

# **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**) ( $\text{OTf}^-$ ),

бис {(трифторметан) сульфонил} имид

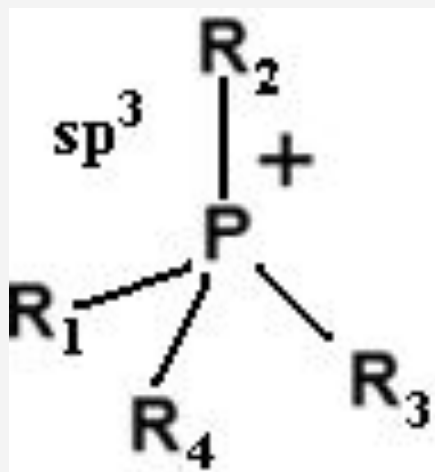
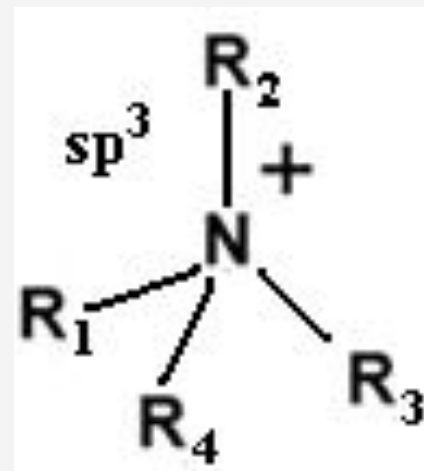
$[\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-N-SO}_2\text{-CF}_3]$  ( $[\text{NTf}_2]^-$ ),

**простые анионы**  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ),

**сложные анионы**  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  и др.

# Графические формулы катионов ИЖ

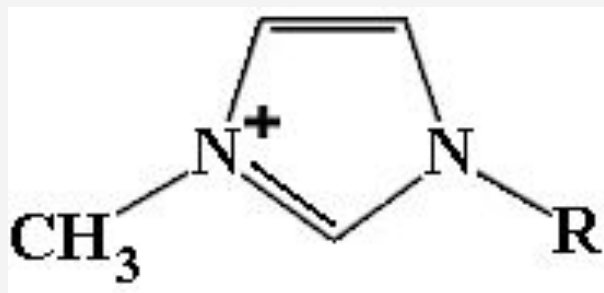
Тетраалкиламмоний  $[\text{NR}_4]^+$



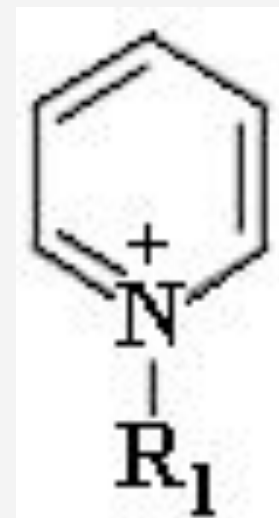
Тетраалкилфосфоний  $[\text{PR}_4]^+$

# Графические формулы катионов ИЖ

1-алкил-3-метил-имидазолий



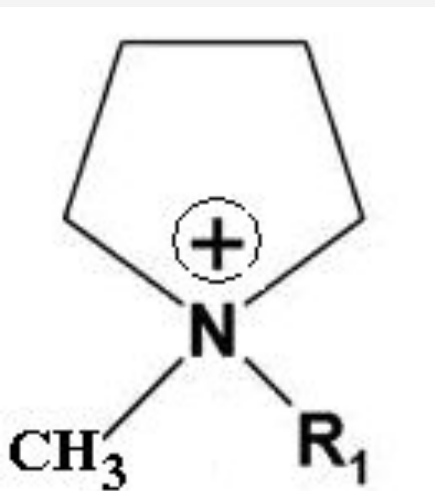
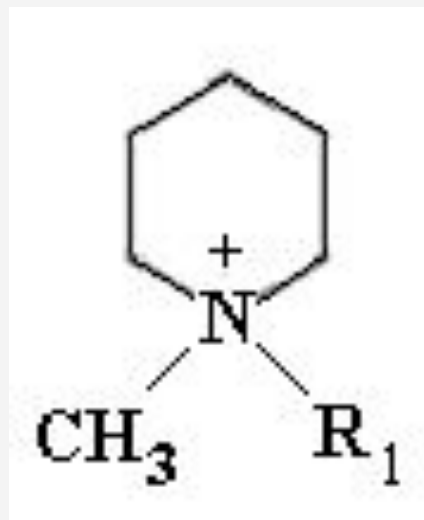
N-алкил-пиридиний





