

Ionic liquids (ILs)

5. ХИМИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ (ИЖ)

Рост химического производства –
экологические проблемы: много
химико-технологических процессов
протекают в растворах. Требования к
растворителям:

**нетоксичность, взрывобезопасность,
невоспламеняемость, термическая
устойчивость и др.**

ИЖ – новый класс химических соединений
– растворители **«Зеленой химии»**

Химическая технология

Наиболее перспективные растворители в химической технологии

- **вода,**
- **сверхкритические жидкости,**
- **перфторуглероды,**
- **ионные жидкости.**

Определение ИЖ

Соли, состоящие из
органического катиона
и **органического или**
неорганического аниона
с низкими температурами
плавления ($t_{\text{плавл.}} < 100 \text{ } ^\circ\text{C}$)

СОСТАВ ИЖ: КАТИОНЫ

В качестве катионов в ИЖ чаще всего используются:

тетраалкиламмоний $[\text{NR}_4]^+$,
тетраалкилфосфоний $[\text{PR}_4]^+$,
диалкилимидазолий $[\text{C}_n\text{MIm}]^+$,
алкилпиридиний $[\text{C}_n\text{Py}]^+$
и некоторые другие.

СОСТАВ ИЖ: АНИОНЫ

тетрафторборат $[\text{BF}_4]^-$,

гексафторфосфат $[\text{PF}_6]^-$,

трифторметан сульфонат $[\text{CF}_3\text{-SO}_3]^-$

(сокращенно **трифлат**) (OTf^-),

бис {(трифторметан) сульфонил} имид

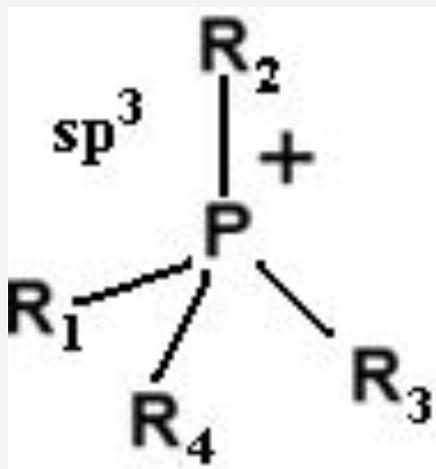
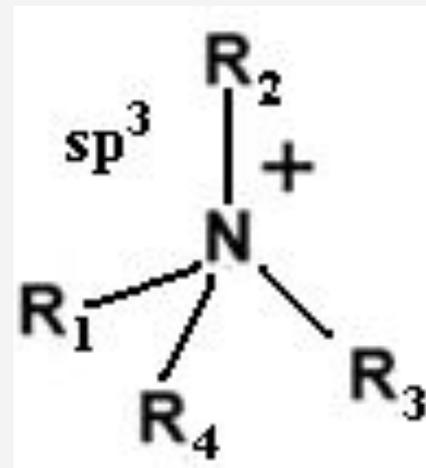
$[\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-CF}_3]$ ($[\text{NTf}_2]^-$),

простые анионы Cl^- , Br^- , I^-),

сложные анионы NO_3^- , ClO_4^- , CF_3COO^- и др.

Графические формулы катионов ИЖ

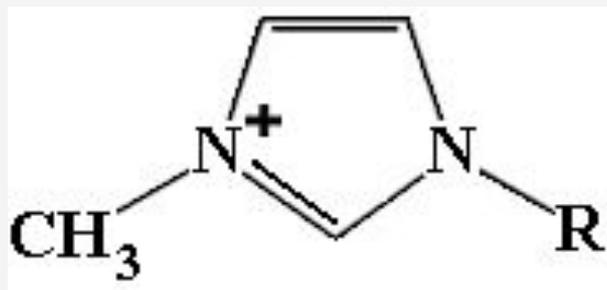
Тетраалкиламмоний $[\text{NR}_4]^+$



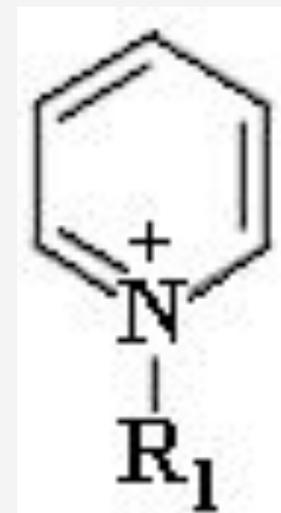
Тетраалкилфосфоний $[\text{PR}_4]^+$

Графические формулы катионов ИЖ

1-алкил-3-метил-имидазолий

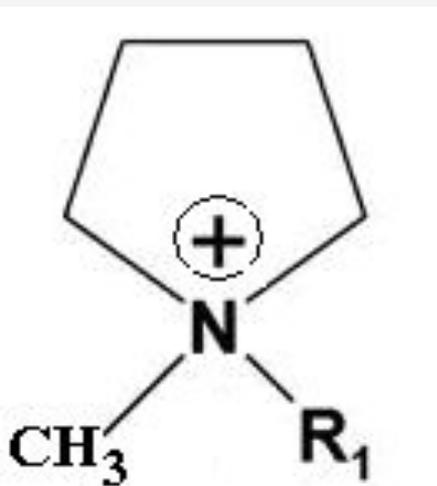
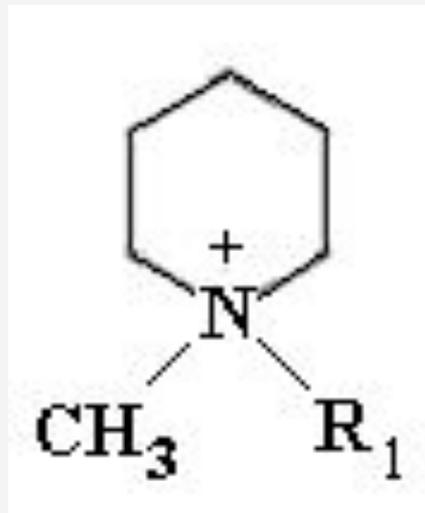


