

用核磁共振技术研究[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]在重水和氘代氯仿中的聚集行为翟翠萍<sup>1,2</sup> 刘学军<sup>1</sup> 赵扬<sup>2</sup> 王键吉<sup>2,\*</sup>( <sup>1</sup>河南大学化学与化工学院, 河南 开封 475001; <sup>2</sup>河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007)

**摘要:** 运用核磁共振技术, 研究了室温离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>])在重水和氘代氯仿中的聚集行为. 实验结果表明, 随着混合体系中离子液体摩尔分数的增加, 在重水中, 离子液体阳离子上各氢原子的化学位移向低场移动, 且呈现了先急剧变化, 后趋于平缓的变化趋势; 在氘代氯仿中, 离子液体阳离子上H<sub>2</sub>的化学位移向高场移动, H<sub>4</sub>和H<sub>5</sub>以及与氮原子直接相连的甲基和亚甲基上的氢原子的化学位移都向低场移动, 且各氢原子的核磁共振信号发生了变化. 根据质量作用定律及<sup>1</sup>H NMR化学位移随浓度的变化关系计算了[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]在重水中的临界聚集浓度和聚集数, 并在离子液体阴、阳离子缔合以及离子液体与溶剂相互作用的基础上对实验结果进行了讨论.

**关键词:** 核磁共振; 离子液体; 重水; 氘代氯仿; 聚集

**中图分类号:** O641; O645

NMR Study on the Aggregation of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] in D<sub>2</sub>O and CDCl<sub>3</sub>ZHAI Cui-Ping<sup>1,2</sup> LIU Xue-Jun<sup>1</sup> ZHAO Yang<sup>2</sup> WANG Jian-Ji<sup>2,\*</sup><sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475001, Henan Province, P. R. China;<sup>2</sup>School of Chemistry and Environmental Science, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, P. R. China)

**Abstract:** Aggregation behavior of the room temperature ionic liquid (IL) [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] in D<sub>2</sub>O and CDCl<sub>3</sub> was studied by the nuclear magnetic resonance (NMR) technique. Results indicated that proton chemical shifts for the cation of the IL shift downfield as the molar fraction of IL increases. These proton chemical shifts change rapidly at lower concentrations and level off at higher concentrations in D<sub>2</sub>O. Chemical shifts for H<sub>2</sub> on the cation shift upfield. H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, methyl and methylene protons next to the nitrogen of the cation shift downfield as the molar fraction of IL increases while the NMR signals for each proton changes in CDCl<sub>3</sub>. The critical aggregation concentration (CAC) and the aggregation number were determined by applying mass action theory to the concentration dependence of the <sup>1</sup>H NMR chemical shifts. These results are discussed based on the interactions between the cation and the anion and those between the IL and the solvents.

**Key Words:** NMR; Ionic liquid; D<sub>2</sub>O; CDCl<sub>3</sub>; Aggregation

许多室温离子液体(简称离子液体)具有类似于表面活性剂的特性, 这一特性引起了研究者们极大的兴趣. 为了认识离子液体的许多特异性能<sup>[1,2]</sup>, 人们采用多种方法来研究离子液体在溶液中的聚集以及表面活性剂在离子液体中的聚集<sup>[3,4]</sup>. 其中, 因核磁共振(NMR)方法是研究表面活性剂在溶液中聚集状态

的强有力工具而受到关注.

到目前为止, 关于用核磁手段研究离子液体在溶液中聚集的报道较少. Dupont等<sup>[5]</sup>研究发现, 在氘代氯仿(CDCl<sub>3</sub>)中, 离子液体[C<sub>4</sub>mim][BPh<sub>4</sub>]的阴阳离子通过较弱的CH- $\pi$ 作用形成了([C<sub>4</sub>mim][BPh<sub>4</sub>])<sub>n</sub>形式的离子对聚集体, 而在二甲亚砜中则以孤立离子

Received: December 26, 2008; Revised: March 11, 2009; Published on Web: April 13, 2009.

\*Corresponding author. Email: Jwang@henannu.edu.cn; Tel: +86378-3881589.

