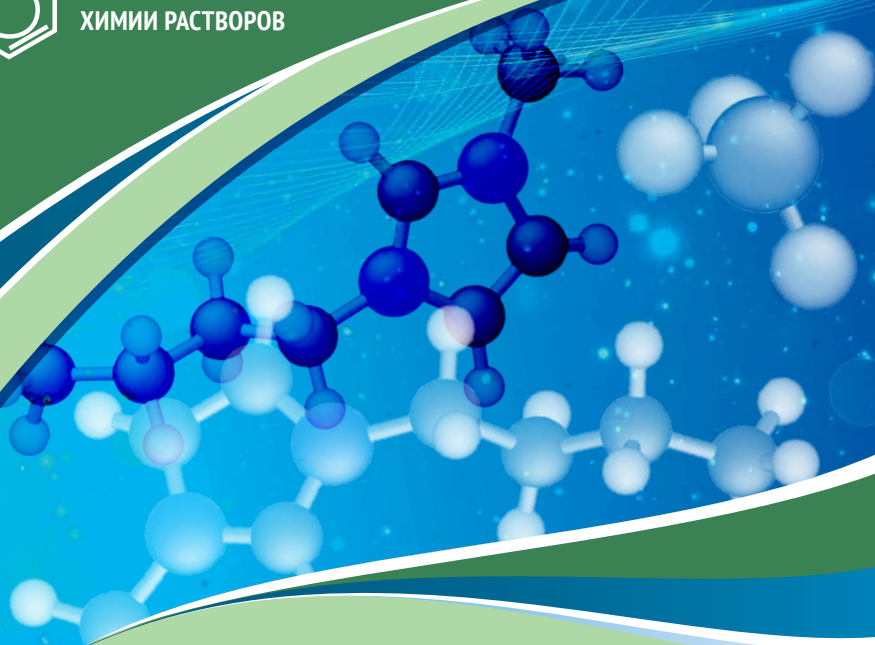


РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ
ИМ. Г.А. КРЕСТОВА



ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ РАСТВОРОВ



ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Иваново 2019

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ ИМ. Г.А. КРЕСТОВА



*Проблемы
химии растворов*

СЕРИЯ ОСНОВАНА В 1986 ГОДУ

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Ответственный редактор
академик
А.Ю. ЦИВАДЗЕ



ИВАНОВО
2019

УДК 544.353

ББК 24.5

И 75



**Издание осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований
по проекту № 19-13-00002, не подлежит продаже**

Авторы:

М. С. ГРУЗДЕВ, А. М. КОЛКЕР (Гл. 1), Л. А. АСЛАНОВ (Гл. 2), Л. М. КУСТОВ, Е. А. ЧЕРНИКОВА,
Л. М. ГЛУХОВ, В. Г. КРАСОВСКИЙ (Гл. 3), К. С. ЕГОРОВА, А. С. ДМИТРЕНОК, В. П. АНАНИКОВ (Гл. 4),
Л. П. САФОНОВА, Л. Э. ШМУКЛЕР, И. В. ФЕДОРОВА (Гл. 5), И. Г. ТАРХАНОВА, В. М. ЗЕЛИКМАН,
Б. В. РОМАНОВСКИЙ (Гл. 6), С. П. ВЕРЕВКИН (Гл. 7), А. С. ШАПЛОВ, Д. О. ПОНКРАТОВ, С. М. МОРОЗОВА,
Я. С. ВЫГОДСКИЙ (Гл. 8), С. В. СМИРНОВА, Т. О. САМАРИНА, И. В. ПЛЕТНЕВ (Гл. 9), Б. Н. СОЛОМОНОВ,
А. А. ХАЧАТРЯН (Гл. 10), М. В. ФЕДОТОВА (Гл. 11), Е. П. ГРИШИНА, Л. М. РАМЕНСКАЯ (Гл. 12)

Редакционная коллегия:

академик **А. Ю. Цивадзе** (главный редактор);

доктор химических наук **А. М. Колкер** (зам. главного редактора);

кандидат химических наук **Л. С. Ефремова** (ответственный секретарь);

академик **И. Л. Еременко**;

члены-корреспонденты РАН: **О. И. Койфман, В. Ю. Кукушкин**;

доктора химических наук: **А. В. Агафонов, В. А. Дуров, А. Г. Захаров, М. Г. Киселев, Т. Н. Ломова,
Н. Ж. Мамардашвили, Н. П. Новоселов, Г. Л. Перлович, Л. П. Сафонова, М. В. Федотова**

И 75 Ионные жидкости: теория и практика (Проблемы химии растворов) / Отв. ред.
А.Ю. Цивадзе. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2019. – 672 с.

ISBN 978-5-904580-67-4

Настоящая коллективная монография, пятнадцатая по счету книга в академической серии «Проблемы химии растворов», посвящена теории и практике ионных жидкостей (ИЖ). Спектр ИЖ достаточно широк, что связано с многочисленными комбинациями органических катионов и неорганических, органических или металлокомплексных анионов, образующих ИЖ. Этим объясняется разнообразие свойств и возможностей их использования. Большие перспективы практического применения ИЖ в самых различных областях техники и технологии требуют подбора ионных жидкостей для каждого конкретного процесса. Такой подбор становится возможным при определении взаимосвязи структура – свойство, которая характеризует взаимодействие между молекулами ИЖ, компонентами растворов и смесей, содержащих ионные жидкости. И это достижимо только путем интеграции экспериментальных, теоретических и расчетных методов. В данном направлении работают известные научные школы. В настоящей коллективной монографии, наряду с литературными данными, обобщен опыт фундаментальных и прикладных исследований ионных жидкостей, выполненных ведущими специалистами в этой области. Представленный в 12 главах монографии материал достаточно широк и многообразен. Здесь приведены важнейшие направления в исследовании и применении уникальных химических объектов, какими являются ионные жидкости. Это позволяет надеяться, что данная монография окажется полезной широкому кругу читателей: научным работникам, инженерам и технологам, преподавателям вузов и колледжей, учителям, студентам и аспирантам.

This collective monograph, the fifteenth book of academic series "Problems in the chemistry of solutions," is devoted to the theory and practice of ionic liquids. The range of IL is quite wide, which is associated with numerous combinations of organic and inorganic cations, organic or metal complex anions, forming IL. This explains the variety of IL properties and applications. Great prospects for the practical application of IL in the most diverse fields of technology and technology require the selection of ionic liquids for each specific process. Such selection becomes possible in the determination of the structure-property relation, which characterizes the interaction between IL molecules, the components of solutions and mixtures containing ionic liquids. It is achievable only through the integration of experimental, theoretical and computational methods. Leading scientific schools work in this direction. Presented collective monograph, along with the literature data, summarizes the experience of ionic liquids fundamental and applied research, performed by well-known scientists in this field. Material presented in 12 chapters of the monograph is quite wide and diverse. Here are the most important directions in the study and application of such unique chemical objects as ionic liquids. This allows us to hope that this monograph will be useful for a wide readership: scientists, engineers and technologists, teachers of schools, colleges and universities, students and postgraduate students.

УДК 544.353
ББК 24.5

ISBN 978-5-904580-67-4

© Коллектив авторов, 2019

© Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

<i>Предисловие</i>	10
--------------------------	----

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

М. С. Груздев, А. М. Колкер

Введение	16
1.1. Катионы	17
1.1.1. Пятичленные гетероциклические катионы	17
1.1.2. Шестичленные ароматические гетероциклические катионы	18
1.1.3. Ионные жидкости на основе солей аммония, фосфония и сульфония	19
1.1.4. Функционализированные катионы имидазолия	20
1.1.5. Хиральные катионы	20
1.1.6. Анионы	21
1.2. Синтез ионных жидкостей	22
1.2.1. Реакция алкилирования / кватернизации атома азота ..	22
1.2.2. Реакция обмена анионов (метатезис)	25
1.2.3. Ионообменные материалы (смолы) в синтезе ионных жидкостей	29
1.2.4. Ионные жидкости на основе кислоты Льюиса	33
1.2.5. Безгалогенный синтез ионных жидкостей	34
1.2.6. Протонные ионные жидкости	40
1.2.7. Микроволновое облучение в синтезе ионных жидкостей	42
1.2.8. Ультразвуковой синтез ионных жидкостей	44
1.2.9. Функционализированные ионные жидкости	44
1.2.10. Ионные жидкости на основе металлов	49
1.3. Постсинтетическая очистка ионных жидкостей	51
1.3.1. Дистилляция ионных жидкостей	55
1.3.2. Зонная плавка ионных жидкостей	56
1.4. Характеристика ионных жидкостей	57
Заключение	58
<i>Литература</i>	59

Глава 2

СТРУКТУРЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Л. А. Асланов

Введение	72
2.1. Основные обозначения и понятия	73
2.2. Структуры ИЖ на основе имидазолия	80
2.2.1. Доменная структура	80
2.2.2. Координационные сферы	88
2.2.3. Стэкинг	94
2.3. Структуры ИЖ на основе алкиламмония и алкилфосфония ...	99
2.4. Окупольная модель	109
Заключение	112
Литература	114

Глава 3

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ «ЗЕЛЕННЫХ» ТЕХНОЛОГИЙ

Л. М. Кустов, Е. А. Черникова, Л. М. Глухов, В. Г. Красовский

Введение	121
3.1. Основные свойства ИЖ	123
3.2. ИЖ в катализе и органическом синтезе	128
3.2.1. Алкилирование и ацилирование	130
3.2.2. Олигомеризация и димеризация олефинов	136
3.2.3. Метатезис	137
3.2.4. Изомеризация парафинов и алкилароматических углеводородов в ионных жидкостях	142
3.3. Разработка новых теплоносителей на основе ИЖ	146
Заключение	180
Литература	181

Глава 4

ТОКСИЧНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

К. С. Егорова, А. С. Дмитриенок, В. П. Анаников

Введение	193
4.1. Показатели токсичности ионных жидкостей	195
4.2. Цитотоксичность ионных жидкостей	198
4.3. Противомикробная активность ионных жидкостей	200
4.4. Фитотоксичность ионных жидкостей	204
4.5. Токсичность ионных жидкостей по отношению к животным .	207
4.6. Предполагаемые механизмы токсичности ионных жидкостей	208

4.7. Токсичность ионных жидкостей: общие закономерности	213
4.8. Биоразлагаемые ионные жидкости	214
4.9. Ионные жидкости как лекарственные препараты	216
Заключение	219
<i>Литература</i>	219

Глава 5

ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер, И. В. Федорова

Введение	225
5.1. Образование протонных ионных жидкостей	226
5.2. Структура ионных пар из результатов квантово-химических расчетов	233
5.2.1. Ионные пары с алкиламмониевым катионом	236
5.2.2. Ионные пары с катионом триэтаноламмония	240
5.3. Физико-химические свойства протонных ионных жидкостей на основе триэтил- и триэтаноаммония.	245
5.3.1. Термические характеристики	245
5.3.2. Электропроводность	252
5.3.3. Электрохимическая стабильность.	255
Заклучение	258
<i>Литература</i>	259

Глава 6

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

И. Г. Тарханова, В. М. Зеликман, Б. В. Романовский

Введение	265
6.1. Синтез иммобилизованных ИЖ	266
6.2. Физико-химические свойства композиций с иммобилизованными ИЖ	280
6.2.1. Текстурные характеристики.	280
6.2.2. Динамические свойства: вязкость и диффузия	284
6.2.3. Термическая стабильность	286
6.3. Каталитические свойства иммобилизованных ИЖ	290
6.3.1. Кислотный катализ: алкилирование и этерификация	290
6.3.2. Селективное гидрирование в тонком химическом синтезе	292
6.3.3. Асимметричный катализ	294
6.3.4. Реакции изомеризации и олигомеризации.	296
6.3.5. Реакции сочетания по Сузуки	297
6.3.6. Реакции сочетания по Хеку	299

6.3.7. Реакция Дильса – Альдера	301
6.3.8. Реакция гидроформилирования олефинов	302
6.3.9. Галогенирование	303
6.3.10. Реакция Зандмейера	308
<i>Литература</i>	311

Глава 7

СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО В ТЕРМОДИНАМИКЕ ИСПАРЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

С. П. Вревкин

Введение	320
7.1. Термодинамика испарения	322
7.1.1. Проблематика, методы и температурная корректировка	322
7.1.2. Абсолютное давление пара ионных жидкостей	325
7.2. Энтальпии испарения: соотношение структура – свойство ...	327
7.2.1. Действительно ли длина алкильной цепи имеет значение?	327
7.2.2. Существует ли разница между ионными жидкостями и молекулярными жидкостями? CH ₂ -инкремент	334
7.2.3. Асимметричные и симметричные ИЖ на основе алкилимидазолия	336
7.2.4. «Эмпирические правила» для быстрой оценки и подтверждения энтальпий испарения	338
7.2.5. Существует ли анионная зависимость?	342
7.3. Прогнозирование энтальпий испарения	350
7.3.1. Эмпирические методы, основанные на измеряемых физико-химических свойствах	350
7.3.2. Эмпирические методы, основанные на правилах аддитивности групп.	354
7.4. Дисперсия и правила водородной связи в протонных и апротонных ИЖ.	366
7.4.1. Термодинамика испарения этил-аммоний нитрата ...	366
7.4.2. Почему энтальпии испарения апротонных ИЖ значительно выше, чем протонных ИЖ?	372
7.4.3. Как количественно определить дисперсионные силы в апротонных ИЖ?	378
Заключение	383
<i>Литература</i>	384

Глава 8

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

А. С. Шаплов, Д. О. Понкратов, С. М. Морозова, Я. С. Выгодский

Введение	391
8.1. ИЖ как растворители в синтезе полимеров	391
8.1.1. Полимеризация в ИЖ	392
8.1.2. Поликонденсация в ИЖ	403
8.1.3. Другие области применения ИЖ в полимерном синтезе	405
8.2. Полиионные жидкости	407
8.2.1. Методы получения ПИЖ.	409
8.2.2. Свойства ПИЖ.	439
8.3. Применение ПИЖ.	442
8.3.1. Электролиты электрохимических устройств	442
8.3.2. Сорбция и разделение газов.	447
8.3.3. Жидкофазная сорбция.	450
8.3.4. Химические сенсоры	451
8.3.5. Катализ.	452
8.3.6. Другие области применения	452
Заключение	453
Литература	454

Глава 9

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ЭКСТРАКЦИИ

С. В. Смирнова, Т. О. Самарина, И. В. Плетнев

Введение	468
9.1. Некоторые свойства ИЖ, важные для экстракции	471
9.1.1. Взаимная растворимость ИЖ / вода	471
9.1.2. Полярность ИЖ.	474
9.2. Ионные жидкости в экстракции металлов.	474
9.2.1. Экстракция металлов в классические ионные жидкости	475
9.3. Аммониевые и фосфониевые ИЖ для экстракции металлов. .	482
9.3.1. Аммониевые и фосфониевые ИЖ + органический разбавитель	483
9.3.2. Комплексообразующие аммониевые и фосфониевые ИЖ в качестве экстрагентов	489
9.3.3. Комплексообразующие аммониевые и фосфониевые ИЖ в качестве разбавителей экстрагентов	492
9.4. Экстракция органических соединений в ионные жидкости ..	495
9.4.1. Экстракция органических соединений в ИЖ с катионами замещенного имидазолия.	495
9.5. Сравнение ИЖ с другими экстракционными растворителями.	500

9.6. Экстракция органических соединений в аммониевые и фосфониевые ИЖ	502
9.7. Ионные жидкости в микроэкстракции	507
Сокращения и обозначения	524
<i>Литература</i>	526

Глава 10

ТЕРМОХИМИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Б. Н. Соломонов, А. А. Хачатрян

Введение	543
10.1. Основные определения и понятия	544
10.2. Сольвофобный эффект в ионных жидкостях	546
10.3. Сольватации алканов в ионных жидкостях	549
10.4. Влияние поляризуемости молекулы растворенного вещества на энтальпию его сольватации в ионных жидкостях.	552
10.5. Влияние полярности молекулы растворяемого вещества на энтальпию его сольватации в ИЖ	555
10.6. Аддитивность в энтальпиях сольватации ароматических соединений в ИЖ	558
10.7. Энтальпия специфического взаимодействия органических неэлектролитов с ионными жидкостями.	561
Заключение	567
<i>Литература</i>	568

Глава 11

БИОАКТИВНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ БЕЛКОВ

М. В. Федотова

Введение	571
11.1. Биоактивность и биосовместимость ионных жидкостей	572
11.2. Влияние ионных жидкостей на стабильность белков	579
11.3. Белки в водных растворах ионных жидкостей. Гидратация и структурные переходы белков в водных растворах ионных жидкостей	581
11.3.1. Серии Гофмейстера	584
11.3.2. Концентрационный эффект и структурные переходы белков	589
11.4. Биоионные жидкости: взаимодействие с белками	591
Заключение	593
<i>Литература</i>	594

Глава 12

ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е. П. Гришина, Л. М. Раменская

Введение	603
12.1. Физико-химические и электрохимические свойства имидазольных ионных жидкостей	604
12.1.1. Плотность	604
12.1.2. Вязкость	606
12.1.3. Термодинамические характеристики	608
12.1.4. Электропроводность	612
12.1.5. Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в ионных жидкостях	622
12.2. Электрохимическое осаждение металлов в имидазольных ионных жидкостях	628
12.2.1. Электрохимическое осаждение серебряных покрытий из ионных жидкостей	628
12.2.2. Электрохимическое осаждение меди из ионной жидкости $[C_4MIm][Br]-CuBr_2$	630
12.3. Коррозионные свойства имидазольных ионных жидкостей ..	635
12.3.1. Коррозия и анодное окисление меди в ионных жидкостях на основе $[C_4MIm][Br]$	635
12.3.2. Коррозионная система $[C_4MIm][Br]-AgBr Cu$	639
12.3.3. Анодное окисление и коррозия серебра в ионных жидкостях на основе $[C_4MIm][Br]$	642
12.3.4. Коррозия алюминия в ионных жидкостях с катионом $[C_4MIm]^+$	645
12.3.5. Анодное окисление тантала и ниобия в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$	650
12.3.6. Прикладное значение коррозионных процессов в ИЖ	652
12.4. Электрохимическая устойчивость ионных жидкостей	655
12.4.1. Анодное окисление ионных жидкостей	656
12.4.2. Катодное восстановление ионных жидкостей	659
Заключение	661
Литература	661

ПРЕДИСЛОВИЕ

Настоящая коллективная монография является пятнадцатой монографией в серии «Проблемы химии растворов», которая была основана в 1986 году в Институте химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук. Этот коллективный труд посвящен теории и практике ионных жидкостей.

Термин «ионные жидкости» прочно вошел в химический лексикон в конце прошлого века, когда появились работы по поиску новых электролитных систем для химических источников тока, устойчивых к кислороду воздуха и влаге. Такими системами оказались соли имидазолия с анионами BF_4^- и MeCO_2^- (J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chemical Communications* (1992), 13:965–967). С тех пор количество работ, посвященных исследованию ионных жидкостей, растет в геометрической прогрессии, превышая ежегодные темпы роста в других научных областях. Это свидетельствует о том, что всё больше и больше исследователей ведут свои работы в данном перспективном направлении химической науки. Появилось большое число междисциплинарных работ в исследовании ИЖ, включающих химию, физику, материаловедение, биологию, экологию, медицину, инженерию и т.д.

К настоящему времени сложилось определение, что ионные жидкости (ИЖ) – это полностью состоящие из ионов соединения с температурой плавления ниже 100°C . Исторически первый пример синтеза ионной жидкости связан с работой российского ученого Пауля Вальдена (Walden, 1914 год), когда реакцией нейтрализации концентрированной азотной кислоты и водного раствора этиламина был получен нитрат этиламмония с температурой плавления 12°C . В принципе, число ИЖ очень велико, что связано с многочисленными комбинациями подходящих органических катионов и неорганических, органических или металлокомплексных анионов, образующих ИЖ. Этим объясняется разнообразие свойств и возможностей практического использования ионных жидкостей. Исследователям и инженерам часто требуется подобрать ионную жидкость для конкретного процесса. Для установления взаимосвязи структура – свойство, характеризующей взаимодействие между молекулами ИЖ, компонентами растворов и смесей, содержащих ионные жидкости, необходима интеграция экспериментальных, теоретических и расчетных методов. В этом направлении работают известные научные школы.

В настоящей коллективной монографии, наряду с литературными данными, обобщен накопленный авторами опыт фундаменталь-

ных и прикладных исследований ионных жидкостей, выполненных в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова, Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Казанском (Приволжском) федеральном университете, Институте химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, факультете физической химии Университета Ростока (Германия), Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН.

Значительная часть этих исследований проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Российского научного фонда.

В двенадцати главах книги, написанных известными учеными, внесшими свой вклад в данную тематическую проблему, представлен широкий спектр исследований и применения ионных жидкостей.

В первой главе монографии (М. С. Груздев, А. М. Колкер) рассмотрены основные методы синтеза и выделения ионных жидкостей. Представлены данные по классическим синтетическим подходам наработки соединений. Рассмотрены основные классы получаемых веществ, а также новые функциональные группы в структуре катиона, которые существенно влияют на свойства конечных ИЖ. Обсуждаются методы очистки и идентификации ионных жидкостей. Рассмотрены основные сопутствующие примеси и методики их отделения с деколоризацией целевой ионной жидкости.

Во второй главе (Л. А. Асланов) рассмотрены современные воззрения на строение ИЖ в жидком и кристаллическом состояниях. Описано наноструктурирование ИЖ с полярными и неполярными доменами, которые образуются посредством самосборки. Рассмотрено влияние электростатических взаимодействий, упаковок ионов и водородных связей на результаты самосборки ИЖ и возникающие при этом структуры в жидком состоянии. Отмечается, что составы и структуры катионов и анионов ИЖ в значительной мере предопределяют взаимодействия между ними, а вместе с ними структуры и свойства ИЖ. Уделено внимание рентгено- и нейтронографическим методам исследования процессов самосборки ИЖ. Рассматриваются образующиеся жидкокристаллические мезофазы ИЖ.

