，硫含量的限制是其中的一项重要内容。随着世界环保法规日趋严格，各国对燃料油中的硫含量提出了更加严格的要求。

离子液体对噻吩类含硫化合物有较好的萃取能力<sup>[35-43]</sup>，已经被应用到燃油的脱硫实验中，Bosmann 和他的同伴发现由咪唑阳离子组成的离子液体对噻吩类含硫化合物具有较好的溶解能力。

### 1.5.7 在功能材料方面的应用研究

功能化离子液体就是将官能团接枝到离子液体上，包括阴离子结构或阳离子结构上，用来达到特殊的目的<sup>[44]</sup>。目前，有醇、醚、酰胺、酸等官能团已经被承载于离子液体上。在有机合成中，例如，作为反应介质或催化剂，功能化离子液体可以使催化剂的活性以及稳定性高更好，且使得反应的选择性和转化率更高。

刘维明和他的同伴制备了多种咪唑啉类离子液体作为润滑剂，实验发现烷基咪唑四氟硼酸盐离子液体对钢/钢、钢/铝、钢铜、钢/陶瓷以及陶瓷/陶瓷等体系具有良好的减阻抗磨和高承载能力，这种多功能的润滑材料有着很好的发展前途。通常石油基润滑油的倾点较高、粘度指数低、热氧化稳定性不好而且具有挥发性，这些使得石油基润滑油不容易满足应用要求。然而，理想的润滑油所需要的性能离子液体都具备，这使得离子液体在空间技术、信息技术以及精密机械等领域都有着良好的应用前景。

### 1.5.8 离子液体的其他应用研究

#### 1.5.8.1 用离子液体溶解纤维素

对于难以降解的化学合成的纤维，应该提倡被少用甚至不用，站在环保的立场，尽量采用天然纤维是符合绿色环保要求的，从这点上，对于提高天然纤维素应用的广泛性，尤其是研究新的加工技术和新的品种就显得特别重要。Swatloski 和他的伙伴<sup>[45]</sup>想到了将纤维素溶解在离子液体中的方法，研究中涉及到七种咪唑盐，纤维素包括纸浆纤维和过滤纸等。他们通过不同的溶解条件发现，当纤维素混合在[emim]Cl 中，并给予微波加热的条件下，纤维素的溶解度为 25%（质量），而且，当向溶液中加入水或者其他溶有丙酮、乙醇的溶液时，发现沉淀重新析出。另外，好的再生方法还可以得到优良品质的纤维素。

### 1.5.8.2 离子液体[bmim][PF<sub>6</sub>]作为聚合物 PMMA 的增塑剂

Scott 和他的同伴研究制备了聚合物 PMMA，这种聚合物是由含不同比例的 [bmim][PF<sub>6</sub>] 或 DOP 制取的，接着测定了其 T<sub>g</sub>（玻璃化温度）、弹性模量和热重损失等性质随着增塑剂量的变化情况，并作出比对。所得结果与传统的增塑剂 DOP 进行比较，发现，使用离子液体的情况下聚合物的热稳定性变得更好，弹性模量更宽，玻璃化温度更低，而且离子液体制取得到的聚合物更柔软，使用温度范围更宽，增塑剂的蒸发损失以及流失更小。

### 1.5.8.3 离子液体在石油化工中的应用

离子液体在石油化工方面的相关报道很多，且得到了较为理想的效果，有望取代传统石油化工工艺中被大量使用的但是具有挥发性和易燃性的有机溶剂。离子液体在轻质油品脱硫、轻烃异构化、低碳烯烃齐聚、碳四烷基化、芳香烷基化和芳香烃酰基化中有着广泛的研究。

## 1.6 离子液体的物化性质

### 1.6.1 离子液体的粘度

粘度对于离子液体是一种重要的物理性质。一般来说，离子液体在室温下粘度的范围很宽为 10~500 mPa·s。由于氢键、范德华力或者阴阳离子间静电作用力的存在，大多数离子液体有着高粘度，一般在室温下为几百厘泊。与传统的有机溶剂相比，离子液体的粘度一般高出 2~3 个数量级。例如，[dmim][BF<sub>4</sub>] 在室温的粘度值为 120 cP，然而丙酮的粘度值仅为 2 cP。高粘度给化工过程造成了问题，包括耗能大，对溶解、过滤等过程也有负面影响，它减小传递效率、减小分离过程速率。然而，在一些其他的

情况下，需要有一个特定的粘度值的离子液体，例如，润滑油 15W/30 适用于-15 到 -30℃。因此，有着特定粘度值的离子液体是被需要的。

### 1.6.2 离子液体的熔点

离子液体的熔点是其重要性质，一般其熔点都很低，部分离子液体的熔点达到了 -96℃以下，由研究知道，结构不对称性的离子液体其熔点低。将晶胞进行填充或者提高离子液体结构的对称性都可以提高熔点。在组成类似的情况下，如果阳离子的结构尺寸更大会使得其熔点降低，因为随着阳离子的体积增大其电荷越弥散，对称性越差。这说明，考虑影响熔点因素时电荷量和电荷的分布也是不可忽视的部分。

### 1.6.3 离子液体的热稳定性

与水和大多数有机溶剂不同，一些离子液体在 400℃以上在仍以液体形式存在，使之有着良好的动力学可控性和优良的催化活性。离子液体的热稳定性主要决定于其碳、氢与杂原子间键合力的强弱。例如，直接由膦质子化作用或胺质子化作用得到的离子液体，其热稳定性较弱，大多含有三烷基铵离子的离子液体分解温度在 80℃以下。Fuller 和他的同伴<sup>[46]</sup>研究了强还原性金属（如锂、钠等）与离子液体的相互作用，结果表明离子液体在强还原剂存在的条件下也具有较高的稳定性。

### 1.6.4 离子液体的密度

影响离子液体密度的因素主要是阴阳离子的种类，对目前已经合成出来的离子液体的密度测量结果显示它们的密度都比水大<sup>[47-48]</sup>，一般离子液体的密度都处于 1.1~1.6g/cm<sup>3</sup>。阳离子对粘度的影响表现在，当其体积越大时使得密度越小，当其结构发生很小的变化时都会使得密度发生变化。阴离子对密度的影响也很突出，大块的阴离子或者其配位能力弱都会使得其密度大，从这一点上出发的时候没有考虑阳离子对密度的影响<sup>[49]</sup>。

### 1.6.5 离子液体的溶解性

溶解性反应了溶剂的溶解能力，离子液体因其良好的溶解性，在萃取过程和反应中常常被作为介质使用，我们知道萃取过程中碰到的常是有机溶剂和水的混合物，当使用离子液体而非有机物作为萃取剂时取得了更好的结果。其结构的可调性使得其溶解能力也具有可调性，这显然是值得研究者所注意的。一些离子液体可与水形成一个

混溶区，这一性质可用于液液萃取的绿色分离过程中。若离子液体的介电常数足够大就可与有机溶剂完全互溶，由此可见介电常数对离子液体在有机溶剂中的溶解性影响是非常显著的。 $[BF_4^-]$ 类离子液体在水中的溶解度很大，它易溶于水中，然而 $[PF_6^-]$ 和 $[Tf_2N^+]$ 类的离子液体却是疏水型的，它们几乎不溶解于水中。对于有机物和无机物来说，离子液体在其中的溶解性普遍较好，甚至像纤维素这类难溶解性物质很多却能在离子液体中溶解。

### 1.6.6 离子液体的表面张力

组成不变的液体在外部条件相同的条件下具有不变的表面张力。水的表面张力值在 298K 时为  $75.8\text{mJ/m}^2$ ，正烷烃一般在  $16\text{-}27\text{mJ/m}^2$  之间。离子液体的表面张力一般介于水和普通有机溶剂之间，目前对于离子液体表面张力的测定报导不多，已知文献报道表面张力最大的离子液体为  $C_9[MIIm]_2\text{-BF}_4^-$ (1, 1'-亚壬基-3, 3'-二甲基-双咪唑阳离子四氟硼酸盐)，其大小为  $61.2\text{mJ/m}^2$ (298K)；而杨家振和他的同伴利用泡压法(Forced Bubble Method)在温度为 278.15-323.15K 下测得的离子液体 EMISE(1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯)的表面张力最小，只有  $4.8\text{ mJ/m}^2$  (298K)。

### 1.6.7 离子液体的其他性质

**酸性和配位能力：**离子液体的酸性和配位能力主要由阴离子的性质所决定，通过选择阴离子的类型可以得到多种介于强碱/强配位能力与强酸/无配位能力之间的介质。

**极性：**检测离子液体的极性有两种方法，一是溶剂化显色方法，另一个是荧光染料方法<sup>[50-51]</sup>。通过检测离子液体的极性，并与其他物质比较发现，其极性普遍与短链醇相似，而且如果要提高离子液体的极性，可以通过增加咪唑环上的功能基团来实现<sup>[52-54]</sup>。

## 1.7 定量结构-性质关系 (QSPR)

面对由实验获得的大批数据，化学研究者们开始考虑如何从中获得更丰富更有价值的信息。随着研究领域的交叉发展，“计算化学”出现了，它是将统计方法应用到化学研究中，从化学数据中发现规律的一种科学研究方法，QSPR 就是此领域的一个重要分支。

QSPR 就是在各种计算方法和统计工具的基础上，得到化合物的物性与其结构间的关系，当然这是建立在承认其物化性质可以由结构表示的基础上的<sup>[55-58]</sup>。利用此方

法可以达到人们所期望的研究目的，因为得到结构性质间的定量的关系就可以通过处理结构来使性质符合要求，另外可以由实际测量的性质数据分析出其结构相关信息<sup>[59]</sup>。目前已经出现了相关软件，有 SYBYL、CODESSA、Cerius 等，它们可以用来进行描述符的运算，选参和建模，并可以进行交互检验，另外还有 MOPAC 和 DRAGON 等。

QSPR 可以建立准确的相关模型，并对化合物的活性、性质做出预测，为化合物的测定、评价提供了一种简便、实用的途径。

## 1.8 离子液体的 QSPR 研究进展

利用离子液体进行 QSPR 研究已经涉及其熔点 ( $T_m$ ) 性质、界面张力 ( $\sigma$ ) 性质、无限稀释活度系数 ( $\gamma \infty i$ )、和分配系数 ( $\log P$ )、生物毒性 ( $\text{lgEC}_{50}$ ) 等领域。

### 1.8.1 电导率和粘度的 QSPR 研究

液体的密度、其相对分子质量、粘度以及离子的体积等都会影响到其导电性能<sup>[93]</sup>。因此，想要直观的预测它们对于离子液体导电率的影响不容易，而在很大范围内，离子液体的粘度越大其导电性就会越不好。

Katsumi Tochigi 和他的同伴<sup>[60]</sup>在 2007 年使用一个多项式展开方法构造了离子液体粘度的 QSPR 模型。分子描述符是使用分子轨道的计算和化学 3D 性质的计算得到的，为确定非线性多项式展开方程的系数，他们采用了遗传算法。所得关联方程可以被应用于阳离子为烷基胺，吡咯，哌啶，吡啶和咪唑，阴离子为氯、溴等类型的离子液体粘度的预测。该研究发现，阳离子大小对传导率和粘度的影响显示出了非线性关系，且随着偶极矩的增加粘度增加为原来的 1.4 倍。阳离子体积对离子液体粘度的影响表现为，阴离子体积增大，粘度减小，且当阳离子趋于球状时粘度随之增加。

Riccardo Bini 和他的同伴<sup>[61]</sup>在 2008 年对一系列基于双三氟醚甲基硫酰咪唑阴离子的离子液体建立了传导率和粘度的 QSPR 模型。在 293K 和 353K 均得到令人满意的传导率和粘度的 QSPR 关联。研究分析发现在两个温度下影响离子液体粘度最重要的因素都可以解释为阴阳离子间的相互作用。

Matsuda 和他的同伴<sup>[62]</sup>对电导率 ( $\kappa$ ) 和黏度 ( $\eta$ ) 进行了结构性质间关系的研究，采用的是基团贡献方法，结果发现对这两个物性起主要贡献的基团是阳离子、侧链以及阴离子。

### 1.8.2 界面张力的 QSPR 研究

离子液体界面分子的不对称场使得其产生界面张力，主体作用力与界面作用力之间的差别大导致张力变大。碳原子数量对界面张力是有影响的，Huddleston 和他的伙伴通过研究[C<sub>n</sub>mim][PF<sub>6</sub>]、[C<sub>n</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]发现<sup>[48]</sup>表面张力随着碳原子数增多而变小。

Tamm 和他的伙伴<sup>[63]</sup>利用三参数模型（包括<sup>0</sup>CIC、FNSA-2、H-donors，且使用到 CODSESSA-Pro 程序）预测了三种离子液体的无限稀释活度系数，研究对象为 38 个有机物分别溶于[bmpy][BF<sub>4</sub>]、[em<sub>2</sub>im][Tf<sub>2</sub>N]和[emim][Tf<sub>2</sub>N]中形成的混合液，结果在 313K 和 343K 均获得可靠且稳定的模型。

### 1.8.3 熔点的 QSPR 研究

影响离子液体熔点的主要是：阴离子对称性和体积、阳离子对称性和体积以及电荷弥散度。Katritzky 等人<sup>[64,65]</sup>、Eike 等人<sup>[66]</sup>、Sun 等人<sup>[67]</sup>以及 Trohalaki<sup>[68]</sup>和 Carrera 实验室<sup>[69]</sup>都已经分别针对咪唑、苯并咪唑、吡啶溴、季铵盐等进行 QSPR 研究均得到了预测能力良好的模型。

### 1.8.4 无限稀释活度系数的 QSPR 研究

$\gamma \propto i$ ，无限稀释活度系数，在微量分离、萃取精馏等过程中是筛选溶剂的一个重要的参数指标。Eike 等人<sup>[70]</sup>、Zhu 等人<sup>[71]</sup>以及 Tamm<sup>[63]</sup>实验室分别对三种情况：有机溶质在离子液体中、烃类溶质在水中以及 38 个有机化合物于两个不同温度条件下溶于[bmpy][BF<sub>4</sub>]、[emim][Tf<sub>2</sub>N]、[emim][Tf<sub>2</sub>N]中的活度系数建立了结构模型，均得到了较好的预测可靠性和稳定性。

### 1.8.5 生物毒性的 QSPR 研究

离子液体在绿色化学中的应用日益广泛，但其虽被称为是“绿色介质”，实际上有部分却是有毒害性的，有关这方面的研究报道还很少。Couling 等人<sup>[72]</sup>和 Luis 等人<sup>[73]</sup>分别建立了离子液体毒性的 QSPR 模型，且模型的预测能力良好，均得出对离子液体毒性起到关键作用的是阳离子。

## 1.9 本文的展开

离子液体在化工、环境、生物等领域得到越来越广泛的应用。粘度是离子液体的一个很重要物理性质，离子液体的高粘度给化工过程带来了问题，而另外一些特定的地方，如离子液体作为润滑油使用时，又需要特定的粘度，这些使得人们对研究影响

离子液体粘度的因素产生了很大的兴趣。我们发现在对离子液体粘度进行的研究中采用 QSPR 方法的还很少，一个重要的原因就是之前粘度数据还不够丰富，但是通过近几年的发展，离子液体的粘度数据已经有了突破性的增长，所以，本文选择了数据最为丰富六类离子液体作为研究对象，工作内容概括如下：

- 1). 从数据库中选出常压条件下数据最多的离子液体，并进行分类。离子液体粘度数据的选择规则依次是：相同温度，含水量最少，年份最近。
- 2). 基于收集到的数据进行分类选择，接着对离子液体的粘度进行结构性质建模，并进行定性和定量的分析。
- 3). 将离子液体粘度的 QSPR 研究结果与传统有机分子溶剂粘度 QSPR 结果进行比较。

## 第二章 离子液体粘度变化规律的定性分析

作为新型的“绿色溶剂”，离子液体受到研究者们的广泛的关注。由于离子液体的可调节性，人们期待能够设计并且合成所需要的特定性能的离子液体，而达到这个目的最关键的就是了解其结构和性质之间的定量关系。

随着离子液体研究领域的发展，越来越多的离子液体物性数据被测量，其中也包括粘度测量值，在这些粘度数据的基础上人们已经提出了关于影响离子液体粘度的直观理解。在一般情况下，离子液体的粘度被认为是依赖于阴阳离子和它们的结构特点。本章基于文献调研对离子液体粘度的变化规律做出了定性的阐述，并在本文涉及的研究数据基础上分析了温度和阴阳离子对粘度的宏观影响规律，这有助于直观定性理解离子液体的粘度。

当阴离子固定时，一些阳离子的结构特点与粘度相关，表述如下：

1) 阳离子环，例如， $\eta([\text{Pyr}_{13}][\text{Tf}_2\text{N}]) < \eta([\text{Pip}_{13}][\text{Tf}_2\text{N}])^{[74]}$ ；

2) 阳离子尺寸，取代基团的尺寸，或者碳链长度，例如：

$\eta([\text{C}_1\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]) < \eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]) < \eta([\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]) < \eta([\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}])^{[75]}$ ，  
 $\eta([\text{P}_{2225}][\text{Tf}_2\text{N}]) < \eta([\text{P}_{2228}][\text{Tf}_2\text{N}]) < \eta([\text{P}_{222(12)}][\text{Tf}_2\text{N}])^{[76]}$ ， $\eta([\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]) < \eta([\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]) < \eta([\text{C}_4(\text{mim})_2][\text{N}(\text{CN})_2])$ ， $\eta([\text{C}_8\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]) < \eta([\text{C}_{10}\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2])$ ，  
 $\eta([\text{Bz}\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]) < \eta([\text{Bz}_2\text{im}][\text{N}(\text{CN})_2])$ ， $\eta([\text{C}_8\text{mim}][\text{SCA}]) < \eta([\text{C}_{10}\text{mim}][\text{SCA}])^{[77]}$ ，  
 $\eta([\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]) < \eta([\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6])^{[78]}$ ；

3) 阳离子自由构型度，例如： $\eta([\text{S}_{122}][(\text{FSO}_2)_2\text{N}]) < \eta([\text{S}_{222}][(\text{FSO}_2)_2\text{N}])$ ，  
 $\eta([\text{S}_{22(102)}][(\text{FSO}_2)_2\text{N}]) < \eta([\text{S}_{12(102)}][(\text{FSO}_2)_2\text{N}])^{[79]}$ ；

4) 烷基链上可改变的醚氧基，例如，在烷基链上嵌入氧原子将会显著的减小季铵或季磷盐的粘度<sup>[74]</sup>。

当阳离子固定时，一些阴离子结构性质也与粘度相关，表述如下：

1) 阴离子尺寸，或者分子重量，例如， $\eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2] < \eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{-CF}_3)_2] < \eta([\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2])$ ，当阳离子相同时（例如，咪唑、铵盐和胍盐）基于[SAC]<sup>-</sup>的粘度比基于[CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>，[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>，[CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>，[SCN]<sup>-</sup>，和[N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>离子液体粘度要高很多<sup>[77-80]</sup>；

2) 阴离子形状，例如，球形的[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>将会导致其粘度高于棒状的基于[N(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>和[SCN]<sup>-</sup>的离子液体<sup>[77]</sup>；

3) 电荷分布，阴离子的离域电荷会降低粘度<sup>[81]</sup>。

以上提到了关于阳离子或者阴离子的简称，它们的全名如下：Pyr<sub>13</sub>是N-甲基-N-丙基吡咯烷，Pip<sub>13</sub>是三-n-乙基戊基膦盐，C<sub>4</sub>(mim)<sub>2</sub>是1-(n-丁基)-1, 3'-二甲基-2, 2'-二咪唑，Bz<sup>mim</sup>是1-苯甲基-3-甲基咪唑，S<sub>122</sub>是三甲基硫盐，S<sub>12(102)</sub>是甲基-二(2-甲氧乙基)硫盐，SAC是糖基阴离子。

## 2.1 温度对粘度的影响

温度是影响离子液体粘度的重要因素，正如图 2-1 所示，对于同一种离子液体其粘度随着温度的增加而减小。这种现象归结于随着温度的增加布朗运动的增加。而在每个温度下粘度的变化规律是近似一致的，这表明温度对离子液体粘度的影响在不同温度下是近似一致的。

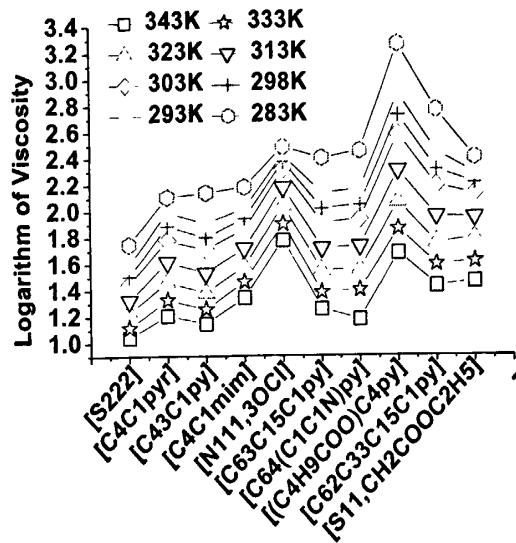


图 2-1 温度对粘度的影响  
Fig. 2-1 Temperature effect on ILs viscosity

## 2.2 阳离子结构对粘度的影响

常温常压条件下离子液体粘度随碳链长度变化如图 2-2 所示：

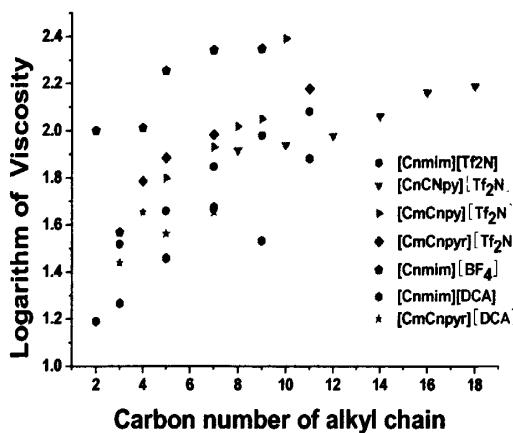


图 2-2 阳离子烷基侧链长度对粘度的影响

Fig. 2-2 Variation of Viscosity with Carbon Number in Alkyl Chain of cation

从总体上看，随着阳离子烷基侧链长度的增加，离子液体粘度是增加的。

### 2.3 阴离子结构对粘度的影响

常温常压条件下阴离子对粘度的影响如图 2-3 所示。

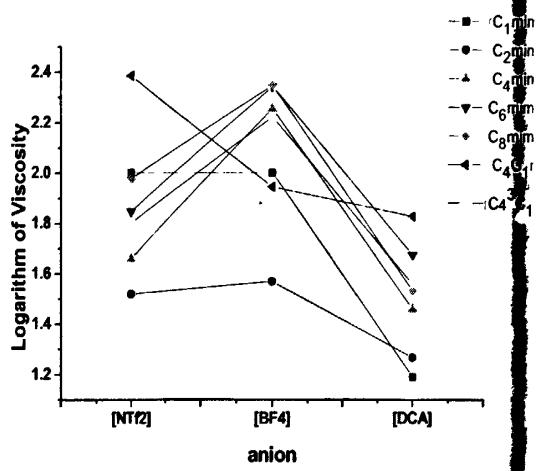


图 2-3 阴离子结构对粘度的影响

Fig. 2-3 Variation of Viscosity with Structure of Anion

从图中可以看出，阳离子相同时，阴离子为[DCA]<sup>-</sup>的离子液体粘度最低，而阴离

子为 $[\text{BF}_4^-]$ 的离子液体粘度最高，阴离子为 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 的离子液体粘度在两者之间。值得注意的是，与其他带有两个支链的阳离子不同，阳离子带有三个支链的离子液体( $[\text{C}_4\text{C}_1\text{mim}]^+$ )，其粘度顺序为 $[\text{DCA}] < [\text{BF}_4^-] < [\text{Tf}_2\text{N}]$ 。

## 第三章 固定阳离子的离子液体粘度的 QSPR 研究

### 3.1 前言

当今世界科技飞速发展，离子液体作为绿色新技术也成为战略发展的热点，它已经逐渐展示出广阔的应用前景。科技发展的领头军，例如，美国、欧洲和日本等国家均已经将离子液体的研究计划纳入战略研究技术级别，像 BASF、Shell 和日本的三菱等一些国际著名的公司都投入到离子液体的应用研发中<sup>[82-83]</sup>。离子液体领域在我国的应用研究也十分活跃，应用基础和技术研发与国际几乎同步。离子液体正步入从“探索”向“应用”的转折阶段，正孕育和迎来新的突破。因此，选择离子液体作为研究对象具有光辉的前景。

可设计性是离子液体与其他有机物相比最独一无二的性质，但是利用传统的“试验-错误”这种目的性较差的方法来合成所需要的离子液体显然是不适宜的，因为可能存在大量的性质万千的离子液体，这样的传统方法会耗费大量人力物力以及时间资源，没有科学理论和方法的指导，筛选合适的离子液体，几乎是不可能的。美国著名学者 Wei 指出“从分子的结构出发来预测产品的性质是化学工程的第三个里程碑”<sup>[84]</sup>。这说明认识离子液体的多尺度构效关系是具有重要的理论意义和实际应用价值的。因此，要想建立将离子液体作为介质应用的新工艺新过程，离子液体研究者面临的关键技术之一就是了解其构效关系及分子设计。

正如上面提到的，建立离子液体数据库、得到构效关系及掌握分子设计方法是其大规模应用的基础。Rogers 教授是国际上离子液体研究的领军人物，他在 Nature 上也撰文指出<sup>[135]</sup>：“离子液体因为其数目巨大，除经验规则外它几乎没有规律可遵循，所以要想选择合适的离子液体是非常困难和具有偶然性的。研究离子液体的人时刻面临着挑战，因为他的竞争对手总是有机会找出更适宜的离子液体，这样人们将希望寄予有更好的物性模型和更精确稳定的预测方法的出现。各种离子液体数据的积累，将促进其应用超出溶剂范围，我们必须认识到离子液体即将创造令人激动的基础科学的突破。”目前，结合半经验的 QSPR 方法，已经建立了一系列关于其物性的预测方法<sup>[86-87,67]</sup>，形成了对这种液体的多尺度构效关系的初步认识。

QSPR 研究方法已经形成了一套成熟的步骤，如下：

- 1). 首先进行结构的输入，具体是指将分子结构输入到化学软件中，这里提供几种：Gaussian、Hyperchem 和 Chemoffice；
- 2). 接着对结构进行优化，具体可以利用量子化学方法对分子进行结构优化，其中量子化学法包括从头计算的方法和半经验的方法；
- 3). 接下来要对分子描述符进行计算，即计算出各种结构参数，这些结构参数（描述符用于反映各种结构信息），例如，拓扑参数和量子化学参数；

- 4). 特征提取，具体要应用到统计方法和优化算法，目的是在大量的结构参数中去除与所研究性质无关的参数，将与研究性质相关联的参数留下；
- 5). 建立定量模型，具体是要建立性质与结构参数间的定量关系，需要用到统计回归方法、神经网络方法或者支持向量机方法；
- 6). 最后是模型的评价，具体是对已经建立的 QSPR 模型进行可信度和预测能力的考察。

因此，利用 QSPR 进一步研究离子液体构效关系及分子设计有着基础和可能性。

我们知道粘度是离子液体的一个很重要物理性质，离子液体的高粘度给化工过程带来了问题，而另外一些特定的地方，如离子液体作为润滑油使用时，又需要特定的粘度，这些使得人们对研究影响离子液体粘度的因素产生了很大的兴趣。我们发现在对离子液体粘度进行的研究中采用 QSPR 方法的还很少，关键原因是建模所需的粘度数据不丰富。Katsumi Tochigi 和他的组员在 2007 年发表了两篇文章关于使用基团贡献法建立离子液体粘度的预测模型，他们首先建立了适用于烷基胺、吡咯、吡啶、哌啶和咪唑等五类阳离子，TFSI、溴、氯等 16 种阴离子的粘度模型，可以看出温度、偶极矩、阳离子尺寸等对离子液体粘度的影响，接着发表的一篇文章中仅基于阳离子结构、支链和阴离子结构建立了粘度预测模型并证明模型可靠<sup>[60,62]</sup>。2008 年，意大利人 Riccardo Bini 和他的组员针对 32 种基于  $[\text{TF}_2\text{N}]^-$  的离子液体在 293K 和 353K 使用 CODESSA 软件的启发式方法分别建立了粘度模型，他们通过描述符 FNSA-3 Fractional PNSA (PNSA-3/TMSA) 和 maximum electrophilic reactive index for an N atom 发现阴阳离子间相互作用对粘度起到重要的作用，同时表明如果想获得更加令人满意的关系式，就应该仅对同一类离子液体建立粘度模型<sup>[88]</sup>。

可见，目前人们对于离子液体的结构和其性质间相互作用的关系认识的还不多，因为离子液体中不仅存在着分子环境而且存在着特有的微观静电环境。要认识离子液体的本质，必须要考虑到阴阳离子间的静电作用力、分子间的范德华作用力以及氢键作用力。与氯化钠这类普通的离子液体晶体不同，离子液体的离子对和离子簇结构并不是紧密堆积的，而是非常特殊的形成静态平衡构型，离子液体是以离子对的方式结合的而且由于复杂的作用力可能形成超分子结构。

利用 QSPR 进行粘度研究的理论价值不言而喻。QSPR 已经成功被使用在化学、环境科学和生物等领域，并且在此基础上被应用到实际中，在化工过程设计和对有机物进行环境评价的过程中也被证实已经用到了 QSPR 研究的结果。另外不得不提的是分子设计中也用到了 QSPR 研究结果，考虑到离子液体结构的可调性，这一点应该被离子液体研究者们所关注<sup>[60,88]</sup>。物质的结构决定其性质正是使得 QSPR 研究有意义的先决基础<sup>[89]</sup>。因此，本论文采用 QSPR 方法对离子液体粘度数据建立结构-性质模型，并对粘度预测模型深入分析，找出影响粘度的深层原因是非常必要的。