# Графические формулы катионов ИЖ

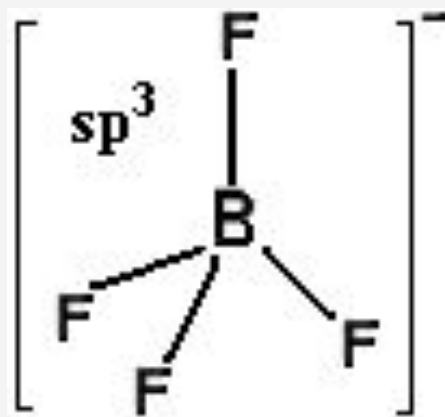
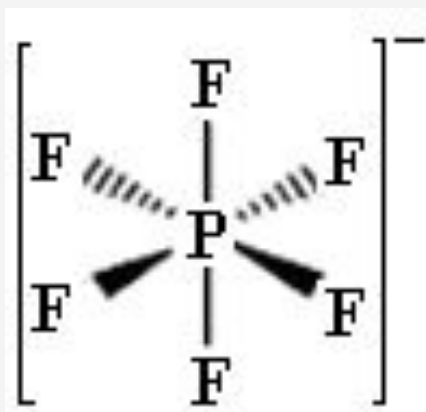
N-алкил-N-метил-пиперидиний



N-алкил-N-метил-пирролидиний

# Графические формулы анионов ИЖ

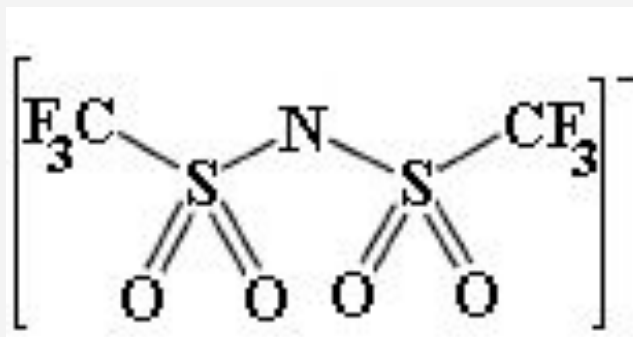
Тетрафторборат



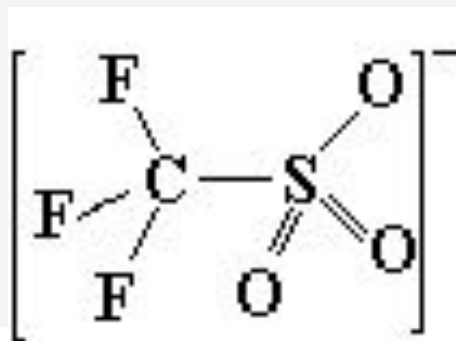
Гексафторфосфат

# Графические формулы анионов ИЖ

**Бис(трифторметан)сульфонимид, [NTf<sub>2</sub>]**

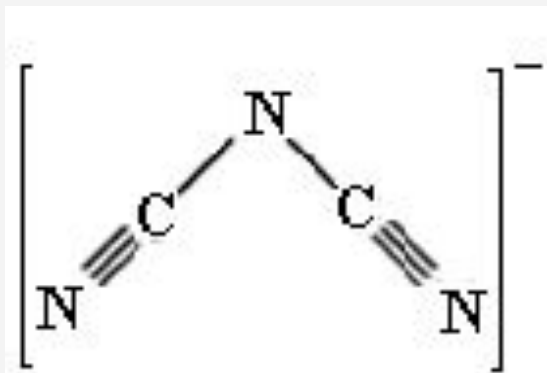
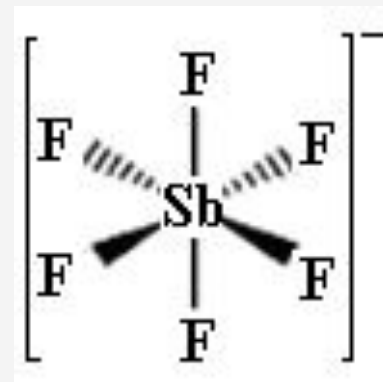