N-алкил-пиридиний



Графические формулы катионов ИЖ

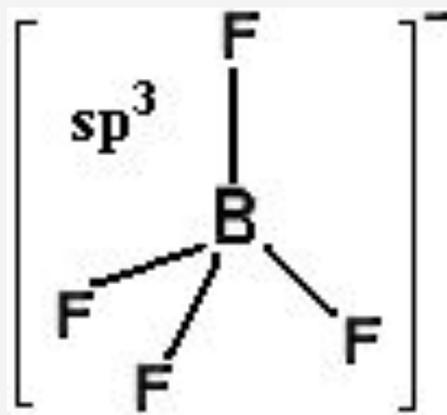
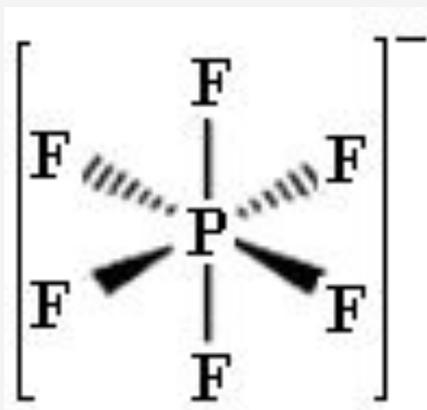
N-алкил-N-метил-пиперидиний



N-алкил-N-метил-пирролидиний

Графические формулы анионов ИЖ

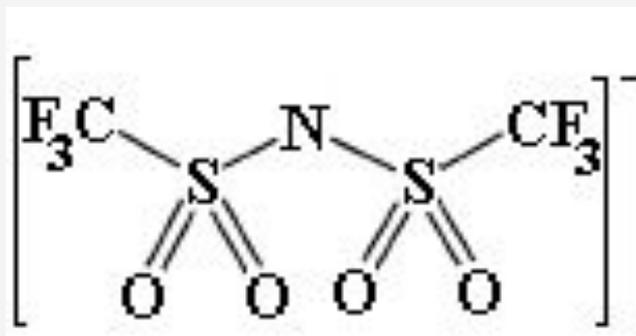
Тетрафторборат



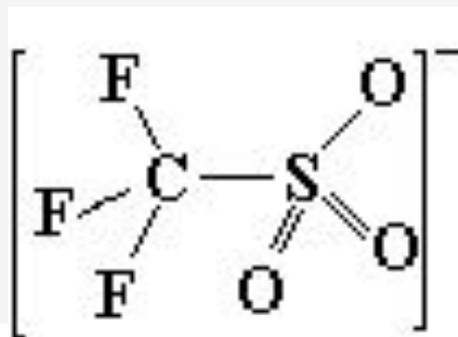
Гексафторфосфат

Графические формулы анионов ИЖ

Бис(трифторметан)сульфонилимид, [NTf₂]

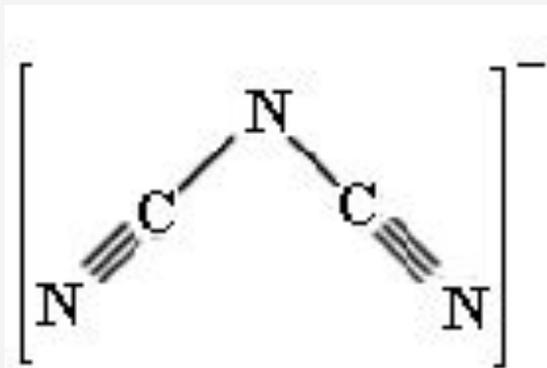
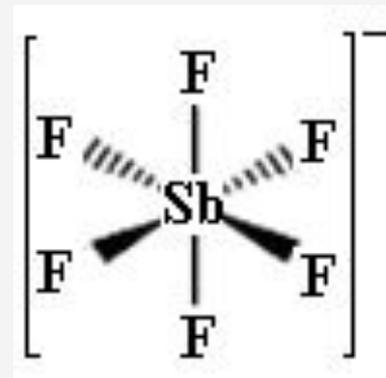


Трифторметан сульфонат (или трифлат), [OTf]



Графические формулы анионов ИЖ

Гексафторантимонат



Дигианамид $[\text{DCA}]^-$

Ионные расплавы

Теоретически к ионным жидкостям также могут быть отнесены **расплавы неорганических солей.** Считается, что при высоких температурах соли практически полностью **диссоциируют на ионы:**



Получение ионных жидкостей

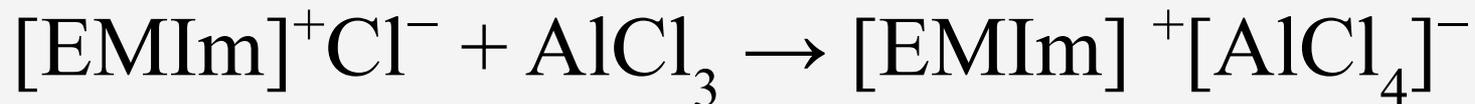
Проводится подбор органического катиона и аниона таким образом, чтобы $t_{пл.} < 100^{\circ}\text{C}$.

Получение ионных жидкостей проводится в две стадии: синтез катиона, и обмен аниона (когда это необходимо).