以下主要对研究对象、研究步骤和使用到的软件以及模型结果、评价和讨论经行

阐述。

### 3.2 研究对象

合适的研究对象是建立模型的基础，所以要重视选取研究对象的过程。我们知道将结构差异小的物质放在一组来建立模型得到的结果会更精确<sup>[88]</sup>。从文献中的数据来看，离子液体粘度数据存在以下特点：① 物质类别多，例如，阳离子咪唑类、吡啶类、吡咯类、哌啶类、吡咯啉、硫类、胺类、膦类等，阴离子氯类、溴类、[C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>BF<sub>3</sub>]<sup>-</sup>类、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>类、[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>类、[DCA]<sup>-</sup>类等，但是包含在每一个大类别下的离子液体种类一般不多。② 同一种离子液体在不同温度、压力条件下测有不同粘度值。③ 同一种离子液体同温同压条件下，粘度数据可能含有多个条目。可以知道，离子液体粘度数据多样，温度、压力、含水量都会影响粘度的大小。这里，来自于 1970 至 2010 年报道的数据被搜集，将数据进行分类比较，我们选定了数据相对丰富的六大类离子液体作为研究对象，包括阳离子固定为 1-乙基-3-甲基咪唑 ([C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>)、1-丁基-3-甲基咪唑 ([C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>)、膦 ([P<sub>444</sub>, C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) 和阴离子固定为二(三氟甲基)硫酰亚胺 ([Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>)、四氟化硼 ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) 和二氰胺 ([DCA]<sup>-</sup>) 的离子液体。对于同一条件下的离子液体存在多个条目的情况，以纯度、发表时间和期刊的影响因子依次为筛选条件确定粘度值。

本章讲述对于固定阳离子的离子液体的 QSPR 研究，这里分别定义 1-乙基-3-甲基咪唑 ([C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>)、1-丁基-3-甲基咪唑 ([C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>)、膦 ([P<sub>444</sub>, C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>]<sup>+</sup>) 为 I - III 组。I 组共有 28 个数据，其中 25 个作为训练集，3 个作为测试集；II 组共有 21 个数据，其中 19 个作为训练集，2 个作为测试集；III 组共有 17 个数据，其中 15 个作为训练集，2 个作为测试集。其中，I、II 组为常温常压，III 组为常压（少量数据近似常温），参与实验建模的数据见表 3-1（数据详细的参考文献见附表 2）。

表 3-1 固定阳离子的离子液体 QSPR 研究的粘度数据  
Table 3-1 Viscosity Data of cation-based ILs for QSPR ( $\eta$  in  $10^{-3}$ Pa·s)<sup>a</sup>

no.	full name of anion	$\log \eta$
I	bis(perfluoroethylsulfonyl)imide	1.785
1		1.397
2		2.103
3		2.681
4		1.372
5		2.001
6		2.662
7		2.255
8		1.544
9		2.021
10	diethyl phosphate	
	acetate	
	trifluoroacetate	
	heptafluorobutanoate	

		<i>tetrafluoroborate</i>	1.568
	12	<i>trifluoromethanesulfonate</i>	1.650
	13	<i>n-(trifluoromethylsulfonyl)pentafluoroethylsulfonamide</i>	1.681
	14	<i>bis(fluorosulfonyl)imide</i>	1.255
	15	<i>tetrachloroaluminate</i>	1.250
	16	<i>chloride-gallium chloride</i>	1.113
	17	<i>trifluoromethyltrifluoroborate</i>	1.414
	18	<i>pentafluoroethyltrifluoroborate</i>	1.431
	19	<i>trifluoromethyltrifluoroborate</i>	1.505
	20	<i>(nonafluoro-n-butyl)trifluoroborate</i>	1.579
	21	<i>ethyltrifluoroborate</i>	1.857
	22	<i>propyltrifluoroborate</i>	1.732
	23	<i>n-pentyltrifluoroborate</i>	1.944
	24	<i>vinyltrifluoroborate</i>	1.612
	25	<i>1,2,3,4-tetrazole</i>	1.628
	26	<i>bis(methanesulfonyl)amide</i>	2.895
	27	<i>glycine</i>	2.686
	28	<i>difluoromono[1,2-oxalato(2-)O,O']borate</i>	1.875
II	1	<i>1,1,3,3-tetracyanoallyl</i>	2.287
	2	<i>2-methyl-1,1,3,3-tetracyanoallyl</i>	2.378
	3	<i>2-methoxy-1,1,3,3-tetracyanoallyl</i>	2.173
	4	<i>2-cyanomethyl-1,1,3,3-tetracyanoallyl</i>	2.653
	5	<i>tetrafluoroborate</i>	2.255
	6	<i>tris(trifluoromethylsulfonyl)methide</i>	2.434
	7	<i>bis(trifluoromethylsulfonyl)imide</i>	1.658
	8	<i>trifluoromethanesulfonate</i>	1.920
	9	<i>heptafluorobutanoate</i>	2.260
	10	<i>acetate</i>	2.145
	11	<i>dicyanamide</i>	1.459
	12	<i>nitrate</i>	2.424
	13	<i>thiocyanate</i>	1.713
	14	<i>hexafluorophosphate</i>	2.393
	15	<i>hexafluoroarsenic</i>	2.357
	16	<i>trifluoroacetate</i>	1.845
	17	<i>2-(2-methoxy-ethoxy)-ethylsulfate</i>	3.014
	18	<i>3-(trifluoroborate)-butylnitrile</i>	2.004
	19	<i>methyltrifluoroborate</i>	1.690
	20	<i>pentafluoroethyltrifluoroborate</i>	1.612
	21	<i>difluoromono[1,2-oxalato(2-)O,O']borate</i>	2.079
III	1	<i>alanine</i>	2.895
	2	<i>L-a-amino-5-guanidinovaleric acid</i>	3.155
	3	<i>L-a-aminosuccinic acid</i>	3.231
	4	<i>L-a-aminosuccinic acid</i>	3.213
	5	<i>L-a-amino-3-mercaptopropionic acid</i>	3.189

6	L-a-aminoglutamic acid	3.218
7	L-1-aminopropane-1,3-dicarboxylic acid	3.152
8	glycine	2.854
9	<i>L</i> -a-amino-4-imidazolepropionic acid	3.039
10	L-a-amino-3-methylvaleric acid	3.149
11	L-a-amino- $\gamma$ -(methylthio)butyric acid	2.885
12	L-a-aminohydrocinnamic acid	3.298
13	(S)-2-pyrrolidinecarboxylic acid	3.249
14	L-a-amino-3-hydroxypropionic acid	3.128
15	L-a-amino-3-hydroxybutyric acid	3.253
16	L-a-aminoisovaleric acid	2.949
17	L-a-amino-p-hydroxyhydrocinnamic acid	3.111

\* 用斜体标记的为测试数据，其他的则为训练数据；对于同一条件下的多个数据条目，粘度值的选择规则依次是基于纯度，发表日期和期刊的影响因子。

### 3.3 建立模型

这里本工作首先针对所选离子液体的阴离子进行量子计算，软件采用 Gaussian03，方法为从头计算，计算的水平为 RHF/6-31G\*\*。通过此计算过程最优的化学结构被得到，另外还包含有相关的热力学参数和部分原子电荷。

Gaussian03 软件包<sup>[90]</sup>很早就已经被使用在计算化学领域了，可以称的上是“领头羊”，Gaussian 程序被普遍的应用于全球来解决化学问题，到目前此软件的应用已经相当成熟了。现存的有四种版本，92, 94, 98 和 03，这里只详细的对 Gaussian03 Windows 软件进行介绍。包括分子和过渡态的能量和结构的计算，振动频率，Raman 光谱，键能，还有分子轨道、以及电荷、多重极矩等的计算都可以通过这个软件实现。

使用 Gaussian03 的条件是，真空状态和 0K 下，针对单个分子的形状进行。这个软件的输入很容易，可以直接采用记事本或者写字板这些普通编辑程序进行，或者采用软件自身附带的输入界面，.GJF 为文件的扩展命，特别要注意将草稿文件即 scratch 文件的路径扩展名命为.chk，Gaussian03 的输出文件一般直接采用的是文本形式，其扩展名应该命名为.out。

建立 QSPR 模型主要是得到一个经筛选过的描述符子集与性质间的定量数学关系。模型的好坏很大程度上取决于所选的分子描述符，我们简称为描述符。分子描述符即是一个函数或者说是一个变量，一般也称为结构参数，它的数值可以描述分子结构或形状。物质的粘度是由其结构决定的，因此这些结构参数的值可以用来对粘度预测。

几种常用于计算描述符的 QSPR 方法有量子化学法、神经网络法、拓扑学方法等。利用量子力学的过程就是对化合物进行电子结构和空间结构计算的过程，量子化

学参数的优点在于它能够更全面细致的对化合物的结构给予描述，而传统的参数是由经验得来的，其物理意义不明确，理论性较差。这种方法得到的模型的理论基础是 LSER<sup>[91-92]</sup>，全名叫做线性自由能关系获得量子化学参数不用经过实验过程，而只需通过计算即可，如此得到的结果是既有速度又有准确度的，这让研究者在金钱、仪器和时间方面的消耗量大大减少，量子化学由于其诸多优点使其在 QSPR 相关研究中被频繁关注。

人工神经网络在最近一些年得到了飞速的发展，它是一种与多元线性回归和最小二乘法完全不同的方法，它对于非线性问题具有很强的解决能力。但是它不产生确定的模型，因为所有相关信息都存放在矩阵中，这些带有信息的权重矩阵是通过网络实现的，这是一种类似于由黑箱操作得到的模型。因为有着弱的外推能力，在使用 ANN 处理数据时，要注意可行性研究进行的必要性，对于要处理的问题首先数学化，再合理设置各种网络上的参数，因为此方法对于自变量的空间区域要求是非常严格的。

相比于前面提到过的 LSER 方法和量子力学方法，拓扑学具有其优越性。拓扑学采用了图论的方式，从直观概念出发将分子结构用数量来表征，例如，在这个方法中用到了 Winer 指数以及 Randic 指数等。拓扑学方法中的拓扑指数可以用来表示键的性质，物质是以什么样的原子顺序结合的，物质的分支数量以及分子形状等信息。再根据这些结构相关的信息来推测物质的性质和活性。这些年来，随着此方法的日益完善，它已经在 QSPR 领域中得到应用。

本文将从头计算得到的.out 文件作为输入文件用于 CODESSA 2.7.2 (Comprehensive Descriptors for Structural and Statistical Analysis) 来计算阴离子的描述符，然后进行描述符的选择和建立粘度与结构之间的关联方程。

CODESSA<sup>[93]</sup>已经被多次成功的运用于 QSPR 研究中，这个计算软件预测过几乎所有重要的物化性质，例如，熔点、沸点、蒸气压等。它基于物质的 3D 几何构型，在此软件中多种数学工具被使用来得到描述符的值，其中包含有 500 多种描述符。

此软件中的描述符类型如下：①结构描述符(Constitutional descriptors)，它反映的信息是物质的化学组成，包括原子数、化学键数、分子量以及环数等。其优点是计算简单，不足是在反映分子的结构信息方面有很大欠缺。②拓扑描述符(Topological descriptors)，它可以根据化合物的二维骨架得到，它反映的信息是原子之间的连结情况、化学键间的分支度以及质量的分布情况。它的优势是，能反映分子间的作用更为精确，且形式简单、计算简明。③几何描述符(Geometrical descriptors)，即描述分子的构象，它反映的信息是分子大小和形状。精确的原子坐标和准确的构象在计算这类描述符时需要特别重视。④静电描述符(Electrostatic descriptors)，在 QSPR 研究中，静电作用是最重要的相互作用之一，它反映的信息是电荷分布情况，电荷的分布也是与结构相关的，因此它计算的基础是对低能态分子的几何构象进行优化。⑤量子化学描述符(Quantum-chemical descriptors)，在 QSPR 研究中常用到的一类描述符，其优势在于

容易得到，且它准确反映了分子性质与状态的相关信息，有着明确的物理意义。⑥热力学描述符(Thermodynamic descriptors)，它的微观基础主要是配分函数。

下一步将描述符与粘度关联形成 QSPR 模型。其中，用于筛选最优模型和对描述符进行重要性评价的参数有：相关系数( $R$ )、Fisher 重要性参数( $F$ )、交叉验证相关系数( $R_{cv}^2$ )、标准偏差( $s^2$ )以及  $t$  检验值( $t$ -test)。

CODESSA 软件中回归分析方法主要有：启发式(Heuristic Method)、最佳多元线性回归(Best Multilinear Regression, BMLR)和主成份回归(Principal Component regression)。最佳多元回归方法是研究中利用 CODESSA 软件建立 QSPR/QSAR 模型的一种常见的回归方法，也是本文采用的建立回归模型的方法。

利用 CODESSA 软件中的最佳多元线性回归法来进行计算的步骤是：

- 1). 首先将已经计算出的正交关系的描述符记为  $i, j$ ，其中  $R_{ij}^2 < R_{min}^2$ ；
- 2). 接着关联已得到的正交描述符和所研究的性质，目的在于得到  $n$  元线性方程，其中  $n_0=2$ ，选择出有较大相关系数的  $Nc$  个方程用于进一步的回归分析；
- 3). 再接着将非共线描述符  $k$  添加到上一步所得的方程中，其中  $R_{ik}^2 < R_{nc}^2$ ,  $R_{kj}^2 < R_{nc}^2$ ，得到  $n+1$  参数模型，如果此模型的  $F$  值够小，则  $n$  参模型为所得结果，如果  $n+1$  模型的  $F$  值大于最佳两参模型则令  $n=n+1$ ，且保存用来接着计算；
- 4). 类似于 3) 中再次添加非线性的描述符，将  $n+1$  参与最佳两参模型的  $F$  值进行比较；
- 5). 即如果方程具有最大的  $F$  值和  $Rcv^2$  就是最终结果；

建模过程中，对于每组数据得到多个不同参数下的最佳多元线性模型。对模型适时停止加入描述符是得到一个成功的 QSPR 模型的重点。缺少一个充足的控制将会导致过度关联方程，这个方程将会包含过量的描述符并且很难以相互作用机制来解释。我们采用名叫“break point”的一个简单的步骤用来控制模型扩张，提高模型的统计质量。方法是将包含在模型中描述符的个数对相应的方程关系系数的平方来作图，很明显模型的统计参数陡峭上升到某个点(break point)，在此之后斜率变低统计参数的提高是可以忽略的( $\Delta R^2 < 0.02-0.05$ ，一般取 0.02)<sup>[94-95]</sup>。因此，对应于 break point 点的模型被认为是最佳模型。

本文采用“break point”的方法选出最优模型。

对于本章三组固定阳离子的离子液体粘度的最优 QSPR 模型的参数(如图 3-1、3-2、3-3) 分别为 5、4 和 4。

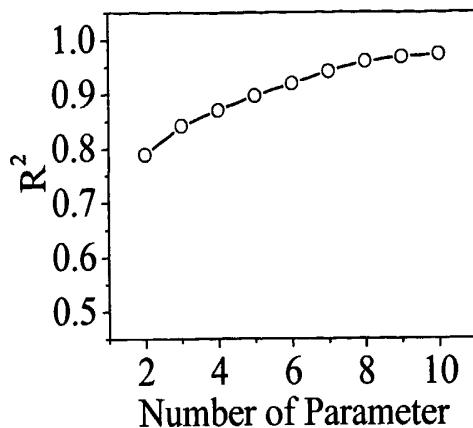


图 3-1 训练组 I 的相关性系数与描述符个数之间的关系

Fig.3-1  $R^2$  versus descriptor number for set I

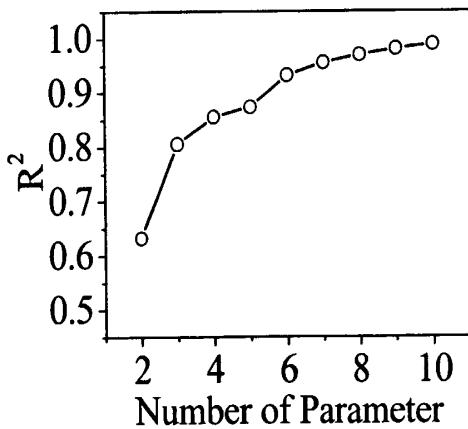


图 3-2 训练组 II 的相关性系数与描述符个数之间的关系

Fig.3-2  $R^2$  versus descriptor number for set II

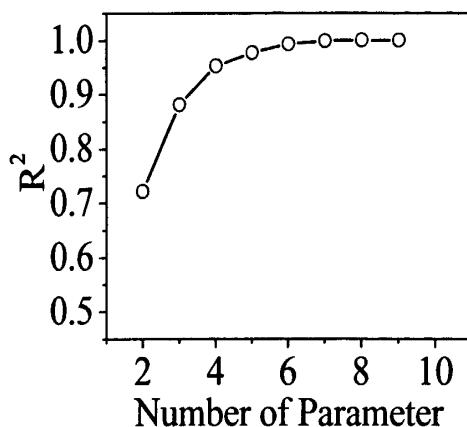


图 3-3 训练组 II 的相关性系数与描述符个数之间的关系

Fig.3-3  $R^2$  versus descriptor number for set III

### 3.4 结果与讨论

通过以上的工作，三个最优 QSPR 模型被得到，详情见表 3-2~表 3-4。

模型可以表示为： $\lg \eta / 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} = X_{M_1} M_1 + X_{M_2} M_2 + X_{M_i} M_i \dots + X_{\text{intercept}}$  (3-1)

结合表 3-2~表 3-4，(3-1) 中， $M_i$  表示三组模型中各自的描述符变量，即 I<sub>i</sub>、II<sub>i</sub> 或 III<sub>i</sub>； $X_{M_i}$  表示每个描述符对应的系数； $X_{\text{intercept}}$  表示截距，即表 3-2~表 3-4 中 Intercept 对应的 X 值是模型的常数项。

模型的评价与验证是 QSPR 关键的步骤之一，它可以指导选择模型，又可以为我们提供最终选择模型质的度量。应该从两方面入手，一是考察模型的预测误差，误差越小则模型的质量越高；二是考察模型的预测稳定性，稳定性越好则模型质量越高。

模型预测误差常用的估计方法这里详细介绍 K-折交叉检验和自助法，它们是通过有效的样本重用，直接近似的估计模型的预测误差，可以应用于线性或者非线性模型。K-折交叉检验通常是将数据分成 K 部分，这 K 部分的数据量是大致相等的，接着取第 i 个部分（预测集），将剩下的部分（训练集）进行拟合得到模型，然后用此模型来预测第 i 部分，依次将每个 i 部分计算完成后，模型的预测误差可以通过计算所有 K 部分的预测值得到。通常所说的去一交叉检验就是指的当 K 取 N 时的情况。

本文采用 CODESSA 软件直接给出的  $R_{cv}^2$  值来验证模型的稳定性，另外还采用了外部验证和内部验证来考察模型的预测误差和预测的稳定性。外部检验集中的数据对于模型应该是完全未知的，是独立于建模所用的测试集数据的。对检验集的预测值控制在误差之内是对模型好坏的重要评价。

模型的内部验证结果见图 3-4 至 3-6, 可以看出模型对于训练集的内部验证效果很好。将预留的测试集(表 3-1 中用斜体标出的离子液体)用模型计算其粘度进行外部验证, 结果见表 3-2, 误差最大为 14.15%, 其余的误差值均小于 10%, 另外从表 3-2~表 3-4 中  $R^2$ 、 $s^2$  值我们可以认为模型是可信的。

表 3-2 固定阳离子的离子液体测试集的计算值与实验值

Table 3-2 Calculated Log  $\eta$  Versus Experimental Log  $\eta$  for cation-fixed ILs in Testing Data

eq.	data set	IL no. in each data set (refer to Table 4-1)	exp.	cal.	absolute deviation	relative deviation (%)
eq.1	I	7	2.662	2.2243	-0.4377	0.12
		11	1.568	1.7198	0.1518	9.68
		19	1.505	1.6248	0.1198	7.96
eq.2	II	4	2.653	2.2777	-0.3753	14.15
		12	2.424	2.2895	-0.1345	5.55
eq.3	III	4	3.213	3.4435	0.2305	7.17
		9	3.039	3.2166	0.1776	5.84

### 3.4.1 I 组( $[C_2mim]^+$ )

对于固定阳离子为 $[C_2mim]^+$ 的这组离子液体, 最优模型见表 3-3。

表 3-3 组 I 的基于 $[C_2mim]^+$ 离子液体的粘度关联模型Table 3-3 Correlation Equations of Viscosity for  $[C_2mim]^+$ -Based ILs of Set I

eq.	no	X <sup>g</sup>	$\Delta X^h$	t-test	symbol	descriptor
Eq.1	0	2.2189e+00	5.4457e-01	4.0746	-	Intercept
$R^2=0.8969$	1	-1.1569e+00	1.6897e-01	-6.8466	I <sub>1</sub>	RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS)
$R^2_{CV}=0.8307$						[Quantum-ChemicalPC]
$F=33.07$ ,						
$s^2=0.0275$	2	1.0578e+00	1.2942e-01	8.1729	I <sub>2</sub>	FHBCA Fractional HBSA (HBSA/TMSA)
	3	2.4252e+01	6.5578e+00	3.6982	I <sub>3</sub>	[Quantum-Chemical PC] PPSA-3 Fractional PPSA (PPSA-3/TMSA) [Zefirov's PC]
	4	-2.4406e+00	7.6905e-01	-3.1736	I <sub>4</sub>	YZ Shadow / YZ Rectangle
	5	2.3932e+00	9.1945e-01	2.6029	I <sub>5</sub>	XY Shadow / XY Rectangle

<sup>g</sup>描述符的系数; <sup>h</sup>系数的偏差

模型方程可表示为:

$$\lg \eta / 10^3 \text{Pa} \cdot \text{s} = -1.1569 \text{ I}_1 + 1.0578 \text{ I}_2 + 24.252 \text{ I}_3 - 2.4406 \text{ I}_4 + 2.3932 \text{ I}_5 + 2.2189$$

I 1-RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS)

I 2-FHBCA Fractional HBSA (HBSA/TMSA)

I 3-FPSA-3 Fractional PPSA (PPSA-3/TMSA)

I 4-YZ Shadow / YZ Rectangle

I 5-XY Shadow / XY Rectangle

此模型中, I<sub>1</sub> 和 I<sub>2</sub> 为量子化学描述符, I<sub>4</sub> 和 I<sub>5</sub> 是几何描述符, I<sub>3</sub> 是静电描述符。它们的重要性依据 *t-test* 绝对值的大小排序如下: I<sub>2</sub>>I<sub>1</sub>>I<sub>3</sub>>I<sub>4</sub>>I<sub>5</sub>。

在这个模型中, 影响粘度最大的是 I<sub>2</sub>, FHBCA Fractional HBSA (HBSA/TMSA), 它是由部分氢键表面面积除以分子的总面积得到的。I<sub>2</sub> 与氢键信息相关, 表明了氢键对粘度的影响<sup>[96]</sup>。

I<sub>1</sub>, RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS), 被定义为  $RPCG = \delta_{max} / \sum \delta_A$ ,  $A \in \{\delta_A > 0\}$ , 其中  $\delta_{max}$  和  $\delta_A$  分别是最大的正原子电荷和正原子电荷<sup>[97-98]</sup>。I<sub>1</sub> 反映了阴离子中正电荷分布, 并且表明阴离子中正电荷分布越多将会导致粘度降低。I<sub>3</sub>, FPSA-3 Fractional PPSA (PPSA-3/TMSA), 被定义为  $FPSA3 = PPSA3 / TMSA$ , 其中 PPSA-3 是总电荷权重下的部分正电荷表面面积; TMSA 是总的分子表面面积<sup>[97-98]</sup>。以上两个描述符都表明了分子的电荷性质, 并且进一步不完全的解释了离子液体阴阳离子间的静电相互作用, 这在一些基于[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>离子液体的粘度研究中也被发现<sup>[88]</sup>。

I<sub>4</sub>, YZ Shadow / YZ Rectangle, 解释了 YZ 平面的分子阴影面积占外切矩形的面积的分数。I<sub>4</sub> 与阴离子尺寸、形状和分子沿着主惯性矩 Y 和 Z 轴在空间的取向有关<sup>[99]</sup>。同样是几何描述符的 I<sub>5</sub>, XY Shadow / XY Rectangle, 也表明了阴离子尺寸、结构、形状对粘度的影响。

可知, 阴阳离子间静电作用对粘度有着最重要的影响。另外, 氢键作用和阴离子结构也对粘度有一定影响。

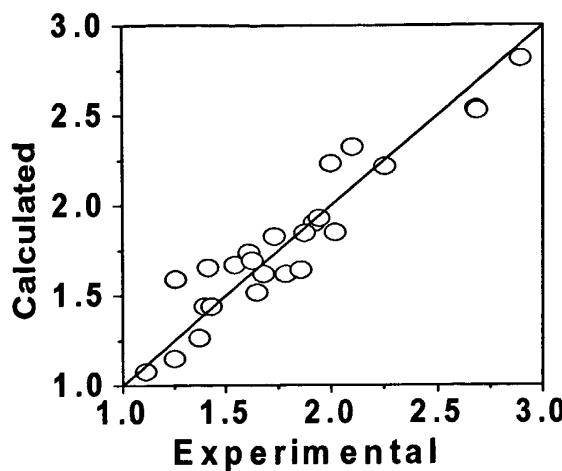


图 3-4 训练组 I 的计算值与实验值的比较

Fig.3-4 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set I

### 3.4.2 II 组( $[C_4mim]^+$ )

对于固定阳离子为 $[C_4mim]^+$ 的这组离子液体，最优模型见表 3-4。

表 3-4 组 II 的基于 $[C_4mim]^+$ 离子液体的粘度关联模型Table 3-4 Correlation Equations of Viscosity for  $[C_4mim]^+$ -Based ILs of Set II

eq.	no	$X^g$	$\Delta X^h$	t-test	symbol	descriptor
Eq.2	0	2.7217e+00	1.0824e-01	25.1442	-	Intercept
$R^2=0.8553$	1	-1.3062e+00	1.9389e-01	-6.7367	II <sub>1</sub>	Average Structural Information content (order 1)
$R^2_{cv}=0.7797$	2	-2.5876e-01	4.1846e-02	-6.1837	II <sub>2</sub>	Tot hybridization comp. of the molecular dipole
$F=20.69,$ $s^2=0.0178$	3	1.6944e-01	3.5472e-02	4.7767	II <sub>3</sub>	Number of aromatic bonds
	4	-8.7888e-01	3.9741e-01	-2.2115	II <sub>4</sub>	Principal moment of inertia B

<sup>g</sup>描述符的系数；<sup>h</sup>系数的偏差

模型方程可表示为：

$$\lg \eta / 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} = -1.3062 \text{ II } 1 - 0.25876 \text{ II } 2 + 0.16944 \text{ II } 3 - 0.87888 \text{ II } 4 + 2.7217$$

II 1-Average Structural Information content (order 1)

II 2-Tot hybridization comp. of the molecular dipole

II 3-Number of aromatic bonds

II 4-Principal moment of inertia B

此模型中,  $\Pi_1$  是拓扑描述符,  $\Pi_2$  是量子化学描述符,  $\Pi_3$  是构型描述符,  $\Pi_4$  是热力学描述符, 它们的重要性排序如下:  $\Pi_1 > \Pi_2 > \Pi_3 > \Pi_4$ 。

在这个模型中, 影响粘度最大的是  $\Pi_1$ , Average Structural Information content (order 1), 它决定于分子的方位和结构<sup>[100]</sup>。

$\Pi_3$ , Number of aromatic bonds, 这个描述符的系数为正, 表明阴离子的芳香键模数高会引起粘度增大。 $\Pi_2$ , Tot hybridization comp. of the molecular dipole, 表明了阴离子尺寸和分子极性的性质对粘度的影响。

$\Pi_4$ , Principal moment of inertia B, 最主要的转动惯量 B。这个描述符暗含了阴离子体积对粘度的影响, 由负系数可以推测, 随着阴离子的体积变大粘度将降低。

可知, 阴离子结构对粘度有着最重要的影响。另外, 范德华作用也对粘度有一定影响。

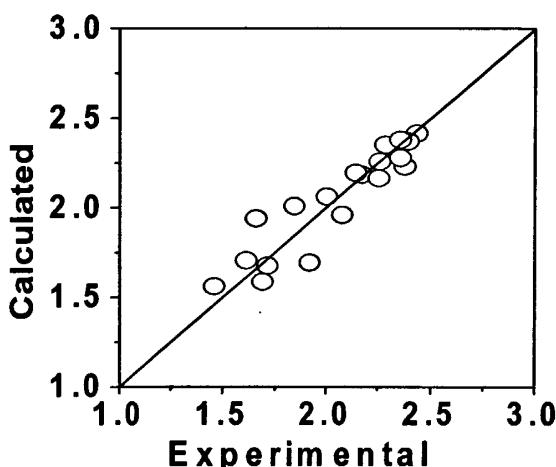


图 3-5 训练组 II 的计算值与实验值的比较

Fig.3-5 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set II

### 3.4.3 III组( $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ )

对于固定阳离子为 $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ 的这组离子液体, 最优模型见表 3-5。

表 3-5 组III的基于 $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ 离子液体的粘度关联模型

Table 3-5 Correlation Equations of Viscosity for  $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ -Based ILs of Set III

eq.	no	X <sup>g</sup>	$\Delta X^h$	t-test	symbol	descriptor
-----	----	----------------	--------------	--------	--------	------------

Eq.3	0	3.6346e-01	2.2271e-01	1.6320	-	Intercept
$R^2=0.9527$	1	6.1931e+00	5.9420e-01	10.4226	$\text{III}_1$	Relative number of rings
$R^2_{\text{cv}}=0.8857$	2	-6.1713e-01	4.9111e-02	-12.5662	$\text{III}_2$	HOMO energy
$F=50.32,$	3	-7.1269e+01	9.3908e+00	-7.5893	$\text{III}_3$	Max 1-electron react. index for a C atom
$s^2=0.0014$	4	-6.1443e-03	1.5824e-03	-3.8829	$\text{III}_4$	HA dependent HDCA-1 [Quantum-Chemical PC]

<sup>a</sup>描述符的系数; <sup>b</sup>系数的偏差

模型方程可表示为:

$$\lg \eta / 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s} = 6.193137 \text{ III}_1 - 0.61713 \text{ III}_2 - 71.269 \text{ III}_3 - 0.0061 \text{ III}_4 + 0.36346$$

$\text{III}_1$ -Relative number of rings

$\text{III}_2$ -HOMO energy

$\text{III}_3$ -Max 1-electron react. index for a C atom

$\text{III}_4$ -HA dependent HDCA-1

此模型中,  $\text{III}_1$  是构型描述符, 其余的三个 ( $\text{III}_2$ 、 $\text{III}_3$ 、 $\text{III}_4$ ) 均属于量子化学描述符。它们的重要性排序如下:  $\text{III}_2 > \text{III}_1 > \text{III}_3 > \text{III}_4$ 。

在这个模型中最重要的描述符是  $\text{III}_2$ , HOMO energy 即最高占有分子轨道, 我们知道在控制一些化学反应的过程中这些分子轨道起到重要的作用, 它同样反映了电荷迁移的相关信息<sup>[101]</sup>。 $\text{III}_3$ , Max 1-electron react. index for a C atom, 定义为在 LUMO 中原子轨道贡献的平方和<sup>[102]</sup>。 $\text{III}_3$  和  $\text{III}_2$  都反映了阴阳离子间相互作用关系。

$\text{III}_4$ , HA dependent HDCA-1, 被定义为  $HDCA-1 = \sum s_D$ ,  $D \in H_{H-\text{donor}}$ , 其中  $s_D$  是氢键供体 H 原子的溶剂可接受表面面积<sup>[97-98]</sup>。 $\text{III}_4$  表现了阴阳离子间的氢键相互作用<sup>[103-104]</sup>。

$\text{III}_1$ , Relative number of rings, 被定义为环数除以分子中原子的个数。 $\text{III}_1$  也是影响粘度的一个重要描述符, 它与分子的尺寸和形态有关系, 对于有同样环数和相似结构的阴离子,  $\text{III}_1$  的值越小, 阴离子的尺寸越大<sup>[105]</sup>。正系数表明  $\text{III}_1$  对粘度有着正的影响。

可知, 阴阳离子间静电作用对粘度有着最重要的影响。另外, 阴离子结构和氢键也对离子液体粘度有一定影响。

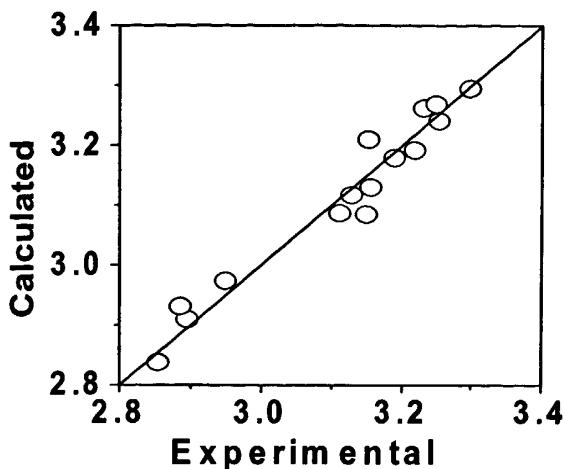


图 3-6 训练组III的计算值与实验值的比较

Fig.3-6 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set III.