国家自然科学基金(20573034, 20873036, 20703014)资助

对的形式存在. Nama等<sup>[6]</sup>用<sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F-HOESY和DOSY研究了离子液体[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]、[C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]和[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]在CD<sub>3</sub>OD和CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中的缔合行为,发现在CD<sub>3</sub>OD中,离子液体被很大程度地溶剂化,而在CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中则存在很强的离子对.在苯与离子液体[BupyCl]/AlCl<sub>3</sub>、[EtpyBr]/AlCl<sub>3</sub>或[EtpyBr]/AlBr<sub>3</sub>混合体系中<sup>[7]</sup>,也发现了离子液体阴阳离子对的存在.NMR结果还表明<sup>[8,9]</sup>, [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N]在不同介电常数的溶剂中可以形成离子对聚集.某些侧链上含有苯环的离子液体在低介电常数的溶剂中还存在聚合的超分子结构,有的离子液体还可形成稳定的离子凝胶<sup>[10,11]</sup>.

如果聚集平衡满足质量作用定律,从化学位移与浓度之间的关系可以得到临界聚集浓度、聚集数及聚集平衡常数. Singh等<sup>[12]</sup>利用<sup>1</sup>H NMR研究了[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]、[C<sub>4</sub>mim]Cl、[C<sub>8</sub>mim]Cl和[C<sub>4</sub>mpy]Cl在水溶液中的聚集.作者认为,影响离子液体在水中聚集的因素主要是芳环、侧链、阴离子以及它们与水的相互作用等.根据浓度与化学位移的变化关系,他们还求出了以上四种离子液体在水中的聚集参数. Blesic等<sup>[13]</sup>发现,对于离子液体[C<sub>n</sub>mim]Cl,当n>8时,则可以形成胶束.

最近,我们利用<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C化学位移及自旋-晶格弛豫时间研究了[C<sub>n</sub>mim]Br(n=4, 6, 8, 10, 12)在重水中的聚集行为<sup>[14]</sup>,并依据2D H-H NOESY实验结果推测了[C<sub>4</sub>mim]Br在D<sub>2</sub>O中可能的聚集形式.本文中,我们采用<sup>1</sup>H NMR化学位移方法研究咪唑类离子液体[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]在重水和氘代氯仿中的聚集行为,测定其在重水中的临界聚集浓度和聚集数,并与该离子液体在H<sub>2</sub>O中的聚集参数进行比较.所研究的离子液体和溶剂的结构以及氢原子的标记如图1所示.

## 1 实验部分

按照文献[15]方法合成并纯化离子液体[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>].合成的离子液体用去离子水纯化后,

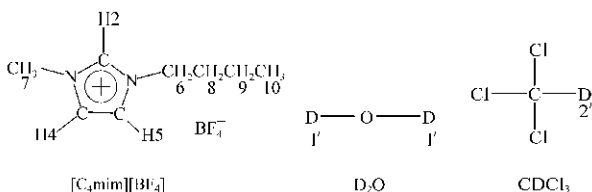


图1 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], CDCl<sub>3</sub>和D<sub>2</sub>O的结构

Fig.1 Structures of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], CDCl<sub>3</sub> and D<sub>2</sub>O

在70℃真空干燥72h,以除去少量的水和有机物.浓度较大的样品在核磁管中配制,即把不同量的重水(氘代纯度,99.8%,北京京巨化工科贸有限责任公司)或氘代氯仿(氘代纯度,99.9%, Cambridge Isotope Laboratories, Inc.)加入到[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]中以得到具有不同离子液体摩尔分数的混合液,然后将微量三甲基硅丙磺酸钠(3-(trimethylsilyl)-propanesulfonic acid sodium salt, DSS,核磁参比试剂,北京化工厂)与重水的混合液,或微量四甲基硅烷(tetramethylsilane, TMS,核磁参比试剂,北京化工厂)与氘代氯仿的混合液,封在毛细管中,平行放入核磁管.对于极稀的溶液样品,采用逐步稀释的方法在10 mL锥形瓶中配制.用封口膜把管口封好,用超声波振荡使其混合均匀,并除去样品中的氧气.以重水或氘代氯仿的信号锁场, DSS或TMS为定标物质. NMR实验在超导核磁共振仪(Bruker AV-400)上完成,测定<sup>1</sup>H的频率为400.13 MHz,测试温度为25℃.