Третья глава (Л. М. Кустов, Е. А. Черникова, Л. М. Глухов, В. Г. Красовский) посвящена ионным жидкостям для «зеленых» технологий. В ней рассмотрены перспективы использования ИЖ в качестве катализаторов и каталитических сред для некоторых промышленно важных процессов, характеризующихся атомной эффективностью 100 % (изомеризация, алкилирование, метатезис). Проанализированы практические аспекты и перспективы использования «зеленых» ИЖ и их применение в таких областях, как: каталитические процессы основного органического синтеза и нефтехимии; теплоносители

и жидкие фазы для применения в открытом космосе (транспортно-энергетические модули для доставки грузов на орбиту, лунный телескоп). Рассмотрены теплофизические и физико-химические свойства ИЖ в сравнении со свойствами известных теплоносителей.

В четвертой главе (К. С. Егорова, А. С. Дмитренко, В. П. Анаников), посвященной токсичности ИЖ, отмечается: благодаря обширным накопленным данным по биологической активности ионных жидкостей, стало понятно, что в действительности они могут оказывать весьма сильное воздействие на окружающую среду. В главе приводится обзор последних данных по токсичности ионных жидкостей, полученных на различных биологических системах (изолированных ферментах, клеточных культурах и сложных многоклеточных организмах), а также затрагиваются вопросы разработки биоразлагаемых ионных жидкостей. Особое внимание уделено механизмам, лежащим в основе токсических эффектов ионных жидкостей.

В пятой главе (Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер, И. В. Федорова), рассмотрены структурные особенности протонных ионных жидкостей (ПИЖ), связанные с образованием водородных связей. Эти результаты получены на основе как численного, так и физического эксперимента. Проведен анализ влияния катиона и аниона на такие свойства протонных ИЖ, как термическая и электрохимическая стабильность, электропроводность, вязкость, плотность; рассмотрены основные области практического применения протонных ионных жидкостей.

Шестая глава (И. Г. Тарханова, В. М. Зеликман, Б. В. Романовский) посвящена иммобилизованным ИЖ. Здесь рассмотрены основные пути синтеза каталитических материалов на основе иммобилизованных ИЖ, а также методы исследования их физико-химических свойств. Далее рассмотрены примеры использования композиций в качестве гетерогенных катализаторов в жидкофазных и газофазных реакциях различных классов соединений: окисления, алкилирования, изомеризации, гидрирования, тонкого органического синтеза. Описаны практически важные процессы основной и тонкой химии, как проведенные самими авторами, так и приведенные в литературных источниках последних лет.

В седьмой главе (С. П. Веревкин) рассматриваются термодинамические аспекты испарения ИЖ. Здесь собраны и критически проанализированы в терминах соотношения структура – свойство данные по давлению пара и энтальпии испарения для большого числа ионных жидкостей на основе имидазолия, пиридиния и пирролидиния. Обсуждается неоднозначность процедуры экстраполяции энтальпий испарения на стандартную температуру 298 К. Предложены два простых метода температурной корректировки энтальпий испарения. Выявлены зависимости энтальпий испарения от физико-химических

параметров, специфичных для взаимодействия катионов и анионов. Разработан простой метод групповых вкладов для прогнозирования энтальпий испарения ИЖ на основе алкилимидазолия.

Восьмая глава (А. С. Шаплов, Д. О. Понкратов, С. М. Морозова, Я. С. Выгодский) посвящена ионным жидкостям в полимерной химии. Здесь отмечается, что введение структурных фрагментов ИЖ в макромолекулы привело к созданию нового типа полиэлектролитов – полиионных жидкостей, в которых способность к образованию покрытий, гелей, пленок, мембран и других полимерных материалов сочетается с уникальными свойствами, присущими ИЖ. В главе систематизированы различные способы синтеза полимерных ИЖ. Особое внимание обращается на влияние химического строения таких ИЖ на их физико-химические свойства. Отмечается, что применение ИЖ в качестве наполнителей для незаряженных и ионных полимеров позволяет варьировать их свойства. Показана возможность направленного регулирования свойств полимеров изменением природы ионных центров, что обусловило широкое использование новых полиэлектролитов и композитов на основе ИЖ в различных технологиях.

Девятая глава (С. В. Смирнова, Т. О. Самарина, И. В. Плетнев) посвящена применению ИЖ в экстракции. Обсуждаются важные для экстракции свойства ИЖ, проводится сравнение ИЖ различных типов – «классических», основанных на катионах замещенного имидазолия и фторсодержащих анионах, и нетрадиционных, использующих иные катионы и анионы. Рассматриваются сольватационные свойства ИЖ в сравнении со свойствами традиционных растворителей, место ИЖ в ряду экстракционных растворителей. Обсуждаются современные «усовершенствованные» ИЖ (нефторированные, содержащие комплексообразующие центры, гидрофильно-гидрофобные). Дан подробный обзор работ по экстракции ионов металлов и органических соединений в ИЖ для целей химического анализа. Подробно разбираются особенности микроэкстракционного концентрирования, развитие и совершенствование методов жидкостной и парофазной микроэкстракции. Особое внимание уделено не смешивающимся с водой ИЖ и экстракции из водных растворов. Обсуждаются различные подходы к использованию ИЖ в экстракции: в качестве «инертных» разбавителей комплексообразующих реагентов для экстракции металлов; экстракционных растворителей / экстрагентов, активных по отношению к экстрагируемому веществу в отсутствие или при наличии разбавителя (молекулярного растворителя или ИЖ). Представлены наиболее важные применения ИЖ для экстракции органических соединений; закономерности экстракции органических соединений разных классов (фенолы, амины, полифункциональные

соединения и др.), а также особенности экстракции биологически важных соединений (аминокислоты, биогенные амины, белки) в ионные жидкости.

В десятой главе (Б. Н. Соломонов, А. А. Хачатрян) проведен анализ и обобщены экспериментальные данные по энтальпиям растворения и сольватации органических неэлектролитов в ионных жидкостях, полученные как самими авторами, так из известных литературных источников. Выявлены особенности в термохимии растворения и сольватации органических неэлектролитов в ионных жидкостях по сравнению с традиционными органическими растворителями-неэлектролитами. Для этого был использован разработанный ранее авторами подход к анализу термохимии сольватации соединений в традиционных растворителях. В основе подхода лежат соотношения между термохимическими данными по энтальпиям сольватации органических неэлектролитов, которые обусловлены, с одной стороны, различными типами межмолекулярных взаимодействий, а с другой – структурными элементами молекул растворяемых соединений. Рассмотрен вклад сольвофобного эффекта в энтальпию сольватации органических неэлектролитов в ионных жидкостях. Исследовано влияние электронных свойств молекулы растворяемого вещества (поляризуемость, дипольный момент) на энтальпию сольватации в ионных жидкостях. Проведено сопоставление результатов по термохимии растворения и сольватации органических неэлектролитов в ионных жидкостях с полученными ранее результатами в традиционных органических растворителях-неэлектролитах.

Одиннадцатая глава (М. В. Федотова) посвящена биоактивным ионным жидкостям и их взаимодействиям с биосистемами. Подробно рассмотрены взаимодействия таких соединений с биомолекулами, в частности белками и ферментами. Проанализировано стабилизирующее / дестабилизирующее действие на биомолекулы биоактивных ионных жидкостей. Рассматривается влияние ионной гидратации и специфических ионных эффектов на состояние и функционирование биомолекул в водных растворах биоионных жидкостей. Отдельный раздел посвящен ионным жидкостям на основе холина, функционализированным аминокислотами, и их взаимодействию с белками.

В двенадцатой главе (Е. П. Гришина, Л. М. Раменская) приведены данные о физико-химических, электрохимических и коррозионных свойствах ряда N,N'-диалкилимидазольных ионных жидкостей и электролитных систем на их основе для применения в электрохимических накопителях и преобразователях электрической энергии и для получения тонких металлических пленок. В свете проблем применения ИЖ в электрохимической отрасли даны характеристики температурного поведения электропроводности, электрохимической

устойчивости, вязкости, плотности ионных жидкостей с различными анионами и длиной цепи алкильного заместителя в катионе N,N'-диалкилимидазолия, растворов солей металлов в галоидных ИЖ и композитов полимер / имидазольная ИЖ. Представлены термодинамические характеристики N,N'-диалкилимидазольных ионных жидкостей и электролитных систем на их основе; рассмотрено электрохимическое поведение металлов, широко применяемых в изделиях электронной техники (серебро, медь, титан, тантал, алюминий), в имидазольных ИЖ. Рассмотрены некоторые аспекты влияния примеси воды на физико-химические, электрохимические и коррозионные свойства N,N'-диалкилимидазольных ИЖ с различными неорганическими и органическими анионами, а также смеси ИЖ с солями некоторых металлов и полимеров.

Представленный в 12 главах монографии материал достаточно широк и многообразен. Здесь приведены важнейшие направления в исследовании и применении уникальных химических объектов, какими являются ионные жидкости. Это позволяет нам надеяться, что данная монография окажется полезной широкому кругу читателей: научным работникам, инженерам и технологам, преподавателям вузов и колледжей, учителям, студентам и аспирантам.

От имени редакционной коллегии серии «Проблемы химии растворов» благодарим всех, кто участвовал в подготовке и издании настоящей монографии.

Академик А. Ю. Цивадзе
Доктор химических наук, профессор А. М. Колкер

Глава 1

ОСНОВНЫЕ СИНТЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

М. С. Груздев, А. М. Колкер

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) по сути своей являются органическими солями, температура плавления которых ниже некоторой условной величины, обычно принимаемой за 100 °С. В ранней литературе по данной теме подразумевалось, что ИЖ обладают очень схожими свойствами как класс, однако сейчас признано, что свойства их весьма разнообразны и единственным общим свойством ИЖ можно считать ионную или протонную проводимость [1]. Первый пример синтеза ионной жидкости относится к работам российского ученого Пауля Вальдена (Walden, 1914 год) и связан с получением нитрата этиламмония. Реакцией нейтрализации концентрированной азотной кислоты и водного раствора этиламина была получена низкотемпературная ионная жидкость с температурой плавления 12 °С. С тех пор число возможных структур ионных жидкостей и вариация их свойств возросли во много раз. В принципе, их количество определяется возможным сочетанием подходящих органических катионов и неорганических, органических или металлокомплексных анионов. Методы синтеза ИЖ становятся всё более разнообразными, в результате чего получают комплексные (сложные) соединения. В данной главе приводится обзор синтетических подходов, используемых в настоящее время. Исследователь, приступающий к синтезу нового целевого соединения, сможет легко оценить методы синтеза, которые можно применить, решая ту или иную препаративную задачу.

В главе рассмотрены основные методы синтеза и выделения ионных жидкостей. Представлены данные по классическим синтетическим подходам наработки соединений. Рассмотрены основные классы получаемых веществ, а также новые функциональные группы в структуре катиона, которые существенно влияют на свойства конечных ИЖ (электропроводность, температура плавления). Также будет обсужден ряд вопросов очистки и идентификации ионных жидко-

стей, которые могут возникнуть в процессе получения целевого продукта. Рассмотрены основные сопутствующие примеси и методики их отделения с деколоризацией целевой ионной жидкости. Представляется целесообразным начать главу с характеристики образующих ИЖ катионов и анионов.

1.1. Катионы

Катион ИЖ обычно представляет собой органическую частицу низкой симметрии. Большинство ИЖ, которые к настоящему времени описаны, основаны на полностью замещенных катионах солей аммония, сульфония, фосфония, имидазолия, пиридиния, пирролидиния, тиазолия, оксазолия, пиразолия. Исследования в основном касались ИЖ, существующих при комнатной температуре и состоящих из асимметричных катионов солей диалкилимидазолия, связанных с различными анионами. Через модификацию катиона можно менять свойства жидкости, а именно температуру плавления и диапазон существования жидкой (метастабильный расплав) фазы [2], вязкость [3], смешиваемость с растворителями [4]. В зависимости от катиона ИЖ можно разделить на 6 групп: пятичленные гетероциклические катионы; шестичленные ароматические гетероциклические катионы; катионы аммония, фосфония и сульфония; функционализированные катионы имидазола и хиральные катионы. Ниже дается краткий обзор этих групп ИЖ-катионов.

1.1.1. Пятичленные гетероциклические катионы

На **рис. 1.1** показаны некоторые пятичленные катионы (имидазолиум, пиразолиум, триазолиум, тиазолиум и оксазолиум). В то время как галогенидные соли обычно находятся в твердом состоянии при комнатной температуре, существует много анионов, которые понижают температуру плавления солей ниже комнатной. Обычно полагают, что несимметричные N,N'-алкилимидазолевые катионы дают соли с наименьшей температурой плавления, однако дибутил-, диоктил-, динонил- и дидецилимидазолиум гексафторфосфаты также находятся в жидком состоянии при комнатной температуре [5]. Катионы 1-бутил-3-метил- и 1-этил-3-метилимидазолия являются, вероятно, самыми исследуемыми структурами данного класса. Немного обособленно стоят представители N,N-диалкилпирролидиниума [6].

Аналогично, галогенидные соли триазиолиума находятся в твердом состоянии при комнатной температуре, но метатезис (замена) аниона такими группами, как бис(трифторметансульфонил)амид, трифлат или тетрафторборат, понижает температуру плавления до комнатной и ниже.

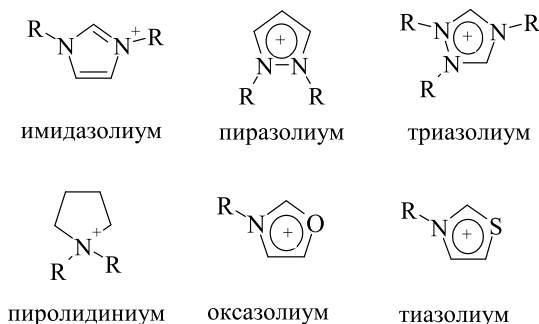


Рис. 1.1. Примеры пятичленных гетероциклических катионов

1.1.2. Шестичленные ароматические гетероциклические катионы

Примером гетероциклических ИЖ, существующих при комнатной температуре, являются пиридиновые ИЖ. Такие соединения были известны давно, но они вызывали меньший интерес, чем группа имидазолов. Это, вероятно, связано с их ограниченной стабильностью в присутствии нуклеофилов и токсичностью пиридина. Гордон с соавторами [7] получил ряд гексафторфосфатных солей пиридиния с длинными алкильными цепочками (C–C), в качестве N-заместителя, с температурами плавления ряда веществ ниже 100 °C.

На **рис. 1.2** показаны некоторые ароматические катионы, которые были исследованы в качестве ИЖ, такие как катионы пиридиниума, виологеноподобные (4,4'-бипиридиниум), бензотриазиолиума и изохинолиниума. В последнее время интерес вызывают ИЖ семейства виологенов. Хотя большинство виологенов обычно представляет собой твердые вещества с очень высокой температурой плавления, но их модификация приводит к понижению T_m , хотя и не доходящей до комнатной температуры. Было найдено, что ИЖ на основе бензотриазолина являются хорошими растворителями для ароматических соединений [8].

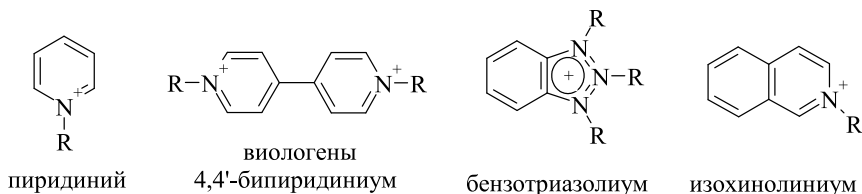


Рис. 1.2. Примеры шестичленных ароматических гетероциклических катионов

1.1.3. Ионные жидкости на основе солей аммония, фосфония и сульфония

Четвертичные и третичные соли известны уже достаточно давно. Некоторые их катионы показаны на **рис. 1.3**. Ранние исследования на предмет использования их в качестве низкотемпературных ИЖ показали, что требуются более длинные алкильные фрагменты для достижения температур плавления ниже 100 °С. Для тетраалкиламмониевых солей это обычно достигается алкилированием исходного амина. Для получения низких температур плавления зачастую необходимы по крайней мере две или три различные алкильные группы. Последнее достигается алкилированием в несколько этапов.

Стоит отметить, что низкотемпературные ионные жидкости (room temperature ionic liquids – RTIL) на основе фосфония известны и находят всё большее применение в органическом синтезе и других областях [9]. В литературе на удивление мало работ с характеристикой их физических свойств [10] и установлением закономерностей между структурой соли и температурой плавления. В качестве примера можно привести гидросульфат тетрабутилфосфония с $T_{пл} = 122\text{--}124$ °С. В то же время гидросульфат трибутилдецилфосфониевого – это жидкость при комнатной температуре [11]. Вязкость фосфониевых ИЖ обычно несколько выше, чем у аммониевых, но быстро уменьшается с повышением температуры. Также у фосфониевых солей, как правило, более высокая термостабильность, чем у аммониевых [10]. Фосфониевые соли обычно получают алкилированием исходного фос-



Рис. 1.3. Аммониевый, фосфониевый и сульфониевый катионы

фина [12]. Для более крупных фосфониевых катионов это достаточно просто осуществить, но способность более легких алкилфосфинов к самовоспламенению затрудняет этот процесс.

Одним из наименее исследованных классов ИЖ являются соли триалкилсульфония. Предполагается, что температура плавления и плотность должны понижаться с увеличением размера катиона. Однако вязкость достигает минимума у триэтиловой соли, а затем значительно увеличивается у трибутилового соединения.

1.1.4. Функционализированные катионы имидазолия

Последние успехи в области ИЖ позволили синтезировать функционализированные ИЖ (**рис. 1.4**), в которых функциональная группа присоединяется к катиону или аниону ИЖ ковалентной связью. Можно предполагать, что эти функционализированные ИЖ будут далее расширить область применения ИЖ в химии [13].

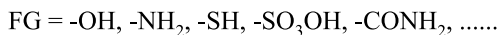
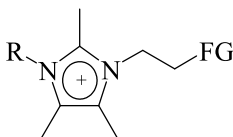


Рис. 1.4. Схематическое изображение имидазольных катионов с функциональной группой

1.1.5. Хиральные катионы

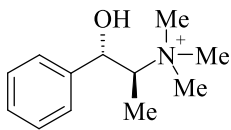


Рис. 1.5. Катион (1S, 2R)-(+)-N,N-диметилэфедриниума

Хиральные ИЖ могут найти применение во многих областях науки и техники, хотя синтез хиральных ИЖ еще только развивается. Например, сообщалось о применении хиральных ИЖ на основе эфедрина (**рис. 1.5**) в качестве стационарной (твердой) фазы газовой хроматографии [14].

Хиральные ИЖ получают с помощью симметричного синтеза (**схема 1.1 а**) или из хиральных исходных материалов ((S)-1-бromo-2-метилбутан) (**схема 1.1 б**) [15].

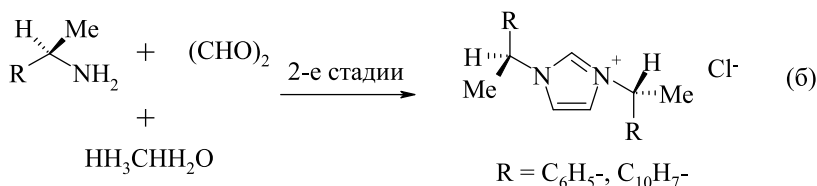
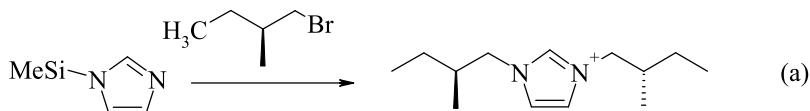
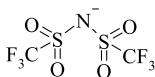


Схема 1.1. Синтез хиральных катионов [15]

1.1.6. Анионы

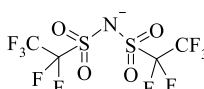
Анионы, которые образуют низкотемпературные ИЖ, обычно представляют собой слабоосновные неорганические или органические соединения, имеющие диффузный или защищенный отрицательный заряд. По аниону ИЖ делятся на 6 групп:

- (1) ИЖ на основе $AlCl_3$ и органические соли [16];
- (2) ИЖ на основе анионов типа PF_6^- [5, 17], BF_4^- [18, 19], SbF_6^- [17];
- (3) ИЖ на основе анионов: (a) [20, 21], (b) [22, 23], (c) [21] и (d) [8] (рис. 1.6);



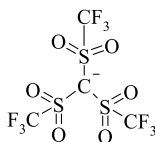
(a)

бис(трифторметансульфонил)амид



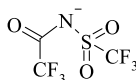
(b)

бис(пентафторэтилсульфонил)амид



(c)

трис(трифторметансульфонил)метанид



(d)

2,2,2-трифторо-N-(трифторметансульфонил)ацетамид

Рис. 1.6. Амид и метанид анионы

(4) ИЖ на основе алкилсульфата [23], алкилсульфоната [24], алкилфосфата [10], алкилфосфината [10] и алкилфосфоната [10] (**рис. 1.7**);

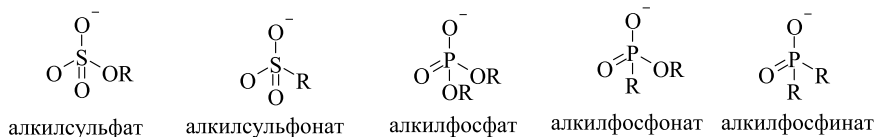


Рис. 1.7. Фосфат, фосфонат, фосфинат, сульфат, сульфонат анионы

(5) ИЖ на основе мезилата, [25, 26] тозилата ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$) [26, 27], трифторацетата (CF_3COO^-) [3, 27], ацетата (CH_3COO^-) [8], тиоцианата SCN^- [28, 29], трифлата (CF_3SO_3^-) [17, 19, 30] и дицианамида $[(\text{N}(\text{CN})_2)^-]$ [31, 32];

(6) ИЖ на основе таких анионов, как бораты [33] и карбораны (**рис. 1.8**) [34].

