

«Зеленые» растворители

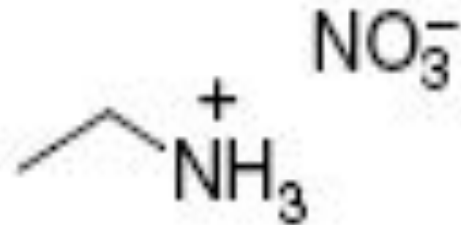


Ионные жидкости

- Вязкие жидкости, содержащие только ионы.
- В широком смысле - любые расплавленные соли, как правило, органические соли.
- Соли, которые плавятся при комнатной температуре, называются «Room-Temperature Ionic Liquids» (гексафторфосфаты метилалкилимидазолия).
- Температура плавления от 233 К (в некоторых случаях от 183 К) до 343 К.

История

- Первые исследования в 1914 г. (получение нитрат этиламина, $T_{\text{пл.}} = 13-14 \text{ } ^\circ\text{C}$)
- Реакция концентрированной азотной кислоты с этиламином
- “Известиях Императорской Академии Наук”, российский химик Пауль Вальден



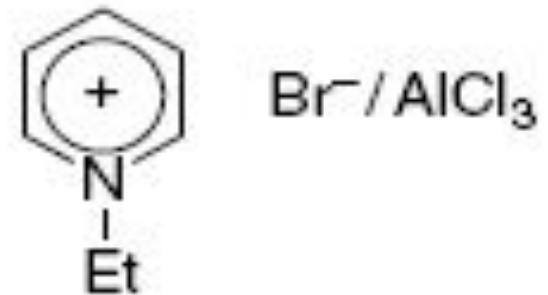
История

- Следующее упоминание термина “ионная жидкость” - 1934 г.
- Грэнахер получил патент на новый способ растворения целлюлозы при температуре 100° С.
- Для растворения целлюлозы - расплав хлорида

N-этилпиридиния

- Работа прошла незамеченной.

- Rogers, 2002 – растворение в ИЖ



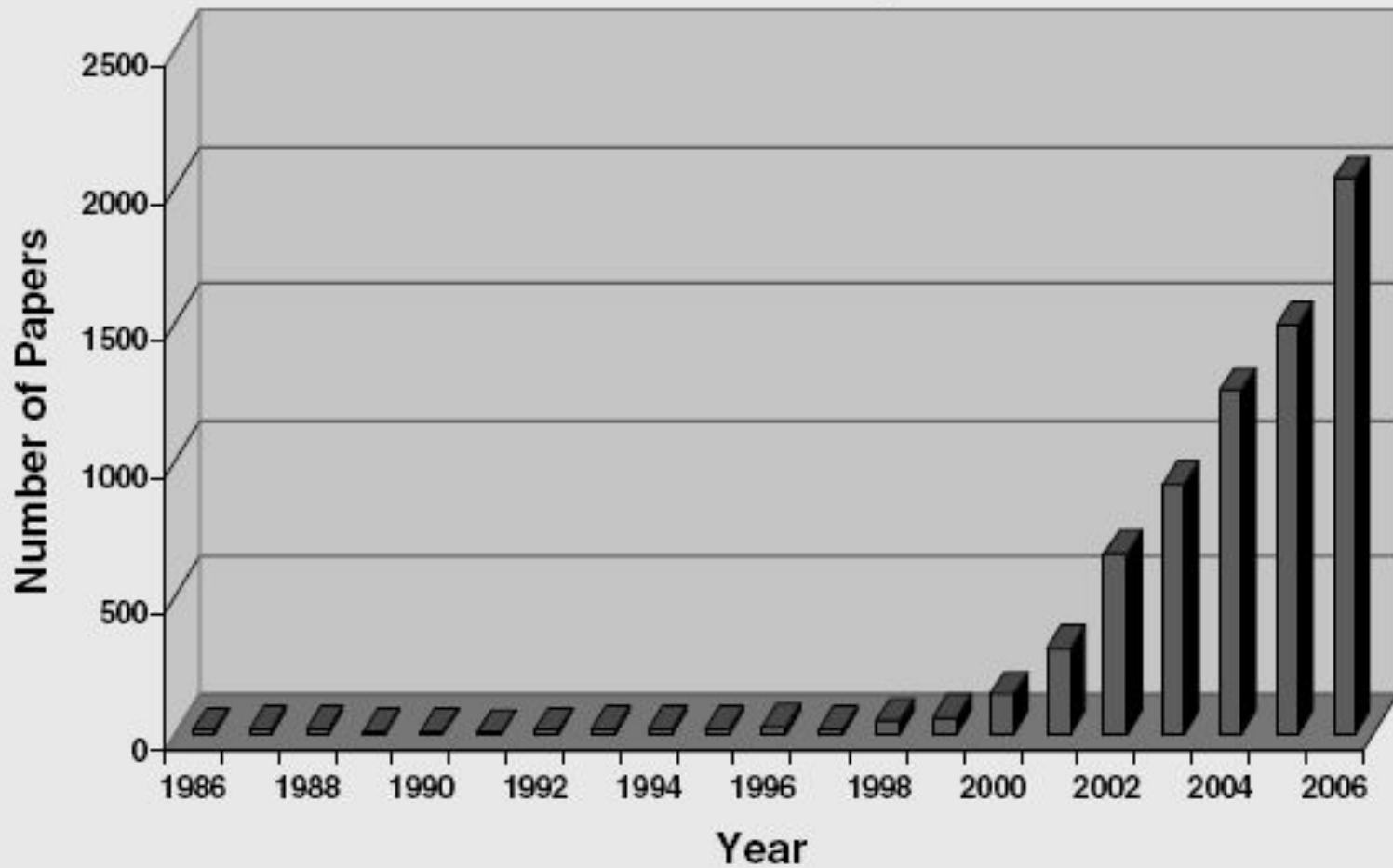
- 1951 г. – Хёрли и Виером опубликована статья по использованию систем расплавов этилпиридинбромидов и хлоридов металлов для электроосаждения алюминия.