## 2 结果与讨论

### 2.1 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/D<sub>2</sub>O混合体系的<sup>1</sup>H NMR化学位移

图2列出了D<sub>2</sub>O和[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]的<sup>1</sup>H NMR化学位移变化值 $\Delta\delta$ 随混合体系中离子液体摩尔分数( $x_{IL}$ )的变化. $\Delta\delta$ 为实验浓度下所测得的化学位移( $\delta_{obs}$ )与最小浓度下化学位移( $\delta_{min}$ )之差,即

$$\Delta\delta = \delta_{obs} - \delta_{min} \quad (1)$$

在图2a中,<sup>1</sup>H NMR化学位移呈现了先急剧变化,后趋于平缓的变化趋势.已有文献表明<sup>[12,16]</sup>,化学位移的这一变化趋势是由离子液体在D<sub>2</sub>O中发生了聚集所致.在实验中我们观察到,随着离子液体[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]浓度的增大,阳离子上每一个氢原子仅出现了一种信号.这证明单体和聚集体之间的交换反应速率非常快,即聚集很快可以达到平衡<sup>[17]</sup>.从图2a还可以看出,在混合体系中咪唑环上的H2与H4、H5变化趋势一致,都向低场移动,但变化不如H4和H5明显;侧链上氢原子的变化随与咪唑环之间距离的增加而变小. D<sub>2</sub>O氢原子的<sup>1</sup>H NMR化学位移随离子液体浓度的增大向高场移动,且变化比离子液体氢原子的变化大很多.

上述离子液体的氢原子在重水中的化学位移的变化可能是由于三方面作用导致:离子液体阴、阳离子间的氢键作用,离子液体阴、阳离子与重水间的氢键作用,以及离子液体的聚集.由于离子液体间的

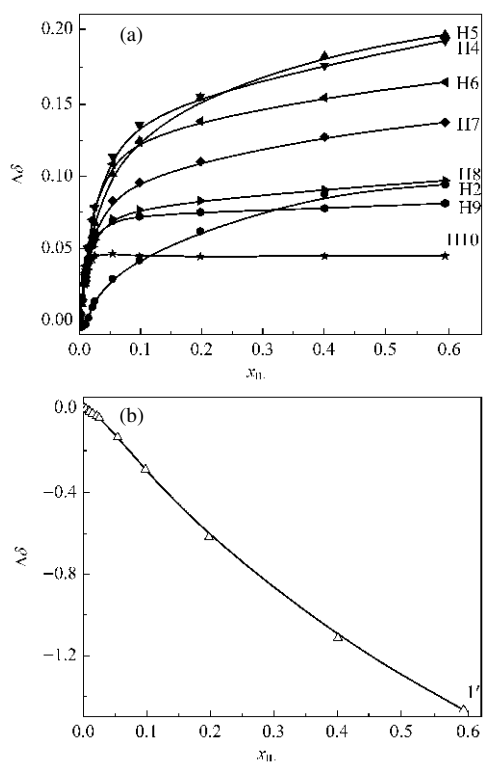


图2 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]和 D<sub>2</sub>O 的 <sup>1</sup>H NMR 的  $\Delta\delta$  值随混合物中离子液体摩尔分数的变化

Fig.2 The plots of  $\Delta\delta$  values of <sup>1</sup>H NMR for [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] and D<sub>2</sub>O against molar fraction of the IL in the mixtures

(a) the protons of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>], (b) the protons of D<sub>2</sub>O;  $\Delta\delta = \delta_{\text{obs}} - \delta_{\text{min}}$

聚集增强了芳环的堆积,使芳环电流加大,而各氢原子都处在了芳环的去屏蔽区,导致其电子云密度减小,从而化学位移向低场移动。H<sub>2</sub> 不如 H<sub>4</sub> 和 H<sub>5</sub> 变化大,则是由于水分子中羟基氧原子与离子液体阳离子上的 H<sub>2</sub> 形成了氢键所致<sup>[18,19]</sup>。随着离子液体浓度的增大,其阴、阳离子间的氢键作用增强。同时,离子液体阳离子上的 H<sub>2</sub> 与水分子之间的氢键作用减弱。前者使 H<sub>2</sub> 的电子云密度增大,而后者使其降低。对于 H<sub>4</sub> 和 H<sub>5</sub>,由于它们与水分子的羟基氧之间没有氢键作用,仅受阴、阳离子间氢键的影响,故其化学位移向低场移动的程度比 H<sub>2</sub> 的大。对于侧链上的其他氢原子, H<sub>6</sub> 和 H<sub>7</sub> 与阴离子间也存在氢键作用,但与芳环上的氢原子相比较弱,因而其变化不如咪唑环上的 H 原子大。H<sub>8</sub>、H<sub>9</sub> 和 H<sub>10</sub> 与阴离子间不存在氢键作用,仅受离子液体聚集的影响,因而其变化很弱。