**Трифторметан сульфонат (или трифлат), [OTf]**



# Графические формулы анионов ИЖ

## Гексафторантимонат



Дигидрокарбонимид  $[\text{DCA}]^-$

# 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

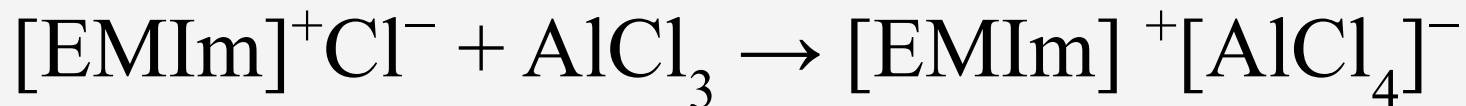
Проводится подбор органического катиона и аниона таким образом, чтобы  $t_{пл.} < 100^{\circ}\text{C}$ .

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:



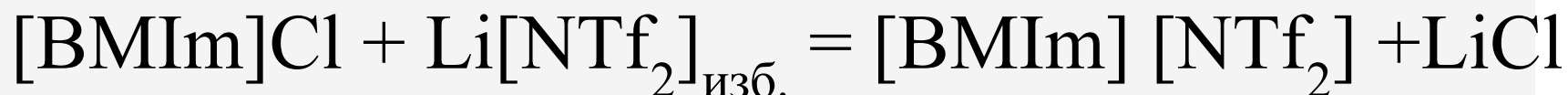
$[\text{EMIm}]^+[\text{PF}_6]^-$  – гидрофобная ИЖ,

HCl отделяется промывкой водой

# Получение [BMIm][NTf<sub>2</sub>]

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

Получается обменом анионами из водных растворов [BMIm]Cl и Li[NTf<sub>2</sub>]:



Гидрофобная ИЖ экстрагируется дихлорметаном, который потом отгоняется под вакуумом. Аналогичным образом получают [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  $\text{CO}_2$  ;**
- **мембранная очистка.**