История

- 1960-е гг. (Wilkes&Hussey, US Air Force Academy): систематический поиск низкоплавких хлоралюминатов органических катионов (электролиты для батарей)
- 1992, Wilkes&Zaworotko: ионные жидкости с «нейтральными» анионами
- Последние годы – развитие химии ИЖ



Publications on Ionic Liquids 1986-2006

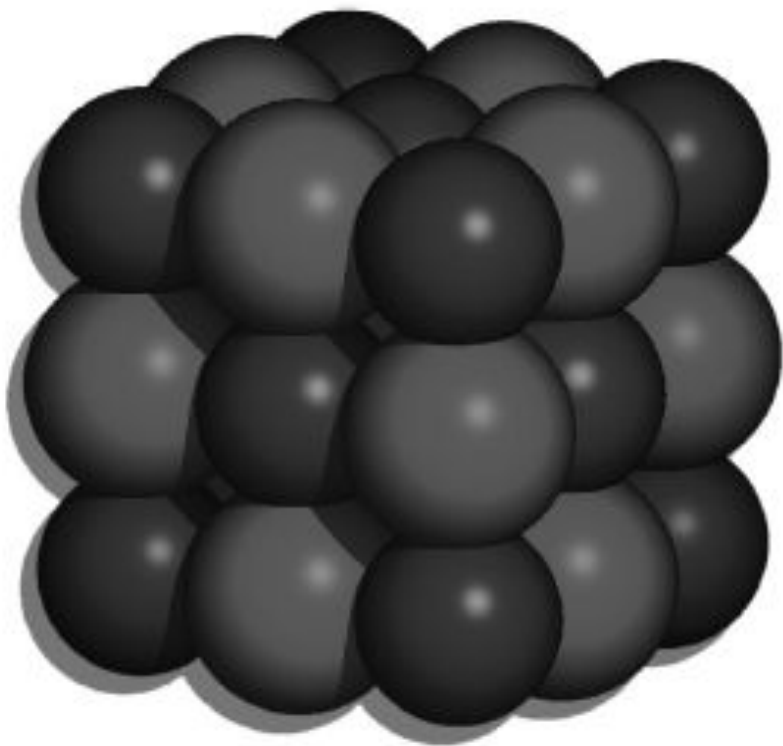


Google (октябрь 2015 г.) – более 1,0 млн. ссылок

Где «искать» ионные жидкости?

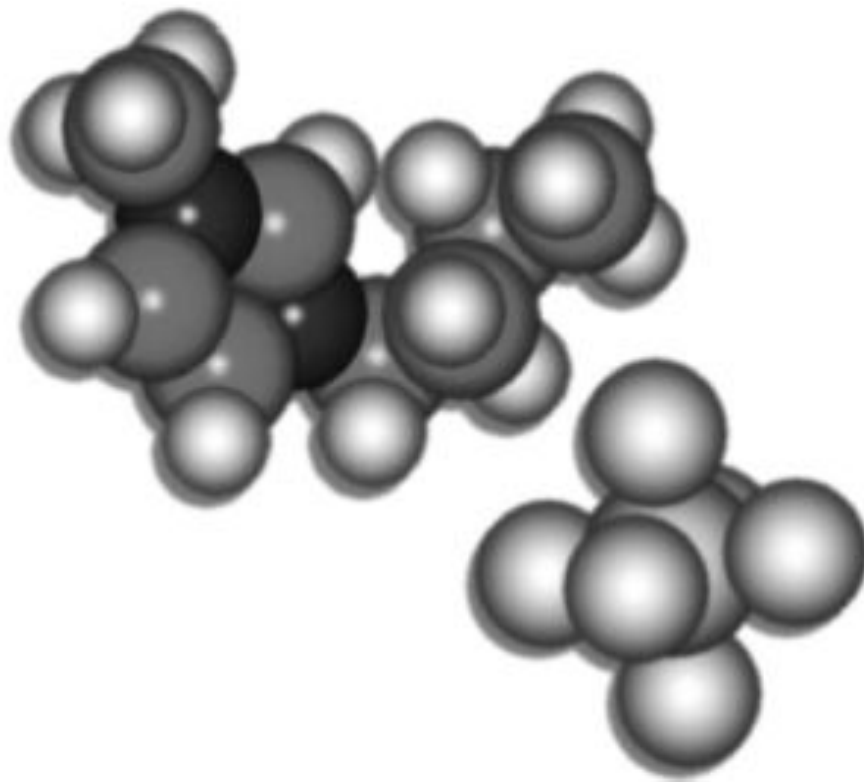
- Теории, позволяющей предсказывать т.пл., не существует.
- Термин "ионные жидкости" не накладывает каких-либо структурных ограничений, подобные соединения могут иметь неорганическую и органическую природу.
- Неорганические соли имеют слишком высокие температуры плавления, ни одна не является жидкой при температуре, близкой к комнатной.
- Большинство неорганических солей плавятся в интервале 600-1000°C и не представляют практического интереса.

Расплавленные соли и ионные жидкости



Хлорид натрия

(температура плавления 806 °С)



**1-бутил-3-метилимидазолий
гексафторфосфат**

(температура плавления 100 °С)

NaCl и ионная жидкость при 27°C



Где «искать» ионные жидкости?

Желательны:

- Однозарядные ионы
- Крупные
- Несимметричные
- С «размазанным» зарядом

Классификация

- Состоящие из органического катиона и неорганического аниона
- Состоящие из неорганического катиона и органического аниона
- Полностью органические ионные жидкости
- Хиральные ионные жидкости

Катионы

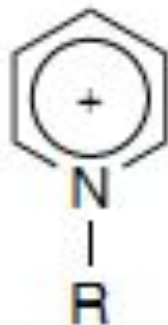
Три основных вида органических ИЖ:

- Имидазолиевые (1,3-алкилимидазолий)
- Пиридиновые
- Фосфониевые

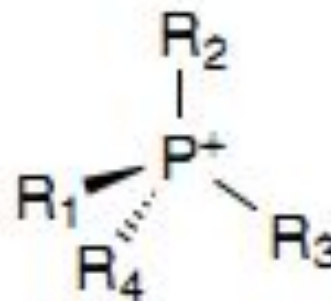
Углеводородные заместители (метильная и н-бутильная группы) катиона используются для “настройки” свойств.