在图 2(b)中,重水分子中氢原子的化学位移随离子液体浓度的增大向高场移动,主要是由离子液体的聚集及重水与离子液体阴、阳离子间的氢键所

致<sup>[18,19]</sup>。根据对溴代离子液体的研究结果<sup>[14]</sup>,在形成聚集体时,重水应处在两个或多个芳环中间的屏蔽区,因而其电子云密度增大。而且随着离子液体浓度的增大,离子液体阴、阳离子间的氢键作用增强,导致离子液体的阴离子与水分子中氢原子间的氢键(H $\cdots$ F)减弱,使水分子中氢原子的电子云密度增大。这两种作用都使其化学位移向高场移动。同时,随着离子液体浓度的增大,离子液体阳离子上的 H<sub>2</sub> 与羟基氧的作用也减弱,使羟基氧的电子云密度减弱,水分子中氢原子的电子云密度也相应降低,又使其向低场移动。从重水分子中氢原子化学位移的变化程度来看,在该混合体系中,最后一种作用对重水分子中氢原子的影响很弱,可以忽略。

实验中我们还观察到,在 D<sub>2</sub>O 中, [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] 氢原子的化学位移的变化比溴代离子液体的变化<sup>[14]</sup>大得多。这主要是由于与 Br<sup>-</sup> 离子相比, [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 的碱性较弱。因此, [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] 阴、阳离子间的氢键作用相对卤代离子液体弱,从而使其容易与重水作用,导致聚集时化学位移的变化较大。

## 2.2 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/CDCl<sub>3</sub> 混合体系的 <sup>1</sup>H NMR 化学位移

图 3 示出 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/CDCl<sub>3</sub> 混合体系在不同组成时的 <sup>1</sup>H NMR 谱图。与离子液体/D<sub>2</sub>O 体系不同的是,随着混合体系中离子液体浓度的变化,离子液体中氢原子的核磁共振信号发生了改变。在离子液体浓度很小时,每个氢原子都有一种信号;浓度增大时,每个氢原子都可以观察到三种信号;当离子液体浓度增大到一定程度后,又变为一种信号。这一

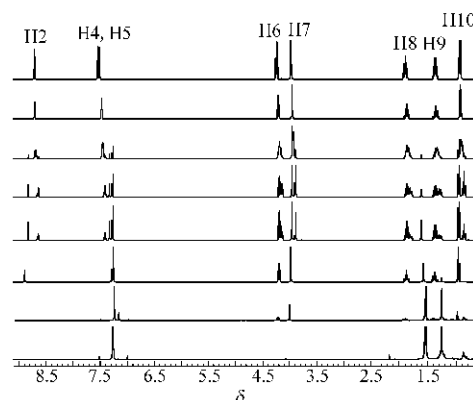


图3 [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/CDCl<sub>3</sub> 混合体系的 <sup>1</sup>H NMR 谱图  
Fig.3 The <sup>1</sup>H NMR spectra of [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]/CDCl<sub>3</sub> mixtures

From bottom to top, the  $x_{\text{IL}}$  in the mixtures are  $6.12 \times 10^{-6}$ ,  $4.84 \times 10^{-5}$ ,  $9.76 \times 10^{-4}$ ,  $3.74 \times 10^{-3}$ ,  $1.63 \times 10^{-2}$ ,  $7.70 \times 10^{-2}$ , 0.165, and 0.311, respectively.

现象说明,  $[C_4mim][BF_4]$  在氘代氯仿中也发生了聚集<sup>[8]</sup>.