# Осушка ионных жидкостей

Особенность ИЖ – **ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ**

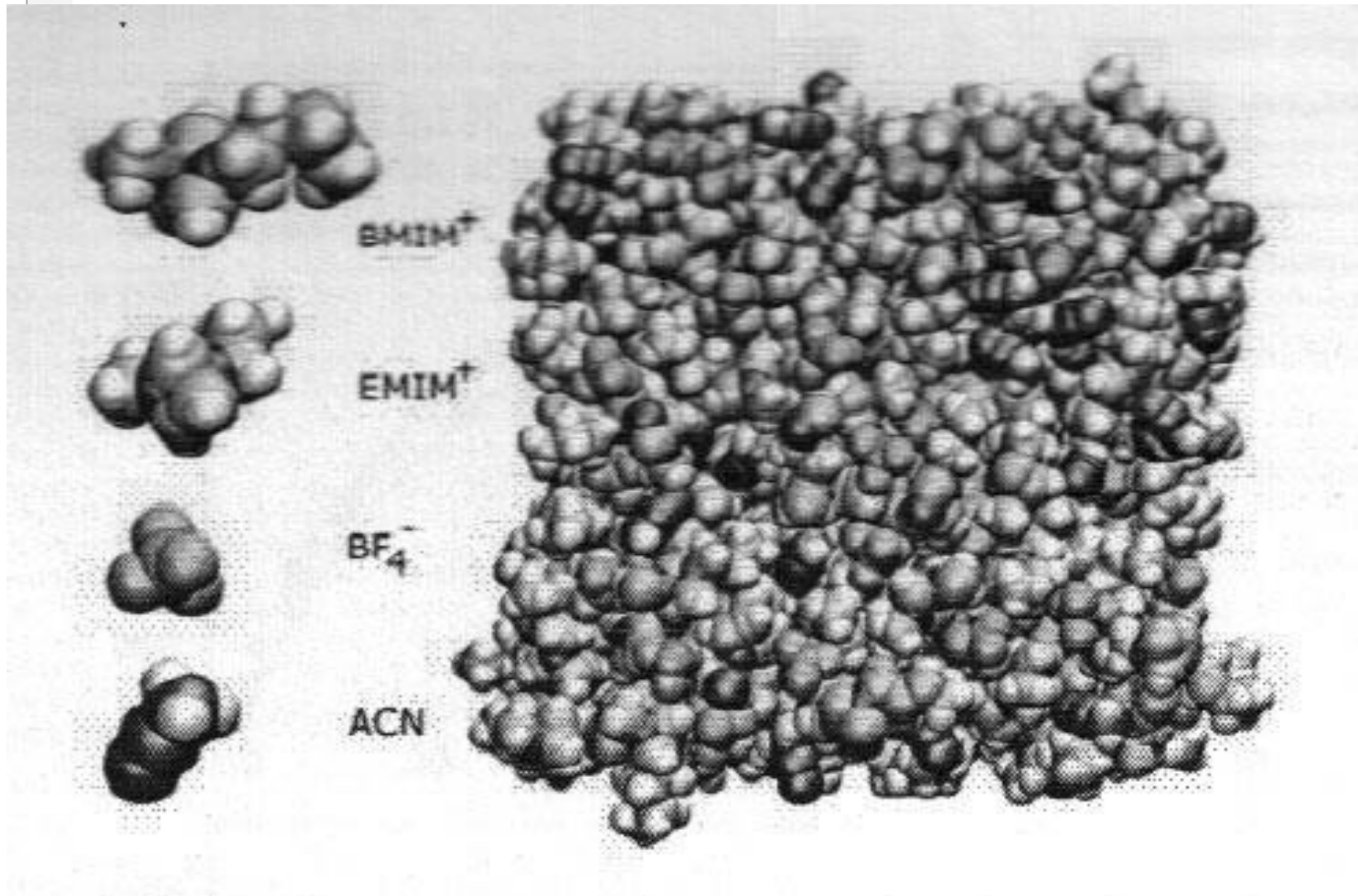
Интенсивно поглощают воду из воздуха,  
что приводит к изменению свойств ИЖ.

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  $t^{\circ}$ :  
(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;

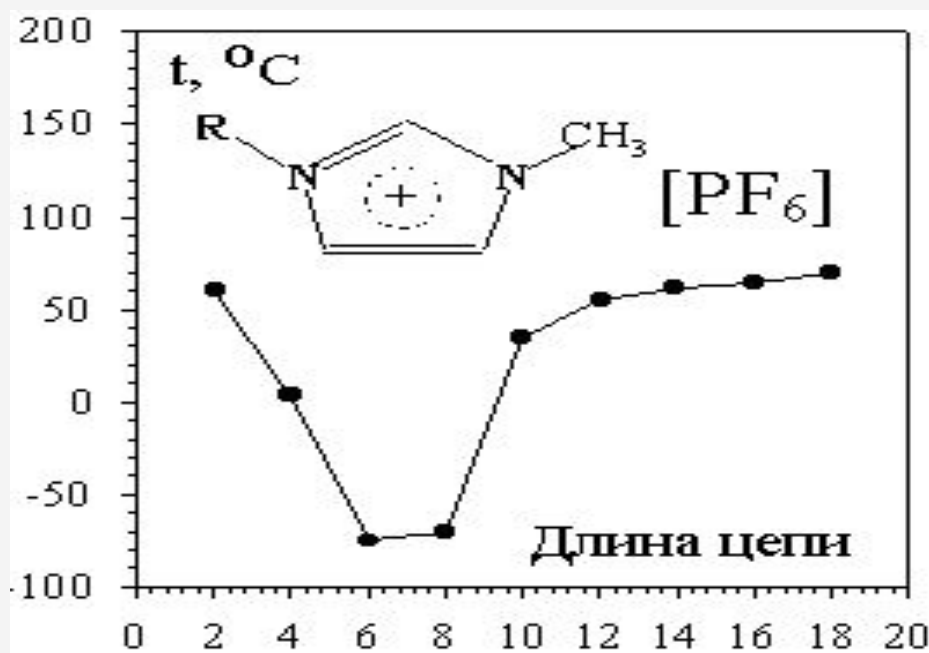
$[\text{BMIm}]\text{CH}_3\text{COO}$  и  $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$  – гидрофильны (растворимы в воде).