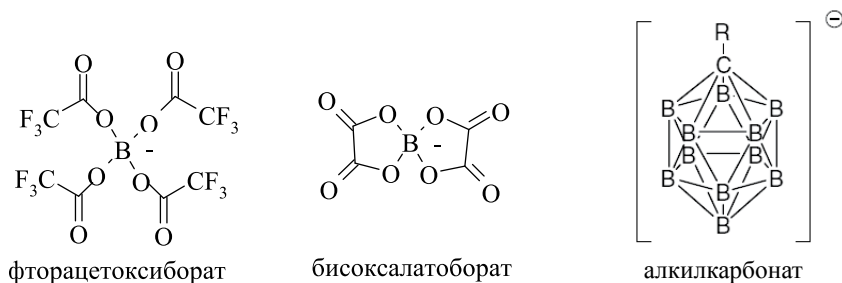


Рис. 1.8. Борат и боран-анионы

1.2. Синтез ионных жидкостей

1.2.1. Реакция алкилирования / кватернизации атома азота

ИЖ обычно получают двумя основными способами: простым алкилированием (реакция кватернизации) или протонированием. Наиболее часто используемый метод синтеза ИЖ заключается в алкилировании 1-метилимидазола с галогеналканом [35]. Главным преимуществом данного метода является доступность дешевых галогеналканов и относительно умеренные температуры, при которых проходят реакции. Реакционная способность галогеналканов увеличивается от хлорида к бромиду и йодиду, соответственно. Йодалкан является наиболее реакционноспособным. Использование йодал-

канов требует низких температур и большого разбавления с целью предотвратить быстрое образование продукта, способное вызвать локальные очаги высокой температуры и неконтролируемую реакцию. Кроме того, реакционную смесь требуется оградить от света, т. к. анион йода является фотоактивным, что делает очистку ИЖ довольно хлопотным делом. Стоит отметить, что очень прочная связь C–F фторалканов мешает использованию их для синтеза ИЖ [36].

Простота метода алкилирования, добавление галогеналкана к перемешиваемому раствору 1-алкилимидазола при нагревании, делает легкой кватернизацию целого ряда аминов, таких как амидины [37], триалкиламины [38], пирролидины [39], пиридины [40] и имидазолы [41]. Фосфины тоже могут быть получены таким путем. Чтобы получить наиболее чистый продукт, все исходные реагенты и растворители следует тщательно высушить и очистить перед использованием. Алкилирующий реагент, как правило, следует медленно добавлять к раствору 1-метилимидазола (наиболее часто используемый амин), охлаждаемому в ледяной бане в атмосфере инертного газа. После нагревания до комнатной температуры смесь обычно нагревают до температуры ниже 80 °С, чтобы избежать окрашивания вследствие терморазложения примесей. Время, необходимое для завершения реакции, зависит от длины цепочек галогеналканов, причем хлорид требует большего времени, чем равное количество бромидов. Ввиду большой реакционной способности йодидов и бромидов нагревание реакционной смеси обычно не требуется. Выбор в качестве растворителя этилацетата или толуола делают очень простыми процессы промывания / декантирования или фильтрования, т. к. в данном случае ИЖ и растворитель не смешиваются.

В качестве примера в литературе [42, 43] приведены два основных метода получения бромидов 1-бутил-3-метил-*N,N'*-имидазолия как исходного реагента для получения других представителей ионных жидкостей. Первый заключается в проведении реакции кватернизации при повышенной температуре (110–130 °С) в течение 3–4 часов, иногда с использованием растворителя [42]. В итоге выход целевого продукта достигает 95–98 %. Основным недостатком данного подхода заключается в наличии ряда примесей, которые влияют на физико-химические свойства и применение полученного продукта. Второй путь получения основан на использовании невысокой температуры (50 °С) и длительного перемешивания в инертной среде (72 часа) в растворителе, что приводит к увеличению времени синтеза и росту затрат на его проведение. Выход продукта достигает 80–90 % [43]. Существует также модифицированный метод синтеза бромидов 1-бутил-3-метил-*N,N'*-имидазолия, который отличается

контролем температуры (не выше 75 °С), регулируемой подачей второго реагента (бромистого бутила), без использования растворителя и инертного газа [44, 45]. Данный подход позволяет получать продукт за сравнительно небольшой интервал времени, не увеличивает затраты на последующую стадию дополнительной очистки. Главным же достоинством предложенного подхода является снижение влажности конечного продукта, что делает его удобным для дальнейшего применения в физико-химических исследованиях без предварительного высушивания, так как продукт после синтеза находится в метастабильном застеклованном состоянии [29].

Если в случае плохо контролируемой реакции получается окрашенный продукт, то поможет обработка активированным углем и / или перекристаллизация. Нагревание в высоком вакууме при энергичном встряхивании удаляет последние следы растворителя и позволяет получить чистый продукт. ИЖ, полученные таким образом, представляют собой твердое вещество белого цвета с понижающимися (до образования прозрачных вязких масел) температурами плавления по мере увеличения длины алкильных цепочек. Однако бывают примеры веществ, не укладывающихся в общую тенденцию. Так, хлорид 3-пропил-1-метилимидазолия $[C_3C_1Im]Cl$ – это прозрачное вязкое масло / полутвердое вещество при комнатной температуре, тогда как хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4C_1Im]Cl$ обычно представляет собой кристаллическое вещество. Для хранения ИЖ в течение продолжительного времени рекомендуется применять герметичный бокс. В этом случае они не теряют своей чистоты и могут быть использованы без дополнительной очистки в течение длительного времени после их получения.

Катион 1-этил-3-метилимидазолия $[C_2C_1Im]$ – один из наиболее востребованных в синтезе ИЖ. В лабораторных условиях ИЖ с этим катионом получают путем реакции между 1-метилимидазолом и 1-бромэтаном. Поскольку 1-бромэтан является жидкостью, с ним легче работать, чем с газообразным 1-хлорэтаном. В этом случае всё, что требуется, – это простые круглодонные колбы и обратный холодильник. Тогда как для реакций с 1-хлорэтаном необходим сложный комплекс приборов для раздачи газа и автоклав, как это бывает в промышленном производстве [46]. При этом 1-хлорэтан охлаждается до температуры ниже точки плавления (12 °С), прежде чем его добавляю к 1-метилимидазолу в сосуд под давлением [47]. В конце реакции повышение давления в автоклаве позволяет выпарить HCl , и оставшийся материал можно переработать в следующей реакции, например, в реакции метатезиса.

1.2.2. Реакция обмена анионов (метатезис)

Большое количество ИЖ получают реакциями обмена между галогенидной солью и солью с требуемым катионом. Общая реакция обмена может быть разделена на две группы в зависимости от растворимости в воде конечной ИЖ:

1). Обменная реакция через кислоты, соли металлов первой группы или аммониевые соли;

2). Обменная реакция через соли серебра.

Метатезис анионов стал одним из наиболее применяемых методов синтеза ИЖ. Это один из самых простых методов получения ИЖ в лабораторных условиях. Для него требуется минимум лабораторного оборудования. В литературе упоминаются несколько примеров приготовления конкретных ИЖ, но в целом процедура меняется незначительно. Общим моментом этой методики является отделение требуемой ИЖ от побочного продукта – соли. Точный метод варьируется в зависимости от того, проявляет ли ИЖ, которую необходимо получить, гидрофобные или гидрофильные свойства.

Обменные реакции с кислотами, металлами первой группы или солями аммония

Самый распространенный способ получения водонерастворимых ионных жидкостей состоит в реакциях обмена соответствующей галогенидной соли со свободной кислотой или с солями, содержащими нужный анион. Среди этих альтернативных подходов реакция со свободной кислотой является предпочтительной, поскольку получаемый галогенид водорода легко удаляется при промывании водой. Рассмотрим обменные реакции, основанные на солях металлов, включая соли аммония. В 1996 г. Бонгот и др. [3] сообщали о синтезе диалкилимидазолия бис(трифлил)амидов и диалкилимидазолия нафторбутансульфоната путем реакции соответствующего галогенида или трифлата с литий (бис)трифлил)амидом (LiNTf) или калий нафторобутансульфонатом в водном растворе. Полученные ИЖ экстрагировались из водного раствора в дихлорэтан. $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{BF}_4$ можно синтезировать с помощью реакции обмена соответствующего хлорида или бромида с тетрафторборатом натрия в 1-пропанол; однако при этом в продукте остается довольно значительное количество ионов хлора или брома, т. к. галогениды натрия плохо растворимы в спирте [18]. Поэтому Фуллер и др. [48] сообщали о реакции обмена $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$ с тетрафторборатом аммония в 1-пропанол с получением продукта высокой чистоты.

Растворимость в воде ИЖ зависит и от природы катиона и аниона. Обычно растворимость уменьшается с увеличением длины алкильной цепи катиона. Седдон и др. [18] проводили реакцию обмена галогенидной соли с HBF_4 или NaBF_4 в воде с последующей экстракцией в дихлорметан, что позволяло получить высокую чистоту в зависимости от длины алкильной цепи (n) имидазольного катиона. Например, для числа углеродов $n = 6-10$ ИЖ выделяется как плотная жидкость, тогда как для алкила длиной $n > 10$ из водного раствора выделяется твердое вещество. Цепочки длиной $n = 4$ и 5 могут экстрагироваться и очищаться из водного раствора в органический растворитель [49]. Для более коротких алкильных цепей коэффициент разделения *вода : ИЖ : органический растворитель* практически равен 1, поэтому разделение неэффективно. В этом случае обменная реакция с солями серебра более продуктивна.

Гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$, был одной из первых описанных не смешиваемых с водой ИЖ, которая была получена метатезисом аниона. Он проводился смешиванием эквимольных количеств $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$ и HPF_6 в воде в течение 2 часов на ледяной бане [50]. Не всегда необходимо брать сильную кислоту; основное требование – это достаточно большое различие между pK_a используемой кислоты и образующейся кислоты, чтобы депротонирование прошло полностью.

В то же время ИЖ с тетрацианоборатным анионом [51] можно получить смешением водного раствора $\text{K}[\text{B}(\text{CN})_4]$ с водным раствором гидрофильной ИЖ (хлорида, бромида, сульфата, трифторацетата, трифлата и др.) (рис. 1.9).

Обменная реакция может протекать полностью в органическом растворителе, таком как хлористый метилен [52] или ацетон [48]. В этих растворителях исходные материалы не являются полностью растворимыми, однако реакция может быть проведена и в суспензии. Например, в случае CH_2Cl_2 реакцию обмена 1-алкил-3-метилимидазола с солью металла можно проводить при комнатной температуре в течение 24 часов с последующим фильтрованием суспензии. Однако следует учитывать, что побочные продукты – галогениды – имеют ограниченную растворимость в CH_2Cl_2 , и они могут

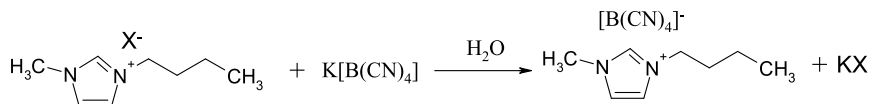


Рис. 1.9. Получение тетрацианоборатной ионной жидкости [51]

незначительно растворяться в смеси ИЖ / CH_2Cl_2 . Поэтому органический слой несколько раз промывают водой для удаления нежелательных галогенидов, а после этого высушивают продукт.

Некоторые исследователи полагались на относительную нерастворимость галогенидов щелочных металлов в безводной среде, такой как дихлорметан, но эти соли значительно более растворимы в смесях CH_2Cl_2 / ИЖ. Тиоцианат 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{SCN}$ был получен анионным обменом хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$ с KSCN в ацетоне в течение 48 часов при комнатной температуре [52]. Смесь отфильтровывалась для удаления хлорида калия, затем концентрировалась и помещалась в CH_2Cl_2 перед охлаждением для осаждения оставшегося KCl . Хотя анализ ИЖ методом масс-спектрометрии не показал присутствие ионов хлора, считается, что данный метод неэффективен в удалении последних следов этого иона. Обычно применяется ионная хроматография и ионселективные электроды, когда требуется количественное определение хлорид ионов.

Основные ИЖ (ОИЖ) гидроксид 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{OH}$, фосфат 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PO}_4$, карбонат 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{CO}_3$ и бикарбонат 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{HCO}_3$ были получены аналогичным образом [54, 55]. При синтезе $[\text{C}_6\text{C}_1\text{Im}]\text{HSO}_4$ и $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{H}_2\text{PO}_4$ [56] удаляли ион хлора *in situ* при обработке хлорида 1-алкил-3-метилимидазолия концентрированными серной и фосфорной кислотами. Образовавшийся HCl определяли титрованием раствором гидроксида натрия известной концентрации. Аналогичным методом [57] получили бесхлорные диметилфосфатные ИЖ путем метастатического высвобождения хлорметана в ходе реакции хлоридов имидазолия, холина и пирролидина с триметилфосфонием.

Бельгийские исследователи [40] описали «фенолатную платформу» для синтеза водорастворимых ИЖ. По данному принципу сначала готовится соль 4-*трет*-бутилфенолата четвертичного амина, затем следует реакция с кислотой Брэнстеда, в результате чего получается требуемая ИЖ. Этот метод применялся к синтезу ИЖ с катионами 1-бутил-3-метилимидазолия, тетрабутиламмония, тетрабутилфосфония и 1-бутил-1-метилпирролидина с рядом анионов (ацетат, метилсульфат, нитрат, дигидрофосфат, тозилат, гидросульфат, гидродипиколонат, изоникотинат и пиколинат). Их оптимизированный метод дал отрицательный тест на нитрат серебра (I), а метод титрования по Фольгарду (аргентометрия) показал содержание хлорид-иона $0.03\text{--}0.05$ моль·кг⁻¹ [40].

Раму и Банерджи [58] выполнили синтез гидроксида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4C_1Im]OH$. ИЖ была концентрирована и высушена при 90 °C в течение 10 часов, чтобы получить чистый продукт. Позднее Уен и др. [59] не согласились с утверждением о получении «чистого» продукта по предложенному в [58] методу, т. к. в концентрированном виде и при повышенной температуре легко образуется карбен имидазолия. Однако $[C_4C_1Im]OH$ устойчив при низких концентрациях воды. С учетом разнообразного применения гидроксида 1-бутил-3-метилимидазолия, его роли в синтезе и того, что он является полезным интермедиатом для получения целого ряда ИЖ, было очень важно получить его в виде водного раствора, не содержащего галогенид-ионов.

Другой метод синтеза гидроксильных ИЖ состава $[Катион]OH$ заключается в смешивании ИЖ с гидросульфат-анионом $[Катион]HSO_4$ с равным количеством гидроксида бария в воде, в результате чего образуется сульфат бария, который осаждается из раствора [60]. Поскольку ИЖ с гидроксильным анионом сильно основные и не могут существовать в концентрированном состоянии без того, чтобы не реагировать с собой, они не могут быть очищены после синтеза. В этом случае ИЖ необходимо использовать как можно быстрее. Многие из применяемых слабых кислот трудно отделить от соответствующих ИЖ. Поэтому чрезвычайно важно, чтобы стехиометрия между ИЖ $[Катион]OH$ и кислотой была как можно точнее.

Можно также использовать анионы, разрушающиеся в ходе реакции, например анион метилкарбоната ($MeCO_3^-$), для того чтобы не применять галогенидные соли ионных жидкостей. Когда доступна гидроксидсодержащая соль (например, гидроксид холина), легко провести реакцию гидроксида с кислотой нужного аниона в воде. Коль скоро полученная ИЖ может быть разделена на органическую фазу и побочный продукт, легко удалить водорастворимый побочный продукт промыванием водой. Трудность при промывании водой заключается в том, что необходимо извлечь только побочный продукт – соль, а не ИЖ. Это длительный процесс, и во многих случаях его предпочтительно выполнять с помощью экстрактора непрерывного действия.

Обменная реакция с солями серебра

Синтез смешиваемых с водой ИЖ является важной, но трудной задачей, поскольку требует отделения побочных продуктов от получаемой ИЖ. Этого можно добиться путем простой обменной реакции соответствующего хлорида или бромида с анионом соли серебра. В 1992 г. Вилкис и Заворотко [61] сообщили о первом новом поколе-

нии ИЖ $[C_2C_1Im]BF_4$ через обменную реакцию $[C_2C_1Im]I$ с $AgBF_4$ в осушенном метаноле. Для этой реакции использовались и другие соли серебра, такие как $AgNO_3$, $AgNO_2$, $Ag[CO_2CH_3]$ и Ag_2SO_4 в метаноле или водном растворе метанола. Кроме того, упоминалось применение солей $Ag[N(CN)_2]$ для реакции обмена, в результате которой получают ИЖ дицианамида [31]. Аналогично, Рид и др. [34] получили соли карборана имидазолия путем реакции обмена карборанов серебра с хлоридами или бромиды имидазолия в различных растворителях.

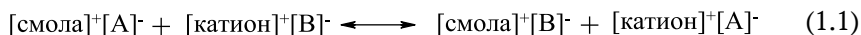
К сожалению, этот способ весьма затратный, так как образуется большое количество солей серебра в качестве побочного продукта. Полное осаждение галогенидов серебра из органических растворителей – это медленный процесс, в результате которого получают продукты, загрязненные серебром. Природа осадка тоже может быть проблемой: в некоторых случаях галогенид серебра образует субмикронные частицы, которые трудно отфильтровать. По этим причинам предпочтительным и наиболее распространенным способом проведения реакции обмена является реакция в водном растворе или со свободной кислотой соответствующего аниона, или с солью аммония, или с солью щелочного металла, как описывается в разделе выше. Хотя оказалось, что соли серебра являются очень эффективными для получения целого ряда ИЖ, их слишком большая стоимость и большое количество отходов в виде тяжелых металлов означают, что они не могут рассматриваться как подходящие для крупномасштабного (промышленного) производства ИЖ. Промышленный синтез ИЖ, не смешивающихся с водой, можно легко осуществлять с помощью солей щелочных металлов (Na, K, Li) с необходимым анионом.

1.2.3. Ионообменные материалы (смолы) в синтезе ионных жидкостей

Одной из трудностей реакции обмена (метатезиса) или реакции нейтрализации является удаление побочного продукта – соли или кислоты. Даже в том случае, когда принимаются все меры по соблюдению точной стехиометрии между двумя солями или солью и кислотой, все равно потребуются дополнительная очистка. Реакция с обменом ионами никогда не дает 100 % перехода, также ни одна из данных солей не является полностью нерастворимой в выбранном растворителе. Поэтому часто происходит загрязнение ИЖ солью или кислотой при реакции обмена. Решить эту проблему можно использованием ионообменных смол. Они нерастворимы, и поэтому их можно в случае необходимости вымывать большим количеством растворителя. Более того, при этом типе твердофазной реакции в растворе остается

только ИЖ, что позволяет избежать дополнительных шагов по очистке. Главный фактор, который необходимо иметь в виду, – это коэффициент конверсии (преобразования) между ИЖ-предшественником (прекурсором) и требуемой ИЖ. Если преобразование не полное, то получаемый продукт может быть смесью того и другого. В этом случае всё легко исправить путем повторного пропускания ИЖ через ионообменную колонку до достижения желаемого коэффициента преобразования.

В настоящее время в промышленности и в лабораторных условиях для разделения и очистки широко применяются как синтетические, так и природные ионообменные материалы, которые также выступают в качестве обычных гетерогенных реагентов для катионного или анионного обмена [62]. Считается, что ионообменные материалы пригодны для синтеза ИЖ в промышленном масштабе, однако очень мало информации относительно их использования в синтезе ИЖ. Ионообменные материалы представляют собой соли, в которых один из ионов зафиксирован в стационарной фазе (твердой или желеобразной), а противоион (в растворе) пригоден для обмена. Как видно из уравнения (1) для анионного обмена, когда раствор пропускается через колонку ионообменного материала, противоион вещества А уравнивается с соответствующим ионом вещества В. Если колонка имеет достаточную длину и / или константа равновесия реакции (1) достаточно велика, процесс обмена будет происходить до завершения и только [катион]А будет выходить в чистом виде:



Ионный обмен практически всегда представляет собой обратимый процесс, а ионообменные материалы обычно отдают предпочтение одному иону относительно другого. Наиболее успешный обмен ионами происходит тогда, когда ионообменные материалы проявляют сильное предпочтение к противоиону исходного материала, а не к соответствующему иону продукта, т. е. реакция слева направо в (1.1) будет наиболее успешной, если ионообменный материал предпочитает В, а не А. Факторы, определяющие это условие, сложны, но, в общем, ионообменные материалы обычно имеют большее сродство к ионам с: а) более высокой степенью окисления; б) меньшим объемом сольватированного иона; с) большей поляризуемостью; а также к ионам, которые более сильно взаимодействуют с обменным материалом.

Как правило, целевые катионы и анионы ионных жидкостей доступны или в виде соли щелочного металла, или галогена, и выше-

приведенные принципы позволяют предположить, что многие ионообменные материалы будут проявлять предпочтение к этим противоионам и, следовательно, синтез ИЖ из этих исходных материалов будет успешным. Данные принципы (предпочтения) могут затруднить первоначальную загрузку иона ИЖ в ионообменный материал, однако существуют дополнительные методики для загрузки иона с более низким сродством. Например, пока разность в сродстве не очень велика, эффективным будет высокая концентрация загрузочного раствора, который нужно несколько раз пропустить через материал. Кислотная / основная нейтрализация также может применяться для загрузки иона с более низким сродством на ионообменный материал. Например, для аниона с низким сродством ионообменный материал можно предварительно загрузить ионами OH^- и затем провести реакцию с кислотой аниона с низким сродством.

Смолу также можно добавить непосредственно к ИЖ-прекурсор в выбранной концентрации и оставить для прохождения реакции. После завершения преобразования (конверсии) проводится сцеживание или фильтрование. Это обычно приводит к плохой конверсии: шарики смолы могут разрушаться при помешивании, что вызывает загрязнение ИЖ. Преимущества применения смолы в качестве стационарной фазы заключается в том, что не происходит разбивание шариков, а в колонке создается градиент концентрации, по которому течет ИЖ, что ведет к более эффективной конверсии. В этом случае, как только колонка будет использована, ее можно обновить желаемым анионом путем простого промывания раствором, содержащим ион соответствующего металла, например, NaOH или $\text{Na}[\text{MeCO}_2]$.