Imidazolium

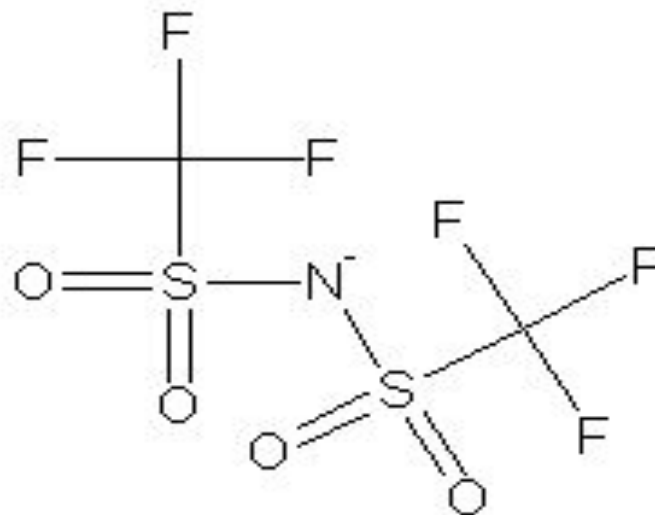
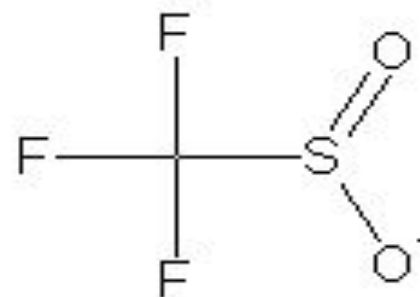
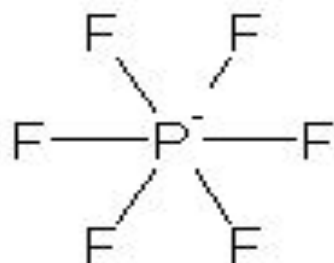
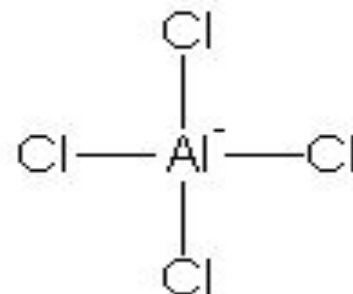
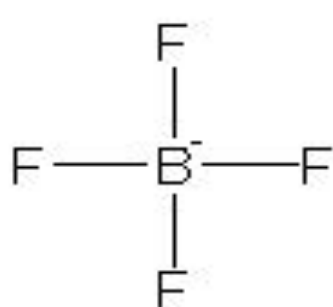


Pyridinium



Phosphonium

Анионы



Получение

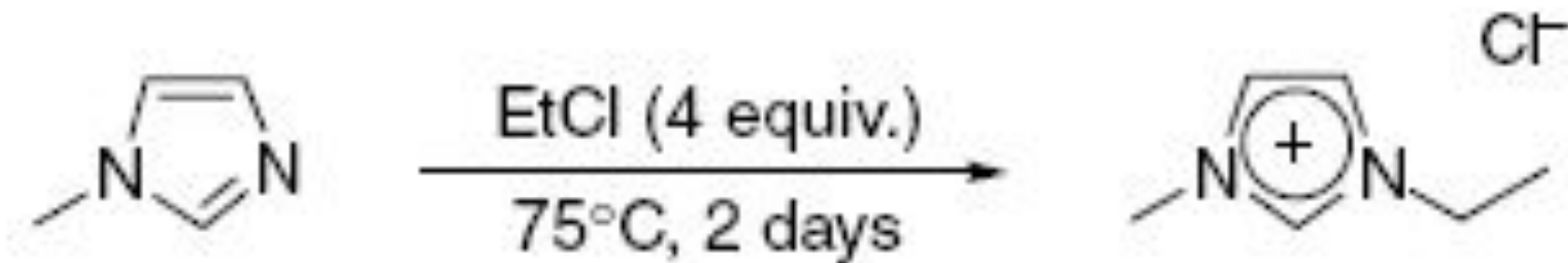
Синтез ИЖ может быть сведен к двум стадиям:

- *формирование катиона,*
- *обмен аниона.*

Часто катион коммерчески доступен, и необходимо только заменить анион для получения требуемой ионной жидкости.

1-метилимидазол

- Доступность и относительно низкая стоимость
- Основа получения большого числа катионов
- Относительная простота синтеза 1-алкилимидазолов



Реакции обмена анионами

Реакция N-алкил галоида с галогенидами металлов

Доминирующий способ

Хлорид этилметилимидазолия с хлоридом алюминия:



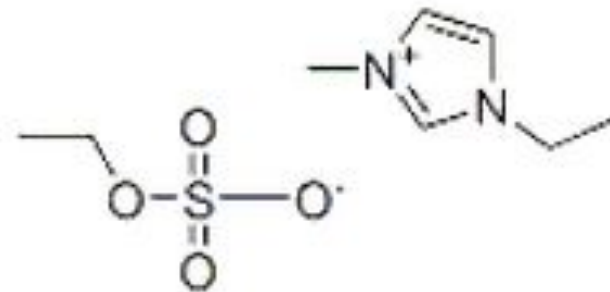
Реакция обмена анионов

Хлорид этилметилимидазолия с гексафторфосфорной кислотой



Получение в промышленности

- Легкость получения ионных жидкостей в лабораторных условиях - не все методы применимы в промышленных масштабах из-за дороговизны.
- При производстве часто используются большие количества органических растворителей для очистки ионных жидкостей от галогенов. Недостаток должен быть устранен в многотоннажных синтезах.
- Фирма Solvent Innovation запатентовала и производит **ионную жидкость** с торговым названием **ECOENG 212**.



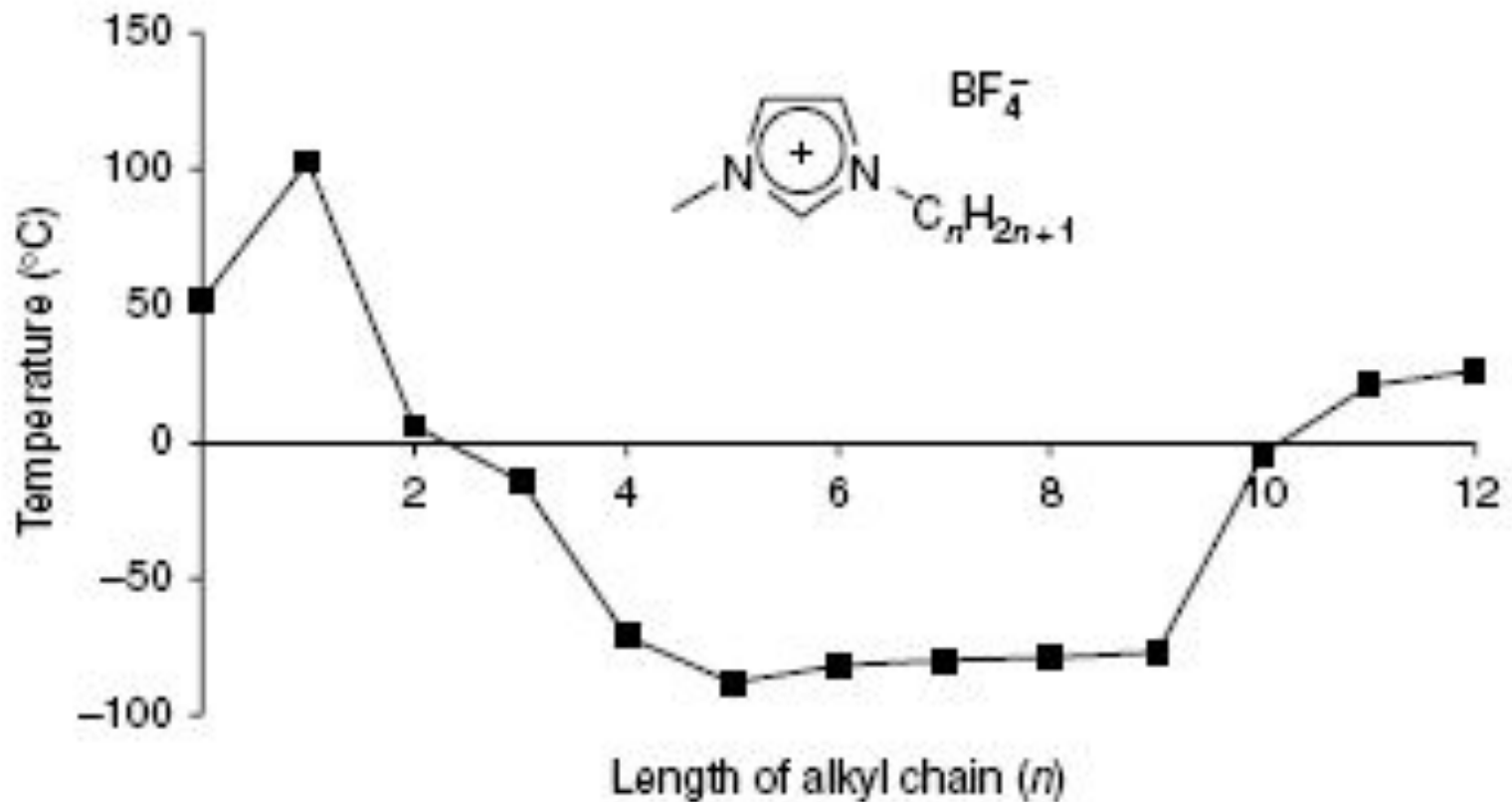
Соответствует требованиям зеленой химии:

- не токсична,
- способна разлагаться в окружающей среде,
- не содержит примесей галогенов,
- при её производстве не применяются растворители,
- единственным побочным продуктом является этиловый спирт.

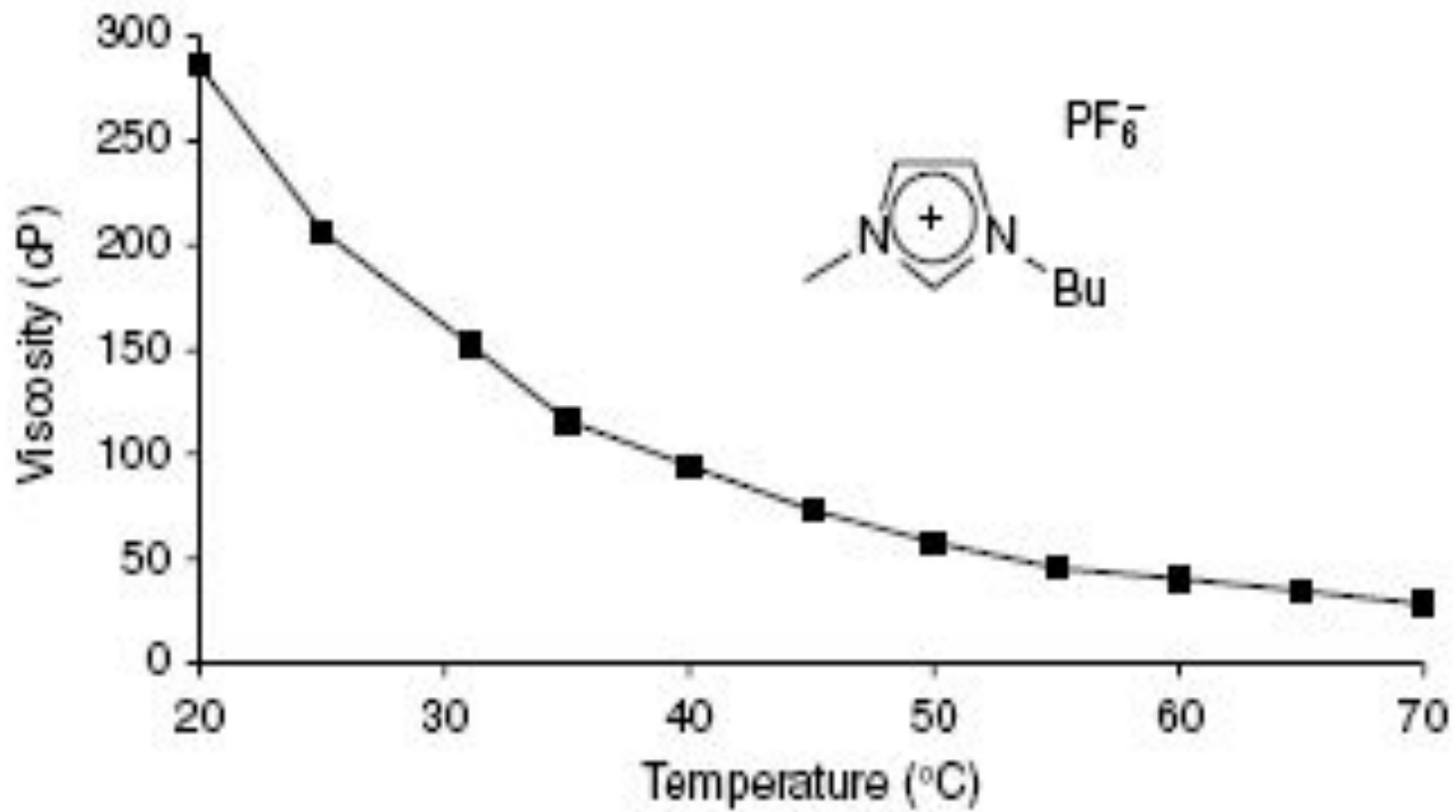
Свойства

- Бесцветны, либо с желтоватым оттенком, который обусловлен небольшим количеством примесей
- Высокая вязкость
- Низкая температура плавления
- Нелетучи, негорючи
- Термически устойчивы
- Практически все хорошо проводят электрический ток
- Обладают высокой растворяющей способностью
- Регенерируемы и могут быть использованы повторно