# 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][NTf<sub>2</sub>] +423; [BMim][OTf] +409;  
[BMim][PF<sub>6</sub>] +433; [BMim][BF<sub>4</sub>] +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**

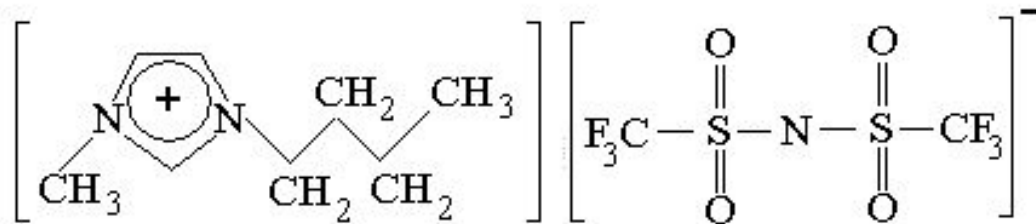
# Проводимость чистых ИЖ

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**.

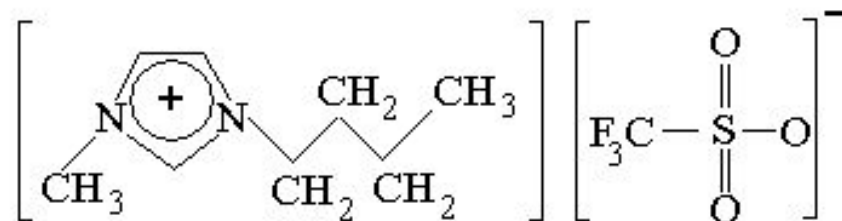
# Проводимость чистых ИЖ

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.

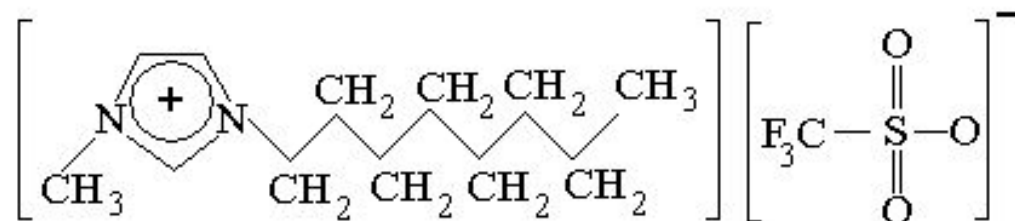
**Степень диссоциации** в чистых ИЖ пока определить не представляется возможным.



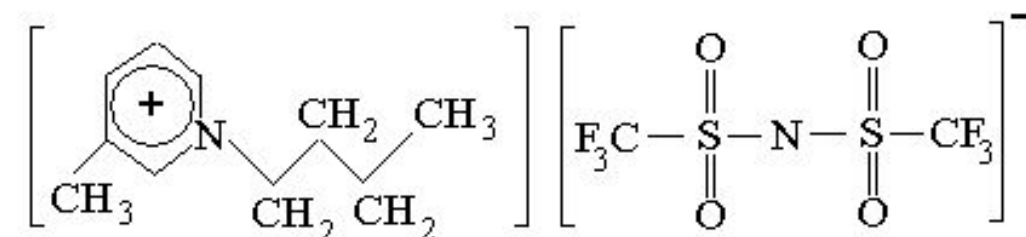
1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} амид (I)



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



1-октил-3-метилимидазолий трифлат (III)