Определение условий, необходимых для успешного ионообменного синтеза, в том числе выбор оптимального ионообменного материала, может быть длительным процессом и должен подбираться для каждого конкретного конечного продукта. Это считается главным препятствием использования ионообменных материалов в лабораторном синтезе ИЖ. Многие ионы, входящие в состав ИЖ, имеют схожие химические и физические свойства и, следовательно, должны проявлять себя аналогичным образом в ионном обмене. В ряде случаев временные затраты, необходимые для определения подходящих условий для ионного обмена в ходе лабораторного синтеза ИЖ, вполне оправданны, особенно если предполагается, что количество будет превышать 100 грамм или потребуются неоднократное проведение реакций в течение длительного времени. Преимуществом ионного обмена является также то, что синтез и очистка проходят в один этап.

Как ни странно, работ о применении ионообменных материалов в синтезе ИЖ очень мало; однако ряд примеров иллюстрирует дан-

ный процесс. Лалл и др. [63] описали применение анионообменного материала для синтеза полиаммоний фосфатных ИЖ из их исходных галогенидов, а Мизута и др. [64] получили патент на использование анионообменного материала для синтеза $[C_2C_1Im]DCA$ из $[C_2C_1Im]Br$ в промышленном масштабе. Метод ионообменной хроматографии Грэвик и др. [65], применили для получения $[C_4C_1Im]MeCO_2$ и $[C=C_2C_1Im]MeCO_2$ с использованием $[C_4C_1Im]Cl$ и $[C=C_2C_1Im]Cl$ соответственно, в качестве ИЖ-прекурсоров. Сообщается, что колонка амберлитовой смолы IRA400OH была загружена анионом $[MeCO_2]^-$ путем промывания колонки 10-ти кратным раствором $Na[MeCO_2]$. ИЖ-прекурсоры $[C_4C_1Im]Cl$ и $[C=C_2C_1Im]Cl$ пропускали через колонку, что привело в результате к 99 % преобразованию в соответствующую ацетатную ИЖ. Пенг и др. разработали двухступенчатый гибридный метод получения чистых водных растворов $[C_4C_1Im]OH$, (рис. 1.10), с использованием ионообменной колонки [66]. Первый шаг заключается в обмене анионами $[C_4C_1Im]Cl$ с $NaOH$ в сухом тетрагидрофуране.

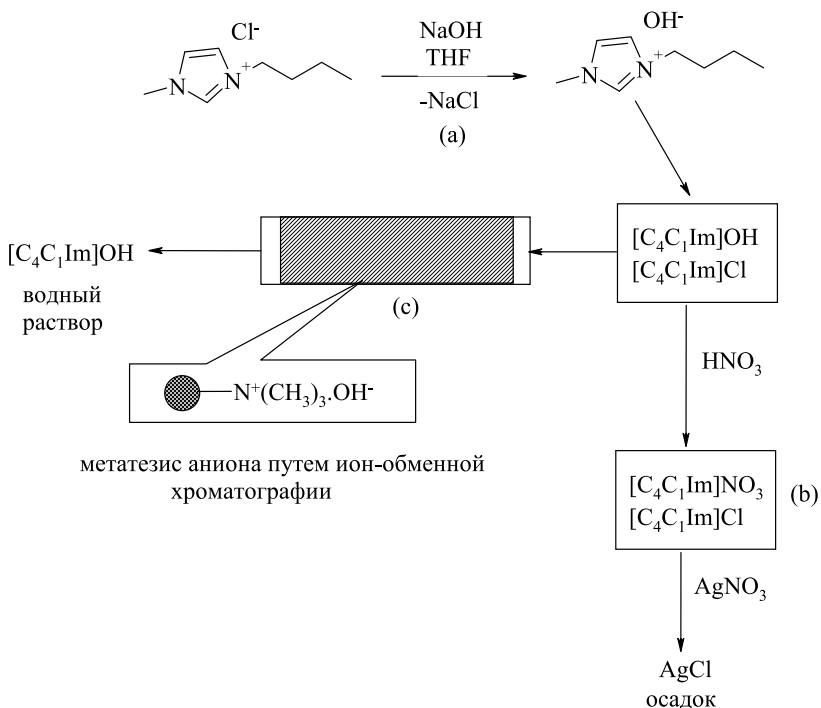


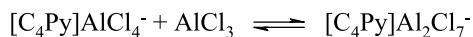
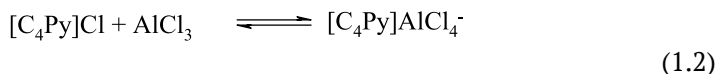
Рис. 1.10. Синтез безгалогенного гидроксида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4C_1Im]OH$ с помощью метатезиса [66]

Выбор данного растворителя объясняется тем, что другие органические растворители дают окрашенные примеси. Выпавший в осадок хлорид натрия отфильтровывали и фильтрат концентрировали. Затем водный раствор неочищенного $[C_4C_1Im]OH$ пропускали через ионообменную колонку, заряженную анионом гидроксида для полного преобразования остаточного $[C_4C_1Im]Cl$. Полученный продукт не содержал хлорида и сохранялся в виде 30–40 вес% раствора. Хотя замену хлорида на гидроксид можно провести непосредственно с помощью ионообменной смолы, объем, необходимый для промышленного производства, значителен и связан с соответствующими финансовыми и временными затратами. Преимущества двухшагового метода заключаются в доступности неочищенного $[C_4C_1Im]OH$ и в намного меньшем объеме необходимой ионообменной смолы, поскольку остается преобразовать лишь небольшое количество не до конца прореагировавшего $[C_4C_1Im]Cl$.

С безгалогенсодержащей $[C_4C_1Im]OH$ авторы [66] смогли получить целый ряд не смешиваемых с водой ИЖ, обрабатывая раствор основной ИЖ солями аммония. Побочный продукт – гидроксид аммония – можно удалить вместе с водой вакуумной перегонкой с помощью роторного испарителя [66]. Применение солей аммония устраняет необходимость в солях серебра, хотя побочный продукт, содержащий ион аммония, нельзя утилизировать без дополнительной обработки. Более того, можно избежать непреднамеренного образования HF вследствие применения неустойчивых и опасных кислот, таких как HBF_4 и HPF_6 .

1.2.4. Ионные жидкости на основе кислоты Льюиса

В 1951 г. Франк Хёрлей и Томас Вьер первыми сообщили об ИЖ на основе кислоты Льюиса, полученной смешиванием бромиды этилпиридиниума и $AlCl_3$ [67]. Им удалось нанести алюминий из смеси состава 1:2 бромиды этилпиридиниума – $AlCl_3$ на подложку электролитическим способом [67]. Как было выяснено позднее, наблюдается ряд реакций (1.2), в которых происходит смещение равновесия по мере увеличения кислотности участвующих в них компонентов. Это достигается варьированием молярного соотношения растворенного $AlCl_3$ [68].



(C_4 – длина алкильного фрагмента; Py – пиридин)

При смешении исходной ИЖ с солью металла, как правило, происходит экзотермическая реакция со значительным выделением тепла. В этом случае чрезвычайно важно обеспечить адекватное рассеивание тепла для того, чтобы не допустить термической деградации / разложения ИЖ. Реакцию также можно выполнить на линии Шленка, в вытяжном шкафу, используя подходящий растворитель для отвода тепла в сочетании с охлаждающей ванной. В конце реакции растворитель можно удалить в инертных условиях (в условиях инертного газа), а оставшаяся ИЖ высушивается в вакууме и хранится в специальном боксе. Кроме того, соединения обычно чувствительны к влаге, и их рекомендуется синтезировать в специальном герметичном боксе, желательно в атмосфере аргона.

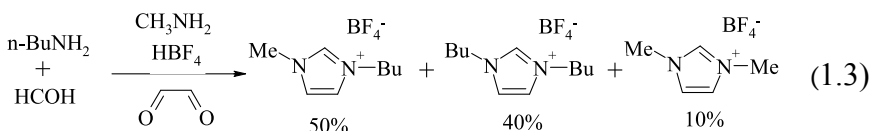
Заменив катион гетероцикла и хлорид алюминия простыми четвертичными солями и хлоридом цинка соответственно, Аббот и др. в 2001 году синтезировали низкобюджетные, влагоустойчивые ИЖ [69]. Было установлено, что функционализированная четвертичная соль аммония, хлорид холина, дает ИЖ с температурой замерзания $-23 \div -25$ °C. Соединения получали, смешивая компоненты на воздухе и нагревая смесь до 150 °C, что отличается от процедуры для хлороалюминатных ИЖ. В литературе утверждается, что эти реакции являются эндотермическими и получившиеся в результате ИЖ так же стабильны, как и хлороалюминаты.

К настоящему времени было применено большое число солей переходных металлов для получения ИЖ на основе кислоты Льюиса: железа [70–76], марганца [77, 78], кобальта / хрома [79, 80], тербия [81], меди / никеля [82]. Они обладают целым рядом полезных свойств и применений: от переключаемой люминесценции, экстракции ДНК из водных растворов до удаления примесей серы из топлива. Но наибольший интерес представляют собой их магнитные свойства [83].

1.2.5. Безгалогенный синтез ионных жидкостей

подавляющее большинство ИЖ обычно получают кватернизацией имидазолов, алкиламинов или фосфинов, часто используя в качестве алкилирующих агентов акилгалогениды, с последующим анионным обменом. Хотя метод анионного обмена позволяет синтезировать большое количество ИЖ хорошего качества, получение материалов высокой чистоты представляет некоторую проблему вследствие присутствия галогенид-ионов. Присутствие галогенидов в ИЖ может кардинально менять ее физические свойства [84], а также способно привести к загрязнению и деактивации катализаторов [85]. Поэтому были выработаны различные препаративные стратегии для синтеза

безгалогенидных ИЖ. Дюпон и др. [86] сообщают о прямом синтезе 1,3-дизамещенных имидазолия тетрафторборатных ИЖ в одну стадию (1.3). Реакция формальдегида с *n*-бутиламином, с последующим добавлением метиламина, водного раствора HBF_4 и водных растворов глиоксала, давала 66 % выход продукта в виде смеси $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{BF}_4$, $[\text{VBIM}]\text{BF}_4$ и $[\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}]\text{BF}_4$ в молярном соотношении 5:4:1 (см. уравнение (3)).



Другие безгалогенные ИЖ, полученные прямым синтезом, можно разделить на 3 группы: синтез через N-гетероциклические карбеновые интермедиаты (1), прямые реакции на основе фосфора с имидазолом (2) и прямые реакции на основе серы с имидазолами (3).

Синтез ИЖ через N-гетероциклические карбеновые (NHC) интермедиаты

Карбены – это соединения, молекулы которых имеют одиночную пару электронов на атоме углерода, что делает их реакционноспособными. В результате карбены являются востребованными интермедиатами в синтезе химических соединений. Обычно их можно выделить только в конечном виде, например, металкарбеновые соединения. Синтез ИЖ через карбены можно провести или реакцией NHC аддуктов с кислотами (схема 1.2 а), или реакцией NHC-органометаллических интермедиатов с кислотами (схема 1.2 б) [87].

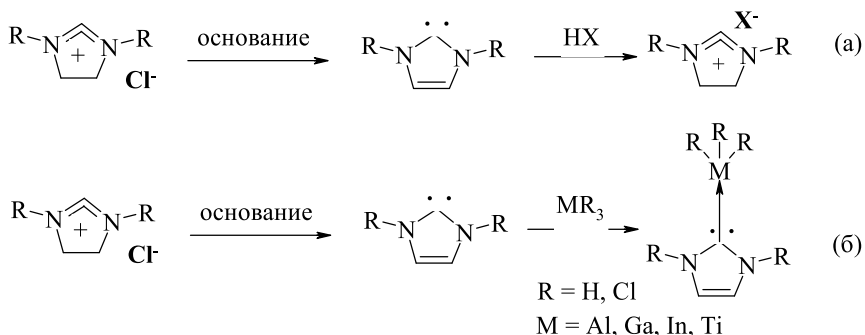


Схема 1.2. Синтез ионных жидкостей через карбены

Получение ННС и реакция с кислотами

Существует ряд подходов получения карбенов имидазола – например, взаимодействием галогенида имидазола с такими системами, как гидрид натрия в аммиаке или диметилсульфоксиде (ДМСО), натрия в аммиаке, щелочных металлов в тетрагидрофуране (ТГФ), металл *трет*-бутоксидов в ТГФ или ДМСО и т. д. Достаточно недавно [88] Седдон и Эрл сообщили о простой процедуре получения карбена имидазолия **2** с 90–95 % выходом из хлорида имидазолия **1**, при которой не требуются растворители, фильтрация и не образуются токсичные отходы (**схема 1.3**).

Карбены можно применять для производства солей имидазола с помощью простой реакции с протонированной формой (**3–8**) [89] требуемого аниона (**схема 1.3**). Преимущество получения солей имидазола с помощью данного процесса (т. е. реакции двух нейтральных молекул) заключается в том, что получаемые ИЖ не загрязнены нежелательными ионами галогенов или ионами металлов.

1,3-диалкилимидазол-2-карбоксилаты **8** легко реагируют с безводным метанолом, бензоилацетоном и бензальдегидом в присутствии

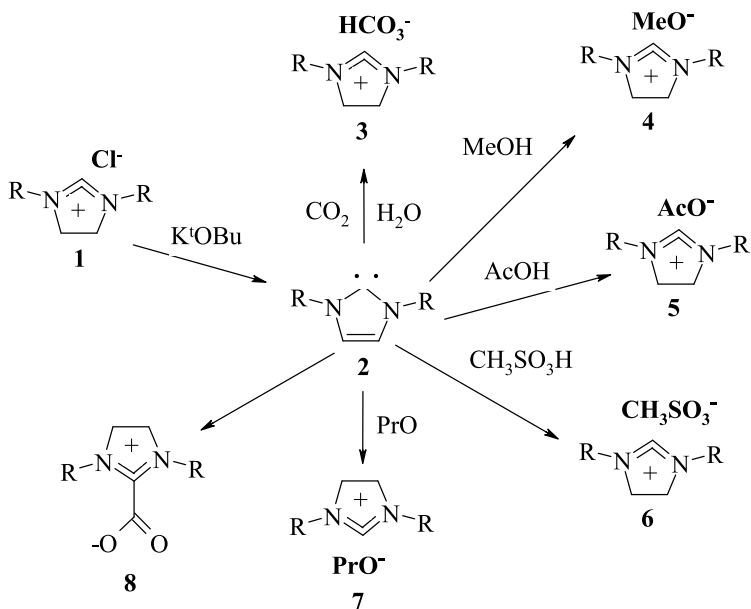


Схема 1.3. Синтез различных ионных жидкостей через карбеновые интермедиаты [89]

стехиометрического количества NaBF_4 , KPF_6 или NaBPh_4 , давая соответствующие 1,3-диалкиламидазолиновые соли (**схема 1.4**) [90].

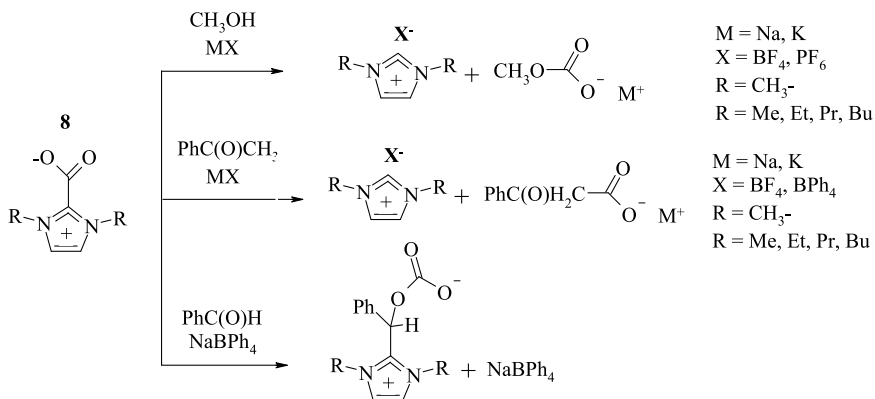
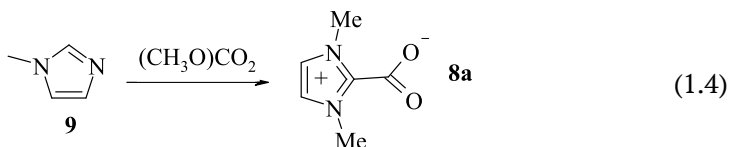


Схема 1.4. Синтез 1,3-диалкилимидазоловых солей через химические превращения диалкилимидазольного карбоксилата [90]

В работе [91] сообщается о синтезе интермедиата **8a**, представленного уравнением (4) реакцией дихлорметана с 1-метилимидазолом **9** при 120–130 °С, при котором кислый C^2 -водород получаемого катиона 1,3-диметилимидазолия извлекается анионом метилкарбоната, что приводит к образованию герерокарбена и HOC(O)OMe , который является нестабильным, распадаясь на MeOH и CO_2 . Нуклеофильная атака на CO_2 со стороны карбена представляет собой единственный благоприятный маршрут и приводит к появлению цвиттериона **8a**. После этого 1,3-диметилимидазолия-2-карбоксилат **8a** может прореагировать с любым из кислотных компонентов (**схема 1.3**).



Реакция NHC-органометаллических интермедиатов с кислотами

Коул и др. [92] опубликовали работу, в которой приведен синтез, охарактеризована стабильность и препаративное применение аддуктов NHC-группы из 13 тригидратов и тригалогенидов (**схе-**

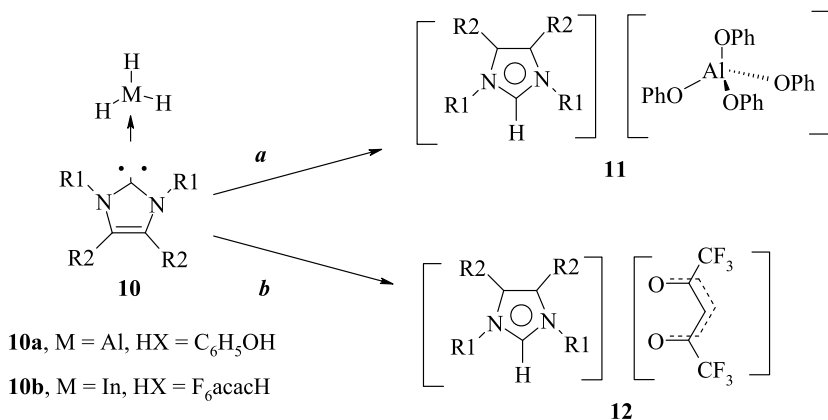


Схема 1.5. Реакция карбеновых интермедиатов с кислотами [92]

ма 1.5). Эти реакции позволяют предположить, что координированные карбеновые интермедиаты (NHC) данной группы доступны для вторичных кислотно-основных реакций в синтезе ИЖ. Например, реакция NHC стабилизированных алюминиевых тригидридов **10a** с тремя эквивалентами фенола потенциально предоставляет благоприятный маршрут к **11** (маршрут **a**). Между тем реакция **10b** с 1,1,1,5,5,5-гексафторпентаном-2,4-дионом (F₆acacH) приводила к образованию соединения **12** (маршрут **b**).

Ионные жидкости на основе фосфора

Безгалогенным методом ИЖ на основе фосфора можно получить прямой реакцией фосфинов с сульфатами; третичных фосфинов или имидазолов с алкилирующими агентами, такими как триалкилфосфаты, диалкилфосфонаты и моноалкилфосфинаты, или фосфинов с кислотой.

Диалкилфосфаты аммония впервые были описаны в 1952 г. [93]. Далее в работе [94] продукты алкилирования пиридина и триалкилфосфатов охарактеризованы как соли с очень низкими точками плавления. В 2003 году компания Cytec Int., Canada подала заявку на патенты по синтезу диалкилфосфатных ИЖ на основе имидазола [95]. В качестве примера в патенте описан синтез дибутилфосфата тетрабутилфосфония, диметилфосфата *N,N*-диметилимидазолиума, дибутилфосфата *N*-метил-*N*-бутилимидазолиума и этилэтанфосфоната *N*-метил-*N*-этилимидазолиума. Даунвард и его коллеги [10, 95] сообщили о синтезе производных фосфония, фосфатов, фосфонатов и фосфинатов прямой реакцией фосфинов или имидазолов с алкили-

рующими агентами, такими как диалкилсульфат, триалкилфосфаты, диалкилфосфонаты и моноалкилфосфинаты.

Кинетика получения диэтилфосфата 1,3-диметилимидазолия с целью выработки оптимального протокола синтеза соединений 1-алкилимидазола с триметилфосфатом была подробно изучена в [93]. В 1991 г. Вайтсайдз синтезировал гидрохлорид три(2-карбоксиэтил) фосфина [96]. С того времени соли фосфония, чувствительные к кислороду воздуха, синтезируют реакцией фосфина с водным раствором HBF_4 .

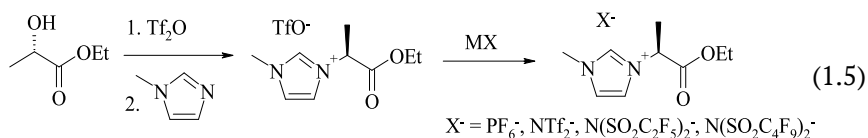
Ионные жидкости на основе серы

Прямой синтез ИЖ на основе серы был разработан для получения безгалогенных ИЖ. Данный синтез можно разделить на 2 части: сульфонатные и сульфатные ИЖ. Сульфатные соли более распространены, чем сульфонатные.

Сульфонатные ионные жидкости

Установлено, что целесообразно добавлять алкилсульфонат непосредственно к имидазолу с целью синтеза не только аниона сульфоната, но и других анионов через реакцию обмена при безгалогенном методе. Например, алкилирование N- алкилимидазолов, таких как N-метилимидазол с алкилсульфонатом, можно проводить без растворителя при комнатной температуре, получая через 48–72 часа соответствующие соли алкансульфоната 1,3-диалкилимидазолия в виде кристаллического твердого вещества почти с количественным выходом [97]. Анионы алкансульфоната легко могут вытесняться рядом других анионов в процессе реакции обмена (метатезиса).