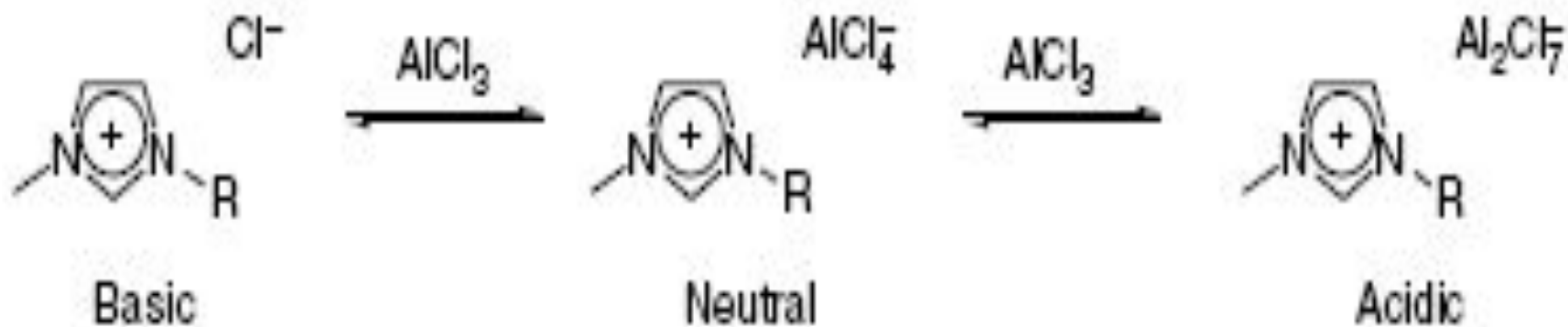
Температура плавления



Вязкость



Кисотно-основные свойства

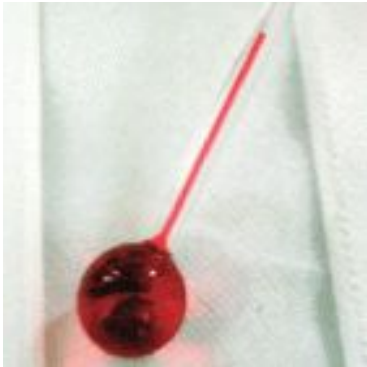


Возможности использования ИЖ

- Широкий выбор – катионов, анионов, их соотношения, заместителей, длины цепи и т.п.
- Многие ИЖ стабильны до температуры 300 °С, использование в реакциях при высокой температуре и низком давлении
- Разделение компонентов
 - Дополнительные возможности – комбинация ИЖ и сверхкритического CO₂

Применение ИЖ

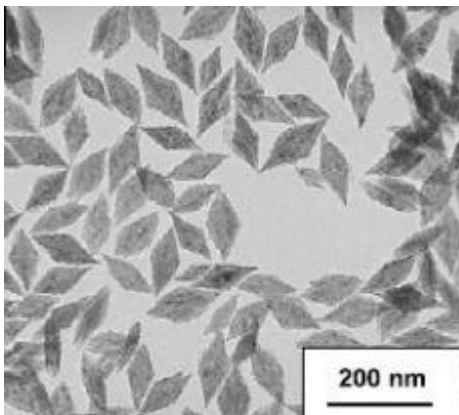
Термометры



Преимущества

- Быстрее реагируют на изменение температуры, чем ртуть.
- Способны работать в очень широких интервалах температур.

Синтез наночастиц



Преимущества

- Возможность получать однородные структуры
- Возможность варьировать размеры частиц

Наночастицы YF_3
из $Y(OAc)_3$ и $bmimBF_4$ (1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат)

Применение ИЖ

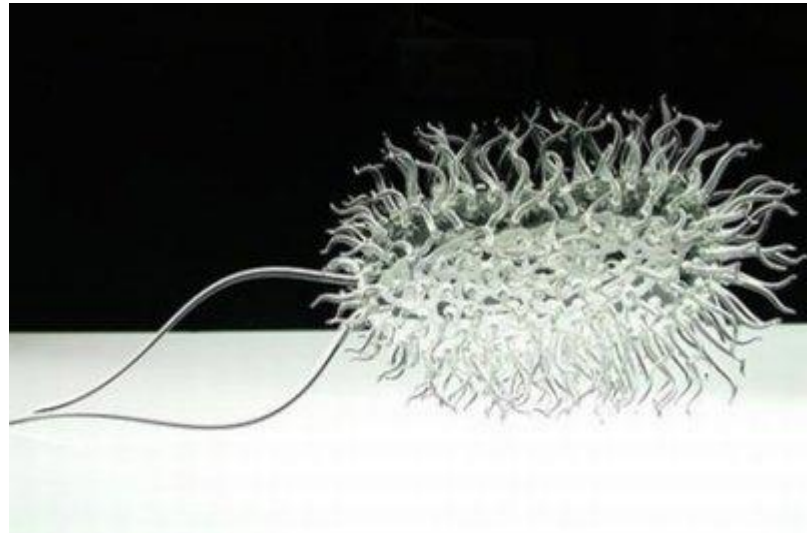
Синтез нанокompозитов

Синтез антимикробных нанокompозитных порошков Ag/TiO_2 , содержащих нанокластеры серебра. Управляя размером кластеров серебра, можно изменять бактерицидные свойства материалов.

Противомикробные испытания: рост количества бактерий замедляется на 99,9 и 98,8 % при концентрации Ag 1,6 и 1,2 мкг/мл. Полное ингибирование - при концентрации 2,4 мкг/мл.



Вирус свиного гриппа



Кишечная палочка

Композиционные материалы на основе ионных жидкостей и углеродных нанотрубок

- 2003 г. - сообщение о принципиально новом типе композиционного материала «ионная жидкость—углеродные нанотрубки».
- ИЖ на основе диалкилимидазолия с углеродными нанотрубками = механически стойкий и термически стабильный гель.
- Синергетическое усиление: высокая проводимость смешанного типа (электронная — в нанотрубках, ионная — в ИЖ).
- Модифицирование поверхностей индикаторных электродов и иммобилизация на них дополнительных компонентов (катализаторов, ферментов, специфических реагентов и т. д.) в сочетании с ионообменными свойствами ИЖ.

Применение ИЖ

Жидкое зеркало



Первый отражательный телескоп с параболическим зеркалом разработан И.Ньютоном в 1670 г.

Жидкие зеркала значительно дешевле, чем обычные.

Поверхность совершенна.

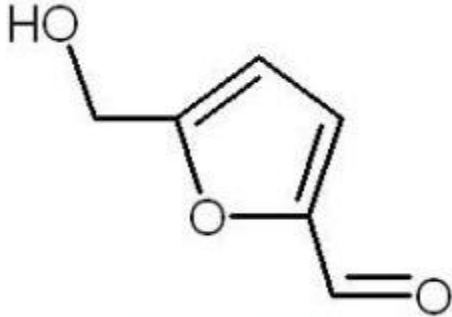
Фокусное расстояние можно менять, регулируя скорость вращения.

Исследователи из Канады и США:

Поверхность ионной жидкости (***1-этил-3-метилимидазолий этилсульфат***) покрывают коллоидными частицами серебра размером несколько десятков нанометров. Предварительно наносится на поверхность жидкости слой хрома. В итоге получается зеркало, хорошо отражающее в ИК диапазоне.

Применение ИЖ

5-гидроксиметилфурфураль
(HMF)



Получение промышленного сырья из сахаров вместо нефти

HMF - универсальная замена многих нефтепродуктов.