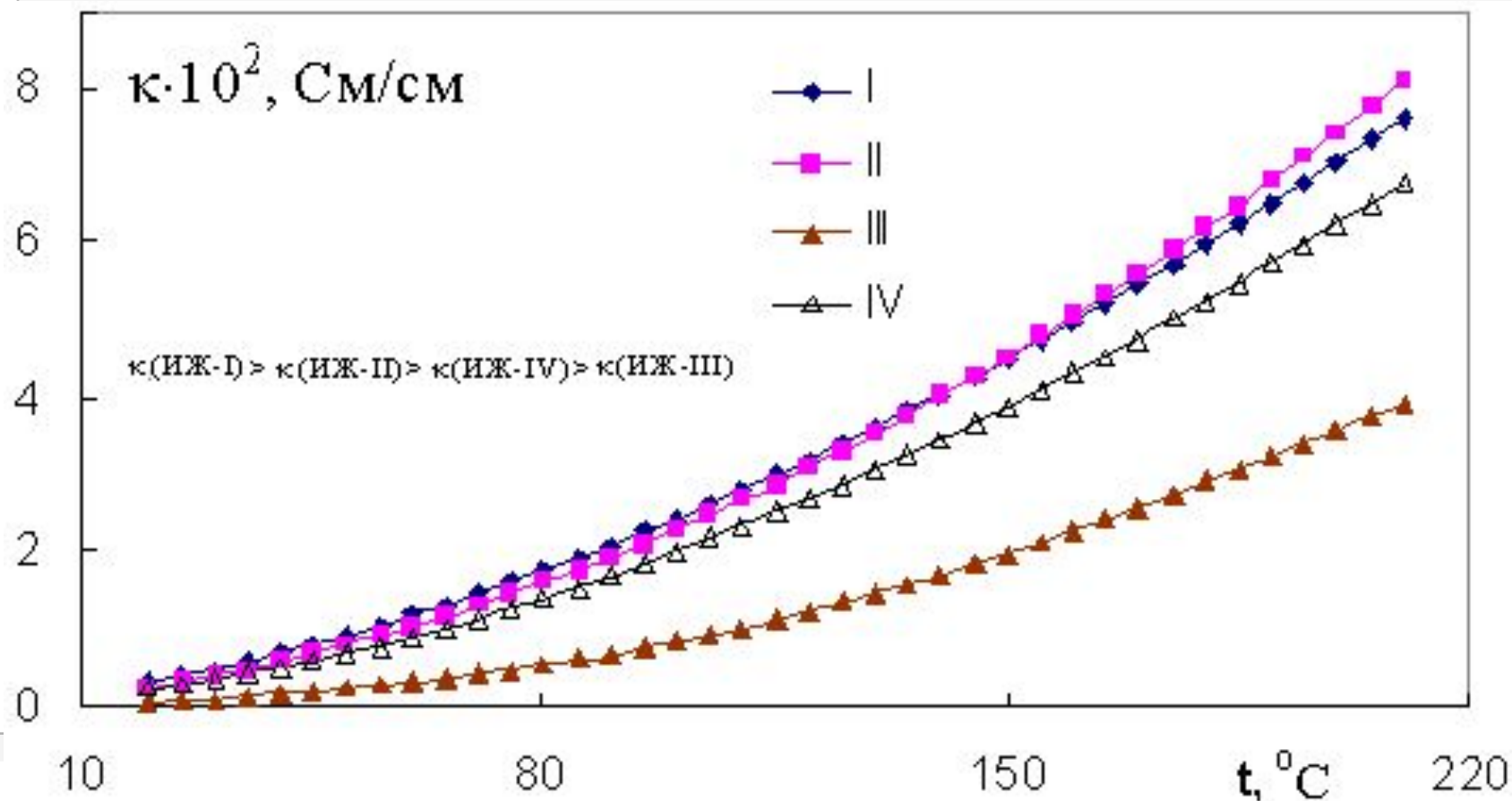


1-бутил-3-метилпиридиновый бис{(трифторметил) сульфонил} амид (IV)