Джонатан и Миками [98] предложили простой и эффективный метод синтеза новых хиральных ИЖ с фрагментом имидазола (5). Коммерчески доступный этиллактат превращался



в производное трифлата, которое, реагируя с 1-метилимидазолом, давало твердую трифлатную соль с высоким выходом. После этого при необходимости выполнялась реакция обмена для получения различных анионов с катионом имидазола:

Сульфатные ионные жидкости

Гидрофильные ИЖ $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{EtSO}_4]$ привлекли большое внимание и стали одними из первых ИЖ, доступных в промышленном масштабе. ИЖ с анионами метил- и этилсульфатов можно легко и эффективно получить в обычных условиях реакцией 1-алкилимидазолов с диметилсульфатом и диэтилсульфатом [23]. Также сообщалось о реакции трансэстерификации 1-алкилимидазолсульфата с различными спиртами до соответствующих новых алкилсульфатов [99].

1.2.6. Протонные ионные жидкости

Протонные ИЖ (ПИЖ) образуются за счет переноса протона в ходе реакции между эквимольной смесью кислоты и основания Брёнстеда. Основное различие между ПИЖ и другими ИЖ заключается в наличии подвижного протона. Среди прочего, это может привести к образованию водородной связи между кислотой и основанием, а в некоторых случаях – к образованию сетки водородных связей. Исходя из того, что исходные кислота и основание доступны в виде реактивов высокой степени чистоты, процесс нейтрализации кислоты / основания может непосредственно привести к образованию практически чистой ИЖ. Ангелл и др. [100] синтезировали ПИЖ с органическими и неорганическими анионами. Основываясь на правиле Вальдена, они отмечают, что системы с ассоциированными ионами или слабым переносом протона образуют только «плохие» ИЖ [101]. Оно и др. [102] также описывают удобный синтез ПИЖ нейтрализацией органических третичных аминов с органическими или неорганическими кислотами.

Драммонд и др. [103] синтезировали ПИЖ, соединяя кислотно-щелочные пары Брёнстеда, где катионы аминов имели вид RNH_3^+ и $\text{R}(\text{OH})\text{NH}_3^+$, с органическими анионами RCOO^- , $\text{R}(\text{OH})\text{COO}^-$ или с неорганическими анионами. Были изучены физико-химические свойства синтезированных ПИЖ в номинально эквимольном соотношении анион и катион (стехиометрия 1 к 1) и в присутствии избытка или кислоты, или основания [104]. В работе [105] были синтезированы ПИЖ, содержащие катион метилпирролидина, а для определения кривой ионизации использовали анализ ЯМР-сдвигов как функцию силы кислоты. В результате авторы предположили, что значения pK_a для кислоты и основания могут быть полезны для определения вероятности получения ПИЖ [105]. Было показано, что необходима разница ($\text{pK}_\text{a} > 10$) между водными растворами амина и кислоты для завершения процесса переноса протона и образования соли. Это

очень важный момент, потому что для кислотно-щелочных пар, где это не так, фактически получается жидкость, представляющая собой сложную смесь ионов, растворенных в смеси кислоты и основания. Позже было отмечено, что для слабых кислот возможно образование водородосвязанных комплексов, которые представляют собой индивидуальное соединение [106].

Синтез димерных или олигомерных смесей N-метилпирролидина и уксусной кислоты посредством простой реакции нейтрализации с добавлением стехиометрического количества кислоты к основанию по каплям приведен в [107]. Был сделан вывод, что наивысшая степень ионизации, соответствующая самой сильной степени переноса протона, имеет место в композициях, где больше кислоты.

Сообщается о получении ИЖ на основе протонированного имидазола и алкоксиимидазола в качестве растворителей и катализаторов Брэнстеда для каталитических реакций [108].

Логично предположить, что, варьируя анионы кислот с различным рКа, можно получать термически устойчивые вариации ПИЖ [109, 110]. Оказалось, что и используя различные основания, можно добиться сходного эффекта. Имеются данные о применении типичных органических супероснований: 1,1,3,3-тетраметилгуанидина, 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ене, 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ене, 7-метил-1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дек-5-ене и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дек-5-ене вследствие их высокого рКа в диапазоне 19–26 [111]. Протонные ИЖ, полученные из этих аминов, устойчивы к депротонированию щелочными растворами, тогда как $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{NTf}]$ легко деградируют в тех же условиях (1N раствор KOH) [112]. Некоторые ПИЖ также проявляют повышенную термоустойчивость и рассматриваются как потенциальные высокотемпературные топливные элементы [113].

В конце этого раздела хотелось бы упомянуть одну публикацию группы Велтона [114]. В ней авторы выполнили анализ стоимости получения простых ПИЖ гидросульфата триэтиламмония $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ и гидросульфата 1-метилимидазолия $[\text{HC}_1\text{im}][\text{HSO}_4]$ с целью определить, могут ли они на практике заменить типичные органические растворители. Аналогично суперосновным ПИЖ, упомянутым выше, эти ИЖ получают в один этап путем смешивания эквимольных количеств основания и кислоты. Стоимость производства $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HSO}_4]$ и $[\text{HC}_1\text{im}][\text{HSO}_4]$ оценена в \$ 1,24 за кг и \$ 2,96 за кг, соответственно. Этот анализ показывает, что данные ИЖ могут конкурировать по цене с существующими молекулярными растворителями, такими как этилацетат и ацетон, и могут быть даже дешевле толуола.

1.2.7. Микроволновое облучение в синтезе ионных жидкостей

Микроволновое воздействие (метод без использования растворителя) может быть использовано для синтеза ИЖ в случае применения галогеналканов с более высокими температурами кипения. При микроволновом облучении образующаяся ИЖ увеличивает полярность смеси, тем самым увеличивая скорость микроволнового воздействия. Это часто приводит к обугливанию продуктов и, в некоторых случаях, к неконтролируемой реакции. Однако, если реакцию замедлить, чередуя или совмещая нагревание и перемешивание, можно получить высокие выходы целевого соединения за очень короткое время. В то же время для получения галогенидов 1,3-диалкилимидазолия классическим методом нагревания в растворителях с обратным холодильником требуется несколько часов, а также большой избыток алкиламидов / органических растворителей в качестве реакционной среды. Более короткое время реакции, чистая процедура работы и уникальные трансформации, получаемые в ходе микроволнового синтеза ИЖ, делают данный метод синтеза перспективным. Строгого теоретического описания полученных результатов пока нет.

Микроволновой синтез можно разделить на 3 стадии: стадия кватернизации; стадия, сочетающая кватернизацию и реакцию обмена; другие вероятные пути протекания реакции.

Стадия кватернизации

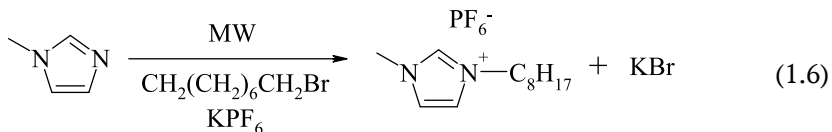
Первое сообщение о синтезе с помощью микроволн имидазольных ИЖ появилось в 2000 г. [115]. Вестман описал процесс реакции N-метилимидазола с алкилгалидом в этилацетате. Позже Варма и др. [116, 117] сообщили о получении с помощью микроволн ряда низкотемпературных ИЖ (room temperature ILs) [Cmim]-типа, реакцией 1-метилимидазола с алкилгалогенидами без растворителя в микроволновой печи с инвертером. ИЖ также были получены облучением равномолярных количеств N-метилимидазола и алкилирующего агента в открытых контейнерах. В некоторых случаях количество алкилирующего агента следовало увеличивать до двух эквивалентов. Реакцию можно контролировать, наблюдая изменение в смеси от непрозрачной к прозрачной и опять к непрозрачной. Хотя возникали иногда проблемы с воспроизводимостью, они легко преодолевались при использовании «водного метода» [118]. Вода выступает в качестве замедлителя процесса облучения, уменьшая микроволновое воздействие, попадающее в реактор.

Другие попытки получить ИЖ без растворителя привели к понижению температуры реакции за счет погружения реакционной колбы, в котором происходила реакция, в водяную баню. Например, в работе [119] осуществлена попытка понизить температуру реакции кватернизации и тем самым сделать возможным получение имидазольных и пиридиновых ИЖ в больших масштабах. Использование дионизированной воды позволяет избежать побочных реакций в условиях применения микроволнового облучения без растворителя.

Ребейро и др. [120] сообщили о простом и быстром методе получения алкилпиридина и 1-алкил-3-метилимидазолиевых солей в больших масштабах в закрытых емкостях при микроволновом облучении в микроволновом диджесторе. Седдон [121] описал процесс использования коммерческого многорежимного микроволнового реактора для получения классических $[C_n C_1 Im]$ -производных, а также *N*-алкил-3-метилимидазолия и *N*-алкил-2-метил-пиразольных ИЖ.

Стадия совместной кватернизации и обмена

В 2007 г. Кравотто с коллегами [122] продемонстрировали эффективный одностадийный синтез ИЖ второго поколения, сочетая в одну стадию реакцию Меншуткина с анионным обменом:



Другие пути применения микроволнового облучения

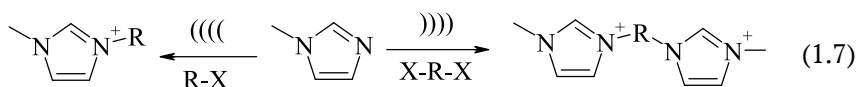
Микроволновое облучение также использовалось для ускорения синтеза ИЖ на основе имидазола с противоионом тетрахлоралюминия [123]. Эквимольные количества GaCl_3 или InCl_3 смешивались с хлоридом 1-бутил-3-метилимидазолия с последующим МВ-облучением в течение 30 сек, что позволяло получить чистую ИЖ [124]. В работе [125] аминокислотные ИЖ были синтезированы с помощью одношагового МВ-синтеза с использованием 1-глутаминовой кислоты (> 99 %), растворов кислот 42 % HBF_4 , 95–98 % H_2SO_4 , 65–68 % HNO_3 и 37 % HCl .

В микроволновых печах, специально сделанных для лабораторного синтеза, путем программирования можно добиться очень точного контроля за протеканием реакции. Все аспекты реакции можно контролировать в реальном времени, что способствует воспроизво-

димости результатов. Микроволновой процесс представляет собой приемлемый метод синтеза ИЖ в том случае, если не требуется очень чистый продукт, ввиду того что реакция проводится легко и идет без растворителей. Более чистый продукт может быть получен, как уже упоминалось ранее, при помощи угольного адсорбента.

1.2.8. Ультразвуковой синтез ионных жидкостей

Намбурдин и Варма описали синтез моно- и дикатионных галогенидов 1-алкил-3-метилимидазолия (1.7) без использования растворителя в стандартной лабораторной ультразвуковой ванне [126].



Ход реакции контролировался визуально. Как и в случае микроволнового синтеза, смесь изменялась от прозрачной к непрозрачной, прежде чем образовались бесцветное, вязкое масло или твердый осадок. Конечная температура ванны поднималась с комнатной до 40 °С; внутренняя температура смеси достигала 125 °С; при данных условиях реакции с бромалканами завершались в течение 2 часов. За исключением реакций с хлоралканами, выход обычно составлял более 90 %. Реакции с хлоралканами шли гораздо более медленно, и выход доходил всего лишь до 24 % $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ через 6 часов, по сравнению с 94 % $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ после 2 часов. Было достигнуто значительное увеличение выхода $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ с 24 % до 84 %, когда непосредственно в реакционную смесь помещали ультразвуковой зонд.

Также очень полезным вариантом оказалось добавление после синтеза ИЖ реагентов для проведения палладий-катализируемой реакции Сузуки: йодобензола с 4-фторфенил-борной кислотой с получением «мастер-систем». Такая стратегия применима также к другим реакциям с образованием С–С-связи – как, например, реакция Хека [127].

1.2.9. Функционализированные ионные жидкости

За последнее время [128, 129] были разработаны и синтезированы различные типы функционализированных ИЖ (рис. 1.11) для конкретных целей, таких как катализ, органический синтез, разделение материалов, для создания наноразмерных ионпроводящих матери-

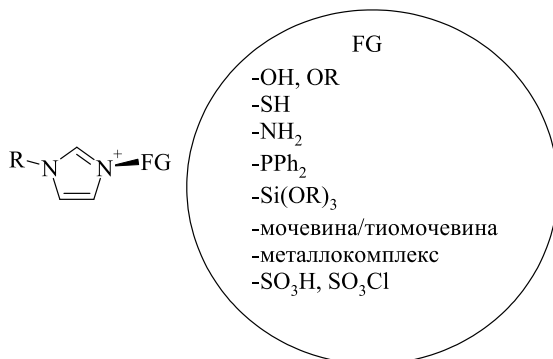
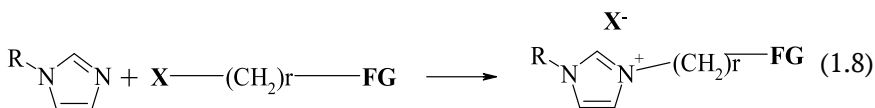


Рис. 1.11. Типы функционализированных ионных жидкостей

алов – и т. д. Соли определяются как функционализированные ИЖ, когда они являются ИЖ, в которых функциональная группа ковалентно присоединена к катиону, аниону или цвиттерионной форме соли. Обычно именно катион ИЖ функционализируется (**рис. 1.11**). Случаи, в которых анион включает активный компонент, довольно редки.

До недавнего времени почти всегда для инкорпорирования функциональных групп в ИЖ использовался метод вытеснения галогена из органического галогенпроизводного, содержащего функциональную группу, исходным имидазолом, фосфином и т. д. (1.8).



В своей новаторской работе Дэвис и Роджерс [130, 131] сообщили о синтезе солей имидазола с карбамидной, тиокарбамидной и тиоэфирной группами одного из N-алкильных заместителей. Примеры продуктов представлены на **рис. 1.12**.

В последнее время были синтезированы и охарактеризованы новые сульфони́лфункционализированные ИЖ с $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{SO}_2\text{Cl}$ группами. Первые работы сообщали о функционализированных ИЖ с кислотой Брёнстеда, с алкансульфонной кислотной группой в структуре катиона имидазола [132] или трифенилфосфина [133] или в катионе пиридина [134]. Реакция кватернизации между гетероциклом и 1,3-пропан(бутил)сультоном проходит в растворителе в атмосфере инертного газа в течение нескольких дней, с выделением целевого

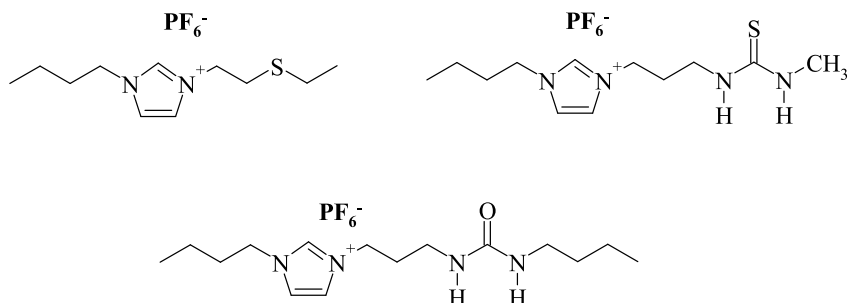
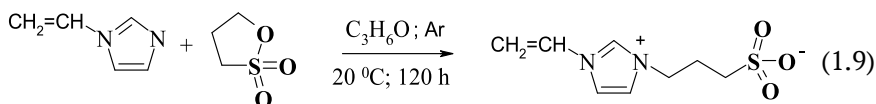


Рис. 1.12. Имидазольные соли с карбамидной, тиокарбамидной и тиоэфирной группами с гексафторфосфатным анионом

продукта в виде осадка (1.9). Последний легко отфильтровывается, высушивается и используется в дальнейших реакциях.



О функционализированных ИЖ с двумя фрагментами кислот Брёнстеда сообщил Дан [41]. Соединения содержали группы $-\text{COOH}$, HSO_4^- и/или H_2PO_4^- .

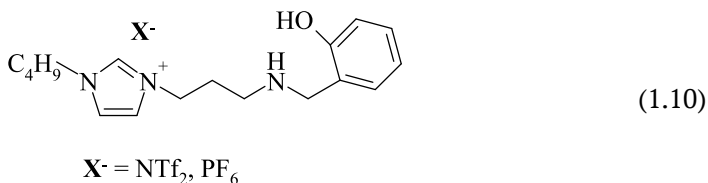
Недавно были синтезированы ИЖ с аминокислотами в качестве анионов путем нейтрализации между $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OH}]$ и аминокислотами [135]. Тетрабутилфосфониевые аминокислоты $[\text{P}(\text{C}_4)_4][\text{AA}]$ были получены взаимодействием гидроксида тетрабутилфосфония $[\text{P}(\text{C}_4)_4][\text{OH}]$ с аминокислотами, включая глицин, L-аланин, L-аланин, L-серин и L-лизин [136]. Эфирные или амидные производные бромуксусной кислоты или коммерчески доступны, или могли быть получены в одностадийной реакции бромацетилбромида с соответствующим спиртом или амином [137–139]. Преимущество этого пути заключается в том, что легко могут быть получены разнообразные эфирные и амидные боковые заместители. Для ИЖ с другими анионами (не с бромидом) использовалась реакция обмена для введения противоиона по выбору. Кроме того, были синтезированы функционализированные ИЖ с электрофильными алкеноподобными заместителями [138].

В работе [137] были синтезированы катионы с нитрильными функциональными группами, которые были применены в качестве лигандов для использования в реакциях органометаллической химии.

Значительный интерес вызывают фосфины с имидазольными катионами по причине их способности связывать переходные металлы посредством фосфора или азота. Сообщения о фосфин-функционализированных ИЖ немногочисленны. Как правило, речь идет о 2-имидазолиум фосфинах [138], 2-гуанидиниум фосфинах [139] и 3,3-имидазолиум фосфинах [138].

Сообщалось о синтезе функционализированных ИЖ на основе катионов имидазола, содержащих эфирную или спиртовую функциональную группу [140]. Суть реакции заключалась в алкилировании метилимидазола с соответствующим алкилгалогенидом с последующей реакцией обмена галогенид-иона с небольшим избытком KPF_6 , $NaBF_4$ или $NaCF_3CO_2$.

В публикации [141] описывается синтез функционализированных гидрофобных ИЖ с 2-гидроксипензиламиновой структурой (1.10), а также их применение при осаждении ионов металлов из воды



Сообщается, что (S)-пролин модифицированная хиральная ИЖ выступает в качестве восстанавливающего катализатора для прямых асимметричных реакций [141] (схема 1.6).

Базуреу и др. [142] сообщили о синтезе новых ИЖ с эфирными и альдегидными группами в своем составе, которые были получены благодаря двум основным стратегиям синтеза, приведенными на схеме 1.7.

Позже эти же авторы сообщили о синтезе поли(этиленгликоль) функционализированных ИЖ, которые являются полезными инстру-

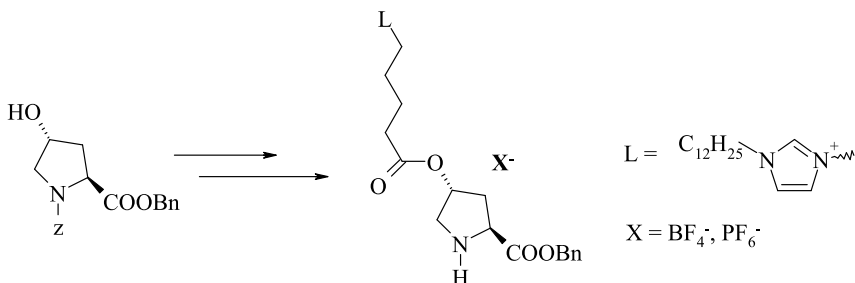


Схема 1.6. Функционализированные гидрофобные ИЖ

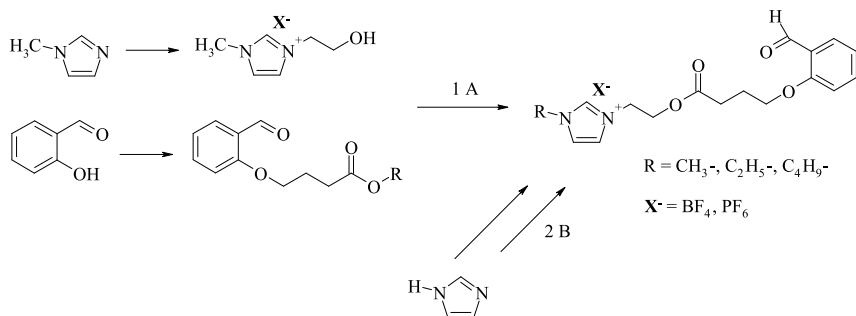
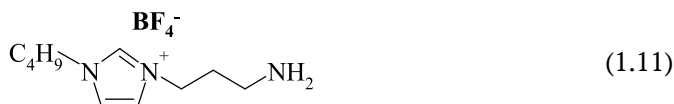


Схема 1.7. Эфир и альдегидсодержащие ИЖ

ментами для синтеза в ионнофазной комбинаторной химии [143]. Более того, несколько исследовательских групп описывали ИЖ с катионами имидазола, с аминогруппами в боковом заместителе. Так, Дэвис и др. [144] сообщали о том, что впервые была получена функционализированная ИЖ с NH_2 -группой, тетрафторборат парапропиламин-3-бутилимидазолия (1.11) как реагент для связывания CO_2 .



Функциональные группы, ковалентно прикрепленные к аниону

Электроактивные, функционализированные ИЖ тетраалкилфосфониум полиоксометалаты были синтезированы заменой вольфрамата натрия на тетраалкилфосфония бромид $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})_2]\text{W}_6\text{O}_{19}$ [145].

В последнее время сообщалось по крайней мере о двух методах синтеза, приводящих к модификации ИЖ и наличию спиртовой группы в боковом заместителе (схема 1.8).