### 3.5 与有机物粘度研究结果的比较

通过对以上模拟结果的分析，可以得出：阴阳离子间静电作用对阳离子为 1-乙基-3-甲基咪唑的离子液体粘度有着最突出的影响；阴离子结构对阳离子为 1-丁基-3-甲基咪唑的离子液体粘度有着最突出的影响；阴阳离子间静电作用对阳离子为膦的离子液体粘度有着最突出的影响。

早期，对于传统分子类型有机化合物粘度的 QSPR 研究的结果被总结在附表 3 中。从附表 3 中可见，对于有机化合物，影响粘度最重要的因素是氢键相互作用和结构性质（例如，形状、尺寸、对称性和支链）。

因此，在对离子液体进行粘度预测和设计时，对于阳离子固定的离子液体类别应该更侧重考虑阴阳离子间静电作用和阴离子的结构对粘度的影响作用。而在对分子型有机物溶剂进行粘度预测和设计时，应该更侧重考虑氢键相互作用和有机分子结构性质的影响。

### 3.6 小结

- 选择了三类固定阳离子的离子液体体系，1-乙基-3-甲基咪唑盐 ( $[C_2mim]^+$ )、1-丁基-3-甲基咪唑盐 ( $[C_4mim]^+$ ) 和膦盐 ( $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ )。
- 利用 QSPR 和“break point”方法对离子液体粘度进行建模，得到三个最优拟

合模型（相关系数  $R^2 > 0.8553$ ）。结果表明，模型均可信且分别对这三类离子液体有良好的预测能力。

3、对模型的分析研究发现，对于 $[C_2mim]^+$ 类离子液体，阴阳离子间静电作用对粘度有着最重要的影响。另外，氢键作用和阴离子结构也对粘度有一定影响。

4、对模型的分析研究发现，对于 $[C_4mim]^+$ 类离子液体，阴离子结构对粘度有着最重要的影响。另外，范德华作用也对粘度有一定影响。

5、与有机物粘度研究结果不同，对于阳离子固定的离子液体应该更侧重考虑阴阳离子间静电作用和阴离子的结构对粘度的影响作用。

## 第四章 固定阴离子的离子液体粘度的 QSPR 研究

### 4.1 前言

$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  阴离子的关键特征是有着很强的电荷离域使得离子间的协调性很弱。另外， $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  阴离子在 S-N-S 键周围有很大的柔性，存在着两种构型（正式和反式），基于 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  阴离子的大量离子液体对于优化离子液体的性质提供了机会，它有诸多特点，例如低粘度、高摩尔传导率、高电化学稳定性、好的热稳定性和与水不混溶等。不同阴离子的构型的离子液体的粘度性质有很大区别。前一个章节我们已经对三组固定阳离子的离子液体建立了 QSPR 粘度模型并进行了分析。本章讲述对于固定阴离子类型的离子液体粘度的研究。

以下主要对研究对象、研究步骤和使用到的软件以及模型结果、评价和讨论经行阐述。

### 4.2 研究对象

这里分别定义二（三氟甲基）硫酰亚胺 ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ )、四氟硼酸 ( $[\text{BF}_4]^-$ )、二氯胺 ( $[\text{DCA}]^-$ ) 为 IV-VI 组。在所搜集的数据中，基于 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  阴离子的离子液体是所有离子液体类型中数据最多的一类。我们用来进行建模的这类离子液体中阳离子包括咪唑、吡啶、吡咯、硫、胺、吗啡、膦、噁唑、胍和哌啶，见图 4-1。（详情如附录 A 所示）参与实验建模的数据被列于附表 5。（参考文献见附表 6）我们在常压下根据温度将数据分为八组，即组 A(283 K, 21 个数据)，组 B(293 K, 51 个数据)，组 C(298 K, 106 个数据)，组 D(303 K, 57 个数据)，组 E(313 K, 27 个数据)，组 F(323 K, 29 个数据)，组 G(333 K, 31 个数据)，组 H(343 K, 22 个数据)。在每组里面都有一部分粘度条目被选为测试集，其他的作为训练集。以下将对基于 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  阴离子的 IV 组建模并进行详细的分析。

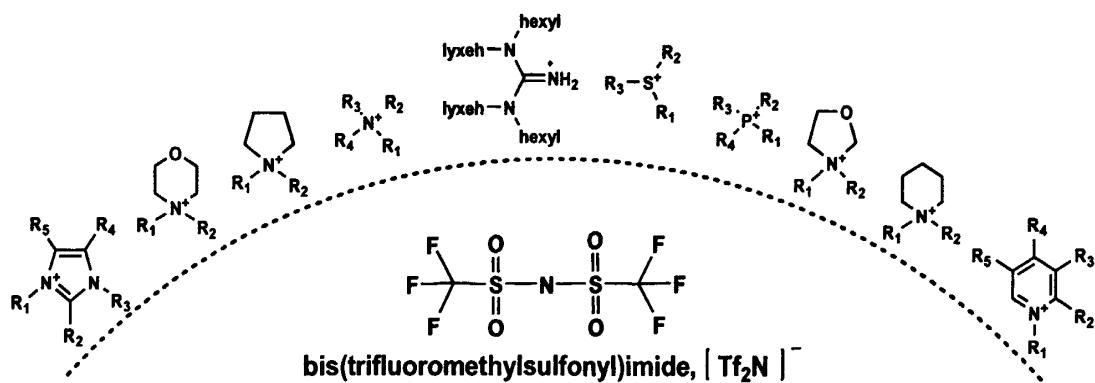


图 4-1 基于[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>的离子液体  
Fig.4-1 The [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>-based ionic liquids

V 和 VI 组为常温常压下的数据, V 组共有 27 个数据, 其中 25 个作为训练集, 2 个作为测试集; VI 组共有 24 个数据, 其中 22 个作为训练集, 2 个作为测试集。参与 V 组和 VI 组实验建模的数据见表 4-1。(数据详细的参考文献见附表 8)

表 4-1 V 组和 VI 组离子液体 QSPR 研究的粘度数据  
Table 4-1 Viscosity Data of set V and set VI of ILs for QSPR ( $\eta$  in  $10^{-3}$ Pa·s)<sup>a</sup>

	no.	full name of anion	log $\eta$
V	1	<i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium	1.568
	2	1,3-dimethylimidazolium	2.000
	3	1-butyl-3-methylimidazolium	2.255
	4	1-propyl-3-methylimidazolium	2.012
	5	1-hexyl-3-methylimidazolium	2.342
	6	1-octyl-3-methylimidazolium	2.347
	7	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	2.385
	8	1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	1.850
	9	1-isobutenyl-3-methylimidazolium	2.073
	10	1-ethylnitrile-3-methylimidazolium	1.816
	11	1-propynitrile-3-methylimidazolium	2.361
	12	1-butynitrile-3-methylimidazolium	2.742
	13	1,3-di(propyloxymethyl)imidazolium	2.219
	14	1,3-di(butyloxymethyl)imidazolium	2.496
	15	1-butylypyridinium	2.161
	16	1-octylypyridinium	2.368
	17	1-butyl-2-methylpyridinium	2.590
	18	1-butyl-4-methylpyridinium	2.221
	19	1-octyl-3-methylpyridinium	2.302
	20	1-(methoxymethyl)-1-methylpyrrolidinium	2.703
	21	1-(methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium	2.000
	22	N,N-dimethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-ethyl ammonium	2.328
	23	N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium	3.079
	24	N,N-dimethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-ethyl ammonium	2.525
	25	caprolactam	2.701
	26	pyrrolidonium	2.544
	27	N-methoxyethyl-N-methyloxazolidinium	2.847
VI	1	<i>1</i> -butyl-3-methylimidazolium	1.267
	2	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.459
	3	1-octyl-3-methylimidazolium	1.675
	4	1-decyl-3-methylimidazolium	1.531
	5	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.880

6	1-benzyl-3-methylimidazolium	1.827
7	1,3-dibenzylimidazolium	1.602
8	1-butyl-3-methylpyridinium	2.305
9	1-ethyl-1-methylpyrrolidinium	1.559
10	1-propyl-1-methylpyrrolidinium	1.439
11	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.653
12	1-hexyl-1-methylpyrrolidinium	1.562
13	trimethylsulfonium	1.653
14	triethylsulfonium	1.434
15	<i>triethylsulfonium</i>	1.320
16	methyldipropylsulfonium	1.469
17	ethyldimethylsulfonium	1.403
18	methyldiethylsulfonium	1.359
19	ethyldibutylsulfonium	1.713
20	methyldibutylsulfonium	1.778
21	ethyldipropylsulfonium	1.468
22	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	2.477
23	1-ethyl-2-methylpyrazolium	1.390
24	[bis(dihexyl)]dimethylguanidinium	2.426

<sup>a</sup> 用斜体标出的值是测试数据，其他的则是训练集；对于一个粘度，当从不同的资源处得到几个不同的数据，粘度值选择规则依次基于纯度、发表日期和期刊影响因子。

### 4.3 建立模型

本章首先针对所选离子液体的阳离子进行量子计算，正如前面介绍的，软件采用 Gaussian03，方法为从头计算，计算的水平为 RHF/6-31G\*\*。通过此计算过程最优的化学结构被得到，另外还包含有相关的热力学参数和部分原子电荷。

用从头计算得到的结果我们以文件.out 的形式作为输出文件，接着将此文件作为输入文件用于 CODESSA 2.7.2 来计算阴离子的描述符。下一步即将描述符与粘度关联形成 QSPR 模型。其中，用于筛选最优模型和对描述符进行重要性评价的参数有：相关系数( $R$ )、Fisher 重要性参数( $F$ )、交叉验证相关系数( $R^2_{cv}$ )、标准偏差( $s^2$ )以及  $t$  检验值( $t$ -test)。过程中利用 CODESSA 的最佳多元线性回归 (BMLR) 建立模型，正如前文已经讲述的，对于每组数据得到的多个不同参数的模型，本文采用“break point”的方法从中选出一个作为最优模型。

#### 4.3.1 IV组 ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ )

IV组中基于 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 离子液体在不同温度下的数据所分别建立的八个模型。最优

QSPR 模型的参数（如图 4-2 的 setA 至 setH）分别为 3、6、7、4、4、5、3 和 5。

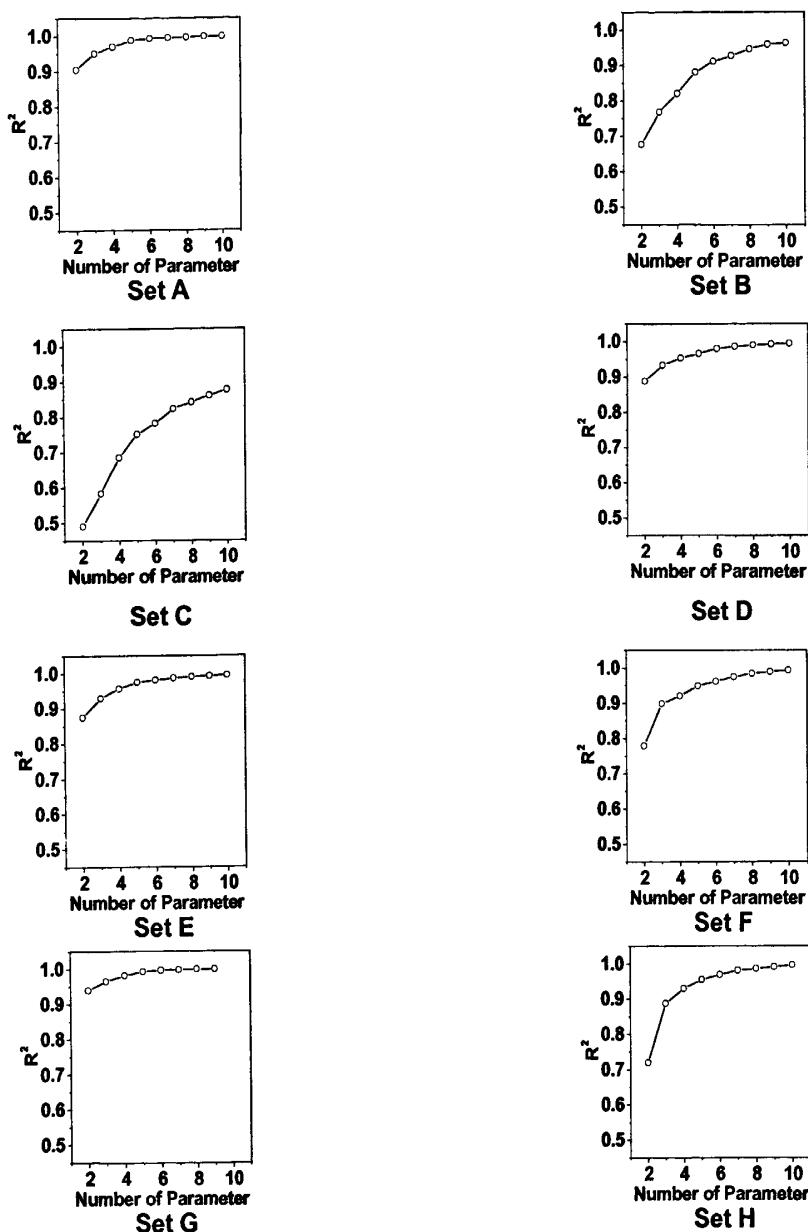


图 4-2 训练组 setA 至 setH 的相关性系数与描述符个数之间的关系

Fig 4-2  $\tilde{R}^2$  versus descriptor number for set A to set H

#### 4.3.2 V 组 ( $[BF_4]^-$ ) 和 VI 组 ( $[DCA]^-$ )

对于 V 组和 VI 组固定阴离子的离子液体粘度的最优 QSPR 模型的参数（如图 4-3 和 4-4）分别为 5 和 4。

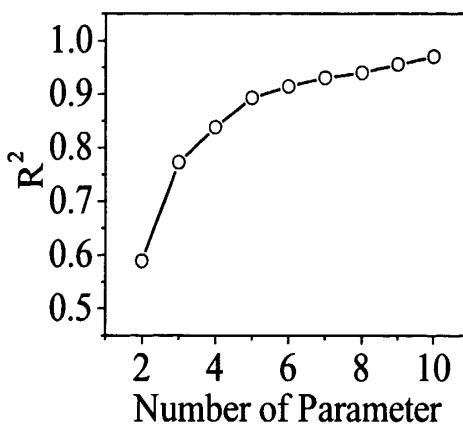


图 4-3 训练组 V 的相关性系数与描述符个数之间的关系

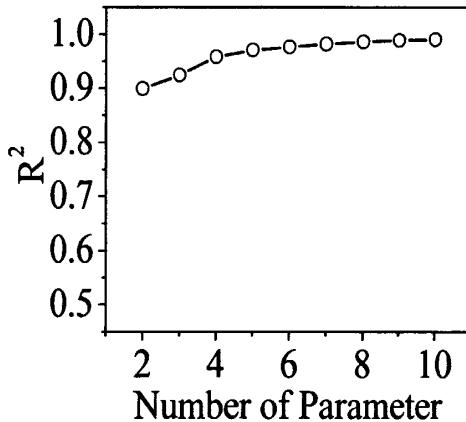
Fig 4-3  $R^2$  versus descriptor number for set V

图 4-4 训练组 VI 的相关性系数与描述符个数之间的关系

Fig 4-4  $R^2$  versus descriptor number for set VI

#### 4.4 结果与讨论

通过以上的工作，十个最优 QSPR 模型被得到，详情见表 4-3~表 4-5。

模型的表达方式和意义已在上一章节阐述。模型的内部验证结果见图 4-5 至 4-14，可以看出模型对于训练集的内部验证效果很好。将预留的测试集（附表 5 和表 4-1 中用斜体标出的离子液体）用模型计算其粘度进行外部验证，结果见表 4-2，误差最大为 17.86%，另外，从表 4-3~表 4-5 中  $R^2$ 、 $s^2$  值我们可以认为模型是可信的。

表 4-2 固定阴离子的离子液体测试集粘度的计算值与实验值

Table 4-2 Calculated Log  $\eta$  Versus Experimental Log  $\eta$  for anion-fixed ILs in Testing Data

eq.	data set	IL no. in each data set (refer to schedule 2)	exp.	cal.	absolute deviation	relative deviation (%)
eq.4	IV	3	2.178	2.081	0.097	4.44
		13	3.262	3.256	0.006	0.18
		16	2.107	1.850	0.257	12.20
		20	3.168	3.288	0.120	3.80
eq.5	B	2	1.556	1.535	0.021	1.32
		3	1.568	1.642	0.074	4.71
		5	1.544	1.646	0.102	6.61
		10	2.549	2.860	0.311	12.21
		12	2.958	2.550	0.408	13.78
		15	1.481	1.543	0.062	4.19
		19	1.531	1.538	0.007	0.46
		33	2.889	2.557	0.332	11.5
		7	1.954	1.847	0.107	5.48
eq.6	C	20	1.903	1.708	0.195	10.23
		21	2.785	2.628	0.158	5.66
		22	2.656	2.715	0.0586	2.21
		27	2.017	1.868	0.149	7.37
		28	2.389	2.223	0.166	6.93
		31	2.049	2.157	0.108	5.26
		32	1.785	1.890	0.105	5.87
		34	1.755	1.871	0.116	6.62
		41	2.068	1.947	0.121	5.84
		42	2.260	1.986	0.274	12.11
		50	1.851	1.798	0.053	2.85
		52	2.064	2.019	0.046	2.2
		53	2.184	2.137	0.048	2.17
		57	1.929	1.927	0.002	0.11
		58	2.598	2.453	0.145	5.60
		64	2.782	2.457	0.326	11.7
		67	2.041	2.034	0.007	0.36
		70	2.633	2.474	0.159	6.03
		75	2.324	2.439	0.115	4.96
		84	2.068	1.985	0.083	3.99
		87	2.416	2.406	0.010	0.41
		90	2.110	2.252	0.142	6.73
		94	2.176	1.963	0.213	9.80
eq.7	D	1	2.136	1.863	0.273	12.79
		5	1.812	1.956	0.144	7.94

	6	1.929	2.058	0.129	6.67
	20	2.926	3.045	0.119	4.06
	23	1.590	1.624	0.034	2.13
	28	1.806	1.927	0.121	6.72
	29	1.826	2.067	0.241	13.20
	32	1.934	2.061	0.127	6.59
	34	2.190	2.198	0.008	0.36
	36	1.672	1.820	0.148	8.83
	43	1.775	1.697	0.078	4.41
	44	2.556	2.679	0.123	4.80
	47	2.000	2.067	0.066	3.32
	50	1.929	1.972	0.043	2.22
	53	2.987	3.332	0.345	11.54
eq.8	E	1	1.279	1.429	0.150
		4	1.862	1.846	0.016
		8	1.886	1.806	0.080
		27	2.43	2.60	0.166
eq.9	F	1	1.176	1.288	0.112
		3	1.420	1.342	0.078
		23	2.084	2.074	0.010
		28	2.26	2.373	0.113
eq.10	G	1	1.979	1.809	0.170
		6	3.095	2.941	0.154
		8	1.079	1.079	0
eq.11	H	1	0.954	1.080	0.126
		3	1.164	1.154	0.010
		10	1.204	1.208	0.004
		15	1.681	1.508	0.173
eq.12	V	1	1.5680	1.8481	0.2801
		23	3.0790	2.7305	-0.3485
eq.13	VI	1	1.2670	1.3378	0.0708
		15	1.3200	1.3743	0.0543

#### 4.4.1 IV组 ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ )

IV组是固定阴离子为 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 的一类离子液体，其中产生的八组最优模型见表 4-3。

表 4-3 组IV的基于 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 离子液体的粘度关联模型

Table 4-3 Correlation Equations of Viscosity for  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ -Based ILs of Set IV

eq.	no	$X^g$	$\Delta X^h$	t-test	symbol	descriptor
-----	----	-------	--------------	--------	--------	------------

Eq.4 (set A) $R^2=0.9500$ $R^2_{CV}=0.9233$ $F=88.75,$ $s^2=0.0054$	0	-5.1839E-01	2.3479E-01	-2.21	-	Intercept
	1	1.7342E-01	1.7552E-02	9.88	D <sub>1</sub>	FPSA-2 Fractional PPSA (PPSA-2/TMSA)
	2	-1.1917E+00	1.0374E-01	-11.49	D <sub>2</sub>	[Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup> FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA)
	3	4.2719E+00	6.2588E-01	6.83	D <sub>3</sub>	[Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup> Relative number of C atoms <sup>b</sup>
	4	2.9862E+00	3.1312E-01	9.54	-	Intercept
Eq.5 (set B) $R^2=0.9107$ $R^2_{CV}=0.8604$ $F=52.69$ $s^2=0.0071$	1	1.5247E-01	1.4617E-02	10.43	D <sub>4</sub>	Number of C atoms <sup>b</sup>
	2	-8.8468E-01	1.0540E-01	-8.39	D <sub>5</sub>	FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA)
	3	-3.8174E+00	4.4024E-01	-8.67	D <sub>6</sub>	[Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup> FPSA-2 Fractional PPSA (PPSA-2/TMSA) [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
	4	1.8649E-01	2.6438E-02	7.05	D <sub>7</sub>	LUMO energy <sup>a</sup>
	5	-8.2441E+00	1.4925E+00	-5.52	D <sub>8</sub>	Min net atomic charge for a H atom <sup>a</sup>
Eq.6 (set C) $R^2=0.8226$ $R^2_{CV}=0.7236$ $F=41.73$ $s^2=0.033$	6	2.4832E+00	6.0996E-01	4.07	D <sub>9</sub>	RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS) [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
	0	8.5310E-01	1.4560E-01	5.86	-	Intercept
	1	4.4177E-02	4.8356E-03	9.14	D <sub>10</sub>	Bonding information content (order 2) <sup>d</sup>
	2	3.5232E+00	3.4054E-01	10.35	D <sub>11</sub>	FNSA-1 Fractional PNSA (PNSA-1/TMSA) [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
	3	1.7705E-01	2.2647E-02	7.82	D <sub>12</sub>	LUMO+1 energy <sup>a</sup>
Eq.7 (set D) $R^2=0.9531$ $R^2_{CV}=0.9384$ $F=167.67$ $s^2=0.0108$	4	2.1465E-01	2.4176E-02	8.88	D <sub>13</sub>	HACA-1 [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
	5	-1.0567E+01	1.7731E+00	-5.96	D <sub>14</sub>	Max partial charge for an H atom [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
	6	5.4452E-01	1.1475E-01	4.75	D <sub>15</sub>	Number of benzene rings <sup>b</sup>
	7	-1.0351E-01	2.7311E-02	-3.79	D <sub>16</sub>	RPCS Relative positive charged SA (SAMPOS*RPCG) [Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
	0	1.3154E+00	9.8250E-02	13.39	-	Intercept
Eq.8 (set E) $R^2=0.9565$ $R^2_{CV}=0.9111$ $F=99.05$ $s^2=0.0036$	1	-4.3527E+00	5.1608E-01	-8.43	D <sub>17</sub>	Min partial charge (Qmin) <sup>c</sup>
	2	-2.1119E+01	3.1846E+00	-6.63	D <sub>18</sub>	HA dependent HDCA-1/TMSA [Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
	3	1.6543E-01	1.8690E-02	8.85	D <sub>19</sub>	Topographic electronic index (all pairs) [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
	4	2.5896E-01	1.2180E+00	-3.34	D <sub>20</sub>	FHDSA Fractional HDSCA (HDSCA/TMSA) [Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
	0	-5.1839E-01	2.3479E-01	-2.21	-	Intercept
	1	-1.0732E-03	1.0033E-04	-10.70	D <sub>21</sub>	PNSA-2 Total charge weighted PNSA [Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
	2	1.4378E-02	1.3991E-03	10.28	D <sub>22</sub>	count of H-donors sites [Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
	3	-1.1506E+00	2.2454E-01	-5.12	D <sub>23</sub>	Min net atomic charge <sup>a</sup>
	4	-8.2681E+02	2.4749E+02	-3.34	D <sub>24</sub>	Min nucleoph. react. index for a C atom <sup>a</sup>

Eq.9 (set F)	0	8.5822E+02	1.6361E+02	5.25	-	Intercept
$R^2=0.9488$	1	-9.4163E+00	9.2487E-01	10.18	D <sub>25</sub>	Relative number of rings <sup>b</sup>
$R^2_{CV}=0.9003$	2	-1.5709E-03	1.3681E-04	-11.48	D <sub>26</sub>	PNSA-2 Total charge weighted PNSA[Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
$F=66.74$						
$s^2=0.004$	3	-4.2838E+02	8.1826E+01	-5.24	D <sub>27</sub>	Max atomic orbital electronic population <sup>a</sup>
	4	-2.6922E-02	5.1640E-03	-5.21	D <sub>28</sub>	Tot dipole of the molecule <sup>a</sup>
	5	-1.2540E+03	3.0482E+02	-4.11	D <sub>29</sub>	Min nucleoph. react. index for a C atom <sup>a</sup>
Eq.10 (set G)	0	-1.9945E-01	3.4228E-01	-0.58	-	Intercept
$R^2=0.9648$	1	3.3512E-01	1.9992E-02	16.76	D <sub>30</sub>	Kier&Hall index (order 3) <sup>d</sup>
$R^2_{CV}=0.9487$	2	-1.2213E-03	1.0800E-04	-11.31	D <sub>31</sub>	DPSA-1 Difference in CPSAs (PPSA1-PNSA1) [Zefirov's PC] <sup>c</sup>
$F=201.26$						
$s^2=0.012$	3	-1.8898E+00	4.7460E-01	-3.98	D <sub>32</sub>	Min net atomic charge <sup>a</sup>
Eq.11 (set H)	0	-1.3053E-01	1.7946E-01	-0.73	-	Intercept
$R^2=0.9553$	1	-8.2622E+02	1.5357E+02	-5.38	D <sub>33</sub>	Min nucleoph. react. index for a C atom <sup>a</sup>
$R^2_{CV}=0.8797$	2	-1.5909E+00	2.3499E-01	-6.77	D <sub>34</sub>	Min net atomic charge <sup>a</sup>
$F=51.28$						
$s^2=0.0012$	3	9.3821E-03	1.3576E-03	6.91	D <sub>35</sub>	YZ Shadow <sup>f</sup>
	4	4.8156E-03	1.1297E-03	4.26	D <sub>36</sub>	WNSA-1 Weighted PNSA (PNSA1*TMSA/1000) [Quantum-Chemical PC] <sup>a</sup>
	5	-6.9977E-01	2.0629E-01	-3.39	D <sub>37</sub>	Relative number of aromatic bonds <sup>b</sup>

<sup>a</sup>描述符的系数; <sup>b</sup>系数的偏差

#### 4.4.1.1 Set A (283K)

Set A 得到的结果如表 4-3 中所示, 即方程 4 对应的模型方程可表示为:

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = 0.17342 D_1 - 1.1917 D_2 - 4.2719 D_3 - 0.51839$$

D<sub>1</sub>-FPSA-2 Fractional PPSA (PPSA-2/TMSA)

D<sub>2</sub>-FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA)

D<sub>3</sub>-Relative number of C atoms

其中, D<sub>1</sub>、D<sub>2</sub> 是量子化学描述符, D<sub>3</sub> 是构型描述符。根据 *t-test* 的绝对值的大小我们可以得到描述符在这个模型中的重要性: D<sub>2</sub>>D<sub>1</sub>>D<sub>3</sub>。

D<sub>2</sub> 和 D<sub>1</sub> 描述了阳离子的性质。D<sub>2</sub>, FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA), 被定义为 FNSA-2=PNSA-2/TMSA, 其中 PNSA-2 是整个电荷权重下的部分负电荷分子表面面积; TMSA 是整个分子表面面积<sup>[97-98]</sup>。D<sub>2</sub> 反映了阳离子上负电荷分布, 可能与异常原子的出现有关, 它们可能参与供-受体结构或者与阴离子产生偶极相互作用<sup>[106]</sup>。正如附表 5 所示, [(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>COO)<sub>2</sub>py][Tf<sub>2</sub>N] 和 [S<sub>11</sub>,CH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>][Tf<sub>2</sub>N] 有一个酯基, 它们的粘度比其他类似物更高(分别例如吡啶盐和硫盐) D<sub>1</sub>, FPSA-2, 被定义为

$FPSA-2=PPSA-2/TMSA$ , 其中  $PPSA-2$  是整个电荷权重下的部分正电荷表面积<sup>[97-98]</sup>。 $D_1$  来自于溶剂可接受表面面积上的净电荷分布, 它包含了阳离子极性的信息, 表现了分子间极相互作用<sup>[107]</sup>。

$D_3$  是碳原子的相对个数, 正如像附表 5 所示, 有着最长碳链的  $[C_6C_1mim][Tf_2N]$  比其他基于咪唑化合物的粘度都要高, 它们的粘度如下排列:  $[C_2mim][Tf_2N] < [C_4mim][Tf_2N] < [C_6mim][Tf_2N] < [C_4C_1mim][Tf_2N] < [C_6C_1mim][Tf_2N]$ 。这可能暗含随着阴阳离子间的范德华作用力的增加粘度增加。

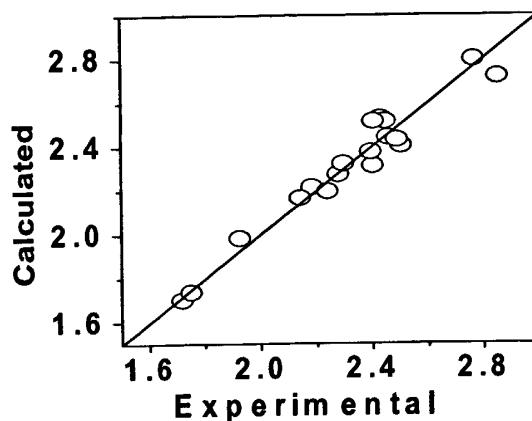


图 4-5 训练组IV (A 组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-5 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set A in the Set IV

#### 4.4.1.2 Set B (293K)

方程 5 中可以表示为:

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = 0.15247 D_1 - 0.88468 D_2 - 3.8174 D_3 + 0.18649 D_4 - 8.2441 D_5 + 2.4832 D_6 + 2.9862$$

$D_1$ - Number of C atoms

$D_2$ - FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA)

$D_3$ - FPSA-2 Fractional PPSA (PPSA-2/TMSA)

$D_4$ - LUMO energy

$D_5$ - Min net atomic charge for a H atom

$D_6$ - RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS)

这里有六个描述符, 最重要的三个描述符是  $D_4$ 、 $D_5$  和  $D_6$ , 它们几乎分别和方程 4 中的  $D_3$ 、 $D_2$  和  $D_1$  一样, 这里面  $D_6$  在先前基于一些  $[Tf_2N]$  的 QSPR 关联中也被发现<sup>[88]</sup>。

其他三个描述符重要性排序为:  $D_7 > D_8 > D_9$ 。 $D_7$  and  $D_8$  是量子化学描述符,  $D_9$  是静电描述符。

$D_7$ , LUMO energy, 被定义为  $\varepsilon_{LUMO} = \left\langle \phi_{LUMO} \left| \hat{F} \right| \phi_{LUMO} \right\rangle$ , 这里  $\phi_{LUMO}$  是最低未占有分子轨道,  $\hat{F}$  是 Fock 运算符<sup>[97-98]</sup>。 $D_7$  反映了阳离子的静电能力和与阴离子的电子供受相互作用, 这与  $D_1$  和  $D_2$  的含义类似<sup>[108,94]</sup>。 $D_8$  是 H 原子的最小静电荷。 $D_8$  反映了阴阳离子间氢键和静电相互作用<sup>[102,164]</sup>。

$D_9$ , RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS), 被定义为  $RPCG = \delta_{max} / \sum \delta_A$ ,  $A \in \{\delta_A > 0\}$ , 其中  $\delta_{max}$  和  $\delta_A$  分别是阳离子中最大的原子正电荷和原子正电荷<sup>[97-98]</sup>。 $D_9$  反映了阳离子的正电荷分布, 并且表明更多的局部正电荷会导致更高的粘度。正如附表 5 所示, 拥有局部正电荷的烷基铵和膦盐要比其他咪唑、吡啶和吡咯烷化合物粘度高。

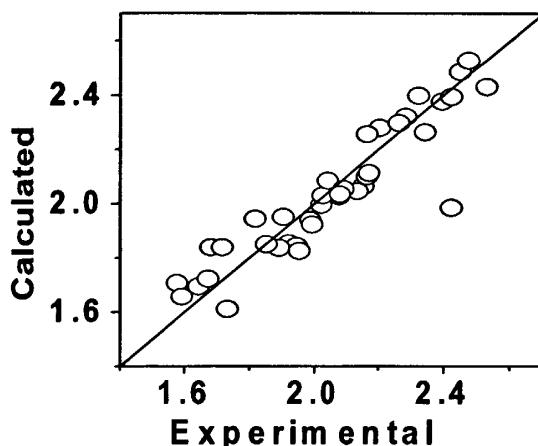


图 4-6 训练组IV (B 组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-6 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set B in the Set IV

#### 4.4.1.3 Set C (298K)

方程 6 中可以表示为:

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = 0.04418 D_{10} + 3.5232 D_{11} + 0.17705 D_{12} + 0.21465 D_{13} - 10.567 D_{14} + 0.54452 D_{15} - 0.10351 D_{16} + 8.5310$$

$D_{10}$ - Bonding information content (order 2)

$D_{11}$ - FNSA-1 Fractional PNSA (PNSA-1/TMSA)

$D_{12}$ - LUMO+1 energy

D<sub>13</sub>- HACA-1

D<sub>14</sub>- Max partial charge for an H atom

D<sub>15</sub>- Number of benzene rings

D<sub>16</sub>- RPCS Relative positive charged SA (SAMPOS\*RPCG)

这里有 7 个描述符，四个静电描述符 (D<sub>11</sub>, D<sub>13</sub>, D<sub>14</sub>, D<sub>16</sub>) 一个拓扑描述符 (D<sub>10</sub>)，一个量子化学描述符 (D<sub>12</sub>)，一个构型描述符 (D<sub>15</sub>)，重要性的顺序如下：D<sub>11</sub>>D<sub>10</sub>>D<sub>13</sub>>D<sub>12</sub>>D<sub>14</sub>>D<sub>15</sub>>D<sub>16</sub>。

最重要的描述符 D<sub>11</sub>, FNSA-1 Fractional PNSA (PNSA-1/TMSA)，被定义为  $FNSA-1 = PNSA-1/TMSA$ ，其中  $PNSA-1$  是部分负电荷分子表面积<sup>[97-98]</sup>。类似于方程 4 中的 D<sub>1</sub> 和 D<sub>2</sub>，D<sub>11</sub> 反映了静电或者阴阳离子间的电荷转移<sup>[109,103]</sup>。

第二重要的描述符 D<sub>10</sub> 是 bonding information content (order 2)。D<sub>10</sub> 给出了阳离子空间形状（包括支链和对称性）<sup>[110]</sup>。正系数表示描述符的值越大粘度越高，与附表 5 中的一致，拥有更多支链的三烷基咪唑([C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N])比二烷基咪唑盐([C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], [C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N])的粘度高，对于吡啶的粘度顺序如下：[C<sub>6</sub><sup>2</sup>C<sub>2</sub><sup>3</sup>C<sub>1</sub><sup>5</sup>C<sub>1</sub>py][Tf<sub>2</sub>N]>[C<sub>6</sub><sup>2</sup>C<sub>3</sub><sup>3</sup>C<sub>2</sub><sup>5</sup>C<sub>2</sub>py][Tf<sub>2</sub>N]>[C<sub>8</sub><sup>3</sup>C<sub>1</sub>py][Tf<sub>2</sub>N]>[C<sub>6</sub><sup>3</sup>C<sub>1</sub><sup>5</sup>C<sub>1</sub>py][Tf<sub>2</sub>N]>[C<sub>6</sub><sup>3</sup>C<sub>1</sub>py][Tf<sub>2</sub>N]>[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub><sup>3</sup>py][Tf<sub>2</sub>N]。

D<sub>13</sub>, HACA-1, 被定义为  $HACA-1 = \sum s_A, A \in X_{H-acceptor}$ ，其中  $s_A$  是氢键接受原子的溶剂可接受表面面积<sup>[97-98]</sup>。类似于 D<sub>8</sub>, D<sub>13</sub> 反映了阳离子氢键接受能力和阴阳离子间氢键相互作用<sup>[111]</sup>。

D<sub>12</sub> 是 LUMO+1energy。类似于 D<sub>7</sub>, D<sub>12</sub> 反映了阳离子的亲电子能力和与阴离子给予-接受电子的相互作用<sup>[68]</sup>。D<sub>14</sub> 是 Max partial charge for a H atom。

D<sub>15</sub> 代表了苯环的个数。D<sub>15</sub> 表明苯环数越多，粘度越高，这与附表 5 中的数据是一致的，例如，[BzC<sub>2</sub>im][Tf<sub>2</sub>N] 和 [Bzim][Tf<sub>2</sub>N] 的粘度要高于 [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]，[C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]，[C<sub>6</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]，[C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]，[C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] 和 [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]。

D<sub>16</sub>, Relative positive charged SA (SAMPOS\*RPCG)，被定义为分子中的最多的正表面面积，表明了电荷分布的性质<sup>[112]</sup>。它表明了分子静电和氢键能力特征<sup>[113]</sup>。

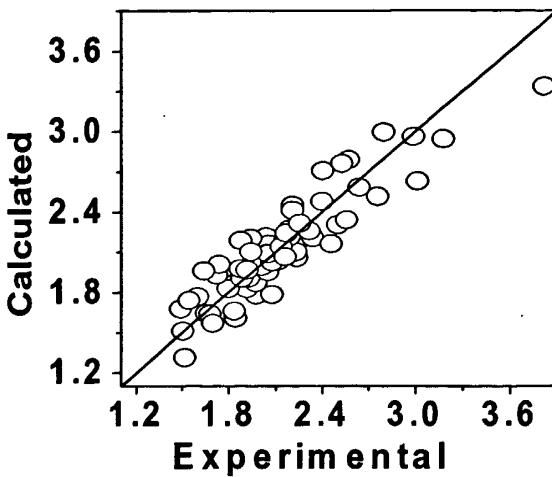


图 4-7 训练组IV (C 组) 的计算值与实验值的比较

**Fig.4-7** Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set C in the Set IV

#### 4. 4. 1. 4 Set D (303K)

方程 7 中可以表示为:

$$\lg \eta / 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s} = -4.3527 D_{17} - 21.119 D_{18} + 0.16543 D_{19} + 0.25896 D_{20} + 1.3154$$

D<sub>17</sub>- Min partial charge (Qmin)

D<sub>18</sub>- HA dependent HDCA-1/TMSA

D<sub>19</sub>- Topographic electronic index (all pairs)

D<sub>20</sub>- FHDSA Fractional HDSA (HDSA/TMSA)

这里有两个静电描述符 (D<sub>17</sub> 和 D<sub>19</sub>) 和两个量子化学描述符 (D<sub>18</sub> 和 D<sub>20</sub>)，它们的重要性排序如下: D<sub>19</sub>>D<sub>17</sub>>D<sub>18</sub>>D<sub>20</sub>。

D<sub>19</sub> 是 topographic electronic index (all pairs)。D<sub>17</sub>, Min partial charge (Qmin), 被定义为  $Q_{min} = \min(Q)$ , 其中 Q 是负的原子部分电荷; 部分电荷是由化学键中电子的不对称分布产生的<sup>[114]</sup>。这两个描述符表明了阳离子的电荷性质和阴阳离子间的静电相互作用。

D<sub>18</sub> 被定义为 HDCA-1/TMSA, 其中  $HDCA-1 = \sum s_D$ ,  $D \in H_{H-donor}$ , 其中  $s_D$  是氢键供体氢原子的溶剂可及表面积, 这是由电荷设定值选定的<sup>[97-98]</sup>。D<sub>20</sub>, FHDSA Fractional HDSA (HDSA/TMSA), 被定义为 HDSA/TMSA, 其中 HDSA 是氢键给体表面积, 随着 HDSA/TMSA 的增加, 氢键给体表面积在整个分子表面积中的比例增加, 形成氢键变得更容易, 分子的容积增加会导致粘度减小<sup>[104]</sup>。D<sub>18</sub> 和 D<sub>20</sub> 表明了

阴阳离子间的相互作用<sup>[103-104]</sup>。

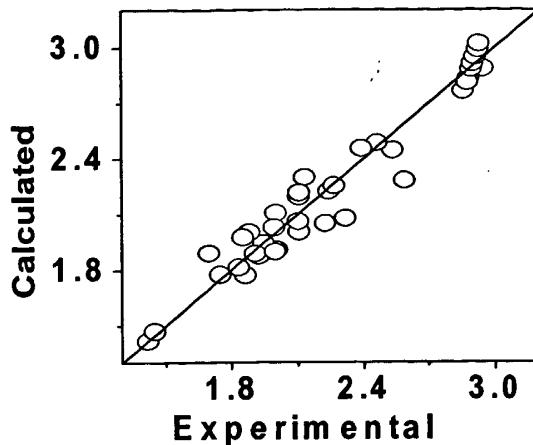


图 4-8 训练组IV (D组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-8 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set D in the Set IV

#### 4.4.1.5 Set E (313K)

方程 8 可以表示为：

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = -0.00107 D_{21} + 0.014378 D_{22} - 1.1506 D_{23} - 826.81 D_{24} - 0.51839$$

D<sub>21</sub>- PNSA-2 Total charge weighted PNSA

D<sub>22</sub>- count of H-donors sites

D<sub>23</sub>- Min net atomic charge

D<sub>24</sub>- Min nucleoph. react. index for a C atom

它们全是量子化学描述符，并且它们重要性顺序为：D<sub>21</sub>>D<sub>22</sub>>D<sub>23</sub>>D<sub>24</sub>。

最重要的描述符，D<sub>21</sub>，PNSA-2 Total charge weighted PNSA，被定义为  $PNSA-2 = \sum q_A \cdot \sum S_A$ ,  $A \in \{\delta_A < 0\}$ ，其中  $S_A$  是负电荷溶剂可及原子表面积； $q_A$  是原子部分电荷<sup>[97-98]</sup>。D<sub>23</sub> 是最小净原子电荷。D<sub>21</sub> 和 D<sub>23</sub> 表明阳离子的电荷性质并且部分解释了阴阳离子间静电相互作用，这在一些基于[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>阴离子的离子液体粘度的研究中也被发现<sup>[115]</sup>。

D<sub>22</sub> 解释了氢供体位，这表明阴阳离子间的氢键相互作用。离子液体拥有的氢供体位越少则粘度越低<sup>[116]</sup>。

D<sub>24</sub> 是 Min nucleoph. react. index for a C atom，它表明了阴阳离子间的静电相互作

用<sup>[117]</sup>。

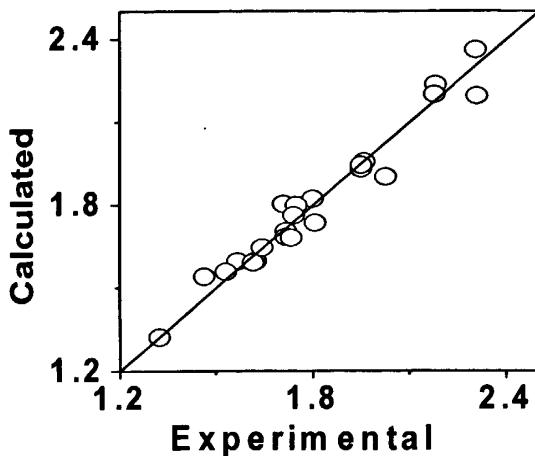


图 4-9 训练组IV (E 组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-9 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set E in the Set IV

#### 4.4.1.6 Set F (323K)

方程 9 可以表示为：

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = -9.4163 D_{25} - 0.00157 D_{26} - 428.38 D_{27} - 0.02692 D_{28} - 1254.0 D_{29} + 858.22$$

D<sub>25</sub>- Relative number of rings

D<sub>26</sub>- PNSA-2 Total charge weighted PNSA

D<sub>27</sub>- Max atomic orbital electronic population

D<sub>28</sub>- Tot dipole of the molecule

D<sub>29</sub>- Min nucleoph. react. index for a C atom

这里有四个量子化学描述符 (D<sub>26</sub>, D<sub>27</sub>, D<sub>28</sub> 和 D<sub>29</sub>)，一个构型描述符(D<sub>25</sub>)，这里面 D<sub>26</sub> 和 D<sub>29</sub> 已经在方程 8 中出现了。它们重要性的排序如下:D<sub>26</sub>>D<sub>25</sub>>D<sub>27</sub>>D<sub>28</sub>>D<sub>29</sub>。

D<sub>25</sub> 是相对环数，它是环数除以阳离子中所有原子的个数。D<sub>25</sub> 有一个正系数。这意味着减小相对环数将会降低粘度<sup>[118]</sup>。

D<sub>27</sub> 是最大原子轨道电子分布( $n_A^{\max}$ )。D<sub>27</sub> 是描述阳离子亲核能力的一个被简化的指数。D<sub>27</sub> 的负系数表明粘度随着阳离子亲核能力的增加而减小，然而对于一些有机物一个正系数被得到<sup>[119]</sup>。更进一步，给电子基团将会增加阳离子的亲核能力并减小粘度，吸电子基团将会增大粘度，正如附表 5 中的粘度数据，例如，拥有吸电子基团

-COO 的  $[(C_4H_9COO)C_4py]$  粘度很高，然而对于分别拥有给电子二甲氨基和乙氧基的  $[C_6^4(C_1C_1N)py]$ ,  $[C_6^3C_1^4(C_1C_1N)py]$  和  $[C_1(2o2)pyr]$  粘度很低。

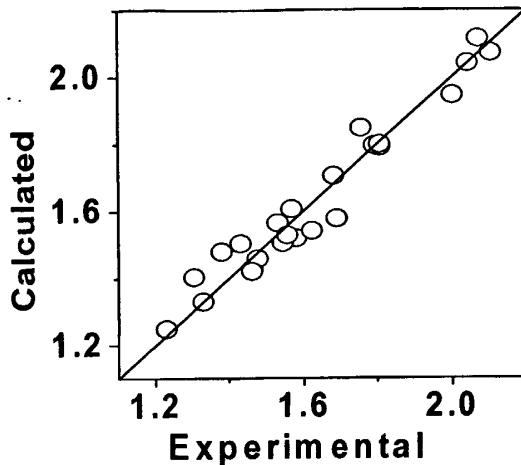


图 4-10 训练组IV (F 组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-10 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set F in the Set IV

#### 4. 4. 1. 7 Set G (333K)

方程 10 可以表示为：

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = 0.33512 D_{30} - 0.001221 D_{31} - 1.8898 D_{32} - 0.19945$$

$D_{30}$ - Kier&Hall index (order 3)

$D_{31}$ - DPSA-1 Difference in CPSAs (PPSA1-PNSA1)

$D_{32}$ - Min net atomic charge

这里有三个描述符，拓扑描述符  $D_{30}$ ，静电描述符  $D_{31}$ ，和量子描述符  $D_{32}$ 。它们的重要性逐渐减弱。 $D_{32}$  出现在方程 8 中。

$D_{30}$ , Kier&Hall index (order 3), 价关联指数, 它反映了分子尺寸和支链, 它同样考虑到原子类型的不同, 因此反映了异常原子的影响<sup>[120]</sup>。支链越多尺寸越大, 会导致更高的粘度, 例如, 随着以下顺序粘度增加:  $[C_2mim] < [C_4mim] < [C_6mim] < [C_4C_1mim] < [C_6C_1mim] < [C_2mim]$ ,  $[C_4^3C_1py] < [C_6py] < [C_6^3C_1py] < [C_6^3C_1^5C_1py] < [C_8^3C_1py] < [C_6^2C_2^3C_1^5C_1py]$ 。

$D_{31}$  , DPSA-1 Difference in CPSAs (PPSA-1-PNSA-1) , 被定义为  $DPSA-1=PPSA-1-PNSA-1$ , 其中 PPSA-1 是正电荷溶剂可及分子表面面积; PNSA-1 是

负电荷溶剂可及分子表面积<sup>[97-98]</sup>。这个描述符是一个聚集电荷的部分表面积描述符，并且包含分子间极相互作用的信息<sup>[118,121]</sup>。

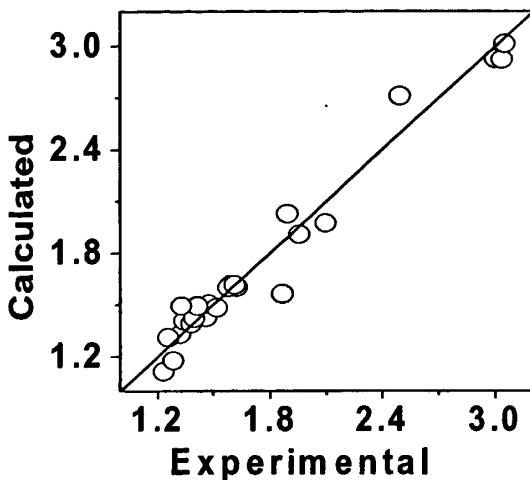


图 4-11 训练组IV (G 组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-11 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set G in the Set IV

#### 4. 4. 1. 8 Set H (343K)

方程 11 可以表示为：

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa}\cdot\text{s} = -826.22 D_{33} - 1.5909 D_{34} + 0.00938 D_{35} + 0.00482 D_{36} - 0.69977 D_{37} - 0.13053$$

D<sub>33</sub>- Min nucleoph. react. index for a C atom

D<sub>34</sub>- Min net atomic charge

D<sub>35</sub>- YZ Shadow

D<sub>36</sub>- WNSA-1 Weighted PNSA (PNSA1\*TMSA/1000)

D<sub>37</sub>- Relative number of aromatic bonds

这里有一个几何描述符(D<sub>35</sub>)，三个量子化学描述符(D<sub>33</sub>, D<sub>34</sub> 和 D<sub>36</sub>)，和一个构型描述符(D<sub>37</sub>)，其中 D<sub>33</sub> 和 D<sub>34</sub> 分别出现在方程 8~10，它们的重要性随着以下顺序递减：D<sub>35</sub>>D<sub>34</sub>>D<sub>33</sub>>D<sub>36</sub>>D<sub>37</sub>。

D<sub>35</sub>有着最重要的影响，一个分子的 YZ 阴影面积被定义为， $S_{yz} = \frac{1}{2} \oint_{(C)} (vd\rho - \rho dv)$

这里  $C$  是分子在 Y 和 Z 轴定义的平面的投影<sup>[122]</sup>。 $D_{35}$  反映了分子的厚度，描述了尺寸和支链信息，并且给出了一些关于空间结构的全面信息<sup>[123-124]</sup>。

$D_{36}$  是 WNSA-1，它被定义为  $WNSA-1 = (PNSA-1 \cdot TMSA) / 1000$ <sup>[97-98]</sup>。 $D_{36}$  反映了电子密度的不均匀分布，这引起电子的重新分布并且建立了极间诱导相互作用<sup>[125]</sup>。

$D_{37}$  是芳香键的相对数目，它表示了阳离子结构性质对粘度的影响。

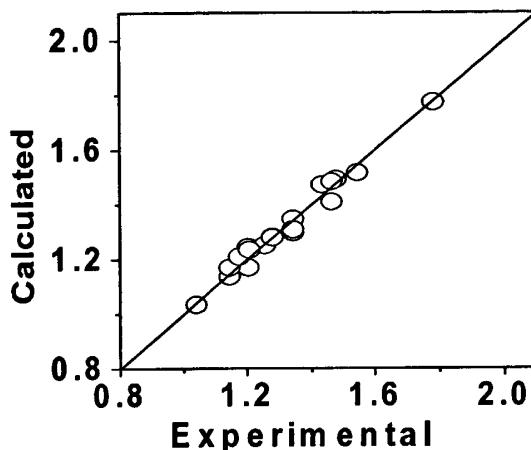


图 4-12 训练组 IV (H 组) 的计算值与实验值的比较

Fig.4-12 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set H in the Set IV

对于 IV 组 ( $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ) 八个温度 (283K、293K、303K、313K、323K、333K 和 343K) 下建立的八个可信的 QSPR 模型，其中 t-test 值反映了描述符的相对重要性。QSPR 方程中每一个 t-test 值被标准化后的结果如表 4-4 所示，阴阳离子间相互作用被给出（例如，静电相互作用，氢键相互作用，范德华力相互作用，结构性质的影响）。阴阳离子间相互作用在不同温度下对粘度的影响被表示在图 4-13 中。

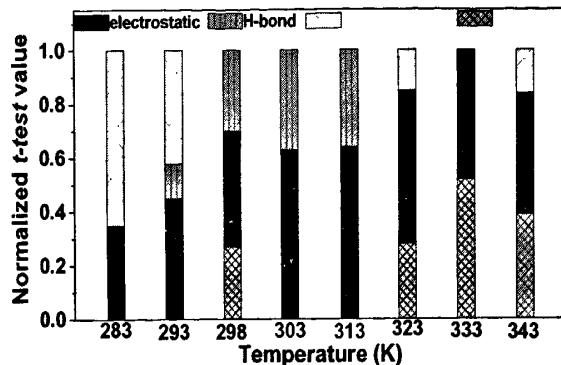
表 4-4 描述符 t-test 的原始值和标准化值以及所表示的作用

Table 4-4 Original and Normalized t-test Values of the Descriptors, along with Indicated Interaction

eq.	T. (K)	descriptor	original t-test value	normalized t-test value	interaction
eq. 4	283	$D_1$ , FPSA-2 Fractional PPSA (PPSA-2/TMSA) [Quantum-Chemical PC]	9.88	0.35	electrostatic
		$D_2$ , FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA)	-11.49	0.41	Van der

		[Quantum-Chemical PC]		
		D <sub>3</sub> , Relative number of C atoms	6.83	0.24
eq. 293 5	D <sub>4</sub> , Number of C atoms	10.43	0.24	Van der Waals
	D <sub>5</sub> , FNSA-2 Fractional PNSA (PNSA-2/TMSA) [Quantum-Chemical PC]	-8.39	0.19	Van der Waals
	D <sub>6</sub> , FPSA-2 Fractional PPSA (PPSA-2/TMSA) [Zefirov's PC]	-8.67	0.20	electrostatic
	D <sub>7</sub> , LUMO energy	7.05	0.16	electrostatic
	D <sub>8</sub> , Min net atomic charge for a H atom	-5.52	0.13	H-bonding
	D <sub>9</sub> , RPCG Relative positive charge (QMPOS/QTPLUS)[Zefirov's PC]	4.07	0.09	electrostatic
eq. 298 6	D <sub>10</sub> , Bonding Information content (order 2)	9.14	0.18	structure
	D <sub>11</sub> , FNSA-1 Fractional PNSA (PNSA-1/TMSA) [Zefirov's PC]	10.35	0.20	electrostatic
	D <sub>12</sub> , LUMO+1 energy	7.82	0.15	electrostatic
	D <sub>13</sub> , HACA-1 [Zefirov's PC]	8.88	0.18	H-bonding
	D <sub>14</sub> , Max partial charge for an H atom [Zefirov's PC]	-5.96	0.12	H-bonding
	D <sub>15</sub> , Number of benzene rings	4.75	0.09	structure
	D <sub>16</sub> , RPCS Relative positive charged SA (SAMPOS*RPCG) [Quantum-Chemical PC]	-3.79	0.07	electrostatic
eq. 303 7	D <sub>17</sub> , Min partial charge (Qmin)	-8.43	0.31	electrostatic
	D <sub>18</sub> , HA dependent HDCA-1/TMSA [Quantum-Chemical PC]	-6.63	0.24	H-bonding
	D <sub>19</sub> , Topographic electronic index (all pairs) [Zefirov's PC]	8.85	0.32	electrostatic
	D <sub>20</sub> , FHDSA Fractional HDSA (HDSA/TMSA) [Quantum-Chemical PC]	-3.34	0.12	H-bonding
	D <sub>21</sub> , PNSA-2 Total charge weighted PNSA[Quantum-Chemical PC]	-10.70	0.36	electrostatic
eq. 313 8	D <sub>22</sub> , count of H-donors sites [Quantum-Chemical PC]	10.28	0.35	H-bonding
	D <sub>23</sub> , Min net atomic charge	-5.12	0.17	electrostatic
	D <sub>24</sub> , Min nucleoph. react. index for a C atom	-3.34	0.11	electrostatic
eq. 323 9	D <sub>25</sub> , Relative number of rings	10.18	0.28	structure
	D <sub>26</sub> , PNSA-2 Total charge weighted PNSA[Quantum-Chemical PC]	-11.48	0.32	electrostatic
	D <sub>27</sub> , Max atomic orbital electronic population	-5.24	0.14	electrostatic
	D <sub>28</sub> , Tot dipole of the molecule	-5.21	0.14	Van der Waals
	D <sub>29</sub> , Min nucleoph. react. index for a C atom	-4.11	0.11	electrostatic
eq. 333 10	D <sub>30</sub> , Kier&Hall index (order 3)	16.76	0.52	structure
	D <sub>31</sub> , DPSA-1 Difference in CPSAs (PPSA1-PNSA1) [Zefirov's PC]	-11.31	0.35	electrostatic
	D <sub>32</sub> , Min net atomic charge	-3.98	0.12	electrostatic
eq. 343 11	D <sub>33</sub> , Min nucleoph. react. index for a C atom	-5.38	0.2	electrostatic
	D <sub>34</sub> , Min net atomic charge	-6.77	0.25	electrostatic
	D <sub>35</sub> , YZ Shadow	6.91	0.26	structure
	D <sub>36</sub> , WNSA-1 Weighted PNSA	4.26	0.16	Van der Waals

(PNSA1*TMSA/1000)		Waals
[Quantum-Chemical PC]		
D <sub>37</sub> , Relative number of aromatic bonds	-3.39	0.13

图 4-13 阴阳离子间相互作用对基于[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>的离子液体粘度在不同温度下的影响Fig.4-13 Effects of cation-anion interaction on the viscosity of [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>-based ILs at different temperature.