Традиционный метод производства HMF

Получение с использованием кислот в качестве катализаторов. HMF неустойчив в кислых средах разлагается на левулиновую и муравьиную кислоты.

Альтернативный метод

Получение из глюкозы

Катализатор - хлорид хрома (II), растворенный в ионной жидкости (1-алкил-3-метилимидазолий хлорид).

Выход продукта составляет 70%, а содержание левулиновой кислоты пренебрежимо мало.

Применение ИЖ

Аккумуляторы нового типа

Новые батареи:

в качестве анода металл (цинк), электролит - ионная жидкость.

Преимущества:

- Решение проблемы перезаряжаемых цинковых элементов — испарение и деактивация электролита.
- Возможность заряжать до более высокого напряжения.

Применение ИЖ

Буферная система для контроля pH в химических реакциях

При изучении *реакции гидроксида имидазолия с фталевой и винной кислотами* получена *ионная жидкость нового типа*, которая играет роль буфера в неводной среде.

Поддержание уровня pH при проведении реакций в жидкостях, не смешивающихся с водой.

Экстракция

- На что похожи ионные жидкости?
«на октанол»



**Ионные
Жидкости**

*гидродеchlorирование
хлорароматических
соединений*

*олефинирование
метиленактивных
фосфоновых эфиров*

алкилирование
СН-кислот

Детоксификация
полихлорированных
СОЗ

Полупродукты для синтеза
ранозаживляющих
препаратов
изопреноидного ряда

Аналоги ювенильных
гормонов насекомых

Каталитические реакции

Стратегии:

- Катализатор, растворимый в ИЖ
- Специфическая ИЖ для данной реакции

Каталитическая активность

- Реакции электрофильного замещения (алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу).
- Высокая скорость и селективность в реакциях нуклеофильного замещения (алкилирование по гетероатому) и в реакциях присоединения по Дильсу-Альдеру.
- Гидрирование олефинов, катализируемых комплексами рутения в ионных жидкостях.

циклогексадиен – циклогексен - циклогексан

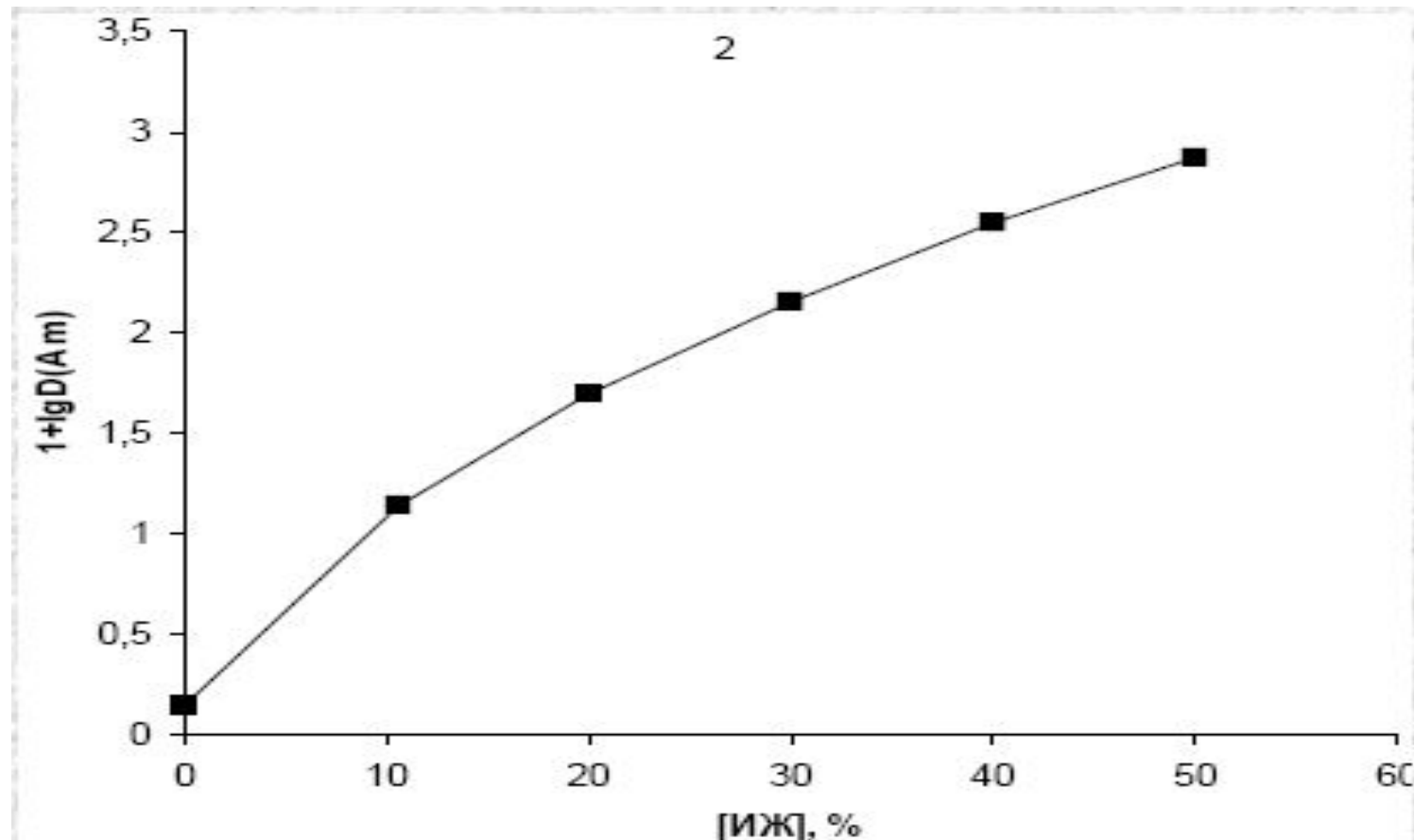
Пластифицирующие свойства ИЖ

Получение композиционных материалов с улучшенными физическими и механическими характеристиками.

По физическим характеристикам полимеры, пластифицированные ионными жидкостями, сопоставимы с полимерами, пластифицированными традиционными пластификаторами (диоктилфталатом), но более термически стабильны.