Относительно первого Холбрей и Роджерс [146] описывают простой, с высоким выходом, метод синтеза спиртовой имидазольной функционализированной ИЖ. В данной реакции предварительно полученная протонсодержащая имидазольная соль реагирует с эпосидным фрагментом. Эпоксидный цикл открывается с образованием спирта без дальнейшей спирт-эпоксидной олигомеризации. По второму методу образуется имидазольное кольцо из 4-компонентной

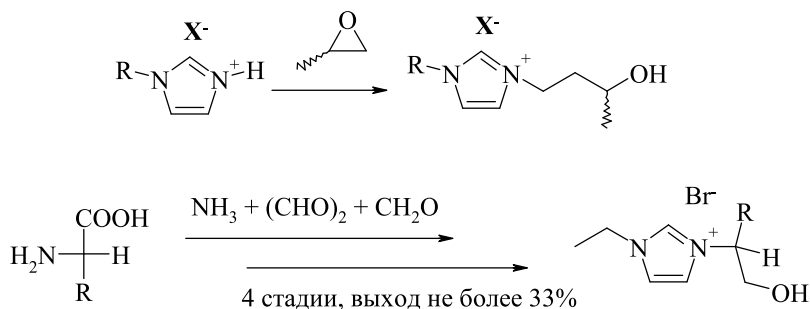


Схема 1.8. ИЖ, содержащие спиртовую группу

конденсации аминокислоты, аммиака, формальдегида и глиоксала [147]. Второй метод, хотя он состоит из нескольких этапов и дает более низкий выход, позволяет получить оптически активные функционализированные ИЖ.

В работе [148] был предложен дополнительный метод синтеза функционализированных ИЖ. Его суть заключалась в том, что ходе двухэтапного синтеза происходит протонирование катиона имидазола или пиридина, за которым следует сопряженное присоединение по Михаэлю метилвинилкетона. Единственный недостаток данного подхода – это ограниченная термостабильность катионов, которые при умеренно повышенных температурах претерпевают обратную реакцию.

1.2.10. Ионные жидкости на основе металлов

ИЖ с анионами, содержащими комплексы переходных металлов, относятся к ранним RTILs [149]. Такие ионные жидкости были синтезированы или реакцией галогенидов фосфония или имидазолия с соответствующими галогенидами металлов, или с помощью реакции обмена со щелочными солями металлоосновных анионов. Что касается кристаллов ИЖ, то они подробно рассмотрены в обзоре [150].

ИЖ на основе Co и Ni [151] синтезировались непосредственно смешиванием хлорида соответствующего металла с $[C_2C_1Im]Cl$ в атмосфере инертного газа. Анионы металлхлорида взаимодействуют с атомами водорода кольца имидазола, образуя водородные связи. Соли на основе ванадия [152], такие как $[C_2C_1Im][VOCl_4]$, можно получить из реакции $[C_2C_1Im]Cl$ с $VOCl_2(CH_3CN)_n$. Добавление тионилхлорида к $[C_2C_1Im]_2[VOCl_4]$ приводит к образованию соединения $[C_2C_1Im]_2[VCl_6]$. Низкотемпературные ИЖ, содержащие ферроцен [153], получены

$[\text{C}_n\text{C}_1\text{Im}][\text{PtCl}_n]$, где $(\text{C} = \text{Et}, \text{Bu}, n = 4, 6)$ синтезировали реакцией Pt^{2+} или Pt^{4+} хлоридов с $[\text{C}_n\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}/[\text{AlCl}_3]$ или $[\text{C}_n\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$ [160]. Сообщалось также о нескольких ИЖ на основе Pt [161]. Аналогичными методами были получены несколько ИЖ на основе переходных металлов Nb , Ta [162], Ag [163], Au [164], Mn , Co , Rh [165].

Другие ИЖ, полученные на основе металлов, – это ИЖ, содержащие Sn [166], In [167], Bi [165], Pb [168]. В работе [169] соль, содержащая уран состава $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]_2[\text{UCl}_6]$, была получена по реакции $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$ с UCl_4 . Есть сообщение [170] о получении ИЖ, содержащих ионы лантаноидов, с низкой температурой плавления типа $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]_{x-3}[\text{Ln}(\text{NCS})_x(\text{H}_2\text{O})]$, где $x = 6 - 8$, $y = 0 - 2$, $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Er}$ и Yb .

1.3. Постсинтетическая очистка ионных жидкостей

Заключительным этапом любого синтеза является выделение и очистка целевого соединения. Основные принципы очистки исходных материалов применимы к финальной части синтеза всех ИЖ. Процесс очистки ИЖ является очень трудоемким. По этой причине, исходя из личного опыта, а также опираясь на многие исследования [171–174], химики зачастую применяют методику, при которой ИЖ синтезируются в небольших количествах для того, чтобы минимизировать примеси из исходных материалов или от нежелательных побочных реакций. Для ИЖ, содержащих четвертичный азот, многие (особенно цветные) примеси возникают из-за побочных продуктов кватернизации. Существует ряд тривиальных правил, которые позволяют минимизировать эти примеси.

Исходные материалы для синтеза ИЖ предпочтительно очистить путем дистилляции и / или методами, применяемыми для очистки химических веществ в лабораторных условиях [175]. Следует отметить, что исходные материалы со временем часто деградируют и поэтому данные методы очистки должны применяться непосредственно перед проведением препаративных реакций. Исходные материалы для реакции кватернизации могут быть очищены традиционными методами, такими как дистилляция, перекристаллизация, адсорбция примесей активированным углем, высушивание растворителя с водопоглощающим агентом с последующей перегонкой. Эти общепринятые методы часто бывают настолько эффективными, что полученные в результате продукты (ионные жидкости) не требуют дополнительной очистки после их выделения из реакционной среды.

Следует минимизировать контакт реакционной среды с кислородом воздуха, поэтому часто рекомендуется [35] дегазировать исходные материалы (ультразвуком или с помощью вакуумирования) и проводить реакции в герметичном сосуде или в инертной атмосфере. Было показано [35, 175], что присутствие следов ацетона ведет к интенсивно окрашенным продуктам кватернизации и, следовательно, этого нужно избегать.

Температура реакции кватернизации должна быть как можно ниже, чтобы минимизировать нежелательные побочные реакции. Для реакций с реагентами на основе галогенов можно руководствоваться следующими температурами проведения синтезов: в случае хлоридных солей $< 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, бромидных солей $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, йодидных солей $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Следует отметить, что эти температуры не универсальны для всех типов реакций. Рекомендуется проводить реакции кватернизации на ледяной бане, а затем постепенно повышать температуру. Хотя реакции, проводимые при более низких температурах, требуют больше времени, получаемые продукты, как правило, более высокой степени чистоты.

Реакции кватернизации обычно являются экзотермическими, и поэтому зачастую трудно бывает избежать перегрева реакционной смеси. По этой причине, если требуются чистые ИЖ, рекомендуется проводить реакции, как отмечалось выше, в небольших количествах ($< 0,3$ моль) [176] при интенсивном перемешивании, регулируя скорость добавления одного из компонентов.

Фосфониевые ИЖ часто содержат примеси, не встречающиеся в других ИЖ. Эти примеси обычно присутствуют в коммерчески доступных хлоридах фосфония, которые используются или как сами ИЖ, или как исходные материалы для их получения. В работе [177] был предложен метод определения этих примесей и процедура их удаления. Было установлено, что коммерчески доступные хлориды фосфония содержат следы фосфинов, хлористоводородной кислоты, воды, оксидов фосфина, изопропилнитрила. Для удаления этих примесей хлориды фосфония промывали водным раствором бикарбоната натрия: при этом нужно соблюдать меры предосторожности, т. к. бикарбонат натрия часто вызывает чрезмерное пенообразование. Затем ИЖ тщательно промывались водой и экстрагировались с помощью гексана. Органическую вытяжку пропускали через короткую колонку с диоксидом кремния и высушивали азеотропной дистилляцией толуолом с последующей обработкой в вакууме [177].

При использовании пиридина или его производных как прекурсоров ИЖ рекомендуется высушить их над таблетизированной щелочью, а затем перегнать, отбирая среднюю фракцию.

Наиболее часто встречаемая примесь в ИЖ – это вода. Присутствие воды в ИЖ не влияет на многие технологические свойства данных жидкостей (а иногда их даже усиливает), поэтому чрезмерное высушивание не всегда является необходимым. Низкая летучесть большинства ИЖ позволяет удалить воду, поместив их образцы под вакуум на несколько часов. Однако данная процедура не подходит для многих протонных ИЖ, поскольку присутствующие в них кислотные и основные фракции могут быть летучими. Также может возникнуть проблема с вакуумной сушкой в тех случаях, когда анион представляет собой умеренно сильное основание (например, ацетат), поскольку могут образоваться небольшие количества кислоты, а при выпаривании – гидроксида. Важно осознавать, что вакуумная сушка включает перенос воды через толщу материала к поверхности, прежде чем она испарится. Масса образца и площадь поверхности являются важными параметрами, поэтому при сушке под вакуумом требуется перемешивание. Обычно процедура заключается в перемешивании ИЖ под вакуумом на стандартной линии Шлека в течение 6–8 часов, при нагревании 60–80 °С. Время, необходимое для этого процесса, может быть или очень коротким (несколько часов), или очень длительным (несколько недель).

ИЖ могут быть сильно связаны с водой, и в ряде случаев только применение вакуума может быть недостаточным для уменьшения содержания воды до приемлемого. Образец, находящийся под вакуумом, можно нагреть, но следует соблюдать осторожность, т. к. высокая температура ускоряет разложение ИЖ. Альтернативой является вакуумная азеотропная дистилляция с растворителями (толуол, спирт, ацетонитрил, дихлорметан) и высушивание над молекулярными ситами. Химические осушающие агенты (металлический калий, хлорид магния, сульфат магния) могут эффективно использоваться для удаления воды. Однако следует учитывать, что эти добавки будут оставлять примеси в ИЖ.

Другой распространенной примесью ИЖ являются непрореагировавшие органические исходные материалы и остаточные органические растворители. Как и в случае воды, эффективной является вакуумная сушка. Также ИЖ можно промыть не смешивающимся с ней органическим растворителем с низкой температурой кипения, например диэтиловым эфиром, который впоследствии отгоняют под вакуумом.

Взвешенные частицы часто остаются незамеченными примесями в ИЖ. Их источником могут быть:

- побочные продукты реакции обмена (особенно соли серебра, которые часто выпадают в осадок в виде очень мелких частиц);

- сорбенты;
- молекулярные сита;
- химические высушивающие агенты.

Было показано, что частицы влияют на некоторые фундаментальные свойства ИЖ [178] и поэтому следует обращать внимание на их присутствие.

Соли галогенов и щелочных металлов, появляющиеся как побочные продукты реакции обмена, могут оставаться растворенными в ИЖ. Для гидрофобных ИЖ очень эффективно простое промывание водой до тех пор, пока в смыве (реакция на часовом стекле) не останется соли. В случае с гидрофильными ИЖ удаление этих солей представляется более сложным. ИЖ можно растворить в не смешивающемся с водой растворителе, например дихлорметане, и промыть вышеописанным способом для снижения содержания солей щелочных металлов [29, 179]. Есть упоминание о применении колоночной хроматографии на активированном угле для очистки продукта от солей серебра и непрореагировавших продуктов [29, 49]. Если ИЖ синтезируют осаждением солью галогенида щелочного металла из органического растворителя, такого как ацетон, ацетонитрил, метанол и др., то эти растворители необходимо предварительно обезводить. Даже небольшие следы воды могут существенно увеличить растворимость солей в ИЖ.

Наиболее распространен метод очистки ИЖ с применением сорбентов, таких как активированный уголь, кремнезем, оксид алюминия. Эти сорбенты особенно полезны для удаления окрашенных примесей. В литературе приводятся многочисленные методы применения сорбентов. Так, Пассерини и др. [180] провели очистку $[C_4mpyr][NTf_2]$, перемешиванием с активированным углем при 70 °C, затем перемешиванием с оксидом алюминия. Седдон и др. использовали колонку, заполненную углем и кремнеземом для удаления цветных примесей из ряда ИЖ с анионами NTf_2^- , BF_4^- , PF_6^- и OTf [181]. Дэвис и др. рекомендовали перемешивание над активированным углем с последующим пропуском через небольшую колонку, заполненную оксидом алюминия [174]. Для уменьшения вязкости большинство ИЖ разбавляют органическим растворителем перед тем, как воздействовать на него сорбентом. Всегда предполагалось, что сорбенты легко удалить из ИЖ. Однако последние исследования показали, что сорбенты остаются в «очищенной» ИЖ как наночастицы [178, 182, 183]. Микрофльтрация (200 нм) может снизить загрязнение до очень низкого уровня (< 10 ppm), хотя даже такой уровень оказывает влияние на физико-химические свойства ИЖ.

Кинетика кристаллизации, спектроскопические [178] и электрохимические [182] свойства ИЖ изменялись после воздействия сорбентов. Существует множество применений ИЖ, где загрязнение сорбентами не играет роли. Однако их присутствие или отсутствие влияют на поведение ИЖ. Поэтому важно, чтобы данные о ИЖ, подвергавшихся воздействию сорбентов, сопровождались подробным объяснением относительно использования и удаления сорбентов.

1.3.1. Дистилляция ионных жидкостей

Дистилляция – один из наиболее популярных методов очистки и разделения молекулярных жидкостей. Ранее полагали, что этот метод не годится для очистки ИЖ вследствие их очевидной нелетучести. В 2005 г. Крехер и др. [184] сообщили о применении *N,N*-диалкиламмоний-*N',N'*-диалкилкарбаматов в качестве дистиллируемой ионной среды. Такие ИЖ обычно считаются особыми, поскольку разделяются в процессе дистилляции на соответствующий амин и двуокись углерода. Также широко признается тот факт, что протонные ИЖ можно подвергать дистилляции в легко достижимых условиях [185].

Ребело и др. [186] сообщили о методе прогнозирования температур кипения ИЖ, и результаты этих прогнозов показали, что многие апротонные ИЖ могут быть дистиллированы, и такие попытки были предприняты для перегонки $[C_{10}C_1Im]NTf_2$ и $[C_{12}C_1Im]NTf_2$. Маленькие капельки неразложившейся ИЖ образовывались на верхней стенке дистилляционной колбы. Впоследствии было установлено, что это чистая ИЖ [186]. Как сообщается в работе [187], ряд ИЖ был дистиллирован без какого-либо значительного разложения осадка или дистиллята. К успешно дистиллируемым ИЖ относятся соли с катионами $[CnC_lIm]^+$, $[CnC_lpyr]^+$, $[Cndbu]^+$, с анионами NTf_2^- , OTf^- , PF_6^- . Следует отметить, что многие ИЖ разлагались при перегонке, такие как соли ионов тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония, холина, с анионами галогенов, карбоксилатов и трифлатов. ИЖ перегонялись при давлении 0,001–5,0 мбар и температуре 200–300 °С. Было установлено, что пониженное давление является важным, поскольку при нормальном давлении дистилляция приводила к разложению ИЖ. Также было показано [187], что дистилляция может приводить к разделению ИЖ. Дистиллят смесей ИЖ дал более высокую концентрацию одной ИЖ по сравнению с другой.

Природа перегнанных ИЖ вызывала противоречивые суждения до тех пор, пока не были опубликованы результаты дальнейших исследований [188]. Было установлено, что апротонная ИЖ состоит

из нейтральных ионных пар, а не из свободных ионов или кластеров (нейтральных или ионных). Также было подтверждено, что пары протонных ИЖ состоят из нейтральных молекул, что является результатом переноса протона от катиона к аниону. Установлено, что летучесть ИЖ связана со степенью, в которой в жидкой фазе присутствует ионное взаимодействие [185, 189].

Приведенные выше работы свидетельствуют, что дистилляция является приемлемым вариантом для ультраочистки отдельных представителей ИЖ. Однако этот метод может быть очень затратным по времени и не является практичным для очистки ИЖ в широком масштабе.

1.3.2. Зонная плавка ионных жидкостей

Зонная плавка – это метод, который применяется для очищения многих материалов, включая металлы [190], молекулярные жидкости [191] и газы [192]. В 2005 г. была опубликована работа [193], в которой говорилось, что данная методика была впервые применена для очищения ИЖ. Зонная плавка отделяет компоненты ИЖ от примесей, используя разницу в растворимости примесей в твердой и жидкой фазах. ИЖ охлаждают внутри запаянного сосуда, в результате чего получается длинная колонка замерзшей ИЖ. Затем применяется мобильный источник энергии (индукционные катушки, ИК-лазер и др.) для плавления небольшого участка твердой ИЖ. Он передвигается так, что жидкая зона медленно движется вдоль замерзшей колонки. Поскольку большая часть примесей имеет растворимость, отличающуюся от ИЖ, они не входят в кристаллическую решетку твердой ИЖ (не образуют твердые растворы с ИЖ) и поэтому обычно остаются в зоне плавки. По мере того как жидкая зона движется через кристаллическую соль, она собирает примеси и оставляет очищенный кристаллический материал. Обычно для получения ИЖ высокой очистки требуется несколько циклов сканирования *плавление / кристаллизация*.

Зонная плавка выполняется в капиллярных трубках с целью выращивания кристаллов хорошего качества, например:

$[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{BF}_4$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{PF}_6$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}]\text{OTf}$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}]\text{NTf}_2$, $[\text{C}_6\text{C}_1\text{pyr}]\text{NTf}_2$ [193];
 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{OTf}$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{NTf}_2$ [194];

или в большем масштабе для достижения чистоты ИЖ > 99,9 % $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{Cl}$, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}]\text{Br}$ [195].

Этот метод имеет ряд трудностей, а также требует специального оборудования. Следует избегать стеклования вещества [193]. Зон-

ная плавка приводит к значительному снижению выхода продукта. Авторы работы [172] считают, что если будут разработаны надежные методы получения узкой, полностью расплавленной зоны в колонке с замороженной ИЖ, то зонная плавка будет одним из самых перспективных методов очистки.

1.4. Характеристика ионных жидкостей

Химик-синтетик должен иметь представление о возможностях спектральных методов и достаточно свободно ориентироваться в получаемых экспериментальных спектрах. Поскольку примеси оказывают важное влияние на последующее применение ИЖ [196], все данные относительно ИЖ должны сопровождаться анализом структуры и чистоты ИЖ. По крайней мере, один из методов анализа должен применяться для подтверждения структуры ИЖ (масс-спектрометрия, ИК-, ЯМР-спектроскопия, элементный анализ, рентгенография). С помощью этих методов многие примеси в ИЖ нельзя определить количественно, поэтому рекомендуется использовать их только для подтверждения структуры ИЖ, а не для установления чистоты.

Например, в ИЖ, загрязненной значительным количеством хлорида лития, ни ионы лития, ни ионы хлора не детектируются в стандартной масс-спектрометрии вследствие их малой массы и не определяются в стандартных ^1H и ^{13}C ЯМР-измерениях. LiCl не может значительно изменить процент содержания углерода, водорода и азота в элементном анализе. Однако присутствие хлорида лития, вероятно, помешает росту монокристалла, пригодного для анализа, что не исключает присутствия хлорида лития в толще ИЖ. Поэтому кристаллическая структура не должна считаться доказательством чистоты ИЖ. Таким образом, исследователь должен рассмотреть все возможные источники загрязнения и систематически определять конкретные примеси, используя методы, соответствующие уровню наличия следов.

Существуют четыре основные категории распространенных примесей в составе ионных жидкостей: вода, органические соединения (непрореагировавшие исходные материалы или остаточные растворители), ионы галогенов и металлов.

Содержание воды можно приблизительно определить с помощью ^1H ЯМР- или ИК-спектроскопии, но при низких уровнях (< 1.000 миллионной доли (м.д.(ppm)) точное количество лучше определять с помощью титрования методом Карла-Фишера.

Количество примесей > 1 моль% органических растворителей или непрореагировавших исходных материалов может быть определено с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии. Для определения меньших количеств можно использовать методы качественного и количественного химического анализа [197]. Определение непрореагировавшего 1-имидазола (распространенного исходного прекурсора ИЖ, который трудно удалить выпариванием) [197, 198] осуществляют реакцией с CuCl_2 . Хлорид меди (II) добавляют к ИЖ, что приводит к образованию цветного комплекса с 1-метилимидазолом, который можно определить визуально или более точно с помощью атомной абсорбционной спектроскопии. Наличие исходных непрореагировавших веществ, как правило, легко определить классическими методами, используемыми в синтетической органической химии: масс-спектрометрия, ИК-, ЯМР-спектроскопия [199].

Наличие галогенов можно определить многими методами с различной степенью точности. К ним относятся: ЯМР ^{19}F , ^{35}Cl (> 1 моль%); титрование нитратом серебра; визуальный качественный анализ или использование процедуры Волхарда (> 10 м.д.), использование ион-селективных электродов (> 100 м.д.); ионная хроматография (> 10 м.д.); индуктивно связанная плазма-масс-спектрометрия (> 10 м.д.).

Примеси ионов металлов обычно присутствуют в качестве непрореагировавших солей металлов из исходных материалов или как соли из реакций обмена побочных продуктов. Непосредственный анализ на металлы не всегда проводится; вместо этого анализируются противоионы из побочных продуктов реакции обмена или соли галогенов. Для металлов, присутствующих в других формах, или там, где трудно проанализировать противоион, концентрацию металла можно оценить непосредственно с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (доступной для большинства металлов) или электрохимическими методами анализа с ион-селективными электродами.

Заключение

Как упоминалось ранее, получение отдельных ионных жидкостей следует оценивать как предмет обычного органического синтеза, как компетенцию профессионального химика, занимающегося органическим синтезом. Не стоит утрировать или «демонизировать» препаративное получение данного рода соединений. Цель данной главы – дать читателю общее представление о доступных методах синтеза ряда классических ионных жидкостей, одновременно знакомя с

новыми подходами к синтезу, которые разрабатываются по мере расширения области применения ионных жидкостей. Мы постарались сделать обзор синтетических подходов, используемых в настоящее время, таким, чтобы исследователь, приступающий к синтезу нового целевого соединения, мог бы легко оценить методы синтеза, которые можно применить, решая ту или иную препаративную задачу. «Класс» ИЖ, которые сейчас синтезируются, значительно отличается от тех, которые первоначально прогнозировались в конце двадцатого века, и по мере расширения возможных областей применения мы можем ожидать более разнообразные и интересные ИЖ – и пути их синтеза.