可见，阴阳离子间静电作用对粘度有着显著的影响。另外，氢键作用、结构性质和范德华作用也对粘度有着一定的影响。从 283K 到 343K 静电相互作用对粘度都起着影响作用。另外，在较低温度（例如，283K, 293K）存在着范德华力的影响，然而在较高温度(例如, 323K, 333K 和 343K)结构和几何对粘度的影响增加；在 298K, 303K 和 313K 氢键的影响开始显著。

#### 4.4.2 V 组 ([BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>)

对于固定阴离子为[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的这组离子液体，最优模型见表 4-5。

表 4-5 组 V 的基于[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>离子液体的粘度关联模型Table 4-5 Correlation Equations of Viscosity for[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>-Based ILs of Set V

eq.	no	X <sup>a</sup>	ΔX <sup>b</sup>	t-test	symbol	descriptor
Eq.12	0	-1.1977e+01	1.5770e+00	-7.5949	-	Intercept
R <sup>2</sup> =0.8924	1	-1.2517e-01	1.1528e-02	-10.8580	V <sub>1</sub>	WNSA-3 Weighted PNSA (PNSA3*TMSA/1000) [Quantum-Chemical PC]
R <sup>2</sup> <sub>cv</sub> =0.8111						
F=31.52, s <sup>2</sup> =0.0104	2	2.2390e+00	2.5364e-01	8.8274	V <sub>2</sub>	Zero point vibrational energy / # of atoms
	3	3.9084e-01	4.9755e-02	7.8552	V <sub>3</sub>	Tot hybridization comp. of the

4	-6.5475e-03	1.4989e-03	-4.3682	V <sub>4</sub>	molecular dipole Complementary Information content (order 2)]
5	2.4863e+01	7.5971e+00	3.2726	V <sub>5</sub>	Max 1-electron react. index for a N atom

<sup>a</sup>描述符的系数; <sup>b</sup>系数的偏差

模型方程可以表示为:

$$\lg \eta /10^3 \text{Pa} \cdot \text{s} = -0.12517 V_1 - 2.2390 V_2 + 0.39084 V_3 - 0.00655 V_4 + 24.863 V_5 - 11.977$$

V 1-WNSA-3 Weighted PNSA (PNSA3\*TMSA/1000)

V 2-Zero point vibrational energy / # of atoms

V 3-Tot hybridization comp. of the molecular dipole

V 4-Complementary Information content (order 2)

V 5-Max 1-electron react. index for a N atom

此模型中, V<sub>2</sub> 和 V<sub>4</sub> 分别是热力学描述符和拓扑描述符, 其余的几个均为量子化学描述符。根据 *t-test* 的绝对值的大小我们可以得到描述符在这个模型中的重要性:

$$V_1 > V_2 > V_3 > V_4 > V_5$$

最重要的描述符 V<sub>1</sub>, WNSA-3 Weighted PNSA (PNSA3\*TMSA/1000), 与结构相关, 表明了阳离子结构对粘度的影响<sup>[126]</sup>。

V<sub>2</sub>, Zero point vibrational energy / # of atoms, 它与结构相关<sup>[127]</sup>。V<sub>3</sub>, Tot hybridization comp. of the molecular dipole, 包含了氢键信息, 说明阳离子的氢键能力对粘度的影响<sup>[94]</sup>。V<sub>5</sub>, Max 1-electron react. index for a N atom, 表明了阳离子中 N 原子性质对粘度的影响。

阳离子结构对粘度有着最重要的影响。另外, 氢键作用对粘度也有一定的影响。

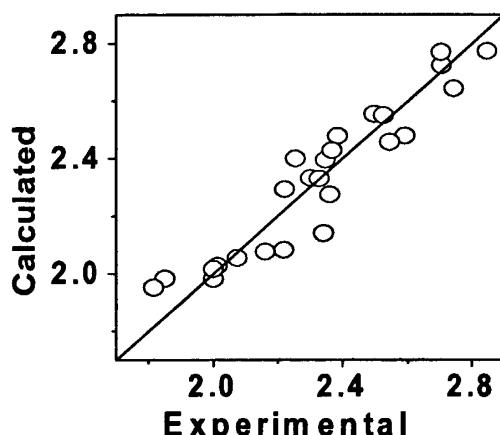


图 4-14 训练组 V 的计算值与实验值的比较

Fig.4-14 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set V

#### 4.4.3 VI组 ( $[DCA]^-$ )

对于固定阴离子为 $[DCA]^-$ 的这组离子液体，最优模型见表 4-6。

表 4-6 组 VI 的基于 $[DCA]^-$ 离子液体的粘度关联模型Table 4-6 Correlation Equations of Viscosity for $[DCA]^-$ -Based ILs of Set VI

eq.	no	$X^g$	$\Delta X^h$	t-test	symbol	descriptor
Eq.13 $R^2=0.9578$ $R^2_{cv}=0.9353$ $F=96.44,$ $s^2=0.0055$	0 1 2 3 4	1.1541e+00 1.6957e-01 -2.7118e-01 -1.0713e+02 -7.4486e+00	4.0997e-02 1.1377e-02 5.3187e-02 3.7337e+01 1.8157e+00	28.1495 14.9037 -5.0986 -2.8692 -4.1024	- VI <sub>1</sub> VI <sub>2</sub> VI <sub>3</sub> VI <sub>4</sub>	Intercept Randic index (order 2) [Quantum-Chemical PC] HACA H-acceptors charged surface area [Quantum-Chemical PC] Avg 1-electron react. index for a C atom Polarity parameter / square distance

<sup>g</sup> 描述符的系数; <sup>h</sup> 系数的偏差

模型方程可以表示为：

$$\lg \eta / 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s} = 0.1696 \text{ VI}_1 - 0.27118 \text{ VI}_2 - 107.13 \text{ VI}_3 - 7.4486 \text{ VI}_4 - 1.1541$$

VI<sub>1</sub>-Randic index (order 2)

VI<sub>2</sub>-HACA H-acceptors charged surface area

VI<sub>3</sub>-Avg 1-electron react. index for a C atom

VI<sub>4</sub>-Polarity parameter / square distance

此模型中，VI<sub>1</sub>是拓扑描述符，VI<sub>2</sub>和VI<sub>3</sub>是量子化学描述符，VI<sub>4</sub>是静电描述符。

根据 *t-test* 的绝对值的大小我们可以得到描述符在这个模型中的重要性：VI<sub>1</sub>>VI<sub>2</sub>>VI<sub>4</sub>>VI<sub>3</sub>。

VI<sub>1</sub>, Randic index (order 2), 最重要的描述符与阳离子中的键的特点相关或者说阴阳离子中碳原子间的相邻度对粘度的影响<sup>[128]</sup>。

VI<sub>2</sub>, HACA H-acceptors charged surface area, 描述了分子中给予氢键的能力，说明了氢键对粘度的影响<sup>[129]</sup>。VI<sub>3</sub>, Avg 1-electron react. index for a C atom, 反映了阴阳离子间相互作用关系<sup>[105]</sup>。VI<sub>4</sub>, Polarity parameter / square distance, 它解释了阳离子的极性对粘度的影响<sup>[103]</sup>。

阳离子结构对粘度有着最重要的影响。另外，氢键作用、阴阳离子间静电作用和

范德华作用也对粘度有一定影响。

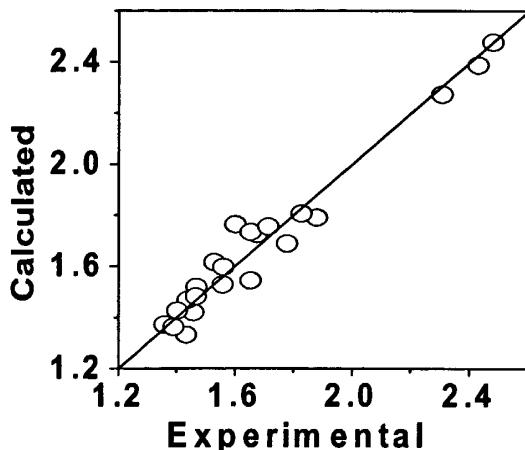


图 4-15 训练组VI的计算值与实验值的比较

Fig.4-15 Scatter plots of the calculated versus experimental values of viscosity for the ILs in training data of Set VI

## 4.5 与有机物粘度研究结果的比较

通过对以上模拟结果的分析，可以得出，阴阳离子间静电相互作用在不同温度下均对阴离子为二（三氟甲基）硫酰亚胺的离子液体粘度有着最突出的影响；阳离子结构对阴离子为四氟化硼和二氰胺的离子液体的粘度有着最突出的影响。

正如前一个章节提到的，对于传统分子类型有机化合物，影响粘度最重要的因素是氢键相互作用和结构性质（例如，形状、尺寸、对称性和支链）。

因此，在对离子液体进行粘度预测和设计时，对于阴离子为二（三氟甲基）硫酰亚胺的离子液体，应该更侧重考虑阴阳离子间静电相互作用对粘度的影响，这是与分子类型的有机溶剂不同的；而对于阴离子为四氟化硼和二氰胺的离子液体与有机化合物类似，应该更侧重考虑氢键作用和结构因素对粘度的影响。

## 4.6 小结

1、选择了三类固定阴离子的离子液体体系，二（三氟甲基）硫酰亚胺盐( $[Tf_2N]^-$ )、四氟化硼盐( $[BF_4]^-$ )和二氰胺盐( $[DCA]^-$ )。

2、利用 QSPR 和“break point”方法对三类共十组固定阴离子的离子液体进行建

模，得到十个最优拟合模型（相关系数  $R^2 > 0.8226$ ）。结果表明，模型均可信且有良好的预测能力。

3、离子间不同类型的相互作用对粘度的重要性是随着温度变化的，例如对于  $[Tf_2N]^+$  离子液体，范德华作用在低温时显著，然而在高温时空间结构因素影响显著。

4、对  $[BF_4]^-$  类离子液体的粘度模型分析发现，阳离子结构对粘度有着最重要的影响。另外，氢键作用对粘度也有一定的影响。

5、对  $[DCA]^-$  类离子液体的粘度模型分析发现，阳离子结构对粘度有着最重要的影响。另外，氢键作用、阴阳离子间静电作用和范德华作用也对粘度有一定影响。

6、与有机物粘度研究结果不同，对于阴离子固定的离子液体应该更侧重考虑阴阳离子间静电作用和阳离子的结构对粘度的影响作用。

## 第五章 结论与展望

离子液体是一个复杂的体系，目前对它的认识还很不全面，深入研究还很少，现有的讨论多处于直观性、经验性层面，在微观电子、分子水平的认识尤其是微观性质对粘度的影响规律方面尚不清楚。在本文，利用文献中 1970-2010 年的粘度数据，总结出六类适合研究的对象，分别建立粘度 QSPR 模型，并解释了每个描述符的含义，其中详细分析了基于  $[Tf_2N]^-$  的这一类离子液体的粘度模型。本论文得到的主要结论如下：

- 1、对  $[C_2mim]^+$ 、 $[C_4mim]^+$ 、 $[P_{444}]$ 、 $C_3NH_2^+$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[DCA]^-$  和  $[Tf_2N]^-$  六大类离子液体的粘度数据建立了十三个可信的粘度预测模型 ( $R^2 > 0.82$ )。
- 2、阴阳离子间静电作用和空间结构对离子液体粘度有着最重要的影响。
- 3、离子间不同类型的相互作用对粘度的重要性是随着温度变化的，例如对于  $[Tf_2N]^-$  离子液体，范德华作用在低温时显著，然而在高温时空间结构因素影响显著。
- 4、与分子型有机溶剂粘度的 QSPR 研究结果比较，可以推测离子液体阴阳离子间静电相互作用是其粘度远高于有机溶剂的主要原因。

总之，本文对离子液体粘度作出了较为系统的研究，分别对固定阳离子和固定阴离子的六类离子液体共 13 组数据建立了 13 个可信的 QSPR 粘度预测模型。并对其中的描述符含义进行了详细的分析，推进了对离子液体粘度的理解，并且对离子液体的合理设计提供了有价值的理论基础。随着未来离子液体的合成与应用的推广，粘度数据的丰富，对离子液体粘度的研究必将在此基础上更加深入。



## 参考文献

- [1] Holbery J D, Seddon K R. Phase behavior of 1-alely-3-mehylimidazolium tetrafluoroborates ionic liquids and ionic liquid crystals[J]. Chem. Soc. Dalton trans., 1999, 13: 2133-2139
- [2] Tait S, Osteryoung R A. Infrared study of ambient-temperature chloroluminates as a function Of melt acidity[J]. Inorg. Chem., 1984, 23: 4352-4360
- [3] Hurley F H, Wier T P. Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts[J]. Electrochem. Soc., 1951, 98(2): 203-208
- [4] Koch V R, Milleer L L, Osteryoung R A. Electroinitiated Friedel-Crafts transalkylations in a room-temperature molten-salt medium[J]. Am. Chem. Soc., 1976, 98(17): 5277-5284
- [5] Fry S E, Pienta N J. Effects of molten salts on reactions. Nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts[J]. J. Am. Chem. Soc. 1986, 107, 6399-6400
- [6] Witkes J S, Levisky J A, Wilson R A, et al. Alkyl-imidazolium chloroluminate melts: A new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry spectroscopy and synthesis[J]. Inorg. Chem., 1982, 21: 1263-1268
- [7] 凌国平, 逢清强. 室温熔盐电镀的新进展[J]. 化学通报, 2000, 2: 30-35
- [8] Denise A, Hussey C L, Sedden K R, Turp J. Room-temperature ionic liquid as solvents for electronic absorption spectroscopy of halide complexes[J]. Nature, 1994, 323(16): 615-616
- [9] Fuller J, Carlin R T, Osteryoung R A. Electrochemical studies of chalcocyanine(III) and chalcocyanine(II)chloride complexes in basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride room temperaturer molten salts[J]. Electrochem. Soc., 1997, 144:3881-3385
- [10] Peter B, Hitchcock, Kenneth R. Hydrogen bonding in imidazolium salts and it's implications for ambient temperaturer halogenoaluminate(III) ionic liquids[J]. Chem. Soc. Dalton. Tran., 1995, 416: 3467-3471
- [11] Leone A M, Weatherly S C, Williams M E. An ionic liquid form of DNA, redox-active molten salts of nucleic acids[J]. Am. Chem. Soc., 2001, 123(2): 218-222
- [12] Ohno H, Nishimura N. Ionic conductive characteristics of DNA film containing ionic liquids[J]. Electrochem. Soc., 2001, 148(4): 168-170
- [13] Zulfqar F, Kitazume T. Lewis acid-catalyzed sequential reaction in ionic liquids[J]. Green Chem., 2000, 2(6): 296-297
- [14] Tames H D, AndKerri J, Forrester J. Thiazolium-ion based organic ionic liquids(QILs), novel QILs which promote the benzoin condensation[J]. Tetrahedron Lett., 1999, 40: 1621-1622
- [15] Abbot A P, Lapper G, David D L, et al. Preparation of novel, moisture-stable, lewis-active ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional sidechains[J]. Chem. Comm., 2001, 15: 2010-2011
- [16] Lipsztajn M, Osteryoung R A. Vanadium complexes in a lewis basic room-temperature 1-ethyl-3-methyl-1h-imidazolium chloride/aluminum chloride molten salt[J]. Inorg. Chem., 1985, 24: 716-719
- [17] Zamostny P, Kukula P, Young J S. Possible Green House Gases and Global Climate Change [J]. Chem. Listy, 1999, 93: 238-242
- [18] Seddon K R. Ionic Liquids for Clean Technology [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1997, 68: 351-356

- [19] Rogers R D, Seddon K R. Ionic Liquids-Solvents of the Future [J]. *Science*, 2003, 302: 792-793
- [20] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, Brennecke J F. Green Processing Using Ionic Liquids and CO<sub>2</sub> [J]. *Nature*, 1999, 399: 28-29
- [21] Seddon K R. Ionic Liquids - Professor Kenneth Seddon, from Queen's University, Belfast, Introduces This Special Issue on Ionic Liquids [J]. *Green Chem.*, 2002, 4: G25-G26
- [22] Yuan K, Ling H. Ionic Liquids in Green Chemistry: Today's Solvent or Tomorrow's Solution [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20: 5-10
- [23] Perrier S, Davis T P, Carmichael A J, et al. First report of reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization in room temperature ionic liquids [J]. *Chem. Commun.*, 2002, 19: 2226-2227
- [24] 姚淑梅, 王晓刚, 张辉, 刘宗耀. 离子液体固定化利用 CO<sub>2</sub> 研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(5): 640-647
- [25] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109: 6266-6374
- [26] Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solubilities and Tehmodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106: 7315-7320
- [27] Aki S N V K, Mellein B R, Sauer E M. High-pressure Phase Behavor of Carbon Dioxide with Imidazolium-based Ionic Liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108: 20355-20365
- [28] Byung-Chul Lee, Stephanie L Outcalt. Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazoliumBis(trifluoromethylsufoyl)imide[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2006, 51: 892-897
- [29] Heft D G, Anderson J L, Aki S N V K, et al. Enhancement of oxygen and methane solubility in 1-hexyl-3-methylimidazolium bis trifluoromethylsulfonyl)imide carbon-dioxide[J]. *Chem. Commun.*, 2005, 20: 2603-2605
- [30] Anderson J L, Dixon J K, Maginn E J, et al. Measurement of SO<sub>2</sub> solubility in ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(31): 15059-15062
- [31] Zhao Y, VanderNoot T J. Electrodeposition of Aluminium From Nonaqueous Organic Electrolytic Systems and Room Temperature Molten Salts [J]. *J. Electrochim. Acta*, 1997, 42(1): 3-13
- [32] Ali M R, Nishikata A, Rsruru T. Electrodeposition of Aluminum-Chromium Alloys from AlCl<sub>3</sub>-BPC Melt and Its Corrosion and High Temperature Oxidation Behaviors [J]. *J. Electrochim. Acta*, 1997, 42(15): 2347-2354
- [33] Ali M R, Nishikata A, Rsruru T. Electrodeposition of Co-Al Alloys of Different Composition From the AlCl<sub>3</sub>-BPC-CoCl<sub>2</sub> Room Temperature Molten Salt [J]. *J. Ecectrochim. Acta*, 1997, 42(12): 1819-1828
- [34] Gery R S. Electrodeposition of an aluminum-mang-anese metallic glass from molten salts[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(3): 635
- [35] Zhang S Y, Cao Z B, Zhao D Z. Petroleum Refinery Engineering, 2005, 35, 35(5): 35-37
- [36] Liu Z C, Hu J R, Gao J S. FCC naphtha desulfurization via alkylation process over ionic liquid catalyst[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2006, 37(10): 22-26
- [37] Zhu W S, Li H M, Jiang X, et al. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids[J]. *Energy Fuels*, 2007, 21: 2514-2516

- [38] Ko N H, Lee J S, Huh E S, et al. Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids[J]. Energy Fuels, 2008, 22: 1687-1690
- [39] Huang W X, Li Y L, Wang X Q. Reducing Sulfur Content in FCC Naphtha by Using Ionic Liquid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(3): 297-299
- [40] 张成中, 黄崇品, 李建伟, 等. 离子液体的结构及其汽油萃取脱硫性能[J]. 化学研究, 2005, 16(1): 23-25
- [41] Nie Y, Li C X, Sun A J, et al. Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ionic liquids[J]. Energy Fuels, 2006, 20: 2083-2087
- [42] Zhang S, Zhang Q, Zhang Z C. Extractive desulfurization and denitrogenation of fuels using ionic liquids[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43(2): 614-622
- [43] Bosmann A, Datsevich L, Jess A, et al. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids[J]. Chemical Communicaiton , 2001, 23: 2494-2495
- [44] 李雪辉, 赵东滨, 费兆福, 等. 离子液体的功能化及其应用[J]. 中国科学, 2006, 36(3): 181-196
- [45] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellose with ionic liquids[J]. J. ACS, 2002, 124: 4974-4975
- [46] (a)Carlin R T, Fuller R T. Proc. Electrochem. Soc., 1996, 96(7): 362-363; (b) Koch V R, Nanjundiah C, Appetechi G B, et al. J. Electrochem. Soc., 1995, 142: 116-118
- [47] Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and Electrochemical Properties of 1-Alkyl-3-Methy-limidazolium tetrafluoroborate for electrolyte [J]. J. Fluorine Chem., 2003, 120: 135-141
- [48] Huddleston J G, Visser A E, Rogers R D. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation [J]. Green Chem., 2001, 3: 156-164
- [49] Bonhôte P, Dias A P, Papageorgiou N. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts[J]. Inorg. Chem., 1996, 35: 1168-1178
- [50] Aki S, Brennecke J F, Samanta A. How Polar are Ionic Liquids? [J]. Chem. Commun., 2001, 413-414
- [51] Fletcher K A, Storey I A, Hendricks A E, Pandey S. Behavior of the Solvatochromic Probes Reichardt's Dye, Pyrene, Dansylamide, Nile Red and 1-Pyrenecarbaldehyde within the Room-Temperature Ionic Liquid bmimPF<sub>6</sub> [J]. Green Chem., 2001, 3: 210-215
- [52] Muldoon M J, Gordon C M, Dunkin I R. Investigation of Solvent-Solute Interactions in Room Temperature Ionic Liquids Using Solvatochromic Dyes [J]. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2001, 2: 433-435
- [53] Carmichael A J, Seddon K R. Polarity Study of Some 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ambient-Temperature Ionic Liquids with the Solvatochromic Dye, Nile Red [J]. J. Phys. Org. Chem., 2000, 13: 591-595
- [54] Dzyuba S V, Bartsch R A. Expanding the Polarity Range of Ionic Liquids [J]. Trtrahedron Lett., 2002, 43: 4657-4659
- [55] 王连生, 韩朔睽. 分子结构、性质与活性[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [56] 许禄, 胡昌玉. 应用化学图论. 北京: 科学出版社, 2000.
- [57] Murugan R, Grendze M P, Toomey J E. Predicting physical properties from molecular structure[J]. Chemtech., 1994, 24: 17-23
- [58] Katritzky A R, Lobanov V, Karelson M. QSPR:The Correlation and quantitative Prediction of

- chemical and physical properties from structure[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 1995, 279-287
- [59] 缪强. 化学信息学导论. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [60] Tochigi K, Yamamoto H. Estimation of Ionic Conductivity and Viscosity of Ionic Liquids Using a QSPR Model[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111: 15989-15994
- [61] Gardas R L, Coutinho J A P. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2008, 266: 195-201
- [62] Matsuda H, Yamamoto H, Kurihara K, et al. Computer-aided reverse design for ionic liquids by QSPR using descriptors of group contribution type for ionic conductivities and viscosities[J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2007, 261: 434- 443
- [63] Tamm K, Burk P. QSPR analysis for infinite dilution activity coefficients of organic compounds[J]. *J. Mol. Model.*, 2006, 12: 417-421
- [64] Katritzky A R, Lomaka A, Petrukhin R, Jain R, Karelson M, Visser A E, Rogers R D. QSPR Correlation of the Melting Point for Pyridinium Bromides, Potential Ionic Liquids [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2002, 42: 71-74
- [65] Katritzky A R, Jain R, Lomaka A, Petrukhin R, Karelson M, Visser A E, Rogers R D. Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program [J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2002, 42: 225-231
- [66] Eike D M, Brennecke J F, Maginn E J. Predicting Melting Points of Quaternary Ammonium Ionic Liquids [J]. *Green Chem.*, 2003, 5: 323-328
- [67] Sun N, He X Z, Dong K. Prediction of The Melting Points for Two Kinds of Room Temperature Ionic Liquids[J]. *Fluid Phase Equilib.*, 2006, 246:137-142
- [68] Trohalaki S, Pachter R, Drake G W, Hawkins T. Quantitative Structure-Property Relationships for Melting Points and Densities of Ionic Liquids [J]. *Energy Fuels*, 2005, 19: 279
- [69] Carrera V S M, Branco L C, Afonso C A M. Exploration of quantitative structure-property relationships (QSPR) for the design of new guanidinium ionic liquids[J]. *Tetrahedron*, 2008, 64: 2216-2224
- [70] Eike D M, Brennecke J F, Maginn E. Predicting Infinite-Dilution Activity Coefficients of Organic Solutes in Ionic Liquids[J]. *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(4): 1039-1048
- [71] 朱吉钦, 于燕梅, 陈健. 有机物在离子液体中无限稀释活度因子及液液界面张力的定量结构-性质关系[J]. *化工学报*, 2006, 57(8): 1835-1840
- [72] Couling D J, Bernot R J, Docherty K M, et al. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling[J]. *Green Chem.*, 2006, 8: 82-90
- [73] Luis P, Ortiz I, Aldaco R, et al. A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC<sub>50</sub>) of ionic liquids[J]. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2007, 67: 423-429
- [74] Seki S, Kobayashi T, Kobayashi Y, Takei K, Miyashiro H, Hayamizu K, Tsuzuki S, Mitsugi T, Umebayashi Y. *J. Mol. Liq.*, 2010, 152: 9-13
- [75] Lopes J N A C, Padua A A H. Nanostructural organization in ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110: 3330-3335
- [76] Tsunashima K, Sugiya M. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes[J]. *Electrochem. Commun.*, 2007, 9: 2353-2358

- [77] Kulkarni P S, Branco L C, Crespo J G, Nunes M C, Raymundo A, Afonso C A M. . Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations[J]. Chem. Eur. J., 2007, 13: 8478-8488
- [78] Osada R, Hoshino T, Okada K, Ohmasa Y, Yao M. J. Chem. Phys., 2009, 130:184705
- [79] Han H B, Nie J, Liu K, Li W K, Feng W F, Armand M, Matsumoto H, Zhou Z B. Ionic liquids and plastic crystals based on tertiary sulfonium and bis(fluorosulfonyl)imide[J]. Electrochim. Acta, 2010, 55:1221-1226
- [80] Alberto A, Martyn J E, Hector R, Kenneth R S. Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide. Green Chem., 2007, 9:70-74.
- [81] Zhou Z B, Matsumoto H, Tatsumi K. Chem. Eur. J., 2004, 10: 6581-6591
- [82] Brennecke J F, Maginn E J. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing[J]. AIChE J, 2001, 47: 2384
- [83] Zhang S, Chen Y, Li F, Lu X, Dai W, Mori R. Fixation and conversion of CO<sub>2</sub> using ionic liquids[J]. Catal. Today, 2006, 115: 61-69
- [84] Cussler E L, Wei J. Chemical product engineering[J]. AIChE J., 2003, 49: 1072-1075
- [85] Rogers R D. Materials science: Reflections on ionic liquids[J]. Nature, 2007, 447: 917-918
- [86] Liu X, Zhang S, Zhou G, Wu G, Yuan X, Yao X. New force field for molecular simulation of guanidinium-based ionic liquids[J]. J. Phys. Chem. B, 2006, 11: 12062-12071
- [87] Zhou G, Liu X, Zhang S, Yu G, He H. A force field for molecular simulation of tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. J.. Phys. Chem. B, 2007, 111: 7078-7084
- [88] Riccardo B, Marco M, William R P, Cinzia C. QSPR correlation for conductivities and viscosities of low-temperature melting ionic liquids[J]. J. Phy. Org. Chem., 2008, 21: 622-629
- [89] Blum D J W, Speece R E. Determining Chemical Toxicity to Aquatic Species: the Use of QSARs and Surrogate Organisms [J]. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 284-293
- [90] Gaussian, Revision C, Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, Scuseria G E, Robb M A, Cheeseman J R, Montgomery J A, Vreven J T, Kudin K N, Burant J C, Millam J M, Iyengar S S, Tomasi J, Barone V, Mennucci B, Cossi M, Scalmani G, Rega N, Petersson G A, Nakatsuji H, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Klene M, Li X, Knox J E, Hratchian H P, Cross J B, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann R E, Yazyev O, Austin A J, Cammi R, Pomelli C, Ochterski J W, Ayala P Y, Morokuma K, Voth G A, Salvador P, Dannenberg J J, Zakrzewski V G, Dapprich S, Daniels A D, Strain M C, Farkas O, Malick D K, Rabuck A D, Raghavachari K, Foresman J B, Ortiz J V, Cui Q, Baboul A G, Clifford S, Cioslowski J, Stefanov B B, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Martin R L, Fox D J, Keith T, Al-Laham M A, Peng C Y, Nanayakkara A, Challacombe M, Gill P M W, Johnson B, Chen W, Wong M W, Gonzalez C, Pople J A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
- [91] Kamlet M J, Doherty R M, Abboud J L M, Abraham M H, Taft R W. Solubility: a New Look [J]. Chemtech., 1986, 16: 566-576
- [92] Kamlet M J, Doherty Abraham M H, Marcus Y, Taft R W. Linear Solvation Energy Relationship. 46. An Improved Equation for Correlation and Prediction of Octanol/Water Partition Coefficients of Organic Nonelectrolytes (including Strong Hydrogen Bond Donor Solutes) [J]. J. Phys. Chem., 1988, 92 (18): 5244-5255
- [93] Katritzky A R, Lobanov V S, Karelson M. CODESSA Reference Manual. Version 2.0,