虽然离子液体的聚集使每个氢原子都出现了三种信号, 但从图 3 仍可以看出, 随着离子液体浓度的增大, H2 的信号向高场移动; H4、H5、H6 和 H7 的信号向低场移动, 且 H4 和 H5 的变化较大. H2 与 H4 和 H5 的这一相反变化, 说明离子液体  $[C_4mim][BF_4]$  在氘代氯仿中发生了  $\pi-\pi$  堆积<sup>[20]</sup>. 由于  $\pi-\pi$  堆积作用, 使 H2 进入临近芳环的屏蔽区, 电子云密度增加, 导致化学位移向高场移动. H4 和 H5 受离子液体阴、阳离子之间氢键作用的影响. 随着离子液体浓度的增加, 阴、阳离子间的氢键作用增强, H4 和 H5 的电子云密度随之减小, 其化学位移向低场移动. 至于其它氢原子, H6 和 H7 也与阴离子形成氢键, 因而与 H4 和 H5 类似, 其化学位移也向低场移动; H8、H9 和 H10 不参与氢键的形成, 芳环电流对它们影响很小, 故其化学位移基本上没有变化.  $[C_4mim][BF_4]$  在重水和氘代氯仿中  $^1H$  NMR 的不同变化说明, 溶剂的介电常数 (25 °C 时,  $D_2O$ : 77.936;  $CDCl_3$ : 4.67) 对离子液体在溶液中的聚集有很大影响.

### 2.3 离子液体在 $D_2O$ 中的临界聚集浓度(CAC)和聚集数

离子液体发生聚集时, 所测得的化学位移值  $\delta_{obs}$  可表示为<sup>[12,21]</sup>:

$$\delta_{obs} = \delta_{mon} C_{mon} / C_t + \delta_{mic} C_{mic} / C_t \quad (2)$$

式中,  $C_t$  表示离子液体总的质量摩尔浓度;  $C_{mic}$  和  $C_{mon}$  分别为聚集体和离子液体单体的质量摩尔浓度;  $\delta_{mic}$  和  $\delta_{mon}$  分别为聚集体和单体的化学位移值.

在求 CAC 之前先做如下假定<sup>[21]</sup>: 在临界聚集浓度前, 即  $C_t < CAC$  时, 离子液体没有聚集; 当  $C_t > CAC$  时, 离子液体单体的浓度  $C_{mon}$  保持不变; 在临

界聚集浓度时,  $C_{mon} = CAC$ . 那么  $C_t > CAC$  时,  $C_{mic} = C_t - C_{mon} = C_t - CAC$ . 因而(2)式可形变为<sup>[21]</sup>:

$$\delta_{obs} = \delta_{mic} - CAC(\delta_{mic} - \delta_{mon}) / C_t \quad (3)$$

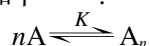
对于稀溶液, (3)式可改写为

$$\delta_{obs} = \delta_{mic} - CAC(\delta_{mic} - \delta_{mon})M / x_{IL} \quad (4)$$

其中  $M$  为溶剂的摩尔质量. 根据(4)式, 以  $\delta_{obs}$  对  $1/x_{IL}$  作图, 应得到两条直线, 两条直线的交点所对应的浓度即为 CAC<sup>[21,22]</sup>. 根据此关系图, 在  $1/x_{IL} = 0$  时, 可求出  $\delta_{mic}$ . 由于在所测浓度范围内, H5 的化学位移均容易测得. 因而本文中, 我们根据 H5 的化学位移值求 CAC, 如图 4a 所示. 所求得在  $D_2O$  中离子液体的 CAC 值为  $x_{IL} = 0.0133$ , 即  $C_t = 0.673 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

此外, 由化学位移之差  $\Delta\delta$  也可以求 CAC<sup>[23]</sup>. 两种求法原理基本相同, 只是表示方法略有不同. 图 4b 是根据  $[C_4mim][BF_4]$  阳离子上 H5 化学位移数据得出的  $\Delta\delta$  与浓度的关系图. 所得到的临界聚集浓度为  $x_{IL} = 0.0132$ . 由这些结果可以看出, 用两种方法所求得的离子液体的 CAC 值符合甚好.