Получение ионных жидкостей

Два типа реакций:

1. Прямая реакция галогенидных солей с кислотами Льюиса:



2. Обмен (метатезис) анионов с образованием ИЖ, которые можно отделить:



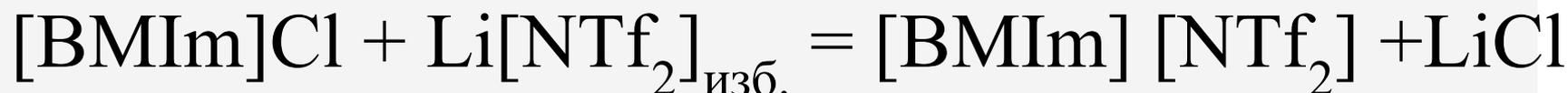
$[\text{EMIm}]^+[\text{PF}_6]^-$ – гидрофобная ИЖ,

HCl отделяется промывкой водой

Получение [BMIm][NTf₂]

**1-бутил-3-метилимидазолий бис
{(трифторметил)сульфонил}имид**

Получается обменом анионами из водных
растворов [BMIm]Cl и Li[NTf₂]:



Гидрофобная ИЖ экстрагируется
дихлорметаном, который потом отгоняется
под вакуумом. Аналогичным образом
получаются [BMIm][OTf] и [OMIm][OTf]

Очистка ионных жидкостей

Невозможно очистить перегонкой (давление их паров практически равно нулю). На практике **очищают исходные соединения**, из которых собираются получать ионную жидкость.

Теоретически можно отогнать любые органические примеси из ионной жидкости, так как многие из последних устойчивы к нагреванию до очень высоких температур: не разлагаются вплоть до 400 °С.

Очистка ионных жидкостей

Можно очистить ионные жидкости активированным углем, с последующей фильтрацией через колонку, заполненную оксидом алюминия.

Предлагаются также различные инновационные методы:

- **экстракция суперкритическим CO_2 ;**
- **мембранная очистка.**

Осушка ионных жидкостей

Особенность ИЖ – **ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ**

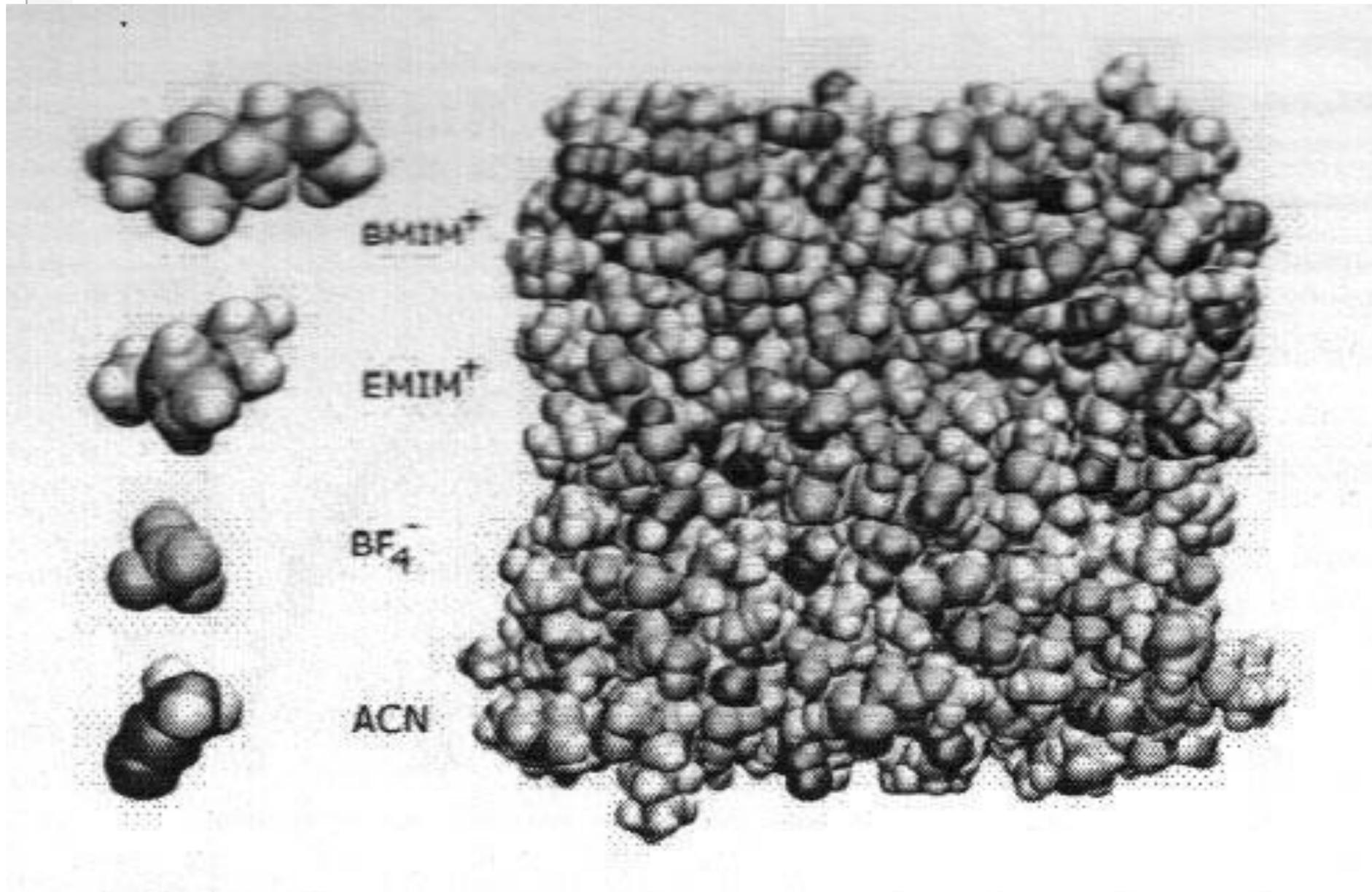
Интенсивно поглощают воду из воздуха,
что приводит к изменению свойств ИЖ.