- University of Florida, 1996
- [94] Katritzky A R, Pacureanu L M, Dobchev D A, Fra D C., Duchowicz P R, Karelson M. Bioorg. Med. Chem., 2006, 14: 4987-5002
- [95] Katritzky A R, Fara D C, Karelson M. Bioorg. Med. Chem., 2004, 12: 3027-3035
- [96] Mazzatorta P, Smiesko M, Piparo E L, Benfenati E. QSAR model for predicting pesticide aquatic toxicity[J]. J. Chem. Inf. Model, 2005, 45: 1767-1774
- [97] Stanton D T, Jurs P C. Development and use of charged partial surface area structural descriptors in computer assisted quantitative structure property relationship studies. [J]. Anal. Chem., 1990, 62: 2323-2329
- [98] Stanton D T, Egolf L M, Jurs P C, Hicks M G. Computer-Assisted Prediction of Normal Boiling Points of Pyrans and Pyrroles[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1992, 32: 306-316
- [99] Janardhan S, Srivani P, Narahari G. 2D and 3D Quantitative Structure-Activity Relationship Studies on a Series of bis-Pyridinium Compounds as Choline Kinase Inhibitors[J]. QSAR Comb. Sci., 2006, 25: 860-872
- [100] Andrec M, Du P, Levy R M. Protein Structural Motif Recognition via NMR Residual Dipolar[J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 1222-1229
- [101] Karelson M, Lobanov V S, Katritzky A R. Quantum-Chemical Descriptors in QSAR/QSPR Studies[J]. Chem. Rev., 1996, 96: 1027-1043
- [102] Katritzky A R, Petrukhin R, Perumal S, Karelson M, Prakash I, Desai N. A QSPR Study of Sweetness Potency Using the CODESSA Program[J]. 475-502
- [103] Katritzky A R, Fara D C, Kuanar M, Hur E, Karelson M. The Classification of Solvents by Combining Classical QSPR Methodology with Principal Component Analysis[J]. J. Phys. Chem. A, 2005, 109: 10323-10341
- [104] Liu H X, Zhang R S, Yao X J, Liu M C, Hu Z D, Fan B T. Prediction of electrophoretic mobility of substituted aromatic acids in different aqueous-alcoholic solvents by capillary zone electrophoresis based on support vector machine[J]. Anal. Chim. Acta, 2004, 525: 31-41
- [105] Yao X J, Fan B T, Doucet J P, Panaye A, Liu M C, Zhang R S, Hu Z D. Correlation between Molecular Structures and Relative Electrophoretic Mobility in Capillary Electrophoresis: Alkylpyridines[J]. Chin. J. Chem., 2003, 21: 1247-1251
- [106] Katritzky A R, Pacureanu L M, Slavov S H, Dobchev D A, Karelson M. QSPR study of critical micelle concentrations of nonionic surfactants[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47(23): 9687-9695
- [107] Bosque R, Sales J. A QSPR Study of the  $^{31}\text{P}$  NMR Chemical Shifts of Phosphines[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2001, 41: 225-232
- [108] Afantitis A, Melagraki G, Sarimveis H, Koutentis P A, Markopoulos J, Markopoulou O I. Prediction of Intrinsic Viscosity in Polymer-Solvent Combinations using a QSPR model[J]. Polymer, 2006, 47: 3240
- [109] QSAR for Relative Bindign Affinity to Estrogen Receptor; ECB Inventory, 2010.
- [110] QSAR for bioconcentration (flow-through fish test) of polychlorinated biphenyls; ECB Inventory, 2010.
- [111] Wang X H, Zhai H. The analysis of chemical features in the core promoter of Escherichia coli.
- [112] Martin D, Maran U, Sild S, Karelson M. QSPR Modeling of Solubility of Polyaromatic Hydrocarbons and Fullerene in 1-Octanol and n-Heptane[J]. J. Phys. Chem. B, 2007, 111: 9853-9857

- [113] Modarresi H, Dearden J C, Modarress H. QSPR Correlation of Melting Point for Drug Compounds Based on Different Sources of Molecular Descriptor[J]. *J. Chem. Inf. Model.*, 2006, 46(2): 930-936
- [114] Csizmadia I G. Theory and Practice of MO Calculations on Organic Molecules; Elsevier: Amsterdam, 1976.
- [115] Han C, Yu G R, Wen L, Zhao D C, Asumana C, Chen X C. Data and QSPR study for viscosity of imidazolium-based ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilib.* 2011, 300: 95
- [116] QSAR for persistence:abiotic degradation in air; ECB Inventory, 2010.
- [117] Yao X J, Panaye A, Doucet J P, Zhang R S, Chen H F, Liu M C, Hu Z D, Fan B T. J. Comparative study of QSAR/QSPR correlations using support vector machines, radial basis function neural networks, and multiple linear regression[J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2004, 44: 1257
- [118] Eroglu E. Some QSAR Studies for a group of Sulfonamide Schiff Base as Carbonic Anhydrase CA II Inhibitors[J]. *Int. J. Mol. Sci.*, 2008, 9: 181-197
- [119] Ivanciu O, Ivanciu T, Filip P A, Bass D C. Estimation of the Liquid Viscosity of Organic Compounds with a Quantitative Structure-Property Model. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 1999, 39: 515
- [120] QSAR model for Human Serum Albumin; JRC Inventory, 2010.
- [121] Takkis K, Sild S. QSAR Modeling of HIV-1 Protease Inhibition on Six- and Seven-membered Cyclic Ureas[J]. *QSAR Comb. Sci.*, 2009, 28: 52-58
- [122] Rohrbaugh R H, Jurs P C. Descriptions of molecular shape applied in studies of structure/activity and structure/property relationships[J]. *Anal. Chim. Acta*, 1987, 199: 99-109
- [123] QSAR for mutagenicity (*Salmonella typhimurium* TA98 strain); ECB Inventory, 2009.
- [124] Liu H X, Zhang R S, Yao X J, Liu M C, Hu Z D, Fan B T. QSAR study of ethyl 2-[(3-Methyl-2,5-dioxo(3-pyrrolinyl))amino]-4-(trifluoromethyl) pyrimidine-5-carboxylate: an inhibitor of AP-1 and NF- $\kappa$ B mediated gene expression based on support vector machines[J]. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 2003, 43: 1288-1296
- [125] Katriky A R, Slav S, Dobch D, Karels M. Rapid QSPR model development technique for prediction of vapor pressure of organic compounds[J]. *Comput. Chem. Eng.* 2007, 31: 1123-1130
- [126] Luan F, Liu H, Wen Y, Zhang X. Classification of the fragrance properties of chemical compounds based on support vector machine and linear discriminant analysis[J]. *Flavour Fragr. J.*, 2008, 23: 232-238
- [127] Prosmitsi R, Cunha C, Villarreal P, Barrio G D. Ab initio ground state potential energy surfaces for Rg-Br<sub>2</sub> (Rg=He, Ne, Ar) complexes[J]. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116: 9249-9254
- [128] Kier L. B, Hall L. H. Molecular Connectivity in Structure-Activity Analysis, Wiley, 1986
- [129] Fakhr M A A. A Computational Study of Histamine H1-Receptor Agonist Activity Using QSPR and Molecular Surface Electrostatic Potential[J]. *Int. J. ChemTech Res.*, 2009, 1: 742-750



## 附录

Table S1 Viscosity Data of cation-based ILs for QSPR ( $\eta$  in  $10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )<sup>a</sup>

	no.	full name of anion	$\log \eta$	ref.
I	1	bis(perfluoroethylsulfonyl)imide	1.785	1
	2	2,2,2-trifluoro-n-(trifluoromethylsulfonyl)acetamide	1.397	2
	3	2-methyl-1,1,3,3-tetracyanoallyl	2.103	3
	4	2-cyanomethyl-1,1,3,3-tetracyanoallyl	2.681	3
	5	thiocyanate	1.372	4
	6	ethylsulfate	2.001	5
	7	diethyl phosphate	2.662	6
	8	acetate	2.255	6
	9	trifluoroacetate	1.544	2
	10	heptafluorobutanoate	2.021	2
	11	tetrafluoroborate	1.568	7
	12	trifluoromethanesulfonate	1.650	8
	13	n-(trifluoromethylsulfonyl)pentafluoroethylsulfonamide	1.681	9
	14	bis(fluorosulfonyl)imide	1.255	10
	15	tetrachloroaluminate	1.250	1
	16	chloride-gallium chloride	1.113	11
	17	trifluoromethyltrifluoroborate	1.414	12
	18	pentafluoroethyltrifluoroborate	1.431	12
	19	trifluoromethyltrifluoroborate	1.505	12
	20	(nonafluoro-n-butyl)trifluoroborate	1.579	13
	21	ethyltrifluoroborate	1.857	14
	22	propyltrifluoroborate	1.732	14
	23	n-pentyltrifluoroborate	1.944	14
	24	vinyltrifluoroborate	1.612	14
	25	1,2,3,4-tetrazole	1.628	15
	26	bis(methanesulfonyl)amide	2.895	3
	27	glycine	2.686	16
	28	difluoromonooxalato(2-)O,O'borate	1.875	17
II	1	1,1,3,3-tetracyanoallyl	2.287	3
	2	2-methyl-1,1,3,3-tetracyanoallyl	2.378	3
	3	2-methoxy-1,1,3,3-tetracyanoallyl	2.173	3
	4	2-cyanomethyl-1,1,3,3-tetracyanoallyl	2.653	3
	5	tetrafluoroborate	2.255	7
	6	tris(trifluoromethylsulfonyl)methide	2.434	18
	7	bis(trifluoromethylsulfonyl)imide	1.658	19
	8	trifluoromethanesulfonate	1.920	20
	9	heptafluorobutanoate	2.260	2
	10	acetate	2.145	4

	11	dicyanamide	1.459	4
	12	<i>nitrate</i>	2.424	21
	13	thiocyanate	1.713	22
	14	hexafluorophosphate	2.393	16
	15	hexafluoroarsenic	2.357	23
	16	trifluoroacetate	1.845	24
	17	2-(2-methoxy-ethoxy)-ethylsulfate	3.014	24
	18	3-(trifluoroborate)-butylnitrile	2.004	2
	19	methyltrifluoroborate	1.690	14
	20	pentafluoroethyltrifluoroborate	1.612	12
	21	difluoromono[1,2-oxalato(2-)O,O']borate	2.079	17
III	1	alanine	2.895	25
	2	L-a-amino-5-guanidinovaleric acid	3.155	25
	3	L-a-aminosuccinamic acid	3.231	25
	4	<i>L-a-aminosuccinic acid</i>	3.213	25
	5	L-a-amino-3-mercaptopropionic acid	3.189	25
	6	L-a-aminoglutaramic acid	3.218	25
	7	L-l-aminopropane-1,3-dicarboxylic acid	3.152	25
	8	glycine	2.854	25
	9	<i>L-a-amino-4-imidazolepropionic acid</i>	3.039	25
	10	L-a-amino-3-methylvaleric acid	3.149	25
	11	L-a-amino-γ-(methylthio)butyric acid	2.885	25
	12	L-a-aminohydrocinnamic acid	3.298	25
	13	(S)-2-pyrrolidinecarboxylic acid	3.249	25
	14	L-a-amino-3-hydroxypropionic acid	3.128	25
	15	L-a-amino-3-hydroxybutyric acid	3.253	25
	16	L-a-aminoisovaleric acid	2.949	25
	17	L-a-amino-p-hydroxyhydrocinnamic acid	3.111	25

<sup>a</sup> The values in italic are testing data and the other are training data; for one viscosity, when several values from different publication sources are found, one value is selected based on the agreement between those values, coupled with the purity, publication date, impact factor of journal.

Table S2 References for the viscosity data of cation-based ILs

[1]	McEwen A B, Ngo H E, LeCompte K, Goldman J L. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications[J]. <i>J Electrochim Soc.</i> , 1999, 146:1687-1695.
[2]	Matsumoto H, Kageyama H, Miyazaki Y. Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions[J]. <i>Chem. Commun.</i> , 2002, 1726-1727.
[3]	Yoshida Y, Kondo M, Saito G. Ionic liquids formed with polycyano 1,1,3,3-tetracyanoallyl anions: substituent effects of anions on liquid properties[J]. <i>J. Phys Chem B.</i> , 2009; 113:8960-8966.
[4]	McHale G, Hardacre C, Ge R, Doy N, Allen RWK, MacInnes JM, Bown MR, Newton M. Density-viscosity product of small-volume ionic liquid samples using quartz crystal impedance analysis[J]. <i>Anal Chem.</i> , 2008, 80:5806-5811.
[5]	Arce A, Rodil E, Soto A. Volumetric and viscosity study for the mixtures of 2-ethoxy-2-methylpropane, ethanol, and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate ionic liquid[J]. <i>J Chem Eng Data.</i> , 2006, 51:1453-1457.
[6]	Evlampieva NP, Vitz J, Schubert US, Ryumtsev EI. Molecular solutions of cellulose in mixtures of ionic liquids with pyridine[J]. <i>Russ J Appl Chem.</i> , 2009, 82:666-672.
[7]	Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte[J]. <i>J Fluorine Chem.</i> , 2003, 120:135-141.
[8]	Abbo A P, McKenzie K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. <i>Phys Chem Chem Phys.</i> , 2006, 8:4265-4279.
[9]	Matsumoto H, Sakaebi H, Tatsumi K. Preparation of room temperature ionic liquids based on aliphatic onium cations and asymmetric amide anions and their electrochemical properties as a lithium battery electrolyte[J]. <i>J Power Sources.</i> , 2005, 146:45-50.
[10]	Matsumoto H, Sakaebi H, Tatsumi K, Kikuta M, Ishiko E, Kono M. Fast cycling of Li/LiCoO <sub>2</sub> cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI] <sup>-</sup> [J]. <i>J Power Sources.</i> , 2006, 160:1308-1313.
[11]	Yoshida Y, Fujii J, Muroi K. Highly conducting ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium cation[J]. <i>Synth Met.</i> , 2005; 153:421-424.
[12]	Zhou Z B, Matsumoto H, Tatsumi K. Low-Melting, Low-Viscous. Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate[J]. <i>Chem Eur J.</i> , 2004, 10:6581-6591.
[13]	Froba A P, Kremer H, Leipertz A. Density, refractive index, interfacial tension, and viscosity of ionic liquids [EMIM][EtSO <sub>4</sub> ], [EMIM][NTf <sub>2</sub> ], [EMIM][N(CN) <sub>2</sub> ], and [OMA][NTf <sub>2</sub> ] in dependence on temperature at atmospheric pressure[J]. <i>J Phys Chem B.</i> , 2008, 112:12420-12430.
[14]	Zhou Z B, Matsumoto H, Tatsumi K. Structure and properties of new ionic liquids based on alkyl- and alkenyltrifluoroborates[J]. <i>ChemPhysChem</i> , 2005, 6:1324-1332.
[15]	Ogihara W, Yoshizawa M, Ohno H. Novel ionic liquids composed of only azole ions. <i>Chem Lett</i> [J]. 2004, 33:1022-1023.
[16]	Ohno H, Fukimoto K. Amino acid ionic liquids[J]. <i>Acc Chem Res.</i> , 2007, 40:1122-1129
[17]	Herzig T, Schreiner C, Gerhard D, Wasserscheid P, Gores H G. Characterisation and properties of

	new ionic liquids with the difluoromono[1,2-oxalato(2-)O,O']borate anion[J]. <i>J Fluorine Chem.</i> , 2007, 128:612-618.
[18]	Arce A, Soto A, Ortega J, Sabater G. Mixing properties of tris(2-hydroxyethyl)methylammonium methylsulfate, water, and methanol at 298.15 K. Data treatment using several correlation equations[J]. <i>J. Chem. Thermodyn.</i> , 2009, 41:235-242.
[19]	Stepniak I, Andrzejewska E. Highly conductive ionic liquid based ternary polymer electrolytes obtained by <i>in situ</i> photopolymerisation[J]. <i>Electrochim Acta</i> , 2009, 54:5660-5665.
[20]	Hardacre C, Holbrey J D, Katdare S P, Seddon K R. Alternating copolymerisation of styrene and carbon monoxide in ionic liquids[J]. <i>Green Chem.</i> , 2002, 4:143-146.
[21]	Silvester D S, Ward K R, Aldous L, Hardacre C, Compton R G. The electrochemical oxidation of hydrogen at activated platinum electrodes in room temperature ionic liquids as solvents[J]. <i>J Electroanal Chem.</i> , 2008, 618:53–60.
[22]	Domanska U, Laskowska M. Effect of temperature and composition on the density and viscosity of binary mixtures of ionic liquid with alcohols[J]. <i>J Solution Chem.</i> , 2009, 38:779-799.
[23]	Shirota H, Nishikawa K, Ishida T. Atom substitution effects of $[XF_6]^-$ in ionic liquids. 1. Experimental study[J]. <i>J Phys Chem B</i> , 2009, 113:9831-9839.
[24]	Crosthwaite J M, Muldoon M J, Dixon J K, Anderson J L, Brennecke J F. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids[J]. <i>J Chem Thermodyn.</i> , 2005, 37:559-568.
[25]	Zhang Y Q, Zhang S J, Lu X M, Zhou Q, Fan W, Zhang X P. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for $CO_2$ capture[J]. <i>Chem Eur J</i> , 2009, 15:3003-3011.

**Table S3 Results of QSPR Study on The Viscosity of Conventional Molecular-Type Organic Compounds**

no.	results	ref.
1	<b>Model:</b> from Random Forest Regression (RF). <b>Descriptor:</b> $H_{max}$ , the maximum hydrogen E-state (classified as hydrogen-bond donor/acceptor E-states); $TIC_1$ , the total information content of order 1, calculated using neighborhood similarity; $SsOH$ , the sum of the E-states of the O atom of type OH; $HsOH$ , the number of H atoms of the type OH; $IC_0$ , the information content of order 0, calculated based on neighborhood similarity; $OPC$ , the overall path connectivity based on valence connectivity; $H$ , the Harary index, a topological index that is derived from the reciprocal distance matrix for a molecular graph; $\chi^6$ , the valence connectivity index of order 6. <b>Method:</b> RF algorithm. <b>System:</b> 79 saturated hydrocarbons, 2 cycloalkenes, 30 aromatic hydrocarbons, 54 halogenated compounds, 23 aliphatic amine, 9 aliphatic amide, 17 carboxylic acids, 47 esters, 39 alcohols, 10 nitriles, 3 thiols, 5 sulfides, 28 heterocycles, 23 ethers, 10 aldehydes, 17 ketones, 2 anhydrides, 5 nitro compounds. <b>Observation:</b> hydrogen bonding interactions are the most dominant type of intermolecular forces that affects viscosity; molecular size, branching, and surface area of polar atoms give remarkable contributions.	1
2	<b>Equation:</b> $\log\eta = 1.77HDCA(2) + 0.000577G_i + 2.78N_{rings} + 20.2FPSA(3) + 0.0897E_{min}(C) - 10.3$ ( $r^2=0.854$ , $s=0.22$ ). <b>Descriptor:</b> $HDCA(2)$ , $HDCA(2)=\sum(q_D S_D^{0.5}/S_{tot})$ , $q_D$ is the partial charge on the hydrogen-bonding donor (H) atom (s), $S_D$ denotes the exposed surface area of this atom, $S_{tot}$ is the total molecular surface area; $G_i$ , the gravitational index over all bonded atoms i,j in the molecule; $N_{rings}$ , the relative number of rings in the molecule; $FPSA(3)$ , $FPSA(3)=\sum(S_A q_A)/S$ , $S_A$ is the surface area of a positively charged atom, $q_A$ is the corresponding positive atomic charge, $S$ is the total surface area of the molecule. $E_{min}(C)$ , the minimum atomic state energy for a C atom. <b>Method:</b> heuristic method based on the linear regression technique. <b>System:</b> 361 organic compounds containing C, H, N, O, S and/or halogens. <b>Observation:</b> the most important descriptor is $HDCA(2)$ , which reflects the intermolecular hydrogen-bonding interaction; the dispersion and cavity-formation effects give remarkable contribution; the electrostatic polar interactions give much less impact on viscosity.	2
3	<b>Equation:</b> $\log\eta = 0.263(V0-I) + 0.09831(DPOL-I) - 3.032(SADH-3) + 0.168(SCDH-I) + 0.07096(NRA-18) + 1.065(FNSA-2) - 4.053(FNSA-3) - 0.06808(WPSA-3) - 1.475$ <b>Descriptor:</b> $V0-I$ , valence corrected zero-order $\chi$ -index; $DPO-I$ , the dipole moment; $SADH-3$ , is (total SA of all donatable H)/(total molecular SA); $SCDH-I$ , the sum of (SA*Q) for all donatable H, where Q is charge; $NRA-18$ , the number of ring atoms; $FNSA-2$ , (total charge weighted partial negative SA)/(total molecularSA), is expressed by $[(Q_{TOT}^*) \cdot (-SA_{TOT})]/(SA_{TOT})$ , where $Q_{TOT}^*$ is the total negative charge for the molecule, $-SA_{TOT}$ is the total partial negative surface area of the molecule, and $SA_{TOT}$ is the total molecular surface area; $FNSA-3$ , (atomic charge weighted partial negative SA)/ (total molecularSA), is expressed by $\sum[(-SA_i)(Q_i^*)]/(SA_{TOT})$ , where $-SA_i$ and $Q_i^*$ are the surface area and charge contributions of the $i$ -th negatively charged atom; $WPSA-3$ , surface weighted charged partial positive SA, is expressed by $[(+SA_{TOT})^*(SA_{TOT})]/1000$ , where $+SA_{TOT}$ is the total partial positive surface area of the molecule. <b>Method:</b> MLR and CNN. <b>System:</b> 213 common organic solvents. <b>Observation:</b> the involved CPSA descriptors ( $FNSA-2$ , $FNSA-3$ , and $WPSA-3$ ) encode the total and atomic negative charge weighted surface areas as well as the total positive charge weighted surface area; the hydrogen-bonding specific descriptors ( $SADH-3$ and $SCDH-I$ ) encode hydrogen-bonding interactions that may contribute to the viscosity of a substance; the constitutional and topological descriptors ( $NRA-18$ and $V0-I$ ) reflect the steric bulk of a molecule.	3
4	<b>Equation:</b> $\log\eta = 0.1104Kier\&Hall\ index\ (order\ 2) + 0.09295Av.\ Information\ content\ (order\ 1) + 0.06680Av.\ Bond\ Information\ content\ (order1) - 0.01875YZ\ Shadow$	4

	+0.08568LUMO energy -0.0937RNCS +0.3137HDSA +0.05228Min valency of a C atom -0.07644Min exchange en. For a C-C bond -0.06635Max e-e rep. for a C-H bond -0.07644Max e-n attr. For a C-H bond -0.063461X beta polarizability -0.06346(1/2)X beta polarizability +0.06245f-Randic index (order 2) +0.04502f-Randic index (order 3) +0.09149f-Kier&Hall index (order 0). Descriptor: Kier&Hall index (order 2), f-Randic index (order 2), f-Randic index (order 3), and f-Kier&Hall index (order 0), are calculated by " $\chi = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{0.5}$ ", where $\delta_i$ and $\delta_j$ correspond to the coordination numbers of atoms (Randic index) or to the values of the atomic connectivity (Kier & Hall); Av. Information content (order 1) is $^1IC_m = -\sum ((n_i/n) \log(n_i/n))$ , where $n_i$ is the number of atoms in the $i$ -th class and $n$ is the total number of atoms in the molecule; Av. Bond Information content (order 1) is $^1BIC = ^1IC / \log q$ , where $q$ is the number of edges in the structural graph of the molecule; YZ Shadow, when the molecule is oriented in the space along the axes of inertia (x coordinate is along the main axis of inertia and so on) YZ shadow is the area of the shadows of the molecule as projected on the YZ plane; LUMO energy is the energy of lowest unoccupied molecular orbital; RNCS is relative negative charged surface area; HDSA is $\Sigma S_A$ , where the sum is over all the atoms that are bonded to an oxygen atom of an OH group; Min valency of a C atom is the minimum value of the free valence of C atom; Min exchange en. For a C-C bond is the minimum electronic exchange energy between C atom and C atom; Max e-e rep. for a C-H bond is extreme values of the contributions to the energy of the molecule due to electron-electron repulsion for C-H bond; Max e-n attr. For a C-H bond is extreme values of the contributions to the energy of the molecule due to electron-nucleus attraction for C-H bond; 1X beta polarizability and (1/2)X beta polarizability are the terms of the second-order polarizability from MOPAC. Method: PLS. System: 46 compounds considered have structural formula X-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Y, where the X and Y fragments include alkyls, aromatics, halogens, electron acceptors and donors, and hydrogen-bonding groups. Observation: The relevant descriptors are hydrogen-bonding descriptors, topological descriptors, components of the molecular polarizability, and quantum mechanical energy terms for the C-C and C-H bonds which may be related to the conformational changes of the molecule.	
5	Equation: $\log \eta = -0.0563MR -0.110D +0.00255T_c +0.00105\chi_M +0.0321E_{coh} -1.912$ ( $r=0.933$ , $s=0.144$ ); $\log \eta = 0.102t_1 +0.078t_2 +0.270t_3 -0.501t_4 +0.0822t_5 -0.102$ ( $r=0.931$ , $s=0.146$ ); $\log \eta = -0.0545MR -0.115D +0.00243T_c +0.00101\chi_M +0.0300E_{coh} -1.805$ ( $r=0.963$ , $s=0.094$ ); $\log \eta = -0.0286MR +0.00333T_c +0.00073\chi_M +0.0108E_{coh} +0.494I_{OH} -0.166I_{CN} +0.109I_{aminc} +0.440I_{amide} +0.108I_{ring} -2.299$ ( $r=0.973$ , $s=0.092$ ). Descriptor: MR, molecular refraction at 20°C, $10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; D, dipole moment, debyes; $T_c$ , Critical temperature, K; $\chi_M$ , absolute value of molar magnetic susceptibility, $10^{-12}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $E_{coh}$ , cohesive energy at 298K, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $t_1-t_5$ are the linear combinations of the original descriptors; $I_{OH}$ , $I_{CN}$ , $I_{aminc}$ , $I_{amide}$ , $I_{ring}$ are the indicators for alcohol/phenol, nitrile, amine, amide, aliphatic ring. Method: MLR and PLS. System: 237 compounds containing C, H, N, O, S, F, Cl, Br and I. Observation: A good predictive model is developed, which includes four physical properties( $MR$ , $T_c$ , $\chi_M$ , $E_{coh}$ ) and five structural descriptors; the structural descriptor variables can encode the polar information, and hydrogen bonding interaction has important effect on viscosity.	5
6	Equation: $\log \eta = -0.0353MR +0.00346T_c +0.00083\chi_M +0.0158E_{coh} +0.452I_{OH} -0.181I_{CN} +0.116I_{aminc} +0.364I_{amide} +0.0837I_{ring} -2.438$ ( $r^2=0.922$ , RMSE=0.158). Descriptor: MR, molecular refraction at 20°C, $10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $T_c$ , Critical temperature, K; $\chi_M$ , absolute value of molar magnetic susceptibility, $10^{-12}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $E_{coh}$ , cohesive energy at 298K, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $I_{OH}$ , $I_{CN}$ , $I_{aminc}$ , $I_{amide}$ , $I_{ring}$ are the indicators for alcohol/phenol, nitrile, amine, amide, aliphatic ring. Method: MLR. System: 237 compounds containing C, H, N, O, S, and halogen atoms. Observation: The model gives not good predictions of viscosity for the compounds with several OH groups, which reflects the effect of hydrogen bond on viscosity.	6
7	Model: from back-propagation neural network (NN) Descriptor: MR, molar refraction at 20°C, $10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; $T_c$ , critical temperature, K; $\chi_M$ , absolute value of molar magnetic	7

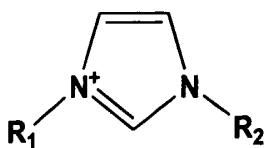
	susceptibility, $10^{-12} \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $E_{coh}$ , cohesive energy at 298K, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; $I_{OH}$ , $I_{CN}$ , $I_{aminc}$ , $I_{amide}$ , $I_{ring}$ are the descriptor for alcohol/phenol, nitrile, amine, amide, aliphatic ring; $T$ , temperature, $^{\circ}\text{C}$ ; <b>Method:NN.</b> <b>System:</b> 361 organic compounds containing C, H, O, N, S, and all halogens, alkenes, cycloalkanes, cycloalkenes, aromatic hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, alcohols, polyhydroxy alcohols, phenols, aldehydes, ketones, acids, esters (including furanes), anhydrides, amines (including pyridines, anilines, azols, and azines), amides, nitriles, nitro and sulfur compounds, and polyfunctional compounds. <b>Observation:</b> The results obtained in this paper demonstrate that it is possible to generate a robust neural network model for temperature dependence of liquid viscosity for wide range of chemical structures and viscosity values. For some OH containing and/or multifunctional compounds, a new additional parameter on hydrogen bonding or the interactions of polar groups should be included.	
8	<b>Equation:</b> $\ln\eta = -2.814 + 3.387C + 0.008858M + 0.3.919O - 8.486T + 0.6684Y$ ( $r^2=0.92$ , $s=0.371$ ). <b>Descriptor:</b> $C$ , the hydrogen-bonding donor charged surface HDCA-2 computed with atomic charges derived from atomic electronegativities; $M$ , the molecular weight; $O$ , the Randic connectivity index of order 3; $T$ , the maximum electrophilic reactivity index for a carbon atom; $Y$ , the maximum atomic orbital electronic population. <b>Method:</b> multilinear regression (MLR). <b>System:</b> 369 organic compounds including alkanes, cycloalkanes, alkenes, cycloalkenes, aromatic hydrocarbons, alcohols, phenols, polyhydroxy alcohols, ethers, aldehydes, ketones, acids, esters, anhydrides, amides, nitriles, halogenated hydrocarbons, and nitro and sulfur compounds. <b>Observation:</b> the QSPR models developed with CODESSA allow accurate computation of the liquid viscosity of organic compounds using simple constitutional descriptors and quantum indices.	8