Для некоторых исследователей наилучшим вариантом является возможность купить ИЖ на рынке химической продукции. В таком случае мы полагаем, что перед использованием ИЖ необходимо ознакомиться с сертификатом качества продукции, чтобы узнать возможные примеси (если таковые имеются), и прояснить дополнительные методы очистки, которые можно использовать перед ее применением. Мы не ставили целью охватить в этом разделе все возможные методы синтеза и определения содержания примесей в ионных жидкостях, вместо этого была представлена вариация синтезов и предложены методы анализа распространенных примесей ИЖ. Как утверждает рядом исследователей, семейство ИЖ, возможно, насчитывает более 10^6 соединений. Методы синтеза данных соединений будут расширяться, пока будет расти сфера их применения, требующая большего структурного разнообразия.

Эта глава, вероятно, будет интересна химикам-органикам (научным работникам, преподавателям, аспирантам, студентам) и специалистам смежных областей, желающим эффективно использовать в работе современные синтетические и спектроскопические методы исследования в области химии ионных жидкостей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *MacFarlane D. R., Seddon K. R. Ionic Liquids – Progress on the Fundamental Issues // Australian Journal of Chemistry. – 2007. – Vol. 60. – P. 3–5.*
2. *Seddon K. R. Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis // Conference on New Trends in Chemical Kinetics and Catalysis. Book of Abstracts: Novosibirsk, Russia, 1995. – NOV 21–24. – P. 693–697.*
3. *Bonhote P., Dias A. P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts // Inorganic Chemistry. – 1996. – Vol. 35. – P. 1168–1178.*
4. *Huddleston J. G., Willauer H. D., Swatloski R. P., Visser A. E., Rogers R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction // Chemical Communications. – 1998. – Iss. 16. – P. 1765–1766.*

5. *Dzyuba S. V., Bartsch R. A.* New room-temperature ionic liquids with C2-symmetrical imidazolium cations // *Chemical Communications*. – 2001. – Iss. 16. – P. 1466–1467.
6. *Cravotto G., Gaudino Emanuela C., Boffa L., and others.* Preparation of Second Generation Ionic Liquids by Efficient Solvent-Free Alkylation of N-Heterocycles with Chloroalkanes // *Molecules*. – 2008. – Vol. 13. – P. 149–156.
7. *Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R.* Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts // *J. Mater. Chem.* – 1998. – Vol. 8. – P. 2627–2636.
8. *Forsyth S. A., Pringle J. M., MacFarlane D. R.* Ionic Liquids – An Overview // *Australian Journal of Chemistry*. – 2004. – Vol. 57. – P. 113–119.
9. *Handy S. T.* Room Temperature Ionic Liquids: Different Classes and Physical Properties // *Current Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 9. – P. 959–988.
10. *Bradaric C. J., Downard A., Kennedy C., Robertson A. J., Zhou Y. H.* Industrial preparation of phosphonium ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. – P. 143–152.
11. *Degiori M., Landini D., Maia A., Penso M.* A facile and convenient synthesis of lipophilic tetraalkylammonium or phosphonium hydrogen sulfates // *Synthetic Communications*. – 1987. – Vol. 17. № 5. – P. 521–533.
12. *Bradaric C. J., Downard A., Kennedy C., Robertson A. J., Zhou Y. H.* Industrial preparation of phosphonium ionic liquids // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. – 2002. – Aug. – Vol. 224. – P. U611–U611.
13. *Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H.* Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers // *Journal of Materials Chemistry*. – 2001. – Vol. 11. № 4. – P. 1057–1062.
14. *Ding J., Welton T., Armstrong D. W.* Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography // *Analytical Chemistry*. – 2004. – Nov. – Vol. 76. № 22. – P. 6819–6822.
15. *Ding J., Armstrong D. W.* Chiral ionic liquids: Synthesis and applications // *Chirality*. – 2005. – May. – Vol. 17. № 5. – P. 281–292.
16. *Chiappe C., Pieraccini D.* Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2005. – Apr. – Vol. 18. № 4. – P. 275–297.
17. Halogenidfreie Herstellung ionischer Flüssigkeiten: заявка EP20000118441: МПК C07D213/20, C07D231/12, C07D249/08, C07D233/56 / *Hilgers Claus, (DE); Wasserscheid Peter, (DE)*; заявитель и патентообладатель SOLVENT INNOVATION GMBH [DE]; заявл. 24.08.2000; опубл. 27.02.2002; № публикации EP1182196 A1.
18. *Holbrey J. D., Seddon K. R.* The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals // *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*. – 1999. – Jul. Vol. 13. – P. 2133–2139.
19. *Forsyth S., Golding J., MacFarlane D. R., Forsyth M.* N-methyl-N-alkylpyrrolidinium tetrafluoroborate salts: ionic solvents and solid electrolytes // *Electrochimica Acta*. – 2001. – Mar. – Vol. 46. № 10–11. – P. 1753–1757.
20. *MacFarlane D. R., Meakin P., Sun J., Amini N., Forsyth M.* Pyrrolidinium imides: A new family of molten salts and conductive plastic crystal phases // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – May. – Vol. 103. № 20. – P. 4164–4170.
21. *Goldman J. L., McEwen A. B.* EMIm and EMIBet on aluminum – Anodic stability dependence on lithium salt and propylene carbonate // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 1999. – Oct. – Vol. 2. № 10. – P. 501–503.
22. *Visser A. E., Holbrey J. D., Rogers R. D.* Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations // *Chemical Communications*. – 2001. – № 23. – P. 2484–2485.
23. *Holbrey J. D., Reichert W. M., Swatloski R. P., Broker G. A., Pitner W. R., Seddon K. R., Rogers R. D.* Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions // *Green Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. № 5. – P. 407–413.

24. *Brinchi L., Germani R., Savelli G.* Ionic liquids as reaction media for esterification of carboxylate sodium salts with alkyl halides // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – Mar. – Vol. 44. № 10. – P. 2027–2029.
25. *Kitazume T., Tanaka G.* Preparation of fluorinated alkenes in ionic liquids // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 2000. – Dec. – Vol. 106. № 2. – P. 211–215.
26. *Golding J., Forsyth S., MacFarlane D. R., Forsyth M., Deacon G. B.* Methanesulfonate and p-toluenesulfonate salts of the N-methyl-N-alkylpyrrolidinium and quaternary ammonium cations: novel low cost ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. № 3. – P. 223–229.
27. *Shmukler L. E., Gruzdev M. S., Kudryakova N. O., Fadeeva Y. A., Kolker A. M., Safonova L. P.* Thermal behavior and electrochemistry of protic ionic liquids based on triethylamine with different acids // *Rsc Advances*. – 2016. – Vol. 6. № 111. – P. 109664–109671.
28. *Pringle J. M., Golding J., Forsyth C. M., Deacon G. B., Forsyth M., MacFarlane D. R.* Physical trends and structural features in organic salts of the thiocyanate anion // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – Vol. 12. № 12. – P. 3475–3480.
29. *Груздев М. С., Раменская Л. М., Червонова У. В., Кумеев Р. С.* Получение солей 1-бутил-3-метилимидазолия, их фазовое поведение и внутримолекулярные взаимодействия // *Журнал общей химии*. – 2009. – Т. 79. – С. 1360–1368.
30. *Leveque J. M., Luche J. L., Petrier C., Roux R., Bonrath W.* An improved preparation of ionic liquids by ultrasound // *Green Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. № 4. – P. 357–360.
31. *MacFarlane D. R., Golding J., Forsyth S., Forsyth M., Deacon G. B.* Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion // *Chemical Communications*. – 2001. – Aug. – № 16. – P. 1430–1431.
32. *MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Golding J., Deacon G. B.* Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion // *Green Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. № 5. – P. 444–448.
33. *Xu W., Wang L. M., Nieman R. A., Angell C. A.* Ionic liquids of chelated orthoborates as model ionic glassformers // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Oct. – Vol. 107. № 42. – P. 11749–11756.
34. *Larsen A. S., Holbrey J. D., Tham F. S., Reed C. A.* Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2000. – Aug. – Vol. 122. № 30. – P. 7264–7272.
35. *Ionic Liquids in Synthesis* / Edited by *P. Wasserscheid and T. Welton*. – Wiley-VCH: Weinheim, 2003. – 364 pp.
36. *Dyson P. J., Geldbach T. J.* Metal catalysed reactions in ionic liquids. – Springer, 2005. – 246 pp.
37. *Nowicki J., Muszynski M., Gryglewicz S.* Novel basic ionic liquids from cyclic guanidines and amidines – new catalysts for transesterification of oleochemicals // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2014. – Jan. – Vol. 89. № 1. – P. 48–55.
38. *Sun J. Z., MacFarlane D. R., Forsyth M.* Synthesis and Properties of Ambient Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion // *Ionics*. – 1997. – Sep. – Vol. 3. № 5–6. – P. 356–362.
39. Электролит, электролитический состав и раствор, конденсатор, вторичный литиевый элемент и способ получения соли четвертичного аммония: заявка 2006102854/04 РФ: МПК C07D 295/08/ *Нусидо Т. (JP), Тасиро Я. (JP), Томисаки М. (JP)* и др.; заявитель и патентообладатель ОЦУКА КЕМИКАЛ КО., ЛТД (JP), СТЕЛЛА КЕМИФА КОРПОРЕЙШН (JP) – № RU 2329257 C2; заявл.30.06.2004; опубл. 20.07.2008, Бюл. № 20.
40. *Lethesh K. C., Van Hecke K., Van Meervelt L., Nockemann P., Kirchner B., Zahn S., Parac-Vogt T. N., Dehaen W., Binnemans K.* Nitrile-Functionalized Pyridinium, Pyrrolidinium, and Piperidinium Ionic Liquids // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Jul. – Vol. 115, № 26. – P. 8424–8438.

41. *Ab Rani M. A., Brant A., Crowhurst L., Dolan A., Lui M., Hassan N. H., Hallett J. P., Hunt P. A., Niedermeyer H., Perez-Arlandis J. M., Schrems M., Welton T., Wilding R.* Understanding the polarity of ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2011. – Vol. 13. № 37. – P. 16831–16840.
42. *Dzyuba S. V., Bartsch R. A.* Efficient synthesis of 1-alkyl(aralkyl)-3-methyl(ethyl) imidazolium halides: Precursors for room-temperature ionic liquids // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2001. – Jan-Feb. – Vol. 38. № 1. – P. 265–268.
43. *Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V., Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Vygodskii Y. S.* Thermodynamic properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2007. – Jan. – Т. 39. № 1. – С. 158–166.
44. *Груздев М. С., Вирзум Л. В., Крылов Е. Н.* Бромирование алкилбензолов в среде 1-бутил-3-метилимидазолия бромидом и его дибромидного комплекса // *Журнал общей химии*. – 2010. – Т. 80. – P. 238–242.
45. *Груздев М. С., Червонова У. В., Гришина Е. П.* Модифицированный синтез бромидов 1-бутил-3-метил-*n,n'*-имидазола // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2009. – Т. 52. № 10. – P. 93–96.
46. *Seddon K. R., Stark A., Torres M. J.* Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids // *Pure and Applied Chemistry*. – 2000. – Dec. – Vol. 72. № 12. – P. 2275–2287.
47. *Pitula S., Mudring A. V.* Synthesis, Structure, and Physico-optical Properties of Manganate(II)-Based Ionic Liquids // *Chemistry-a European Journal*. – 2010. – Vol. 16. № 11. – P. 3355–3365.
48. *Fuller J., Carlin R. T., Osteryoung R. A.* The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Electrochemical couples and physical properties // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – Nov. – Vol. 144. № 11. – P. 3881–3886.
49. *Grishina E. P., Ramenskaya L. M., Gruzdev M. S., Kraeva O. V.* Water effect on physicochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with inorganic anions // *Journal of Molecular Liquids*. – 2013. – Jan. – Vol. 177. – P. 267–272.
50. *Fuller J., Carlin R. T., Delong H. C., Haworth D.* Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate – model for room-temperature molten-salts // *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*. – 1994. – Feb. № 3. – P. 299–300.
51. *Salze mit cyanoborat-anionen: заявка РСТ/EP2004/000231: МПК C07F 5/02 / Welz-biermann, Urs; (DE), Ignatyev, Nikolai; (DE), Bernhardt, Eduard; (DE) и др.; заявитель и патентообладатель MERCK PATENT GMBH [DE/DE]; заявл. 15.01.2004; опубл. 26.08.2004; № публикации WO/2004/072089.*
52. *Cammarata L., Kazarian S. G., Salter P. A., Welton T.* Molecular states of water in room temperature ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2001. – Vol. 3. № 23. – P. 5192–5200.
53. *Kamal A., Chouhan G.* A task-specific ionic liquid bmim SCN for the conversion of alkyl halides to alkyl thiocyanates at room temperature // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – Feb. – Vol. 46. № 9. – P. 1489–1491.
54. *Choi Y. S., Shim Y. N., Lee J., Yoon J. H., Hong C. S., Cheong M., Kim H. S., Jang H. G., Lee J. S.* Ionic liquids as benign catalysts for the carbonylation of amines to formamides // *Applied Catalysis a-General*. – 2011. – Sep. – Vol. 404. № 1–2. – P. 87–92.
55. *Deng Z. J., Guo J. N., Qiu L. H., Zhou Y. X., Xia L., Yan F.* Basic ionic liquids: a new type of ligand and catalyst for the AGET ATRP of methyl methacrylate // *Polymer Chemistry*. – 2012. – Vol. 3. № 9. – P. 2436–2443.
56. *Fraga-Dubreuil J., Bourahla K., Rahmouni M., Bazureau J. P., Hamelin J.* Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media // *Catalysis Communications*. – 2002. – May. – Vol. 3. № 5. – P. 185–190.

57. *Priede E., Bakis E., Zicmanis A.* When Chlorides are the Most Reactive: A Simple Route towards Diverse Mono- and Dicationic Dimethyl Phosphate Ionic Liquids // *Synlett.* – 2014. – Oct. – Vol. 25. № 17. – P. 2447–2450.
58. *Ranu B. C., Banerjee S.* Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, bmlm OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles // *Organic Letters.* – 2005. – Jul. – Vol. 7. № 14. – P. 3049–3052.
59. *Yuen A. K. L., Masters A. F., Maschmeyer T.* 1,3-Disubstituted imidazolium hydroxides: Dry salts or wet carbenes? // *Catalysis Today.* – 2013. – Feb. – Vol. 200. – C. 9–16.
60. *Clough M. T., Geyer K., Hunt P. A., Mertes J., Welton T.* Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2013. – Vol. 15. № 47. – P. 20480–20495.
61. *Wilkes J. S., Zaworotko M. J.* Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids // *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications.* – 1992. – Jul. – № 13. – P. 965–967.
62. *Friedrich G.* Helfferich Ion Exchange (McGraw-Hill Series in Advanced Chemistry). – McGraw-Hill, 1962. – 624 pp.
63. *Lall S. I., Mancheno D., Castro S., Behaj V., Cohen J. L. I., Engel R.* Polycations. Part X. LIPs, a new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts // *Chemical Communications.* – 2000. – № 24. – P. 2413–2414.
64. Ionic compound: заявка PCT/JP2006/322693: МПК C07C211/05; H01G11/56; H01M10/056 /Mizuta K. [JP], Kasahara T. [JP]; Arimoto Y. [JP], Hashimoto H. [JP]; Takei K. [JP]; Katsuyama H. [JP]; заявитель и патентообладатель NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP] – № WO2006JP322693 20061108; заявл. 08.11.2006; опубл. 18.05.2007; № публикации WO2007055392 A1.
65. *Grasvik J., Winestrand S., Normark M., Jonsson L. J., Mikkola J. P.* Evaluation of four ionic liquids for pretreatment of lignocellulosic biomass // *Bmc Biotechnology.* – 2014. – Apr. – Vol. 14. – Art. № 34.
66. *Peng Y. Q., Li G. Y., Li J. G., Yu S. J.* Convenient synthesis of various ionic liquids from onium hydroxides and ammonium salts // *Tetrahedron Letters.* – 2009. – Jul. – Vol. 50. № 29. – P. 4286–4288.
67. *Hurley F. H., Wier T. P.* Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts // *J. Electrochem. Soc.* – 1951. – Vol. 98. № 5. – P. 203–206.
68. *Robinson J., Osteryoung R. A.* Electrochemical and spectroscopic study of some aromatic-hydrocarbons in the room-temperature molten-salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride // *Journal of the American Chemical Society.* – 1979. – Vol. 101. № 2. – P. 323–327.
69. *Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Munro H. L., Rasheed R. K., Tambyrajah V.* Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains // *Chemical Communications.* – 2001. – Oct. – № 19. – P. 2010–2011.
70. *Clark K. D., Nacham O., Yu H. L., Li T. H., Yamsek M. M., Ronning D. R., Anderson J. L.* Extraction of DNA by Magnetic Ionic Liquids: Tunable Solvents for Rapid and Selective DNA Analysis // *Analytical Chemistry.* – 2015. – Feb. – Vol. 87. № 3. – P. 1552–1559.
71. *De Pedro I., Rojas D. P., Blanco J. A., Fernandez J. R.* Antiferromagnetic ordering in magnetic ionic liquid Emim FeCl₄ // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2011. – May. – Vol. 323. № 10. – P. 1254–1257.
72. *Funasako Y., Inagaki T., Mochida T., Sakurai T., Ohta H., Furukawa K., Nakamura T.* Organometallic ionic liquids from alkyloctamethylferrocenium cations: thermal properties, crystal structures, and magnetic properties // *Dalton Transactions.* – 2013. – Vol. 42. № 23. – P. 8317–8327.

73. Gao H. S., Zeng S. J., He H. Y., Dong H. F., Nie Y., Zhang X. P., Zhang S. J. Deep Desulfurization of Gasoline Fuel using FeCl₃-Containing Lewis-Acidic Ionic Liquids // Separation Science and Technology. – 2014. – May. – Vol. 49. № 8. – P. 1208–1214.
74. Lee S. H., Ha S. H., Ha S. S., Jin H. B., You C. Y., Koo Y. M. Magnetic behavior of mixture of magnetic ionic liquid bmim FeCl₄ and water 10.1063/1.2710462 // Journal of Applied Physics. – 2007. – May. – Vol. 101. № 9. – Article 3.
75. Li M., De Rooy S. L., Bwambok D. K., El-Zahab B., DiTusa J. F., Warner I. M. Magnetic chiral ionic liquids derived from amino acids // Chemical Communications. – 2009. – № 45. – P. 6922–6924.
76. Nacham O., Clark K. D., Yu H. L., Anderson J. L. Synthetic Strategies for Tailoring the Physicochemical and Magnetic Properties of Hydrophobic Magnetic Ionic Liquids // Chemistry of Materials. – 2015. – Feb. – Vol. 27. № 3. – P. 923–931.
77. Del Sesto R. E., McCleskey T. M., Burrell A. K., Baker G. A., Thompson J. D., Scott B. L., Wilkes J. S., Williams P. Structure and magnetic behavior of transition metal based ionic liquids // Chemical Communications. – 2008. № 4. – P. 447–449.
78. Zehbe K., Kollosche M., Lardong S., Kelling A., Schilde U., Taubert A. Ionogels Based on Poly(methyl methacrylate) and Metal-Containing Ionic Liquids: Correlation between Structure and Mechanical and Electrical Properties // International journal of molecular sciences. – 2016. – Vol. 17. № 3. – Article UNSP 391.
79. Branco A., Branco L. C., Pina F. Electrochromic and magnetic ionic liquids // Chemical Communications. – 2011. – Vol. 47. № 8. – P. 2300–2302.
80. Chen X. C., Song D. D., Asumana C., Yu G. R. Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride // Journal of Molecular Catalysis a-Chemical. – 2012. – Jul. – Vol. 359. – P. 8–13.
81. Getsis A., Mudring A. V. Switchable Green and White Luminescence in Terbium-Based Ionic Liquid Crystals // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Jul. № 21. – P. 3207–3213.
82. Funasako Y., Mochida T., Takahashi K., Sakurai T., Ohta H. Vapochromic Ionic Liquids from Metal-Chelate Complexes Exhibiting Reversible Changes in Color, Thermal, and Magnetic Properties // Chemistry-a European Journal. – 2012. – Sep. – Vol. 18. № 38. – P. 11929–11936.
83. Santos E., Albo J., Irabien A. Magnetic ionic liquids: synthesis, properties and applications // Rsc Advances. – 2014. – Vol. 4. № 75. – P. 40008–40018.
84. Seddon K. R., Stark A., Torres M. J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Dec. – Vol. 72. № 12. – P. 2275–2287.
85. Chauvin Y., Olivierbourbigou H. Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents // Chemtech. – 1995. – Sep. – Vol. 25. № 9. – P. 26–30.
86. De Souza R. F., Rech V., Dupont J. Alternative synthesis of a dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid mixture and its use in poly (acrylonitrile-butadiene) hydrogenation // Advanced Synthesis & Catalysis. – 2002. – Apr. – Vol. 344. № 2. – P. 153–155.
87. Dyson P. J., Geldbach T. J. Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids. – Luxembourg: Springer Science & Business Media, 2006. – 246 p.
88. Siriwardana A. I., Crossley I. R., Torriero A. A. J., Burgar I. M., Dunlop N. F., Bond A. M., Deacon G. B., MacFarlane D. R. Methimazole-based ionic liquids // Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Jun. – Vol. 73. № 12. – P. 4676–4679.
89. Kuhn N., Steimann M., Weyers G. Synthesis and properties of 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium-2-carboxylate. A stable carbene adduct of carbon dioxide // Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences. – 1999. – Apr. – Vol. 54. № 4. – P. 427–433.