Воду отгоняют нагреванием в течение
нескольких часов до 60 °С при
пониженном давлении в вакуумном
сушильном шкафу

Строение ионных жидкостей

ИЖ имеют сложное строение в виде трехмерных сеток. **Водородная связь** между анионом и протонами имидазольного кольца может влиять на ионную упаковку, вязкость и температуру плавления. Присутствие длинной **алкильной цепи** на первом атоме азота имидазольного кольца препятствует кристаллизации этих **ионных жидкостей.**

Строение ионных жидкостей



СВОЙСТВА ИЖ

1. **Жидкости** в широком интервале t° :
(от -100 до $+300 - 400$ $^{\circ}\text{C}$).
2. **Термически устойчивы** вплоть до температур $300 - 400$ $^{\circ}\text{C}$.
3. Давление паров мало – **не летучи**.
4. Не горючи – **пожаробезопасны**.
5. Проводят **электрический ток**.

СВОЙСТВА ИЖ

6. Хорошие **растворители** для органических, неорганических и полимерных материалов
7. Обладают высокой **сольватирующей способностью** — можно использовать в малых количествах.
8. Обладают **лиофильными свойствами** (высокое химическое сродство к органическим веществам)
9. Проявляют **каталитические свойства**.
10. В зависимости от состава: **гидрофильны и гидрофобны**
11. **Высокая вязкость** при низких температурах

Растворимость

Хорошо растворяются в спиртах, ацетоне, ацетонитриле, ДМСО и других органических растворителях.

Гидрофобные - плохая растворимость в воде (но гигроскопичны)

Гигроскопичность – важнейший недостаток ИЖ; кроме того – высокая вязкость и стоимость.

СВОЙСТВА ИЖ

Подбирая состав ИЖ можно в широких пределах изменять свойства ИЖ:

$[\text{BMIm}][\text{AlCl}_4]$ и $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ – гидрофобны;

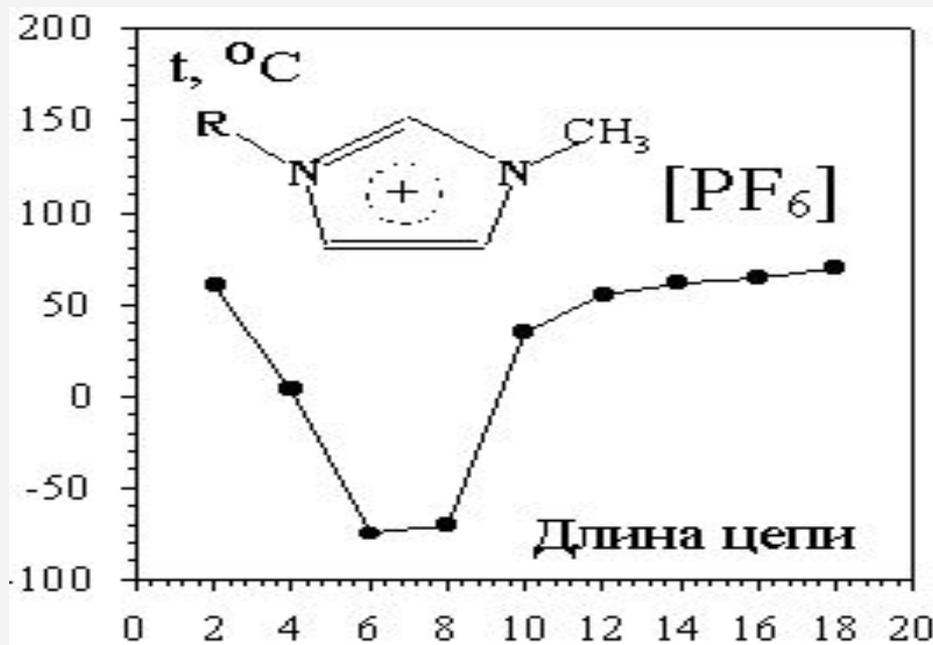
$[\text{BMIm}]\text{CH}_3\text{COO}$ и $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ – гидрофильны (растворимы в воде).

Термическая стабильность

Разложение ИЖ протекает по одному механизму как на воздухе, так и в среде азота – при нагревании на воздухе окисления ИЖ не происходит.

[BMim][NTf₂] +423; [BMim][OTf] +409;
[BMim][PF₆] +433; [BMim][BF₄] +425 °C

Температура плавления



Влияние длины алкильной цепи на температуру плавления 1-алкил-3-метилимидазольных $[\text{PF}_6]$

Проводимость ИЖ

Удельная ЭП большинства ИЖ при комнатной температуре изменяется в диапазоне **0,1 - 20 мСм/см**.

Наибольшая ЭП у ИЖ на основе катиона 1-этил-3-метилимидазолия $[\text{EtMeIm}]^+ \approx 10$.

ИЖ на основе катионов тетраалкиламмония, пирролидиния, пиперидиния, и пиридиния характеризуются значительно более низкими значениями ЭП (0,1-5 мСм/см).

Проводимость водных растворов

Для сравнения.

Водные растворы электролитов:

29,4 мас.% водный раствор КОН 540 мСм/см
(батареи щелочных аккумуляторов).

Свинцовый аккумулятор - (30 мас.% водный
раствор серной кислоты), - 730 мСм/см.