# 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**.

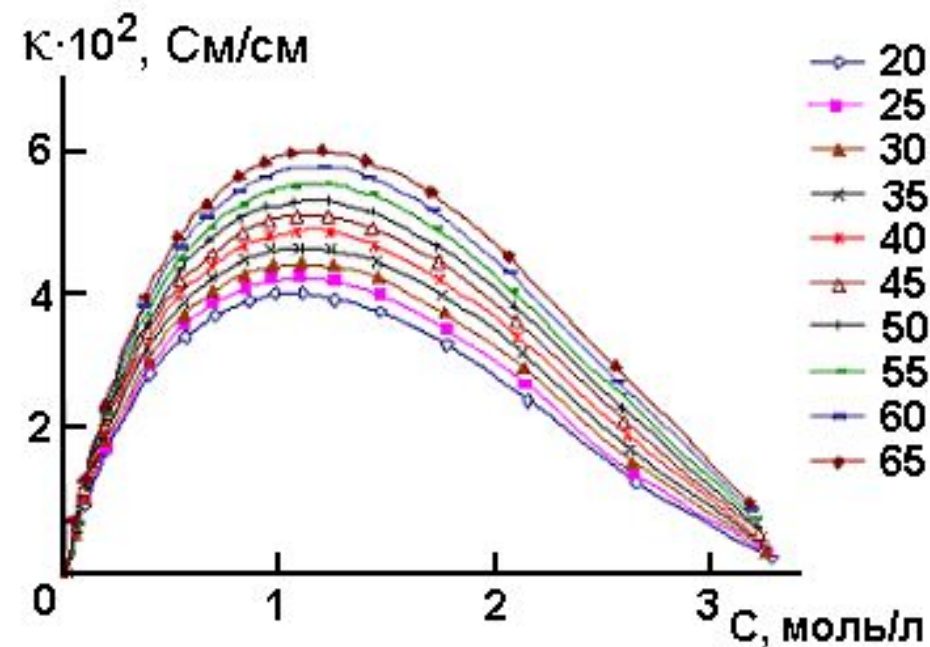
# Проводимость растворов ИЖ

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

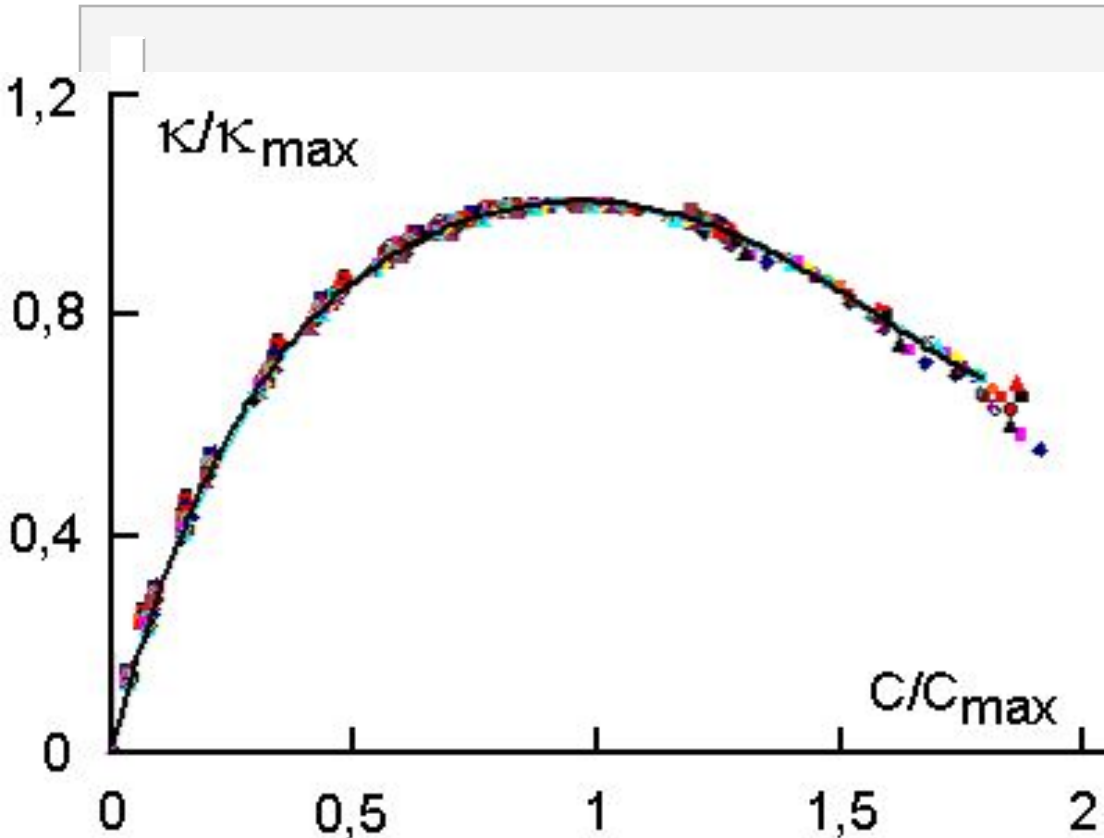
# Проводимость растворов ИЖ

Зависимость удельной  
ЭП ИЖ- IV в  
ацетонитриле от  
концентрации

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



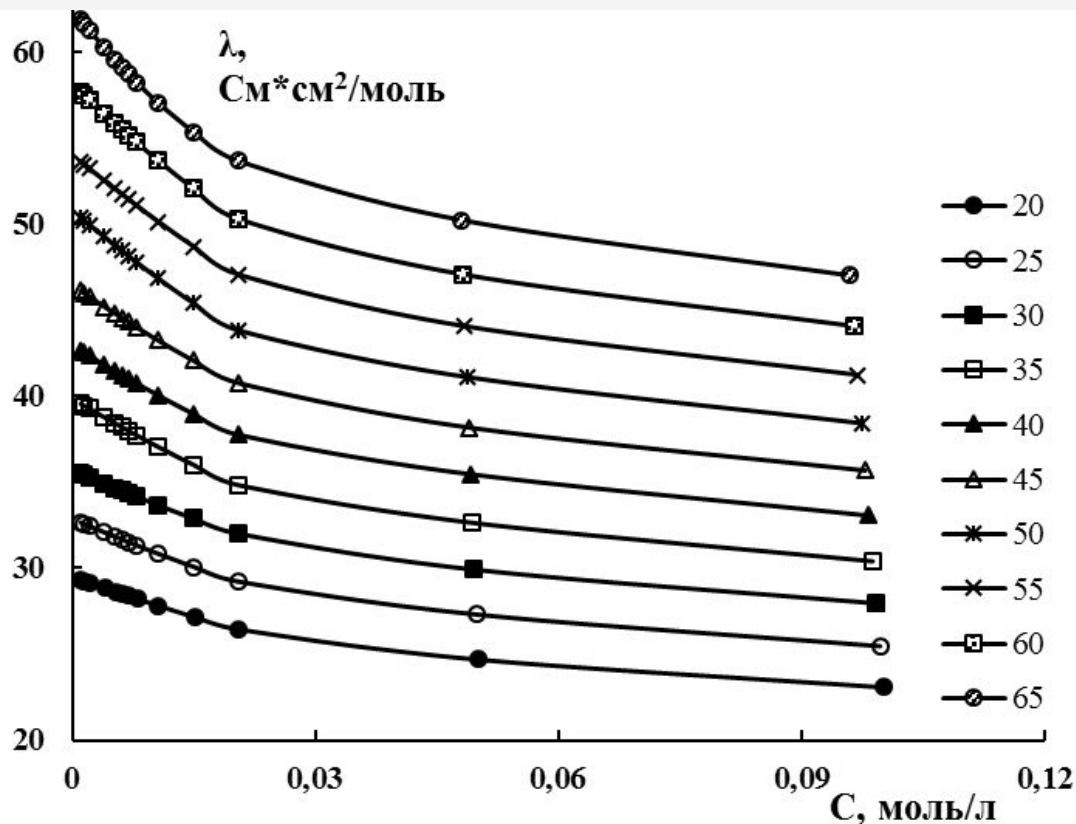
# Проводимость растворов ИЖ



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 ( $\text{LiPF}_5$ )

## **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

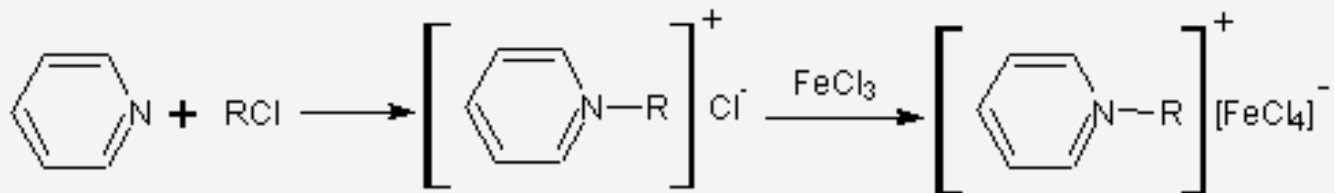
ИЖ используются в качестве компонентов полимерной матрицы, способной растворять органические и неорганические вещества, в том числе и природные макромолекулы (например, хитин, хитозан, целлюлозу и лигнин).

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  $800^{\circ}\text{C}$ ,**  
**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.