Green Solvents in Radiochemical Technologies

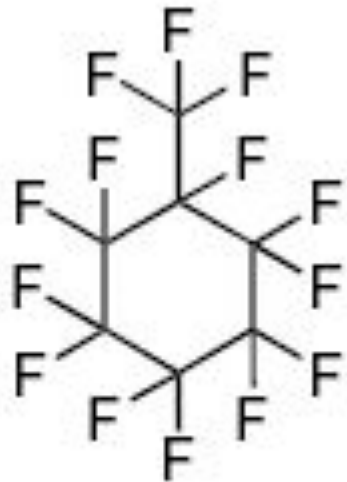
Extraction of U (VI), Pu (IV), Am (IV) in the presence of imidazolium and phosphonium ionic liquids from 3 M HNO₃



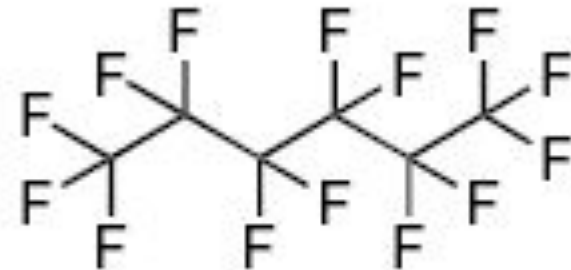
Khlopin Radium Institute, St-Petersburg, Russia

Фторированные бифазные растворители

Термин «фторированный» использован как аналог термина «водный» в 1994 г.



Perfluoromethylcyclohexane, PP2



Perfluorohexane, FC-72

Фторированные бифазные растворители

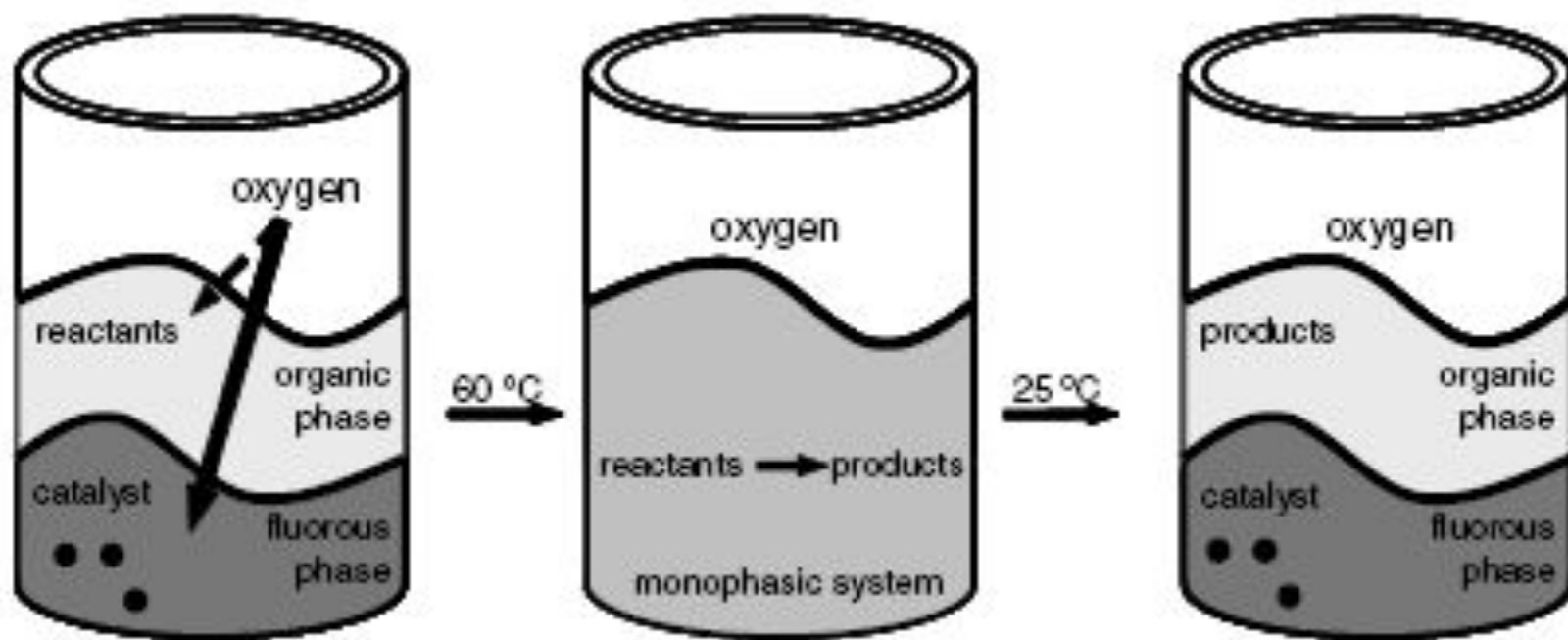
Perfluorocarbon	Formula	Mp (°C)	Bp (°C)	P _s ^a	O ₂ sol ^b	Density (g cm ⁻³)
<i>n</i> -Perfluorooctane	C ₈ F ₁₈	-25	103–105	0.55	52.1	1.74
<i>n</i> -Perfluorohexane, FC-72	C ₆ F ₁₄	-87	57	0.00	–	1.68
Perfluoromethylcyclohexane, PP2	C ₇ F ₁₄	-44.7	76.1	0.46	–	1.79
Perfluorodimethylcyclohexane, PP3	C ₈ F ₁₆	-55	101–102	0.58	–	1.83
Perfluorotributyl amine	(C ₄ F ₉) ₃ N	-50	178–180	0.68	38.4	1.90
Perfluorooctyl bromide	C ₈ F ₁₇ Br	–	142	–	52.7	1.89

Синтез из соответствующих углеводородов: фторирование с использованием фторида кобальта

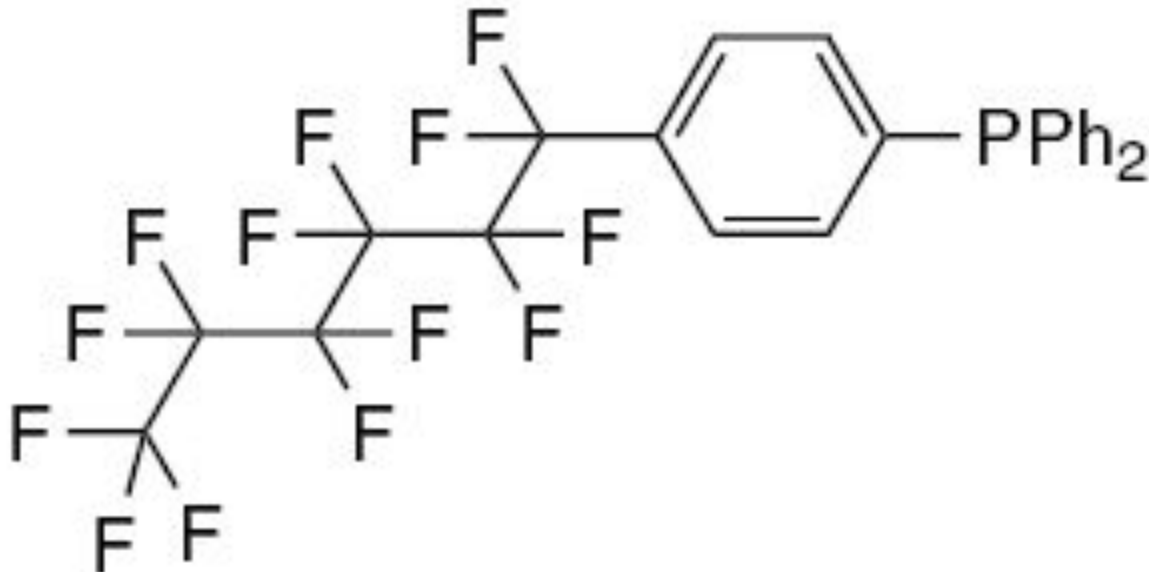
Фторированные бифазные растворители

- Высокая плотность
- Низкая полярность
- Малая растворимость в воде и ОР
- Высокая растворимость газов
(доставка кислорода тканям и органам, фторсодержащая эмульсия Oxygent™)
- Химически инертны
- Невзрывоопасны
- Малотоксичны
- Не разрушают озоновый слой