ЭП неводных растворов примерно на один
порядок ниже, чем проводимость
соответствующих водных растворов

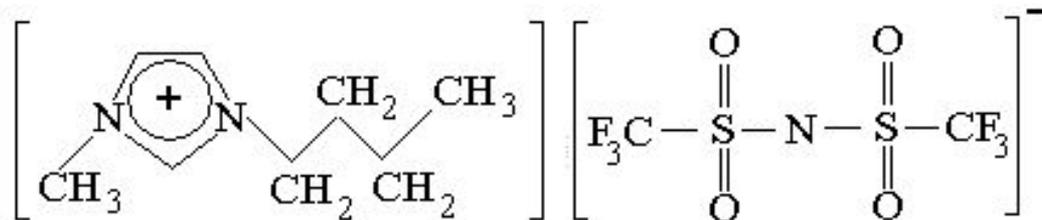
Проводимость чистых ИЖ

ЭП растворов прямо пропорциональна числу заряженных частиц и обратно пропорциональна вязкости. Отличительной чертой ИЖ является то, что это вещество является одновременно электролитом и растворителем. Если предположить, что, как и расплавы неорганических солей, ИЖ состоят только из ионов, то проводимость ИЖ была бы существенно выше. Значит степень диссоциации ИЖ **невелика**.

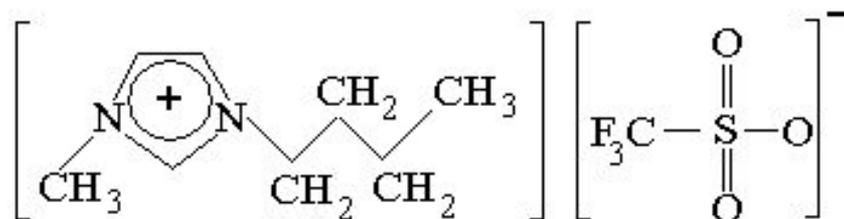
Проводимость чистых ИЖ

Значит ионы противоположного знака, которые в ионных жидкостях находятся достаточно близко друг от друга, образуют относительно стабильные агрегаты (нейтральные подсистемы), которые не могут быть проводниками электрического тока.

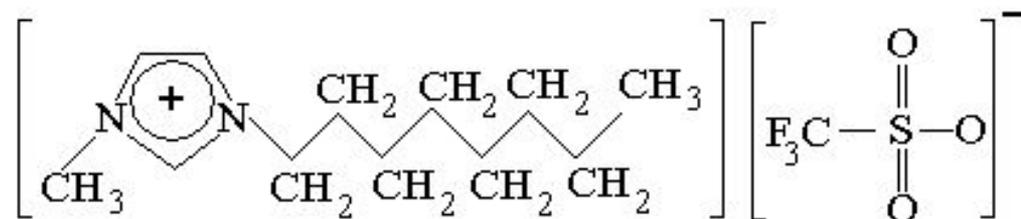
Степень диссоциации в чистых ИЖ пока определить не представляется возможным.



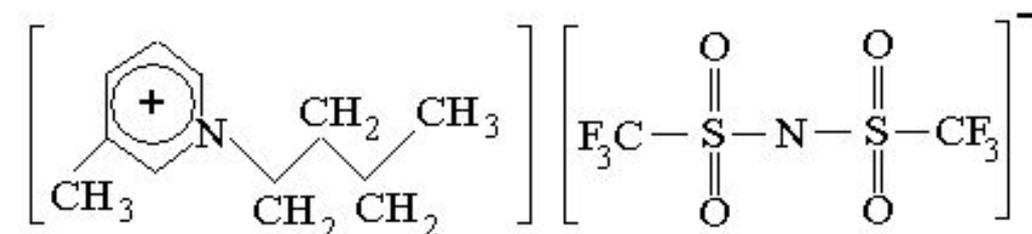
1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} амид (I)



1-бутил-3-метилимидазолий трифторметан сульфонат (трифлат) (II)



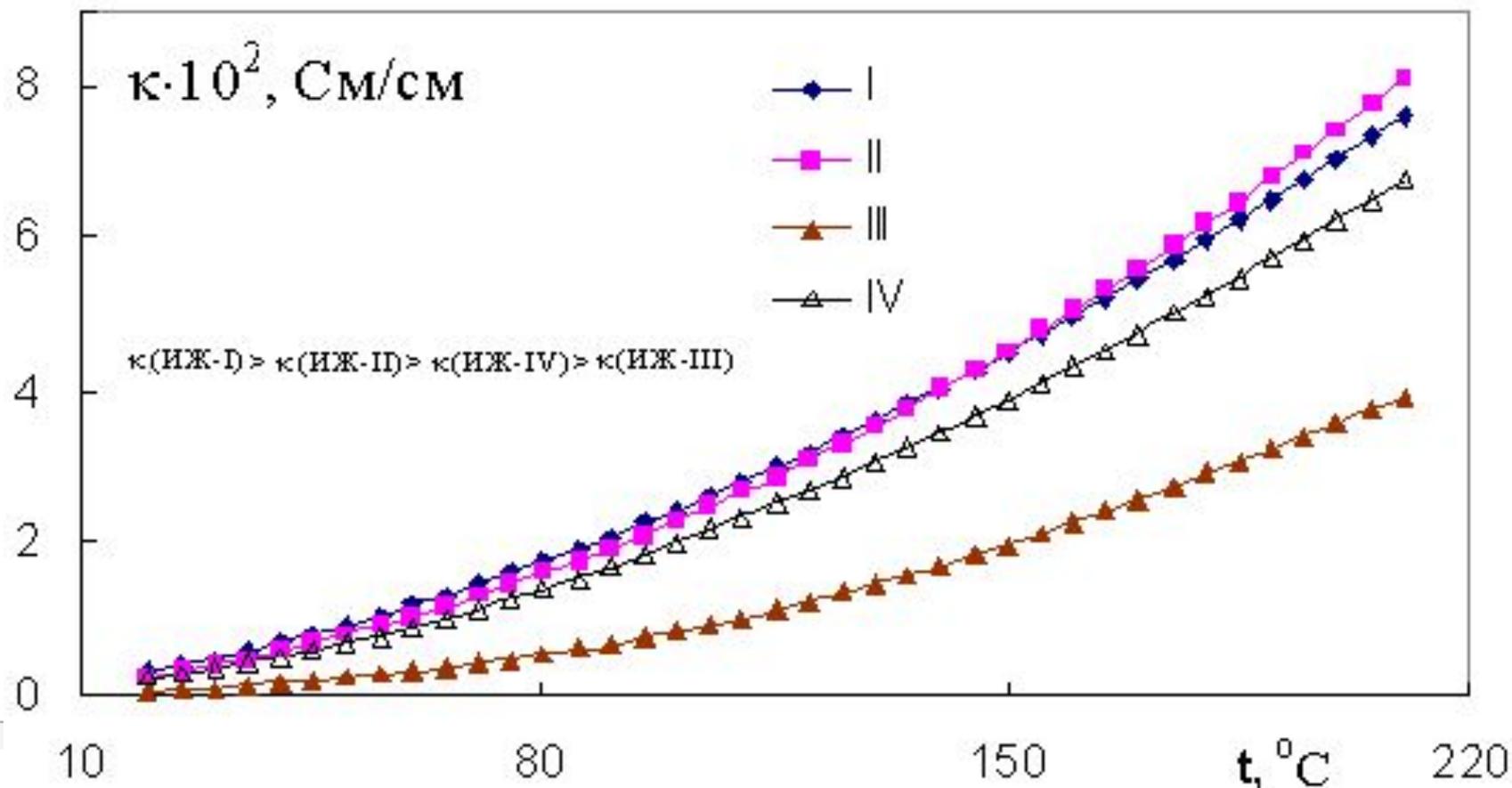
1-октил-3-метилимидазолий трифлат (III)