**Table S4 References from Table S3**

[1]	Rajappan R, Shingade P D, Natarajan R, Jayaraman V K. Quantitative Structure Property Relationship (QSPR) Prediction of Liquid Viscosities of Pure Organic Compounds Employing Random Forest Regression[J]. Ind. Eng. Chem. Res 2009, 48:9708-9712.
[2]	Katritzky A R, Chen K, Wang Y, Karelson M, Lucic B, Trinajstic N, Suzuki T, Schuurmann G. Prediction of liquid viscosity for organic compounds by a quantitative structure+property relationship[J]. J. Phys. Org. Chem 2000, 13: 80-86.
[3]	Kauffman G W, Jurs P C. Prediction of Surface Tension, Viscosity, and Thermal Conductivity for Common Organic Solvents Using Quantitative Structure-Property Relationships[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001, 41:408-418.
[4]	Cocchi M, Benedetti P G D, Seeber R, Tassi L, Ulrici A. Development of Quantitative Structure-Property Relationships Using Calculated Descriptors for the Prediction of the Physicochemical Properties ( $n_D$ , $\rho$ , bp, $\epsilon$ , $\eta$ ) of a Series of Organic Solvents[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1999, 39: 1190-1203.
[5]	Suzuki T, Ohtaguchi K, Koide K. COMPUTER-ASSISTED APPROACH TO DEVELOP A NEW PREDICTION METHOD OF LIQUID VISCOSITY OF ORGANIC COMPOUNDS[J]. Comput. Chem. Eng. 1996, 20: 161-173.
[6]	Suzuki T, Ebert R, Schuurmann G. Development of Both Linear and Nonlinear Methods To Predict the Liquid Viscosity at 20 °C of Organic Compounds[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1997, 37:1122-1128.
[7]	Suzuki T, Ebert R, Schuurmann G. Application of Neural Networks to Modeling and Estimating Temperature-Dependent Liquid Viscosity of Organic Compounds[J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 2001, 41: 776-790.
[8]	Ivanciu O, Ivanciu T, Filip P A, Bass D C. Estimation of the Liquid Viscosity of Organic Compounds with a Quantitative Structure-Property Model. J. Chem. Inf. Comput. Sci., 1999, 39: 515

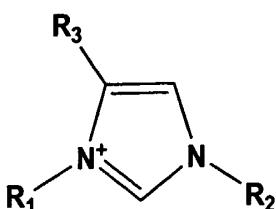
## 附录 A 结构图

## Imidazolium



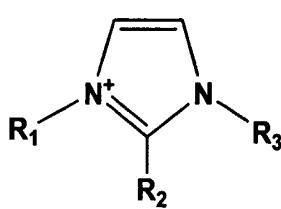
(a)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
3	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	4	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
5	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	6	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
11	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	12	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br
15	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CBrFCF <sub>2</sub> Br	16	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> -CBr=CHBr
17	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	18	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	CHBrCH <sub>2</sub> Br
19	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CBrFCBrF <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br			



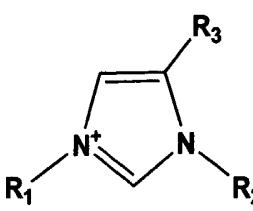
(b)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



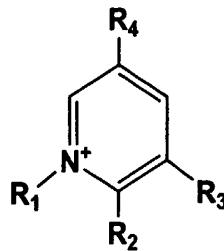
(c)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4	H	S-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
5	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> Bz				



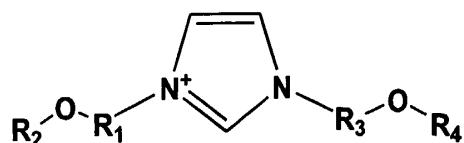
(d)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>



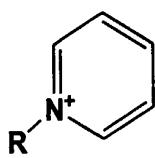
(f)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CHBrCH <sub>2</sub> Br	Br	Br



(e)

n o	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	n o	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	n o	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	
1 2	CH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH 2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2	CH			C <sub>2</sub> H 4	CH <sub>3</sub>	3 2	CH	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH 2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
4 2	CH	C <sub>5</sub> H <sub>1</sub>	CH 1	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	5	CH	C <sub>6</sub> H <sub>1</sub>	CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>1</sub>	6	CH	C <sub>7</sub> H <sub>1</sub>	CH	C <sub>7</sub> H <sub>1</sub>	
7 2	CH	C <sub>8</sub> H <sub>1</sub>	CH 7	C <sub>8</sub> H <sub>1</sub>											

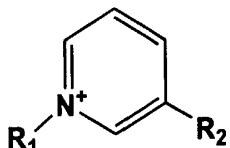
**Pyridinium**

(a)

(b)

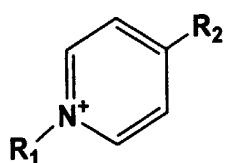
no	R	n	R
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN

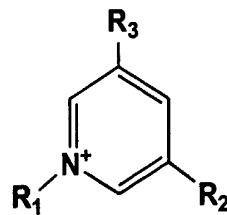


(c)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CN	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	5	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	6	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>



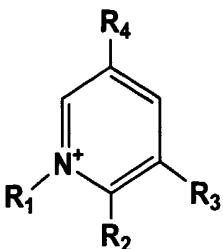
(d)



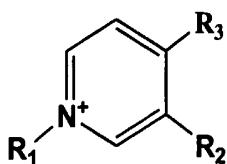
(e)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF <sub>3</sub>	3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>



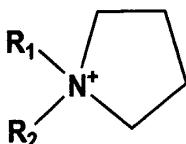
(f)



(g)

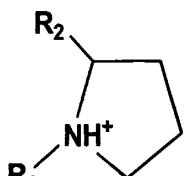
no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

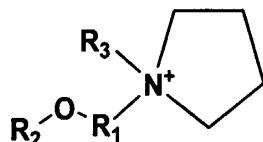
**Pyrrolidinium**

(a)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH <sub>3</sub>	4	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	CH <sub>3</sub>
5	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	6	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	7	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	8	CHCH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
9	CHOHCHOHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>									



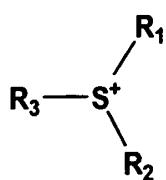
(b)



(c)

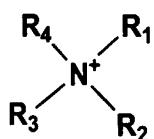
no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>				

**Sulfonium**

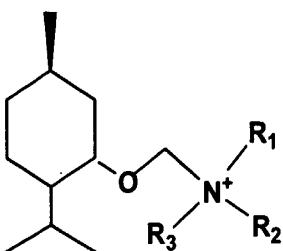
no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	3	CH <sub>2</sub> CCH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
4	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>								

**Ammonium**



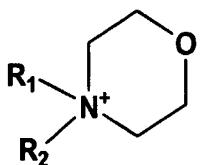
(a)

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
3	CH <sub>2</sub> CHOHCH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
4	ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
6	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
13	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
15	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
16	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
18	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
19	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
20	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
21	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
22	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
23	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
24	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
25	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
26	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
27	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
28	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
29	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH
30	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
31	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
32	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
33	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
34	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCH <sub>2</sub> Bz
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Br
36	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
37	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>

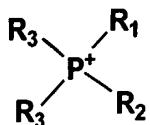


(b)

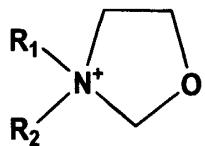
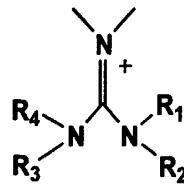
no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	5	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	8	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	9	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub>								

**Morpholinium**

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	3	CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	6	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
7	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHF <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>						

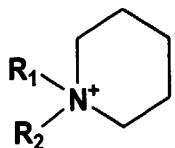
**Phosphonium**

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	2	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>			
3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
5	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
9	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
11	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>					

**Oxazolidinium****Guanidinium**

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>			

3	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F	CH <sub>3</sub>	4	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	
---	-----------------------------------	-----------------	---	-------------------------------	-----------------	--

**Piperidinium**

no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	no	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
1	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>
3	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

Table S5. Viscosity Data of  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ -based ILs for QSPR at 1 atm ( $\eta$  in  $10^{-3}$  Pa·s)<sup>a</sup>

	no.	abbreviation	full name	$\log \eta$	ref
A	1	[C <sub>2</sub> mim]	1-ethylimidazolium	1.716	1
	2	[C <sub>4</sub> mim]	1-butyl-3-methylimidazolium	1.924	2
	3	[C <sub>6</sub> mim]	1-hexyl-3-methylimidazolium	2.178	3
	4	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	2.182	2
	5	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	2.501	1
	6	[C <sub>6</sub> py]	1-hexylpyridinium	2.276	1
	7	[C <sub>4</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-butyl-3-methylpyridinium	2.14	1
	8	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3-methylpyridinium	2.294	1
	9	[C <sub>8</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-octyl-3-methylpyridinium	2.428	1
	10	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	2.4	1
	11	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>2</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium	2.85	1
	12	[C <sub>6</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-4-(dimethylamino)pyridinium	2.455	1
	13	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO)C <sub>4</sub> py]	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	3.262	1
	14	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>3</sub> <sup>3</sup> C <sub>2</sub> <sup>5</sup> C <sub>2</sub> py]	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	2.763	1
	15	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	2.444	1
	16	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	2.107	2
	17	[S <sub>222</sub> ]	triethylsulfonium	1.748	2
	18	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> C≡CH]	dimethylpropargylsulfonium	2.238	2
	19	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	2.403	2
	20	[N <sub>1888</sub> ]	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	3.168	4
	21	[N <sub>111</sub> ,(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub> ]	acetylcholine	2.393	2
	22	[N <sub>111</sub> ,3OCl]	N,N,N-trimethyl-N-(3-chloro-2-hydroxyprpyl)ammonium	2.486	2
B	1	[i-C <sub>4</sub> mim]	1-isobutyl-3-methylimidazolium	1.919	2
	2	[C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> mim]	1,3-dimethyl-4-methylimidazolium	1.556	2
	3	[m-C <sub>1</sub> C <sub>2</sub> mim]	1-ethyl-3,5-dimethylimidazolium	1.568	2
	4	[C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> mim]	1-trifluoroethyl-3-methylimidazolium	2.394	2
	5	[(C <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> im]	1,3-diethylimidazolium	1.544	2
	6	[C <sub>4</sub> C <sub>2</sub> im]	1-butyl-3-ethylimidazolium	1.681	2
	7	[(2o1)mim]	1-(2-methoxyethyl)-3-methylimidazolium	1.732	2
	8	[C <sub>10</sub> Py]	1-decylpyridinium	2.204	5
	9	[C <sub>1</sub> (2o2)pyr]	1-(ethoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium	1.818	6
	10	[N <sub>1888</sub> ]	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	2.549	7
	11	[N <sub>111</sub> ph]	N,N,N-trimethyl-N-phenylammonium	2.322	7
	12	[N <sub>4446</sub> ]	N,N,N-tributyl-N-hexylammonium	2.958	6
	13	[(C <sub>2</sub> OH)C <sub>1</sub> mo]	N-(2-hydroxyethyl)-N-methylmorpholinium	1.986	8
	14	[(2o2)C <sub>1</sub> mo]	N-(2-ethoxyethyl)-N-methylmorpholinium	1.576	8
	15	[(1o2)C <sub>1</sub> mo]	N-(ethoxymethyl)-N-methylmorpholinium	1.481	8
	16	[(3o1)C <sub>1</sub> mo]	N-(3-methoxypropyl)-N-methylmorpholinium	1.890	8
	17	[P <sub>8888</sub> ]	tetraoctylphosphonium	2.621	9
	18	[C <sub>1</sub> mim]	1,2-dimethylimidazolium	1.643	2

	19	[C <sub>2</sub> mim]	1-ethyl-3-methylimidazolium	1.531	2
	20	[C <sub>4</sub> mim]	1-butyl-3-methylimidazolium	1.716	2
	21	[C <sub>6</sub> mim]	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.952	3
	22	[C <sub>8</sub> mim]	1-octyl-3-methylimidazolium	2.077	10
	23	[C <sub>10</sub> mim]	1-decyl-3-methylimidazolium	2.152	11
	24	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	2.021	2
	25	[C <sub>2</sub> OHmim]	1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	1.851	12
	26	[C <sub>6</sub> py]	1-hexylpyridinium	2.025	1
	27	[C <sub>4</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-butyl-3-methylpyridinium	1.903	1
	28	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3-methylpyridinium	2.041	1
	29	[C <sub>8</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-octyl-3-methylpyridinium	2.164	1
	30	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	2.134	1
	31	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>2</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium	2.529	1
	32	[C <sub>6</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium	2.164	1
	33	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO)C <sub>4</sub> py]	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	2.889	1
	34	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>3</sub> <sup>3</sup> C <sub>2</sub> <sup>5</sup> C <sub>2</sub> py]	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	2.449	1
	35	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	2.170	1
	36	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.992	13
	37	[S <sub>222</sub> ]	triethylsulfonium	1.591	14
	38	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> C≡CH]	dimethylpropargylsulfonium	2.090	2
	39	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	2.283	2
	40	[N <sub>122,201</sub> ]	N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium	2.079	15
	41	[N <sub>2226</sub> ]	N,N,N-triethyl-N-hexylammonium	2.342	10
	42	[N <sub>111</sub> ,(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub> ]	acetylcholine	2.262	2
	43	[N <sub>111</sub> ,3OCl]	N,N,N-trimethyl-N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)ammo nium	2.423	2
	44	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> mo]	N-butyl-N-methylmorpholinium	1.905	8
	45	[(2o1)C <sub>1</sub> mo]	N-(2-methoxyethyl)-N-methylmorpholinium	1.672	8
	46	[(C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> gua]	[bis(dihexyl)]dimethylguanidinium	2.474	7
C	1	[Bzim]	1-benzylimidazolium	2.041	16
	2	[C <sub>2</sub> mim]	1-ethyl-3-methylimidazolium	1.518	17
	3	[C <sub>4</sub> mim]	1-butyl-3-methylimidazolium	1.658	18
	4	[C <sub>6</sub> mim]	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.846	3
	5	[C <sub>8</sub> mim]	1-octyl-3-methylimidazolium	1.977	12
	6	[C <sub>10</sub> mim]	1-decyl-3-methylimidazolium	2.079	12
	7	[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> mim]	1,2-dimethyl-3-propylimidazolium	1.954	19
	8	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.944	2
	9	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	2.117	1
	10	[BzC <sub>2</sub> im]	1-benzyl-2-ethylimidazolium	2.401	16
	11	[C <sub>2</sub> OHmim]	1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	1.872	20
	12	[(C <sub>=3</sub> ) <sub>2</sub> im]	1,3-diallylimidazolium	1.491	21
	13	[(1o3) <sub>2</sub> im]	1,3-di(propyloxymethyl)imidazolium	1.916	22
	14	[(1o4) <sub>2</sub> im]	1,3-di(butoxymethyl)imidazolium	1.938	22

15	$[(1o5)_2im]$	1,3-di(pentyloxymethyl)imidazolium	1.977	22
16	$[(1o6)_2im]$	1,3-di(hexyloxymethyl)imidazolium	2.060	22
17	$[(1o7)_2im]$	1,3-di(heptyloxymethyl)imidazolium	2.161	22
18	$[(1o8)_2im]$	1,3-di(octyloxymethyl)imidazolium	2.187	22
19	$[C_2Smim]$	2-ethylsulfanyl-1-methyl-3H-imidazolium	1.974	23
20	$[C_6py]$	<i>1-hexylpyridinium</i>	1.903	1
21	$[C_2^2CNpy]$	<i>1-ethyl-2-cyanopyridinium</i>	2.785	24
22	$[C_4^3CNpy]$	<i>1-butyl-3-cyanopyridinium</i>	3.013	24
23	$[C_4^4CNpy]$	<i>1-butyl-4-cyanopyridinium</i>	2.569	24
24	$[C_4^3C_1py]$	<i>1-butyl-3-methylpyridinium</i>	1.799	1
25	$[C_6^3C_1py]$	<i>1-hexyl-3-methylpyridinium</i>	1.929	1
26	$[C_8^3C_1py]$	<i>1-octyl-3-methylpyridinium</i>	2.049	1
27	$[C_6^3C_1^5C_1py]$	<i>1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium</i>	2.017	1
28	$[C_6^2C_2^3C_1^5C_1py]$	<i>1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium</i>	2.389	1
29	$[C_6^4(C_1C_1N)py]$	<i>1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium</i>	2.045	1
30	$[C_6^2C_3^3C_2^5C_2py]$	<i>1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium</i>	2.313	1
31	$[C_6^3C_1^4(C_1C_1N)py]$	<i>1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium</i>	2.049	1
32	$[C_3C_1pyr]$	<i>1-propyl-1-methylpyrrolidinium</i>	1.785	17
33	$[C_4C_1pyr]$	<i>1-butyl-1-methylpyrrolidinium</i>	1.885	18
34	$[C_3^2C_1pyr]$	<i>1-propyl-2-methylpyrrolidinium</i>	1.755	25
35	$[C_4^2C_1pyr]$	<i>1-butyl-2-methylpyrrolidinium</i>	1.763	25
36	$[C_6C_1pyr]$	<i>1-hexyl-1-methylpyrrolidinium</i>	1.982	20
37	$[C_1(1o1)pyr]$	<i>1-(methoxymethyl)-1-methylpyrrolidinium</i>	1.602	26
38	$[C_1(2o1)pyr]$	<i>1-(methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium</i>	1.724	26
39	$[C_{10}C_1pyr]$	<i>1-decyl-1-methylpyrrolidinium</i>	2.176	20
40	$[CH_3CH(OH)CH_2OHC_1p]$ yr]	<i>1-(1,2-dihydroxypropyl)-1-methylpyrroloidinium</i>	3.176	20
41	$[C_3C_1pip]$	<i>1-propyl-1-methylpiperidinium</i>	2.068	27
42	$[C_4C_1pip]$	<i>1-butyl-1-methylpiperidinium</i>	2.260	26
43	$[(2o2o1)C_1pip]$	<i>1-methyl-1-[2-(2-Methoxy-ethoxy)-ethyl]piperidinium</i>	1.944	14
44	$[(2o1)C_1pip]$	<i>1-methyl-1-(2-methoxyethyl)piperidinium</i>	1.740	14
45	$[S_{222}]$	triethylsulfonium	1.505	8
46	$[S_{444}]$	tributylsulfonium	1.875	8
47	$[S_{11},CH_2C\equiv CH]$	dimethylpropargylsulfonium	2.012	2
48	$[S_{11},CH_2COOC_2H_5]$	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	2.209	2
49	$[N_{122,2o1}]$	<i>N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium</i>	2.079	28
50	$[N_{1113}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-propylammonium</i>	1.851	29
51	$[N_{2225}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-pentylammonium</i>	2.235	30
52	$[N_{1114}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-butylammonium</i>	2.064	9
53	$[N_{1116}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-hexylammonium</i>	2.184	4
54	$[N_{2226}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-hexylammonium</i>	2.222	4
55	$[N_{222,12}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-bihexylammonium</i>	2.499	30
56	$[N_{222,1o1}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-(methoxymethyl)ammonium</i>	1.838	30

	57	$[N_{222,20}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-(methoxyethyl)ammonium</i>	1.929	30
	58	$[N_{4446}]$	<i>N,N,N-tributyl-N-hexylammonium</i>	2.598	31
	59	$[N_{1117}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-heptylammonium</i>	2.184	4
	60	$[N_{1118}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-octylammonium</i>	2.257	4
	61	$[N_{2227}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-heptylammonium</i>	1.877	4
	62	$[N_{2228}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-octylammonium</i>	2.336	30
	63	$[N_{2337}]$	<i>N,N-diisopropyl-N-heptyl-N-ethylammonium</i>	2.558	4
	64	$[N_{4447}]$	<i>N,N,N-tributyl-N-heptylammonium</i>	2.782	4
	65	$[N_{4448}]$	<i>N,N,N-tributyl-N-octylammonium</i>	2.758	4
	66	$[N_{1123}]$	<i>N,N-dimethyl-N-propyl-N-ethylammonium</i>	1.919	9
	67	$[N_{1124}]$	<i>N,N-dimethyl-N-butyl-N-ethylammonium</i>	2.041	9
	68	$[N_{1134}]$	<i>N,N-dimethyl-N-butyl-N-propylammonium</i>	2.230	9
	69	$[N_{222H}]$	<i>triethylammonium</i>	1.681	14
	70	$[N_{5555}]$	<i>tetrapentylammonium</i>	2.633	15
	71	$[N_{6666}]$	<i>tetrahexylammonium</i>	2.638	15
	72	$[N_{7777}]$	<i>tetraheptylammonium</i>	2.656	15
	73	$[N_{111,101}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-(methoxymethyl)ammonium</i>	1.698	7
	74	$[N_{111,(CH_2)_2OOCCH_3}]$	<i>acetylcholine</i>	2.187	2
	75	$[N_{113,C_2OH}]$	<i>N,N-dimethyl-N-isopropyl-N-hydroxyethylammonium</i>	2.324	20
	76	$[N_{1133}]$	<i>N,N-dimethyl-N-isopropyl-N-propylammonium</i>	2.053	20
	77	$[N_{1134}]$	<i>N,N-dimethyl-N-butyl-N-isopropylammonium</i>	2.136	20
	78	$[N_{1136}]$	<i>N,N-dimethyl-N-hexyl-N-isopropylammonium</i>	2.167	20
	79	$[N_{113,10}]$	<i>N,N-dimethyl-N-decyl-N-isopropylammonium</i>	2.209	20
	80	$[BzCOOC_2H_4N(CH_3)_3]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-ethylbenzoateammonium</i>	3.817	16
	81	$[Me_2N(C_2H_4Br)(C_2H_4OH)]$	<i>N,N-dimethyl-N-hydroxyethyl-N-bromoethylammonium</i>	2.796	16
	82	$[C_1,CH_2CH_2OCH_2(CF_2)_3CHF_2m]$	<i>N-(5-ethoxy-1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-pentane)-N-methylmorpholinium</i>	2.986	32
	83	$[C_4C_1ox]$	<i>N-butyl-N-methyloxazolidinium</i>	2.161	26
	84	$[(2o1)C_1ox]$	<i>N-methoxyethyl-N-methyloxazolidinium</i>	2.068	26
	85	$[CH_2CH_2F,C_1ox]$	<i>N-(fluoroethyl)-N-methyloxazolidinium</i>	2.457	32
	86	$[P_{666,14}]$	<i>tribhexyl-tetradecylphosphonium</i>	2.526	33
	87	$[P_{4446}]$	<i>tributyl-hexylphosphonium</i>	2.416	31
	88	$[P_{1444}]$	<i>tributyl-methylphosphonium</i>	2.315	34
	89	$[P_{4448}]$	<i>tributyl-octylphosphonium</i>	2.397	34
	90	$[P_{2228}]$	<i>triethyl-octylphosphonium</i>	2.110	30
	91	$[P_{222,12}]$	<i>triethyl-bihexylphosphonium</i>	2.255	30
	92	$[P_{222,101}]$	<i>triethyl-methoxymethylphosphonium</i>	1.544	30
	93	$[P_{222,201}]$	<i>triethyl-methoxyethylphosphonium</i>	1.643	30
	94	$[P_{1116}]$	<i>trimethyl-hexylphosphonium</i>	2.176	14
	95	$[P_{2225}]$	<i>triethyl-pentylphosphonium</i>	1.944	30
D	1	$[C_2^3CF_3py]$	<i>1-ethyl-3-(trifluoromethyl)pyridinium</i>	2.136	24
	2	$[C_2^4CF_3py]$	<i>1-ethyl-4-(trifluoromethyl)pyridinium</i>	1.924	24

3	[C <sub>4</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-butyl-3-methylpyridinium	1.707	1
4	[secC <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr]	N-methyl-S-butylpyrrolidinium	1.698	35
5	[C <sub>5</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-pentyl-1-methylpyrrolidinium	1.812	35
6	[C <sub>7</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-heptyl-1-methylpyrrolidinium	1.929	35
7	[C <sub>8</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-octyl-1-methylpyrrolidinium	2.000	35
8	[C <sub>10</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-decyl-1-methylpyrrolidinium	2.103	35
9	[N <sub>111,10</sub> ]	N,N,N-trimethyl-N-decylammonium	2.238	36
10	[N <sub>1444</sub> ]	N,N,N-tributyl-N-methylammonium	2.586	37
11	[N <sub>222,m</sub> ]	triethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.942	38
12	[N <sub>122,m</sub> ]	methyl-diethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.877	38
13	[N <sub>112,m</sub> ]	ethyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.853	38
14	[N <sub>114,m</sub> ]	butyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.872	38
15	[N <sub>116,m</sub> ]	hexyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.888	38
16	[N <sub>117,m</sub> ]	heptyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.895	38
17	[N <sub>118,m</sub> ]	octyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.906	38
18	[N <sub>119,m</sub> ]	nonyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.918	38
19	[N <sub>11,10,m</sub> ]	decyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.924	38
20	[N <sub>11,11,m</sub> ]	undecyl-dimethyl-[(1R,2S,5R)-(-)-menthoxyethyl]ammonium	2.926	38
21	[C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> ox]	N-propyl-N-methyloxazolidinium	2.531	39
22	[C <sub>2</sub> mim]	1-ethyl-3-methylimidazolium	1.415	1
23	[C <sub>4</sub> mim]	1-butyl-3-methylimidazolium	1.590	40
24	[C <sub>6</sub> mim]	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.749	3
25	[C <sub>10</sub> mim]	1-decyl-3-methylimidazolium	1.993	41
26	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.863	2
27	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	2.004	1
28	[C <sub>6</sub> py]	1-hexylpyridinium	1.806	1
29	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3-methylpyridinium	1.826	1
30	[C <sub>8</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-octyl-3-methylpyridinium	1.944	1
31	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	1.908	1
32	[C <sub>6</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium	1.934	1
33	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO)C <sub>4</sub> py]	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	2.579	1
34	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>3</sub> <sup>3</sup> C <sub>2</sub> <sup>5</sup> C <sub>2</sub> py]	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	2.190	1
35	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	1.940	1

	36	$[C_3C_1pyr]$	1-propyl-1-methylpyrrolidinium	1.672	35
	37	$[C_4C_1pyr]$	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.778	35
	38	$[C_6C_1pyr]$	1-hexyl-1-methylpyrrolidinium	1.881	35
	39	$[C_3C_1pip]$	1-propyl-1-methylpiperidinium	1.998	40
	40	$[S_{222}]$	triethylsulfonium	1.447	2
	41	$[S_{11},CH_2C\equiv CH]$	dimethylpropargylsulfonium	1.944	2
	42	$[S_{11},CH_2COOC_2H_5]$	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	2.127	2
	43	$[N_{1113}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-propylammonium</i>	1.775	29
	44	$[N_{1888}]$	<i>N,N,N-trioctyl-N-methylammonium</i>	2.556	4
	45	$[N_{2225}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-pentylammonium</i>	2.104	42
	46	$[N_{1114}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-butylammonium</i>	1.851	36
	47	$[N_{1116}]$	<i>N,N,N-trimethyl-N-hexylammonium</i>	2	36
	48	$[N_{2226}]$	<i>N,N,N-triethyl-N-hexylammonium</i>	2.223	36
	49	$[N_{111},(CH_2)_2OOCCH_3]$	acetylcholine	2.104	2
	50	$[N_{113'4}]$	<i>N,N-dimethyl-N-isopropyl-N-butylammonium</i>	1.929	36
	51	$[N_{113'6}]$	<i>N,N-dimethyl-N-hexyl-N-isopropylammonium</i>	2.1	36
	52	$[N_{113',10}]$	<i>N,N-dimethyl-N-decyl-N-isopropylammonium</i>	2.262	36
	53	$[C_1,CH_2CH_2OCH_2(CF_3)_3CHF_2mo]$	<i>N-(5-ethoxy-1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-pentane)-N-methylmorpholinium</i>	2.987	39
	54	$[P_{666,14}]$	trihexyl-tetradecylphosphonium	2.386	43
	55	$[P_{2225}]$	triethyl-pentylphosphonium	1.833	42
E	1	$[C_2mim]$	1-ethyl-3-methylimidazolium	1.279	1
	2	$[C_4mim]$	1-butyl-3-methylimidazolium	1.462	2
	3	$[C_6mim]$	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.568	1
	4	$[C_{10}mim]$	1-decyl-3-methylimidazolium	1.862	41
	5	$[C_4C_1mim]$	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.716	2
	6	$[C_6C_1mim]$	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	1.799	1
	7	$[C_6py]$	1-hexylpyridinium	1.623	1
	8	$[C_2^3CF_3py]$	1-ethyl-3-(trifluoromethyl)pyridinium	1.886	24
	9	$[C_2^4CF_3py]$	1-ethyl-4-(trifluoromethyl)pyridinium	1.708	24
	10	$[C_4^3C_1py]$	1-butyl-3-methylpyridinium	1.531	1
	11	$[C_6^3C_1py]$	1-hexyl-3-methylpyridinium	1.643	1
	12	$[C_8^3C_1py]$	1-octyl-3-methylpyridinium	1.748	1
	13	$[C_6^3C_1^5C_1py]$	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	1.716	1
	14	$[C_6^2C_2^3C_1^5C_1py]$	1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium	2.025	1
	15	$[C_6^4(C_1C_1N)py]$	1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium	1.732	1
	16	$[(C_4H_9COO)C_4py]$	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	2.307	1
	17	$[C_6^2C_3^3C_2^5C_2py]$	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	1.959	1
	18	$[C_6^3C_1^4(C_1C_1N)py]$	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	1.74	1
	19	$[C_4C_1pyr]$	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.615	13
	20	$[S_{222}]$	triethylsulfonium	1.322	2
	21	$[S_{11},CH_2C\equiv CH]$	dimethylpropargylsulfonium	1.806	2
	22	$[S_{11},CH_2COOC_2H_5]$	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	1.949	2