如果聚集平衡满足质量作用定律, 就可以按照表面活性剂的处理方法<sup>[21-23]</sup>, 从化学位移  $\delta_{obs}$  与离子液体浓度之间的关系得到聚集参数. 聚集平衡可表示如下<sup>[12,14,22]</sup>:



其中,  $A$  代表离子单体(mon),  $A_n$  代表聚集体(mic),  $n$  为聚集数. 则

$$K = [A_n] / [A]^n \quad (5)$$

此时<sup>[14]</sup>,

$$[A] = C_t(\delta_{mic} - \delta_{obs}) / (\delta_{mic} - \delta_{mon}) \quad (6)$$

$$n[A_n] = C_t(\delta_{obs} - \delta_{mon}) / (\delta_{mic} - \delta_{mon}) \quad (7)$$

把(6)和(7)式代入(5)式, 两边取对数得<sup>[12,14]</sup>:

$$\lg\{C_t(\delta_{obs} - \delta_{mon})\} = n \lg\{C_t(\delta_{mic} - \delta_{obs})\} + \lg n +$$

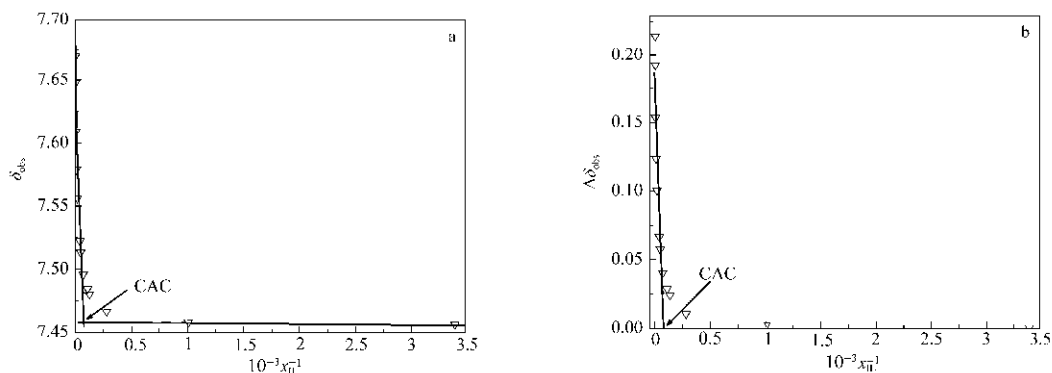


图 4 在  $D_2O$  中, 离子液体中 H5 的  $^1H$  NMR 化学位移 (a) 或化学位移的变化值 (b) 随离子液体摩尔分数倒数的变化关系  
Fig.4 Variation of  $^1H$  NMR chemical shifts (a) or chemical shifts difference (b) for the H5 signals of the IL versus the reverse of molar fraction of the IL in  $D_2O$

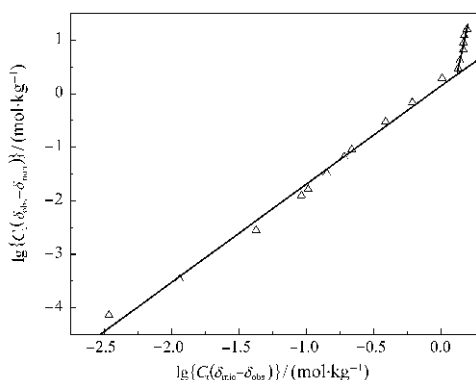


图5  $\lg\{C_t(\delta_{\text{mic}}-\delta_{\text{obs}})\}$ 与 $\lg\{C_t(\delta_{\text{obs}}-\delta_{\text{mon}})\}$ 的线性关系图  
Fig.5 The linear plot of  $\lg\{C_t(\delta_{\text{mic}}-\delta_{\text{obs}})\}$  versus  $\lg\{C_t(\delta_{\text{obs}}-\delta_{\text{mon}})\}$

$$\lg K + (1-n)\lg(\delta_{\text{mon}}-\delta_{\text{mic}}) \quad (8)$$

根据方程(8),以 $\lg\{C_t(\delta_{\text{mic}}-\delta_{\text{obs}})\}$ 对 $\lg\{C_t(\delta_{\text{obs}}-\delta_{\text{mon}})\}$ 作图(见图5),即可求得聚集数和聚集平衡常数,不过由此求出的聚集平衡常数误差比较大<sup>[22]</sup>,因此本文仅计算了聚集数.可见,图5中呈现了两条直线,这表明随浓度的不同,离子液体的聚集形式发生了变化,一条直线反映了在 $C_t < \text{CAC}$ 时离子液体的聚集特征,其 $n$ 值为2;另一条直线则反映了 $C_t > \text{CAC}$ 时离子液体的聚集特征,其 $n$ 值为12.