1-бутил-3-метилпиридиновый бис{(трифторметил) сульфонил} амид (IV)

Проводимость чистых ИЖ

Влияние состава (катиона и аниона)



Проводимость растворов ИЖ

Разбавление чистых ионных жидкостей полярными растворителями приводит к увеличению наблюдаемой удельной электропроводности (ЭП). Например, удельная ЭП чистой $[\text{EtMeIm}][\text{BF}_4]$ составляет **14 мСм/см**, в то время как раствор с концентрацией **2 моль/л** в ацетонитриле – **47 мСм/см**.

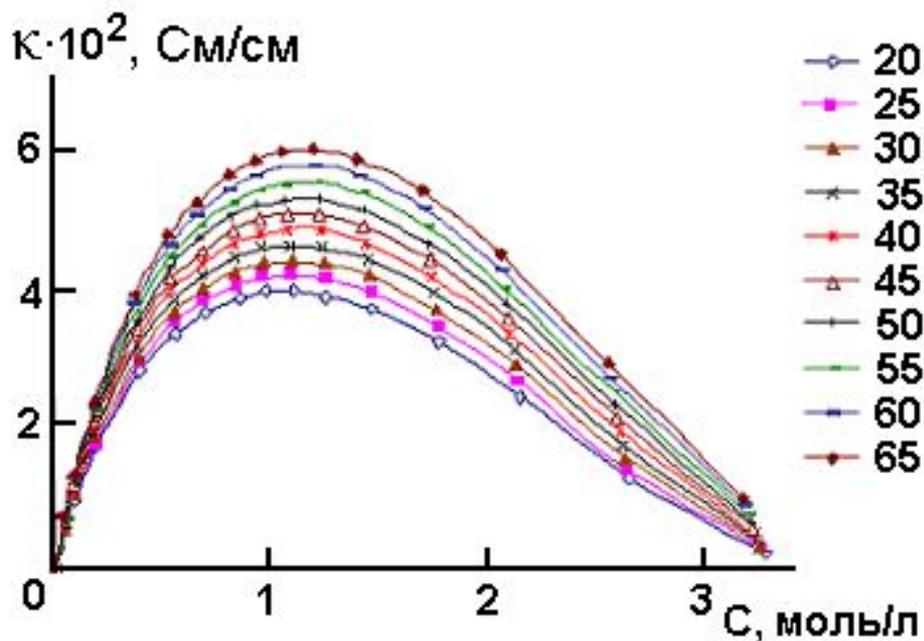
Проводимость растворов ИЖ

Один из наиболее проводящих растворов $[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ в ацетонитриле, применяемый в двухслойных конденсаторах, характеризуется проводимостью **60 мСм/см.**