附录

	23	[N <sub>1888</sub> ]	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	2.303	4
	24	[N <sub>111</sub> ,(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub> ]	acetylcholine	1.949	2
	25	[N <sub>111</sub> ,3OCl]	N,N,N-trimethyl-N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)ammonium	2.179	2
	26	[P <sub>666,14</sub> ]	triethyl-tetradecylphosphonium	2.176	44
	27	[(C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> guan]	[bis(dihexyl)]dimethylguanidinium	2.43	35
F	1	[C <sub>2</sub> mim]	1-ethyl-3-methylimidazolium	1.176	1
	2	[C <sub>4</sub> mim]	1-butyl-3-methylimidazolium	1.305	45
	3	[C <sub>6</sub> mim]	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.42	3
	4	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.58	2
	5	[C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> mim]	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	1.623	1
	6	[C <sub>6</sub> py]	1-hexylpyridinium	1.462	1
	7	[C <sub>2</sub> <sup>3</sup> CF <sub>3</sub> py]	1-ethyl-3-(trifluoromethyl)pyridinium	1.69	24
	8	[C <sub>2</sub> <sup>4</sup> CF <sub>3</sub> py]	1-ethyl-4-(trifluoromethyl)pyridinium	1.531	24
	9	[C <sub>4</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-butyl-3-methylpyridinium	1.38	45
	10	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3-methylpyridinium	1.477	1
	11	[C <sub>8</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> py]	1-octyl-3-methylpyridinium	1.431	1
	12	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	1.544	1
	13	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>2</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>5</sup> C <sub>1</sub> py]	1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium	1.806	1
	14	[C <sub>6</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium	1.556	1
	15	[(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO) <sub>4</sub> py]	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	2.068	1
	16	[C <sub>6</sub> <sup>2</sup> C <sub>3</sub> <sup>3</sup> C <sub>2</sub> <sup>5</sup> C <sub>2</sub> py]	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	1.756	1
	17	[C <sub>6</sub> <sup>3</sup> C <sub>1</sub> <sup>4</sup> (C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> N)py]	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	1.568	1
	18	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.462	13
	19	[C <sub>1</sub> (2o2)pyr]	1-(ethoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium	1.330	6
	20	[S <sub>222</sub> ]	triethylsulfonium	1.23	2
	21	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> C≡CH]	dimethylpropargylsulfonium	1.681	2
	22	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	1.792	2
	23	[N <sub>1888</sub> ]	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	2.084	4
	24	[N <sub>1444</sub> ]	N,N,N-tributyl-N-methylammonium	2	6
	25	[N <sub>4446</sub> ]	N,N,N-tributyl-N-hexylammonium	2.103	6
	26	[N <sub>111</sub> ,(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub> ]	acetylcholine	1.806	2
	27	[N <sub>111</sub> ,3OCl]	N,N,N-trimethyl-N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)ammonium	2.041	2
	28	[(C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> guan]	[bis(dihexyl)]dimethylguanidinium	2.260	35
G	1	[CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> mim]	1-(2,3-dibromopropyl)-3-methylimidazolium	1.979	46
	2	[CBrF <sub>2</sub> CBrF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> mim]	1-(2,3-dibromopropyl)-3-methylimidazolium	1.951	46
	3	[(CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> ),mim(Br <sub>2</sub> )]	1-(2,3-dibromopropyl)-3-methyl-4,5-dibromoimidazolium	2.994	46
	4	[(CBrH=CBrCH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> )im]	1-(trans-2,3-Dibromoallyl)-3-(2',3'-dibromopropyl)imidazolium	2.492	46
	5	[(CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> im]	1,3-di(2,3-dibromopropyl)imidazolium	3.029	46
	6	[(CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> BrCHBrCH <sub>2</sub> )im]	1-(1,2-dibromoethyl)-3-(2',3'-dibromopropyl)imidazolium	3.095	46

		<i>BrCHBr)im]</i>	<i>um</i>		
	7	$[(CF_2BrCBrFCH_2CH_2)(CH_2BrCHBrCH_2)im]$	1-(2,3-Dibromopropyl)-3-(3',4'-dibromo-3',4',4'-trifluorobutyl)-3-imidazolium	3.043	46
	8	$[C_2mim]$	<i>1-ethyl-3-methylimidazolium</i>	1.079	1
	9	$[C_4mim]$	1-butyl-3-methylimidazolium	1.23	2
	10	$[C_6mim]$	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.283	3
	11	$[C_4C_1mim]$	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.462	2
	12	$[C_6C_1mim]$	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	1.477	1
	13	$[C_6py]$	1-hexylpyridinium	1.322	1
	14	$[C_2^3CF_3py]$	1-ethyl-3-(trifluoromethyl)pyridinium	1.519	24
	15	$[C_2^4CF_3py]$	1-ethyl-4-(trifluoromethyl)pyridinium	1.362	24
	16	$[C_4^3C_1py]$	1-butyl-3-methylpyridinium	1.255	1
	17	$[C_6^3C_1py]$	1-hexyl-3-methylpyridinium	1.342	1
	18	$[C_8^3C_1py]$	1-octyl-3-methylpyridinium	1.415	1
	19	$[C_6^3C_1^5C_1py]$	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	1.38	1
	20	$[C_6^2C_2^3C_1^5C_1py]$	1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium	1.623	1
	21	$[C_6^4(C_1C_1N)py]$	1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium	1.398	1
	22	$[(C_4H_9COO)C_4py]$	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	1.863	1
	23	$[C_6^2C_3^3C_2^5C_2py]$	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	1.591	1
	24	$[C_6^3C_1^4(C_1C_1N)py]$	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	1.415	1
	25	$[C_4C_1pyr]$	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.326	13
	26	$[S_{222}]$	triethylsulfonium	1.114	2
	27	$[S_{11},CH_2C\equiv CH]$	dimethylpropargylsulfonium	1.580	2
	28	$[S_{11},CH_2COOC_2H_5]$	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	1.613	2
	29	$[N_{1888}]$	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	1.89	4
	30	$[(C_6C_6)_2(C_1)_2gu]$	[bis(dihexyl)]dimethylguanidinium	2.093	35
H	1	$[C_2mim]$	<i>1-ethyl-3-methylimidazolium</i>	0.954	1
	2	$[C_4mim]$	1-butyl-3-methylimidazolium	1.146	2
	3	$[C_6mim]$	<i>1-hexyl-3-methylimidazolium</i>	1.164	3
	4	$[C_4C_1mim]$	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.342	2
	5	$[C_6C_1mim]$	1-hexyl-2,3-dimethylimidazolium	1.352	1
	6	$[C_6py]$	1-hexylpyridinium	1.204	1
	7	$[C_2^3CF_3py]$	1-ethyl-3-(trifluoromethyl)pyridinium	1.342	24
	8	$[C_2^4CF_3py]$	1-ethyl-4-(trifluoromethyl)pyridinium	1.204	24
	9	$[C_4^3C_1py]$	1-butyl-3-methylpyridinium	1.146	1
	10	$[C_6^3C_1py]$	<i>1-hexyl-3-methylpyridinium</i>	1.204	1
	11	$[C_8^3C_1py]$	1-octyl-3-methylpyridinium	1.279	1
	12	$[C_6^3C_1^5C_1py]$	1-hexyl-3,5-dimethylpyridinium	1.255	1
	13	$[C_6^2C_2^3C_1^5C_1py]$	1-hexyl-2-ethyl-3,5-dimethylpyridinium	1.462	1
	14	$[C_6^4(C_1C_1N)py]$	1-hexyl-4-(dimethylamino) pyridinium	1.176	1
	15	$[(C_4H_9COO)C_4py]$	1-butyl-nicotinic acid butyl ester	1.681	1
	16	$[C_6^2C_3^3C_2^5C_2py]$	1-hexyl-2-propyl-3,5-diethylpyridinium	1.431	1
	17	$[C_6^3C_1^4(C_1C_1N)py]$	1-hexyl-3-methyl-4-(dimethylamino)pyridinium	1.279	1

	18	[C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> pyr]	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.207	13
	19	[S <sub>222</sub> ]	triethylsulfonium	1.041	2
	20	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> C≡CH]	dimethylpropargylsulfonium	1.477	2
	21	[S <sub>11</sub> ,CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]	(ethoxycarbonylmethyl)dimethylsulfonium	1.462	2
	22	[N <sub>111</sub> ,(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub> ]	acetylcholine	1.544	2

<sup>a</sup> The values in italic are testing data and the other are training data; for one viscosity, when several values from different publication sources are found, one value is selected based on the agreement between those values, coupled with the purity, publication date, impact factor of journal.

**Table S6 References for the viscosity data of cation-based ILs**

[1]	Crosthwait J M, Muldoon M J, Dixon J K, Anderson, J L.; Brennecke J F J. <i>Chem. Thermodyn.</i> , 2005, 37:559-568.
[2]	Okoturo O O, VanderNoot T J J. <i>Electroanal. Chem.</i> , 2004, 568:167-181.
[3]	Widegren J A, Magee J W J. <i>Chem. Eng. Data.</i> , 2007, 52:2331-2338.
[4]	Froba A P, Kremer H, Leipertz A J. <i>Phys. Chem. B.</i> , 2008, 112:12420-12430.
[5]	Hardacre C, Holbrey J D, Katdare S P, Seddon K R. <i>Green Chem.</i> , 2002, 4:143-146.
[6]	Funston A M, Fadeeva T A, Wishart J F, Castner E W., <i>J. Phys. Chem. B.</i> , 2007, 111: 4963-4977.
[7]	Kulkarni P S, Branco L C, Crespo J G, Nunes M C, Raymundo A, Afonso C A M. <i>Chem. Eur. J.</i> , 2007, 13: 8478-8488 .
[8]	Bini R, Malvaldi M, Pitnerb W R, Chiappe C. <i>J. Phys. Org. Chem.</i> , 2008, 21:622-629.
[9]	Del Sesto R E, Corley C, Robertson A, Wilkes J S J. <i>Organomet. Chem.</i> , 2005, 690: 2536-2542.
[10]	Evans R G, Klymenko O V, Hardacre C, Seddon K R, Compton R G J. <i>Electroanal. Chem.</i> , 2003, 556: 179-188.
[11]	Gan Q, Rooney D, Xue M L, Thompson G, Zou Y R. <i>J. Membr. Sci.</i> , 2006, 280: 948-956.
[12]	Paul A, Samanta A. <i>J. Phys. Chem. B.</i> , 2007, 111: 4724-4731.
[13]	Pereiro A B, Veiga H I, Esperanca J M, Rodriguez A J. <i>Chem. Thermodyn.</i> , 2009, 41:1419-1423.
[14]	Matsumoto H, Sakaeb H, Tatsumi K J. <i>Power Sources.</i> , 2005, 146:45-50.
[15]	Kim Y J, Matsuzawa Y, Ozaki S, Park K C, Kim C, Endo M, Yoshida H, Masuda G, Sato T, Dresselhaus M S. <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 2005, 152: A710-715.
[16]	Widegren J A, Magee J W. <i>J Chem Eng Data.</i> , 2007, 52: 2331-2338.
[17]	Abbo A P, McKenzie K. <i>J. Phys. Chem. Phys.</i> , 2006, 8: 4265.
[18]	McHale G, Hardacre C, Ge R, Doy N, Allen R W K, MacInnes J M, Bown M R, Newton M I. <i>Anal. Chem.</i> 2008, 80:5806-5811.
[19]	Ohno H, Yoshizawa M. <i>Solid State Ionics.</i> , 2002, 303-309.
[20]	Jin H, Hare B, Dong J, Arzhantsev S, Baker G A. <i>J Phys Chem B.</i> , 2008, 112: 81-92.
[21]	Mizumo T, Marwanta E, Matsumi N, Ohno H. <i>Chem Lett.</i> , 2004, 33: 1360-1361.
[22]	Pernak J, Sobaszkiewicz M, Fokowicz-Flaczyk J. <i>Chem Eur J.</i> , 2004, 10: 3479-3485.
[23]	Torriero A A J, Siriwardana A I, Bond A M, Burgar I M, Dunlop N F, Deacon G B, MacFarlane D G. <i>J Phys Chem B.</i> , 2009, 113: 11222-11231.
[24]	Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Mullan, C. L.; Nieuwenhuyzen, M.; Reichert, W. M.; Seddon, K. R. <i>New J. Chem.</i> 2008, 32, 1953-1967.
[25]	Sun J, MacFarlane D R, Forsyth M. <i>Electrochim. Acta.</i> , 2003, 48: 1707-1711.
[26]	Zhou Z B, Matsumoto H, Tatsumi K. <i>Chem. Eur. J.</i> , 2006; 12: 2196-2212.
[27]	Sakaeb H, Matsumoto H. <i>Electrochim. Commun.</i> , 2003, 5: 594-598.
[28]	Sato T, Masuda G, Takagi K. <i>Electrochim Acta.</i> , 2004, 49: 3603-3611
[29]	Pramanik R, Rao V G, Sarkar S, Ghatak C, Setua P, Sarkar N. <i>J. Phys. Chem. B</i> 2009, 113: 8626-8634.
[30]	Gupta O D, Twamley B, Shreeve J M. <i>Tetrahedron Lett.</i> , 2004, 45: 1733-1736.
[31]	Vega J A, Zhou J F, Kohl P A. <i>J. Electrochem. Soc.</i> , 2009, 156: 253-259.
[32]	Xue H, Shreeve J M, <i>Eur. J. Inorg. Chem.</i> , 2005, 13: 2573-2580.

[33]	Liu X M, Zhou G H, Zhang S J, Yu G R. <i>Mol. Simul.</i> , 2010, 36: 79-86.
[34]	Kanematsu S, Matsumoto K, Hagiwara R. <i>Electrochim. Commun.</i> , 2009, 11: 1312-1315.
[35]	Appetecchi G B, Montanino M, Zane D, Carewska M, Alessandrini F, Passerini S. <i>Electrochim. Acta</i> 2009, 54: 1325-1332.
[36]	Kilaru P K, Scovazzo P. <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2008, 47: 910-919.
[37]	Chen P Y, Hussey C L. <i>Electrochim. Acta</i> 2004, 49: 5125-5138.
[38]	Pernak J, Feder-Kubis J. <i>Chem. Eur. J.</i> , 2005, 11: 4441-4449.
[39]	Kim J, Singh R P, Shreeve J M. <i>Inorg. Chem.</i> , 2004, 43: 2960-2966.
[40]	Osada R, Hoshino T, Okada K, Ohmasa Y, Yao M. <i>J. Chem. Phys.</i> 2009, 130:184705.
[41]	Gan Q, Xue M L, Rooney D. <i>Sep. Purif. Technol.</i> , 2006, 51: 185-192.
[42]	Mita Y, Miyashiro H, Ishiguro S. <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2009, 11: 3509-3514.
[43]	Ferguson L, Scovazzo P. <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2007, 46: 1369-1374.
[44]	Fraser K J, Izgorodina E I, Forsyth M, Scott J L, MacFarlane D R. <i>Chem. Commun.</i> , 2007: 3817-3819.
[45]	Gardas R L, Coutinho J A P. <i>Fluid Phase Equilib.</i> , 2008, 266: 195–201.
[46]	Ye C F, Shreeve J M. <i>J. Org. Chem.</i> , 2004, 69: 65116513.

Table S7 Viscosity Data of set V and set VI of ILs for QSPR ( $\eta$  in  $10^{-3}$ Pa·s)<sup>a</sup>

	no.	full name of anion	log $\eta$	ref.
V	1	<i>l</i> -butyl-3-methylimidazolium	1.568	1
	2	1,3-dimethylimidazolium	2.000	2
	3	1-butyl-3-methylimidazolium	2.255	3
	4	1-propyl-3-methylimidazolium	2.012	1
	5	1-hexyl-3-methylimidazolium	2.342	4
	6	1-octyl-3-methylimidazolium	2.347	5
	7	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	2.385	6
	8	1-(hydroxyethyl)-3-methylimidazolium	1.850	7
	9	1-isobut enyl-3-methylimidazolium	2.073	8
	10	1-ethylnitrile-3-methylimidazolium	1.816	9
	11	1-propynitrile-3-methylimidazolium	2.361	9
	12	1-butynitrile-3-methylimidazolium	2.742	9
	13	1,3-di(propyloxymethyl)imidazolium	2.219	10
	14	1,3-di(butyloxymethyl)imidazolium	2.496	10
	15	1-butylpyridinium	2.161	11
	16	1-octylpyridinium	2.368	12
	17	1-butyl-2-methylpyridinium	2.590	13
	18	1-butyl-4-methylpyridinium	2.221	11
	19	1-octyl-3-methylpyridinium	2.302	11
	20	1-(methoxymethyl)-1-methylpyrrolidinium	2.703	14
	21	1-(methoxyethyl)-1-methylpyrrolidinium	2.000	15
	22	N,N-dimethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-ethyl ammonium	2.328	15
	23	N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium	3.079	16
	24	N,N-dimethyl-N-(2-methoxyethyl)-N-ethyl ammonium	2.525	17
	25	caprolactam	2.701	18
	26	pyrrolidonium	2.544	16
	27	N-methoxyethyl-N-methyloxazolidinium	2.847	15
VI	1	<i>l</i> -butyl-3-methylimidazolium	1.267	17
	2	1-hexyl-3-methylimidazolium	1.459	16
	3	1-octyl-3-methylimidazolium	1.675	18
	4	1-decyl-3-methylimidazolium	1.531	18
	5	1-butyl-2,3-dimethylimidazolium	1.880	18
	6	1-benzyl-3-methylimidazolium	1.827	19
	7	1,3-dibenzylimidazolium	1.602	18
	8	1-butyl-3-methylpyridinium	2.305	18
	9	1-ethyl-1-methylpyrrolidinium	1.559	20
	10	1-propyl-1-methylpyrrolidinium	1.439	21
	11	1-butyl-1-methylpyrrolidinium	1.653	10
	12	1-hexyl-1-methylpyrrolidinium	1.562	16
	13	trimethylsulfonium	1.653	10

	14	triethylsulfonium	1.434	22
	15	<i>triethylsulfonium</i>	1.320	22
	16	methyldipropylsulfonium	1.469	22
	17	ethyldimethylsulfonium	1.403	22
	18	methyldiethylsulfonium	1.359	22
	19	ethyldibutylsulfonium	1.713	22
	20	methyldibutylsulfonium	1.778	22
	21	ethyldipropylsulfonium	1.468	22
	22	N,N,N-trioctyl-N-methylammonium	2.477	18
	23	1-ethyl-2-methylpyrazolium	1.390	21
	24	[bis(dihexyl)]dimethylguanidinium	2.426	18

<sup>a</sup> The values in italic are testing data and the other are training data; for one viscosity, when several values from different publication sources are found, one value is selected based on the agreement between those values, coupled with the purity, publication date, impact factor of journal.

**Table S8 References for the viscosity data of set V and set VI of ILs for QSPR**

[1]	Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte[J]. <i>J Fluorine Chem.</i> 2003, 120:135-141.
[2]	Ohno H, Yoshizawa M. Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles[J]. <i>Solid State Ionics.</i> 2002;303-309.
[3]	Harris KR, Kanakubo M, Woolf LA. Temperature and pressure dependence of the viscosity of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: viscosity and density relationships in ionic liquids[J]. <i>J Chem Eng Data.</i> 2007, 52:2425-2430.
[4]	Zhou ZB, Matsumoto H, Tatsumi K. Low-Melting, Low-Viscous. Hydrophobic Ionic Liquids: 1-Alkyl(Alkyl Ether)-3-methylimidazolium Perfluoroalkyltrifluoroborate[J]. <i>Chem Eur J.</i> 2004, 10:6581-6591.
[5]	Sanmamed YA, Gonzalez-Salgado D, Troncoso J, Cerdeirina CA, Roman L. Viscosity-induced errors in the density determination of room temperature ionic liquids using vibrating tube densitometry[J]. <i>Fluid Phase Equilib.</i> 2007, 252:96-102.
[6]	Okoturo OO, VanderNoot TJ. Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids[J]. <i>J Electroanal Chem.</i> 2004, 568:167-181.
[7]	Branco LC, Rosa JN, Ramos JJM, Afonso CAM. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids[J]. <i>Chem Eur J.</i> 2002, 8:3671-3677.
[8]	Zafarani-Moattar MT, Majdan-Cegincara R. Viscosity, density, speed of sound, and refractive index of binary mixtures of organic solvent + ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate at 298.15 K[J]. <i>J Chem Eng Data.</i> 2007, 52:2359-2364.
[9]	Zhao DB, Fei ZF, Scopelliti R, Dyson PJ. Synthesis and characterization of ionic liquids incorporating the nitrile functionality[J]. <i>Inorg Chem.</i> 2004, 43:2197-2205.
[10]	Pernak J, Sobaszkiewicz K, Foksowicz-Flaczyk J. Ionic liquids with symmetrical dialkoxymethyl-substituted imidazolium cations[J]. <i>Chem Eur J.</i> 2004, 10:3479-3485.
[11]	Khupse ND, Kumar A. Dramatic change in viscosities of pure ionic liquids upon addition of molecular solvents[J]. <i>J Solution Chem.</i> 2009, 38:589-600.
[12]	Mokhtarani B, Sharifi A, Mortaheb HR, Mirzaei M, Mafi M, Sadeghian F. Density and viscosity of pyridinium-based ionic liquids and their binary mixtures with water at several temperatures[J]. <i>J Chem Thermodyn.</i> 2009, 41:323-329.
[13]	Bandres I, Pera G, Martun S, Castro M, Lafuente C. Thermophysical Study of 1-Butyl-2-Methylpyridinium Tetrafluoroborate Ionic Liquid[J]. <i>J Phys Chem B.</i> 2009, 113:11936-11942.
[14]	Bandres I, Giner B, Artigas H, Lafuente C, Royo FM. Thermophysical properties of N-octyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate[J]. <i>J Chem Eng Data.</i> 2009, 54:236-240.
[15]	Zhou ZB, Matsumoto H, Tatsumi K. Cyclic quaternary ammonium ionic liquids with perfluoroalkyltrifluoroborates: synthesis, characterization, and properties. <i>Chem</i> [J]. <i>Eur. J.</i> 2006, 12:2196 – 2212.
[16]	Sato T, Masuda G, Takagi K. Electrochemical properties of novel ionic liquids for electric double layer capacitor applications[J]. <i>Electrochim Acta.</i> 2004, 49:3603-3611.
[17]	Zhou ZB, Matsumoto H, Tatsumi K. A new class of hydrophobic ionic liquids: trialkyl(2-methoxyethyl)ammonium perfluoroethyltrifluoroborate[J]. <i>Chem Lett.</i> 2004, 33:886-887.

[18]	Guo S, Du ZY, Zhang SG, Li DM, Li ZP, Deng YQ. Clean beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in caprolactambased brønsted acidic ionic liquids[J]. Green Chem. 2006, 8:296–300.
[19]	Yoshida Y, Baba O, Larriba C, Saito G. Imidazolium-based ionic liquids formed with dicyanamide anion: influence of cationic structure on ionic conductivity[J]. J Phys Chem B. 2007, 111:12204-12210.
[20]	Bandres I, Giner B, Gascon I, Castro M, Lafuente C. Physicochemical characterization of n-butyl-3-methylpyridinium dicyanamide ionic liquid[J]. J Phys Chem B. 2008, 112:12461-12467.
[21]	Yoshida Y, Baba O, Saito G. Ionic liquids based on dicyanamide anion: influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity[J]. J Phys Chem B. 2007, 111:4742-4749.
[22]	Gerhard D, Alpaslan SC, Gores HJ, Uerdingenc M, Wasserscheid P. Trialkylsulfonium dicyanamides - a new family of ionic liquids with very low viscosities[J]. Chem. Commun. 2005:5080–5082.



## 研究成果及发表的学术论文

1. Guangren Yu, Lu Wen, Dachuan Zhao, Xiaochun Chen. QSPR study on the viscosity of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B.* (SCI). (ip-2011-03668s)
2. Chao Han, Guangren Yu, Lu Wen, Dachuan Zhao, Charles Asumana, Xiaochun Chen. Data and QSPR study for viscosity of imidazolium-based ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria* (SCI), 2010, 300: 93-102
3. Xiaochun Chen, Dachuan Zhao, Lu Wen, Guangren Yu, Viscosity of Ionic Liquids:Database, Observation, and QSPR Analysis. *AIChE J.* (SCI). 2011, (To be submitted)



## 致谢

本论文是在导师于光认副教授的悉心指导下完成的。三年来，感谢于老师所有的帮助，包括课题的确定、研究方案的调研和确定，以及在课题进行的过程中给予的指导，使得本论文得以顺利完成。于老师严谨的科研态度和积极向上的人生观深深感染了我，在以后的学习生活中我必将从中收益良多。在此，对于老师表示深深的感谢！

感谢陈老师对我课题的关心指导，陈老师踏实稳重的作风和严谨的科研态度令我受益终身，陈老师关心着课题组每个同学的生活，使得大家能在这里找到归属感。在此，对陈老师表示深深的敬意和感谢！

成员间融洽的关系和良好的学习氛围，使得我在组内的科研学习和生活能顺利进行，感谢实验室赵大川、赵晶晶、刘隔、浦承浩、武姿廷、查理在工作和生活上的帮助和鼓励，研究生生活中感谢有你们在身边。还要感谢贺芙蓉、王月和其他朋友，他们给了我很多的支持。

另外，还要感谢实验室师弟师妹的关心和支持，本论文的完成也离不开他们。

最后感谢我的家人和最亲的朋友，感谢他们在我失意时给予无私的关爱和支持。



## 作者和导师简介

作者简介：

文路 1984 年 8 月生 湖北省汉川市人 学生  
2004 年 9 月-2008 年 7 月 武汉工程大学 化学工程与工艺专业  
2008 年 至今 北京化工大学 化学工程与技术专业

导师简介：

于光认

男，博士、副教授、硕士生导师。2000、2003 年分别毕业于山东工业大学和北京化工大学化学工程专业，2007 年 7 月毕业于中科院过程工程研究所，获得应用化学专业工学博士学位，博士毕业后，到北京化工大学化学工程学院工作至今。

主要从事离子液体的应用基础研究，包括离子液体的计算机模拟（QM/MD）、分子设计、结构-性质关系以及离子液体在化工分离领域中的应用，目前主要采用计算机模拟和实验相结合的方法，研究离子液体的数据库、结构-性质关系及离子液体在燃料油脱硫/氮、酸性气体（CO<sub>2</sub>/SO<sub>2</sub>）分离捕集等中的应用，相关工作在 AIChE J、Ind. Eng. Chem. Res.、J. Phys. Chem. B、Green Chem. 等化学/化工领域的知名杂志上面发表 SCI 论文 10 余篇，申请发明专利 5 项，主持过国家自然科学基金、北京自然科学基金、中石油创新基金。



# 北京化工大学

## 硕士研究生学位论文答辩委员会决议书

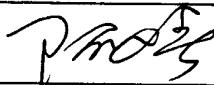
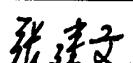
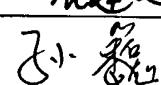
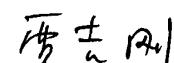
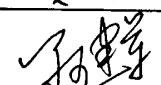
研究生姓名: 文路 专业: 化学工程与技术

论文题目: 离子液体粘度的 QSPR 研究

指导教师姓名: 于光认 职称: 副教授

论文答辩日期: 2011-5-28 地点: 工程楼 109

### 论文答辩委员会成员

姓名	职称	工作单位	本人签名
陈晓春	教授	北京化工大学	
张建文	教授	北京化工大学	
孙巍	副教授	北京化工大学	
贾志刚	副教授	北京化工大学	
孙建军	副教授	北京化工大学	

注：此表用于存档，除本人签名务必用钢笔填写外，其余处必须用计算机打印。学答辩委员会对论文的评语（选题意义、文献综述、论文所取得的成果及水平、学风和论文写作水平、论文的不足之处）：

粘度是离子液体的一个重要物理性质，通过离子液体粘度的 QSPR 研究，能够建立计算离子液体粘度的定量关联方程，揭示出影响离子液体粘度的微观结构因素，进而更加理性地进行离子液体的筛选或分子设计，以获得特定粘度的离子液体，因此，本课题具有一定的理论意义和实际价值，主要的工作和结论如下：

- 建立了 $[C_2mim]^+$ 、 $[C_4mim]^+$ 、 $[P_{444}, C_3NH_2]^+$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[DCA]^-$ 离子液体在各自某个温度下和 $[Tf_2N]^-$ 在 8 个温度下的 QSPR 关联模型，模型可信；
- 基于关联模型，系统分析了影响离子液体粘度的微观结构因素，发现静电作用、氢键作用、范德华作用等对离子液体粘度有重要的影响，不同于传统有机溶剂粘度的主要影响因素范德华作用和氢键作用；
- 对 $[Tf_2N]^-$ 离子液体在 8 个温度下的 QSPR 关联模型比较分析得出，不同温度下影响离子液体粘度的主要因素有所不同，较低温度下，范德华作用较明显，较高温度时，离子的几何结构因素有重要影响。

论文文献综述较系统全面，论文学术规范、结构合理，模型建立方法正确，模型可信，取得了一定创新性结果。论文工作表明作者具有较扎实的化学工程与技术知识，具有一定的创新思维能力。

答辩过程中表述清楚，回答问题正确。  


对学位论文水平的总体评价	优秀	良好	一般	较差
		√		

答辩委员会表决结果：

同意授予硕士学位 5 票，不同意授予硕士学位 0 票，弃权 0 票。根据投票结果，答辩委员会做出建议授予该同学硕士学位的决议。

答辩委员会主席签字：  


2011 年 5 月 28 日