在我们研究的浓度范围内,根据 $n$ 值可以推断,低浓度时,[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]在D<sub>2</sub>O中以二聚体存在;高浓度时,则形成了一定尺寸的聚集体.其具体的聚集结构尚待进一步研究.与文献[12]相比,我们所求得的CAC值偏小,而 $n$ 值偏大,这主要是由于与水相比,D<sub>2</sub>O是一种结构性更强的溶剂所致<sup>[14,16,24]</sup>.

### 3 结论

离子液体[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]在重水和氘代氯仿中的<sup>1</sup>H NMR化学位移变化表明,该离子液体在重水和氘代氯仿中发生了聚集,且溶剂的介电常数对离子液体的聚集有很大影响.根据质量作用定律及<sup>1</sup>H NMR化学位移随浓度的变化关系求得了[C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>]在重水中的临界聚集浓度和聚集数分别为 $x_{\text{IL}}=0.0133$ , $n=12$ .与在水中相比,离子液体的临界聚集浓度减小而聚集数增大,进一步证明了离子液体在水与重水中聚集行为的不同.结合我们的前期工作,

分析了不同的阴离子对离子液体聚集行为的影响.

### References

- 1 Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**: 3405
- 2 Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**: 4603
- 3 Fletcher, K. A.; Pandey, S. *Langmuir*, **2004**, **20**: 33
- 4 Beyaz, A.; Oh, W. S.; Reddy, V. P. *Colloid Surface B*, **2004**, **35**: 119
- 5 Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F. D.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P. *Chem. Eur. J.*, **2000**, **6**: 2377
- 6 Nama, D.; Kumar, P. G. A.; Pregosin, P. S.; Geldbach, T. J.; Dyson, P. *J. Inorg. Chim. Acta*, **2006**, **359**: 1907
- 7 Robinson, J.; Bugle, R. C.; Chum, H. L.; Koran, D.; Osteryoung, R. *A. J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, **101**: 3776
- 8 Tubbs, J. D.; Hoffmann, M. M. *J. Solution Chem.*, **2004**, **33**: 381
- 9 Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Lough, A. J.; Loh, W.; Silva, L. H. M.; Dupont, J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 4341
- 10 Firestone, M. A.; Rickert, P. G.; Seifert, S.; Dietz, M. L. *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, **357**: 3991
- 11 Néouze, M. A.; Bideau, J. L.; Gaveau, P.; Bellayer, S.; Vioux, A. *Chem. Mater.*, **2006**, **18**: 3931
- 12 Singh, T.; Kumar, A. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 7843
- 13 Blesic, M.; Marques, M. H.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Rebelo, L. P. N.; Lopes, A. *Green Chem.*, **2007**, **9**: 481
- 14 Zhao, Y.; Gao, S.; Wang, J.; Tang, J. *J. Phys. Chem. B*, **2008**, **112**: 2031
- 15 Holbrey, J. D.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1999**: 2133
- 16 Shimizu, S.; Pires, P. A. R.; Fish, H.; Seoud, O. A. E. *Langmuir*, **2003**, **19**: 9645
- 17 Söderlind, E.; Stilbs, P. *Langmuir*, **1993**, **9**: 1678
- 18 Mele, A.; Tran, C. D.; Lacerda, S. H. D. P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, **42**: 4364
- 19 Rubero, S. R.; Baldelli, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 11788
- 20 Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. *Inorg. Chem.*, **1996**, **35**: 1168
- 21 Lee, Y. S.; Woo, K. W. B. *Kor. Chem. Soc.*, **1993**, **14**: 392
- 22 Luchetti, L.; Mancini, G. *Langmuir*, **2000**, **16**: 161
- 23 Drakenberg, T.; Lindman, B. *J. Colloid Interface Sci.*, **1973**, **44**: 184
- 24 Elvingson, C. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 1455