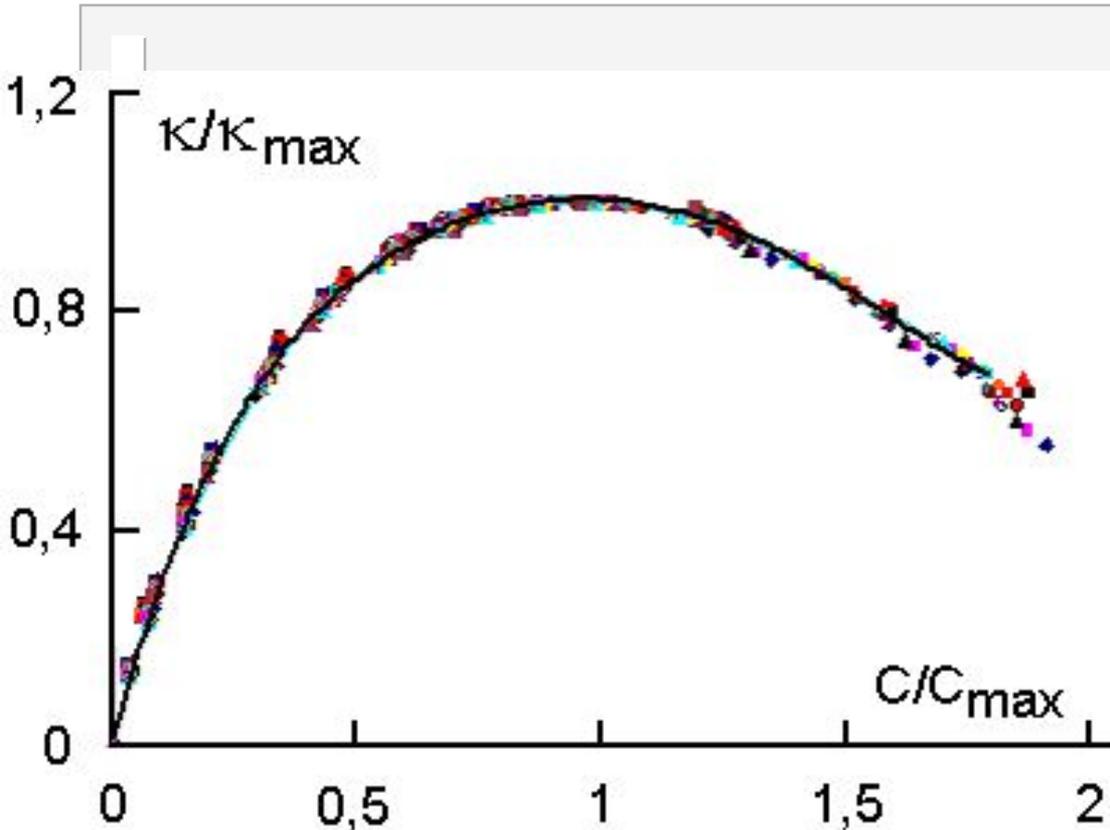
Проводимость растворов ИЖ

Зависимость удельной
ЭП ИЖ- IV в
ацетонитриле от
концентрации

$$\kappa_{\max}(\text{ИЖ-I}) > \kappa_{\max}(\text{ИЖ-II}) \\ > \kappa_{\max}(\text{ИЖ-IV}) > \kappa_{\max}(\text{ИЖ-III})$$



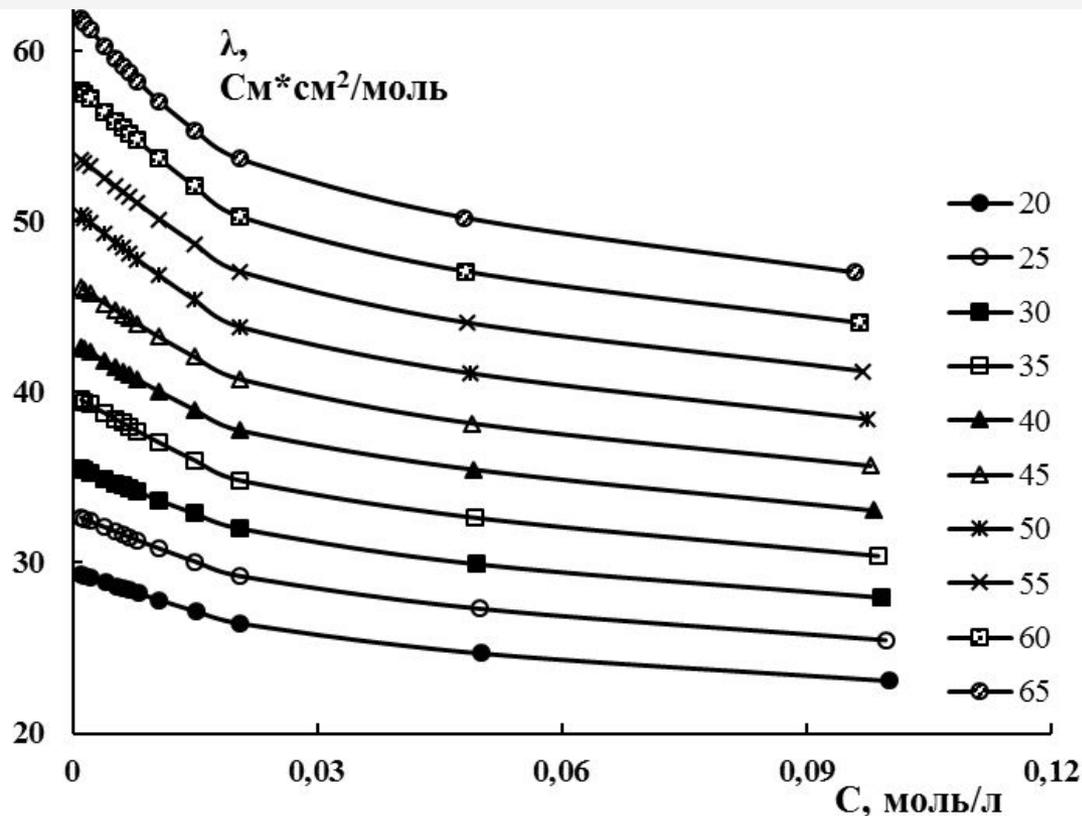
Проводимость растворов ИЖ



Зависимость
приведенной ЭП
ацетонитрильных
растворов ионных
жидкостей I-IV от
приведенной
концентрации

Разбавленные растворы ИЖ

1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил} имид – ДМСО



Разбавленные растворы ИЖ

1-бутил-3-метилпиридиний бис
{(трифторметил) сульфонил} имид –
ДМСО

$t, ^\circ\text{C}$	$A_0, \text{СМ}\cdot\text{СМ}^2/\text{МОЛЬ}$	K_a
20	$30,6\pm 0,1$	$1,46\pm 0,50$
40	$46,0\pm 0,2$	$2,00\pm 0,50$
60	$61,4\pm 0,3$	$2,56\pm 0,50$

Вязкость ИЖ

Для ИЖ характерны достаточно **высокие** значения вязкости (обычно порядка **30-50 сП**), но в некоторых случаях их вязкость намного выше, например, **500-600 сП**. Поскольку большинство органических растворителей имеют относительно низкую вязкость, то разбавление вязкой ИЖ молекулярным растворителем уменьшает вязкость смеси, что также приводит к увеличению проводимости.