Фторированные бифазные растворители

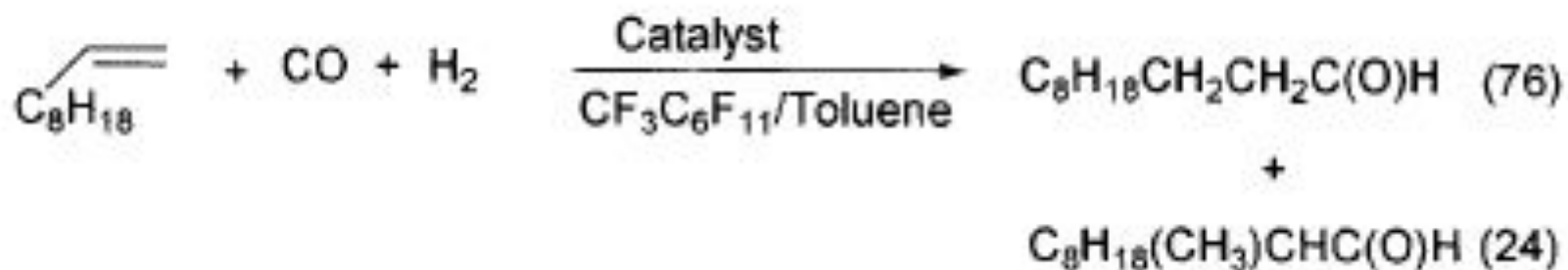


Катализаторы, растворимые в ФБР



Примеры реакций

Гидроформилирование олефинов

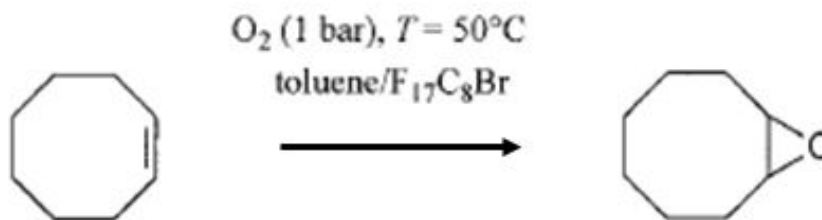


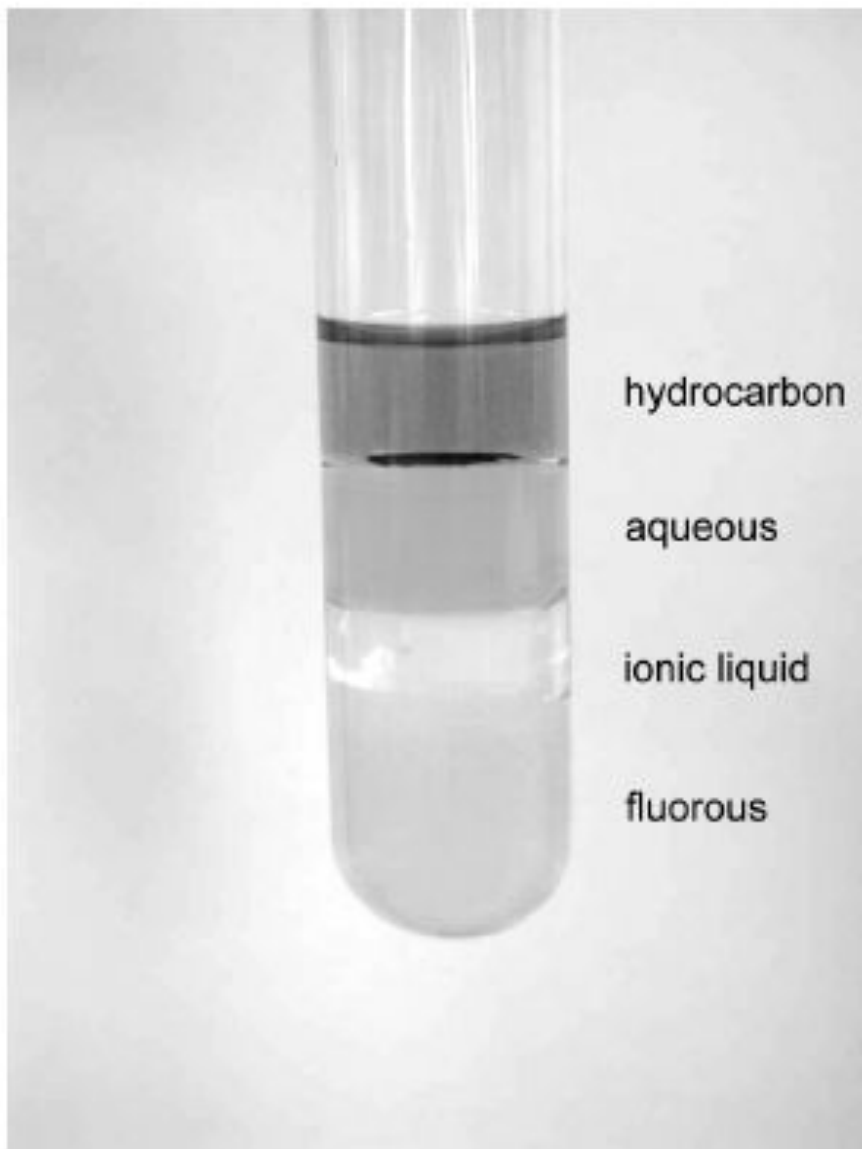
Органическая среда: проблема разделения альдегидов и катализатора

Водно-органическая среда: растворимость олефинов, побочные реакции с водой

Бифазная реакция с использованием

фторсодержащих растворителей: стоимость растворителей





Solvent for a particular application might be selected on the following criteria:

- The effect that the solvent has on the chemical reaction's products, mechanism, rate or equilibrium.
- The stability of substrates, products and (often delicate) catalysts, transition states and intermediates, in the solvent.
- Suitable liquid temperature range for useful reaction rates.
- Cost, which is a particularly important consideration when scaling up for industrial applications.