Применение ИЖ

Первыми стали использовать ионные жидкости в качестве растворителей химии-органики. Выяснилось, что процессы алкилирования и аллилирования в ИЖ протекают более эффективно, чем в традиционных растворителях (диметилсульфоксид, дихлорметан).

1. Применение ИЖ

Ионные жидкости являются так называемыми «дизайнерскими растворителями». Смысл этого заключается в том, что для каждой реакции, возможно синтезировать и приспособить растворитель для ее оптимизации.

1. Применение ИЖ

Химическая промышленность в настоящее время использует около **600 молекулярных растворителей**. Комбинируя катионы и анионы можно создать из ионных жидкостей миллионы «дизайнерских» растворителей - во много раз большее, чем число известных традиционных органических растворителей.

1. Применение ИЖ

Варьирование кислотности среды путем изменения состава ИЖ позволяет существенным образом повысить селективность, скорость и процент выхода реакции **Дильса-Альдера** (получение диенов с образованием шестичленного цикла).

1. Применение ИЖ

Ряд органических реакций изучен в ионных жидкостях. Самые важные типы:

- Альдольная конденсация. Восстановление. Галогенирование. Диазотирование.
- Дильс-Альдер. Нитрование. Олигомеризация. Окисление (воздухом и/или кислородом).
- Полимеризация. Сульфирование. Фридель-Крафтс. Хиральное гидрирование.
- N-алкилирование и O-алкилирование.

2. Применение ИЖ

Изучение **комплексообразования** в ионных жидкостях показало, что с использованием ИЖ можно осуществить процессы окисления, гидрирования, полимеризации и другие целенаправленные реакции. **Топливные элементы** с $C_4C_1Im[BF_4]$ в качестве электролита работает с очень высокой эффективностью даже при комнатной температуре.

3. Применение ИЖ

В настоящее время активно идет разработка новых методов **очистки** углеводородного сырья от соединений серы. Установлено, что некоторые ионные жидкости эффективно **адсорбируют алифатические сульфиды** из нефти и моторных топлив.

3. Применение ИЖ

Причем, после использования легко осуществляется регенерация ИЖ путем их нагревания или экстракции сульфидов водой.

4. Применение ИЖ

Перспективным является применение в **литиевых источниках тока** и других электрохимических устройствах также **смесей ионных жидкостей**.

Для подбора подходящих для этой цели ИЖ исследована ЭП двух- и трехкомпонентных смесей ИЖ. Установлено, что добавление второго и третьего компонентов существенным образом (в два – четыре раза) увеличивает ЭП смеси.

4. Применение ИЖ

Синергетический эффект существенного повышения ЭП отмечается при смешении двух ионных жидкостей: N-метил-N-пропил-пирролидиний бис(фторсульфонил)имида, N-бутил-N-метил-пирролидиний бис(трифторметансульфонил)имида и гексафторфосфата лития (LiPF_5)

5. Применение ИЖ

Производство биоразлагаемых материалов

Применяются, как правило, легколетучие органические растворители, что приводит к **загрязнению окружающей среды.**

Альтернативными растворителями в процессах «**Зеленой химии**» могут стать **ионные жидкости.**

5. Применение ИЖ

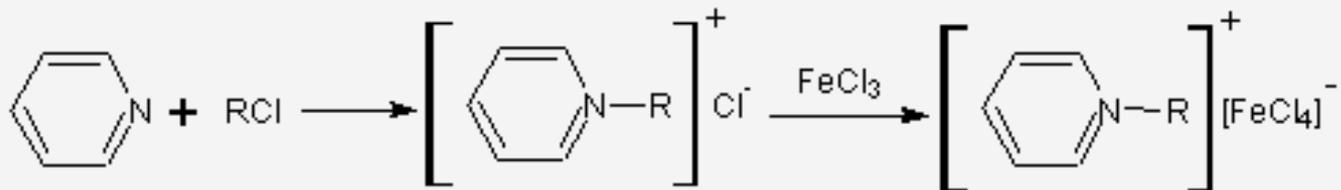
ИЖ используются в качестве компонентов полимерной матрицы, способной растворять органические и неорганические вещества, в том числе и природные макромолекулы (например, хитин, хитозан, целлюлозу и лигнин).

Высокопористый хитин, например, успешно получается при использовании в качестве растворителя **ацетата**

1-бутил-3-имидазолия.

6. Применение ИЖ

Магнитные ионные жидкости (МИЖ) были получены двумя способами: твердофазной реакцией алкилпиридиний хлоридов с гексагидратом хлорида железа (III) и в растворителе (ацетон);



МИЖ представляют собой темно-зеленые либо темно-коричневые вязкие однородные гидрофильные жидкости, растворимые в воде и в полярных растворителях (спирт, ацетон).

7. Применение ИЖ

Изучается также возможность использования ионных жидкостей в процессах переработки ядерных отходов.

Расплавы неорганических солей

В качестве ионных жидкостей можно рассматривать также и **расплавы неорганических солей.**

при температуре, **превышающей 800°C ,**
NaCl является типичной ионной жидкостью. Этот класс соединений достаточно хорошо изучен – исследованы такие свойства расплавов солей как плотность, вязкость, электропроводность и др.

Расплавы неорганических солей

Ионные расплавы нашли широкое применение в технике, в частности, в качестве **теплоносителей** высокотемпературных технологических процессов.