90. *Tommasi I., Sorrentino F.* Utilisation of 1,3-dialkylimidazolium-2-carboxylates as CO₂-carriers in the presence of Na⁺ and K⁺: application in the synthesis of carboxylates, monomethylcarbonate anions and halogen-free ionic liquids // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – Mar. – Vol. 46. № 12. – P. 2141–2145.
91. *Holbrey J. D., Reichert W. M., Tkatchenko I., Bouajila E., Walter O., Tommasi I., Rogers R. D.* 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate: the unexpected synthesis of an ionic liquid precursor and carbene-CO₂ adduct // *Chemical Communications*. – 2003. – № 1. – P. 28–29.
92. *Moulton S. E., Minett A. I., Murphy R., Ryan K. P., McCarthy D., Coleman J. N., Blau W. J., Wallace G. G.* Biomolecules as selective dispersants for carbon nanotubes // *Carbon*. – 2005. – Aug. – Vol. 43. № 9. – P. 1879–1884.
93. *Kuhlmann E., Himmler S., Giebelhaus H., Wasserscheid P.* Imidazolium dialkylphosphates – a class of versatile, halogen-free and hydrolytically stable ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2007. – Vol. 9. № 3. – P. 233–242.
94. *Modro A. M., Modro T. A.* Alkylating properties of phosphate-esters. 4. medium effects on methylation of pyridines by trimethyl phosphate // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 1989. – Jul. – Vol. 2. № 5. – P. 377–382.
95. Phosphonium and imidazolium salts and methods of their preparation: International Application No.: PCT/CA2003/00118; Priority Data: 2,398,682 16.08.2002 CA; IPC: C07C 305/06 (2006.01), C07D 233/54 (2006.01), C07F 9/40 (2006.01), C07F 9/54 (2006.01); Inventors: Zhou, Yuehui (CA); Robertson, Allan, J. (CA); Hillhouse, John, H. (CA); Baumann, Douglas (CA) / Applicants: CYTEC CANADA INC. [CA/CA]; Pub. No.: WO/2004/016631; International Filing Date: 08.08.2003; Publication Date: 26.02.2004.
96. *Burns J. A., Butler J. C., Moran J., Whitesides G. M.* Selective reduction of disulfides by tris(2-carboxyethyl)phosphine // *Journal of Organic Chemistry*. – 1991. – Apr. – Vol. 56. № 8. – P. 2648–2650.
97. *Cassol C. C., Ebeling G., Ferrera B., Dupont J.* A simple and practical method for the preparation and purity determination of halide-free imidazolium ionic liquids // *Advanced Synthesis & Catalysis*. – 2006. – Jan. – Vol. 348. № 1–2. – P. 243–248.
98. *Jodry J. J., Mikami K.* New chiral imidazolium ionic liquids: 3D-network of hydrogen bonding // *Tetrahedron Letters*. – 2004. – May. – Vol. 45. № 23. – P. 4429–4431.
99. *Himmler S., Hormann S., van Hal R., Schulz P. S., Wasserscheid P.* Transesterification of methylsulfate and ethylsulfate ionic liquids – an environmentally benign way to synthesize long-chain and functionalized alkylsulfate ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2006. – Vol. 8. № 10. – P. 887–894.
100. *Yoshizawa M., Xu W., Angell C. A.* Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of Delta pK(a) from aqueous solutions // *Journal of the American Chemical Society*. – 2003. – Dec. – Vol. 125. № 50. – P. 15411–15419.
101. *Yoshizawa M., Belieres J. P., Xu W., Angell C. A.* Ionic liquids by proton transfer, delta PKA, and the ionic liquid fuel cell // *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. – 2003. – Sep. – Vol. 226. – P. U627–U627.
102. *Ohno H., Yoshizawa M.* Ion conductive characteristics of ionic liquids prepared by neutralization of alkylimidazoles // *Solid State Ionics*. – 2002. – Dec. – Vol. 154. – P. 303–309.
103. *Greaves T. L., Drummond C. J.* Protic ionic liquids: Properties and applications // *Chemical Reviews*. – 2008. – Jan. – Vol. 108. № 1. – P. 206–237.
104. *Nuthakki B., Greaves T. L., Krodziewska I., Weerawardena A., Burgar M. I., Mulder R. J., Drummond C. J.* Protic ionic liquids and ionicity // *Australian Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 60. № 1. – P. 21–28.
105. *MacFarlane D. R., Pringle J. M., Johansson K. M., Forsyth S. A., Forsyth M.* Lewis base ionic liquids // *Chemical Communications*. – 2006. – № 18. – P. 1905–1917.

106. Gruzdev M. S., Shmukler L. E., Kudryakova N. O., Kolker A. M., Safonova L. P. Synthesis and properties of triethanolamine-based salts with mineral and organic acids as protic ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. – 2018. – Jan. – Vol. 249. – P. 825–830.
107. Johansson K. M., Izgorodina E. I., Forsyth M., MacFarlane D. R., Seddon K. R. Protic ionic liquids based on the dimeric and oligomeric anions: (AcO)(x)H(x-1) (-) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – Vol. 10. № 20. – P. 2972–2978.
108. Janus E., Goc-Maciejewska I., Lozynski M., Pernak J. Diels-Alder reaction in protic ionic liquids // *Tetrahedron Letters*. – 2006. – Jun. – Vol. 47. № 24. – P. 4079–4083.
109. Shmukler L. E., Gruzdev M. S., Kudryakova N. O., Fadeeva Y. A., Kolker A. M., Safonova L. P. Thermal behavior and electrochemistry of protic ionic liquids based on triethylamine with different acids // *Rsc Advances*. – 2016. – Vol. 6. № 111. – P. 109664–109671.
110. Gruzdev M. S., Shmukler L. E., Kudryakova N. O., Kolker A. M., Sergeeva Y. A., Safonova L. P. Triethanolamine-based protic ionic liquids with various sulfonic acids: Synthesis and properties // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Sep. – Vol. 242. – P. 838–844.
111. *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts* / Ed. Ishikawa T. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd., 2009. – 336 p.
112. Luo H. M., Baker G. A., Lee J. S., Pagni R. M., Dai S. Ultrastable Superbase-Derived Protic Ionic Liquids // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2009. – Apr. – Vol. 113. № 13. – P. 4181–4183.
113. Greaves T. L., Drummond C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications // *Chemical Reviews*. – 2008. – Jan. – Vol. 108. № 1. – P. 206–237.
114. Chen L., Sharifzadeh M., MacDowell N., Welton T., Shah N., Hallett J. P. Inexpensive ionic liquids: HSO₄ (-)-based solvent production at bulk scale // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. 16. № 6. – P. 3098–3106.
115. Habermann J., Ponzi S., Ley S. V. Organic chemistry in ionic liquids using non-thermal energy-transfer processes // *Mini-Reviews in Organic Chemistry*. – 2005. – Apr. – Vol. 2. № 2. – P. 125–137.
116. Varma R. S., Namboodiri V. V. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves // *Chemical Communications*. – 2001. – № 7. – P. 643–644.
117. Varma R. S., Namboodiri V. V. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven // *Pure and Applied Chemistry*. – 2001. – Aug. – Vol. 73. № 8. – P. 1309–1313.
118. Thanh G. V., Pegot B., Loupy A. Solvent-free microwave-assisted preparation of chiral ionic liquids from (-)-N-methylephedrine // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2004. – Feb. – № 5. – P. 1112–1116.
119. Law M. C., Wong K. Y., Chan T. H. Solvent-free route to ionic liquid precursors using a water-moderated microwave process // *Green Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. № 4. – P. 328–330.
120. Khadilkar B. M., Rebeiro G. L. Microwave-assisted synthesis of room-temperature ionic liquid precursor in closed vessel // *Organic Process Research & Development*. – 2002. – Nov-Dec. – Vol. 6. № 6. – P. 826–828.
121. Deetlefs M., Seddon K. R. Improved preparations of ionic liquids using microwave irradiation // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. № 2. – P. 181–186.
122. Cravotto G., Boffa L., L'Eveque J. M., Estager J., Draye M., Bonrath W. A speedy one-pot synthesis of second-generation ionic liquids under ultrasound and/or microwave irradiation // *Australian Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 60. № 12. – P. 946–950.
123. Namboodiri V. V., Varma R. S. Microwave-assisted preparation of dialkylimidazolium tetrachloroaluminates and their use as catalysts in the solvent-free tetrahydropyranlation of alcohols and phenols // *Chemical Communications*. – 2002. – № 4. – P. 342–343.

124. Kim Y. J., Varma R. S. Microwave-assisted preparation of imidazolium-based tetrachloroindate(III) and their application in the tetrahydropyranylation of alcohols // *Tetrahedron Letters*. – 2005. – Feb. – Vol. 46. № 9. – P. 1467–1469.
125. Rong H., Li W., Chen Z. Y., Wu X. M. Glutamic acid cation based ionic liquids: Microwave synthesis, characterization, and theoretical study // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2008. – Feb. – Vol. 112. № 5. – P. 1451–1455.
126. Nambodiri V. V., Varma R. S. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids // *Organic Letters*. – 2002. – Sep. – Vol. 4. № 18. – P. 3161–3163.
127. Chatel G., MacFarlane D. R. Ionic liquids and ultrasound in combination: synergies and challenges // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. № 23. – P. 8132–8149.
128. Lee S. G. Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications // *Chemical Communications*. – 2006. – № 10. – P. 1049–1063.
129. Davis J. H. Task-specific ionic liquids // *Chemistry Letters*. – 2004. – Sep. – Vol. 33. № 9. – P. 1072–1077.
130. Visser A. E., Swatoski R. P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J. H., Rogers R. D. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : Synthesis, characterization, and extraction studies // *Environmental Science & Technology*. – 2002. – Jun. – Vol. 36. № 11. – P. 2523–2529.
131. Visser A. E., Swatoski R. P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J. H., Rogers R. D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions // *Chemical Communications*. – 2001. – № 01. – P. 135–136.
132. Yoshizawa-Fujita M., Byrne N., Forsyth M., MacFarlane D. R., Ohno H. Proton Transport Properties in Zwitterion Blends with Bronsted Acids // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Dec. – Vol. 114. № 49. – P. 16373–16380.
133. Cole A. C., Jensen J. L., Ntai I., Tran K. L. T., Weaver K. J., Forbes D. C., Davis J. H. Novel bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – May. – Vol. 124. № 21. – P. 5962–5963.
134. Xing H. B., Wang T., Zhou Z. H., Dai Y. Y. Novel bronsted-acidic ionic liquids for esterifications // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – May. – Vol. 44. № 11. – P. 4147–4150.
135. Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Mar. – Vol. 127. № 8. – P. 2398–2399.
136. Kim S., Lee J. K., Kang S. O., Ko J., Yum J. H., Fantacci S., De Angelis F., Di Censo D., Nazeeruddin M. K., Gratzel M. Molecular engineering of organic sensitizers for solar cell applications // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Dec. – Vol. 128. № 51. – P. 16701–16707.
137. Lombardo M., Pasi F., Trombini C., Seddon K. R., Pitner W. R. Task-specific ionic liquids as reaction media for the cobalt-catalysed cyclotrimerisation reaction of arylethynes // *Green Chemistry*. – 2007. – Vol. 9. № 4. – P. 321–322.
138. Kottsieper K. W., Stelzer O., Wasserscheid P. 1-vinylimidazole – a versatile building block for the synthesis of cationic phosphines useful in ionic liquid biphasic catalysis // *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*. – 2001. – Oct. – Vol. 175. № 1–2. – P. 285–288.
139. Brauer D. J., Kottsieper K. W., Liek C., Stelzer O., Waffenschmidt H., Wasserscheid P. Phosphines with 2-imidazolium and para-phenyl-2-imidazolium moieties – synthesis and application in two-phase catalysis // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Jul. – Vol. 630. № 2. – P. 177–184.
140. Branco L. C., Rosa J. N., Ramos J. J. M., Afonso C. A. M. Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids // *Chemistry-a European Journal*. – 2002. – Aug. – Vol. 8. № 16. – P. 3671–3677.

141. *Siyutkin D. E., Kucherenko A. S., Struchkova M. I., Zlotin S. G.* A novel (S)-proline-modified task-specific chiral ionic liquid – an amphiphilic recoverable catalyst for direct asymmetric aldol reactions in water // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Feb. – Vol. 49. № 7. – P. 1212–1216.
142. *Fraga-Dubreuil J., Bazureau J. P.* Grafted ionic liquid-phase-supported synthesis of small organic molecules // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – Aug. – Vol. 42. № 35. – P. 6097–6100.
143. *Fraga-Dubreuil J., Famelart M. H., Bazureau J. P.* Ecofriendly fast synthesis of hydrophilic poly(ethyleneglycol)-ionic liquid matrices for liquid-phase organic synthesis // *Organic Process Research & Development*. – 2002. – Jul-Aug. – Vol. 6. № 4. – P. 374–378.
144. *Bates E. D., Mayton R. D., Ntai I., Davis J. H.* CO₂ capture by a task-specific ionic liquid // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – Feb. – Vol. 124. № 6. – P. 926–927.
145. *Rickert P. G., Antonio M. R., Firestone M. A., Kubatko K. A., Szreder T., Wishart J. F., Dietz M. L.* Tetraalkylphosphonium polyoxometalates: electroactive, “task-specific” ionic liquids // *Dalton Transactions*. – 2007. № 5. – P. 529–531.
146. *Holbrey J. D., Turner M. B., Reichert W. M., Rogers R. D.* New ionic liquids containing an appended hydroxyl functionality from the atom-efficient, one-pot reaction of 1-methylimidazole and acid with propylene oxide // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. № 6. – P. 731–736.
147. *Bao W. L., Wang Z. M., Li Y. X.* Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids // *Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Jan. – Vol. 68. № 2. – P. 591–593.
148. *Leitner W., Seddon K. R., Wasserscheid P.* Green solvents for catalysis – Forword // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. № 2. – P. G28–G28.
149. *Abbott A. P., Capper G., Davies D. L., Rasheed R.* Ionic liquids based upon metal halide/substituted quaternary ammonium salt mixtures // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – May. – Vol. 43. № 11. – P. 3447–3452.
150. *Lin I. J. B., Vasam C. S.* Metal-containing ionic liquids and ionic liquid crystals based on imidazolium moiety // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2005. – Aug. – Vol. 690. № 15. – P. 3498–3512.
151. *Hitchcock P. B., Seddon K. R., Welton T.* Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids // *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*. – 1993. – Sep. № 17. – P. 2639–2643.
152. *Dent A. J., Lees A., Lewis R. J., Welton T.* Vanadium chloride and chloride oxide complexes in an ambient-temperature ionic liquid. The first use of bis(trichloromethyl) carbonate as a substitute for phosgene in an inorganic system // *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*. – 1996. – Jul. № 13. – P. 2787–2792.
153. *Gao Y., Twamley B., Shreeve J. M.* The first (ferrocenylmethyl)imidazolium and (ferrocenylmethyl)triazolium room temperature ionic liquids // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – May. – Vol. 43. № 11. – P. 3406–3412.
154. *Kolle P., Dronskowski R.* Hydrogen bonding in the crystal structures of the ionic liquid compounds butyldimethylimidazolium hydrogen sulfate, chloride, and chloroferrate(II,III) // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – May. – Vol. 43. № 9. – P. 2803–2809.
155. *Sun X. G., Angell C. A.* New sulfone electrolytes for rechargeable lithium batteries. Part I. Oligoether-containing sulfones // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Mar. – Vol. 7. № 3. – P. 261–266.
156. *Palgunadi J., Kwon O. S., Lee H., Bae J. Y., Ahn B. S., Min N. Y., Kim H. S.* Ionic liquid-derived zinc tetrahalide complexes: structure and application to the coupling reactions of alkylene oxides and CO₂ // *Catalysis Today*. – 2004. – Dec. – Vol. 98. № 4. – P. 511–514.

157. Dullius J. E. L., Suarez P. A. Z., Einloft S., de Souza R. F., Dupont J., Fischer J., De Cian A. Selective catalytic hydrodimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds dissolved in ionic liquids // *Organometallics*. – 1998. – Mar. – Vol. 17. № 5. – P. 815–819.
158. Zhao D. B., Fei Z. F., Scopelliti R., Dyson P. J. Synthesis and characterization of ionic liquids incorporating the nitrile functionality // *Inorganic Chemistry*. – 2004. – Mar. – Vol. 43. № 6. – P. 2197–2205.
159. Xiao J. C., Twamley B., Shreeve J. M. An ionic liquid-coordinated palladium complex: A highly efficient and recyclable catalyst for the heck reaction // *Organic Letters*. – 2004. – Oct. – Vol. 6. № 21. – P. 3845–3847.
160. Hasan M., Kozhevnikov I. V., Siddiqui M. R. H., Femoni C., Steiner A., Winterton N. N,N'-dialkylimidazolium chloroplatinate(II), chloroplatinate(IV), and chloroiridate(IV) salts and an N-heterocyclic carbene complex of platinum(II): Synthesis in ionic liquids and crystal structures // *Inorganic Chemistry*. – 2001. – Feb. – Vol. 40. № 4. – P. 795–800.
161. Chen J., Burrell A. K., Collis G. E., Officer D. L., Swiegers G. F., Too C. O., Wallace G. G. Preparation, characterisation and biosensor application of conducting polymers based on ferrocene substituted thiophene and terthiophene // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Jul. – Vol. 47. № 17. – P. 2715–2724.
162. Matsumoto K., Tsuda T., Nohira T., Hagiwara R., Ito Y., Tamada O. Tris(1-ethyl-3-methylimidazolium) hexachlorolanthanate // *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*. – 2002. – Mar. – Vol. 58. – P. m186–m187.
163. Sentman A. C., Csihony S., Waymouth R. M., Hedrick J. L. Silver(I)-carbene complexes / ionic liquids: Novel N-heterocyclic carbene delivery agents for organocatalytic transformations // *Journal of Organic Chemistry*. – 2005. – Mar. – Vol. 70. № 6. – P. 2391–2393.
164. Deetlefs M., Raubenheimer H. G., Esterhuysen M. W. Stoichiometric and catalytic reactions of gold utilizing ionic liquids // *Catalysis Today*. – 2002. – Feb. – Vol. 72. № 1–2. – P. 29–41.
165. Dyson P. J., McIndoe J. S., Zhao D. B. Direct analysis of catalysts immobilised in ionic liquids using electrospray ionisation ion trap mass spectrometry // *Chemical Communications*. – 2003. – № 4. – P. 508–509.
166. Wasserscheid P., Waffenschmidt H. Ionic liquids in regioselective platinum-catalysed hydroformylation // *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*. – 2000. – Dec. – Vol. 164. № 1–2. – P. 61–67.
167. Earle M. J., Hakala U., Hardacre C., Karkkainen J., McAuley B. J., Rooney D. W., Seddon K. R., Thompson J. M., Wahala K. Chloroindate(III) ionic liquids: recyclable media for Friedel-Crafts acylation reactions // *Chemical Communications*. – 2005. – № 7. – P. 903–905.
168. Edgar A., Williams G. V. M., Sagar P. K. D., Secu M., Schweizer S., Spaeth J. M., Hu X., Newman P. J., Macfarlane D. R. A new fluorozirconate glass-ceramic X-ray storage phosphor // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2003. – Oct. – Vol. 326. – P. 489–493.
169. Hitchcock P. B., Mohammed T. J., Seddon K. R., Zora J. A., Hussey C. L., Ward E. H. 1-methyl-3-ethylimidazolium hexachlorouranate(IV) and 1-methyl-3-ethylimidazolium tetrachlorodioxouranate(VI) – synthesis, structure, and electrochemistry in a room-temperature ionic liquid // *Inorganica Chimica Acta*. – 1986. – Mar. – Vol. 113. № 2. – P. L25–L26.
170. Nockemann P., Thijs B., Postelmans N., Van Heck K., Van Meervelt L., Binnemans K. Anionic rare-earth thiocyanate complexes as building blocks for low-melting metal-containing ionic liquids // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Oct. – Vol. 128. № 42. – P. 13658–13659.
171. Burrell A. K., Del Sesto R. E., Baker S. N., McCleskey T. M., Baker G. A. The large-scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2007. – May. – Vol. 9. № 5. – P. 449–454.

172. Ionic Liquids. Vol. 290 / Ed.: B. Kirchner. – Springer-Verlag, 2010. – 346 p. – (Topics in Current Chemistry).
173. Application, purification, and recovery of ionic liquids / Ed.: O. Kuzmina, J. P. Hallett. – London: Elsevier, 2016. – 286 p.
174. Handbook of Green Chemistry: Ionic liquids. Vol. 6: Green solvents / Edited by P. Wasserscheid, A. Stark. – Weinheim: Wiley-VCH-Verlag, 2010. – 352 p.
175. Armarego W. L. F., Chai C. L. L. Purification of laboratory chemicals: 5th Edition. – Canberra: Butterworth-Heinemann, 2003. – 608 p.
176. Nockemann P., Binnemans K., Driesen K. Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications // Chemical Physics Letters. – 2005. – Oct. – Vol. 415. № 1–3. – P. 131–136.
177. Ramnial T., Taylor S. A., Bender M. L., Gorodetsky B., Lee P. T. K., Dickie D. A., McCollum B. M., Pye C. C., Walsby C. J., Clyburne J. A. C. Carbon-centered strong bases in phosphonium ionic liquids // Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Feb. – Vol. 73. № 3. – P. 801–812.
178. Clare B. R., Bayley P. M., Best A. S., Forsyth M., MacFarlane D. R. Purification or contamination? The effect of sorbents on ionic liquids // Chemical Communications. – 2008. – № 23. – P. 2689–2691.
179. Scammells P. J., Scott J. L., Singer R. D. Ionic liquids: The neglected issues // Australian Journal of Chemistry. – 2005. – Vol. 58. № 3. – P. 155–169.
180. Appetecchi G. B., Scaccia S., Tizzani C., Alessandrini F., Passerini S. Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications // Journal of the Electrochemical Society. – 2006. – Vol. 153. № 9. – P. A1685–A1691.
181. Earle M. J., Gordon C. M., Plechkova N. V., Seddon K. R., Welton T. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy // Analytical Chemistry. – 2007. – Jan. – Vol. 79. № 2. – P. 758–764.
182. Endres F., El Abedin S. Z., Borissenko N. Probing lithium and alumina impurities in air- and water stable ionic liquids by cyclic voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy // Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics. – 2006. – Vol. 220. № 10–11. – P. 1377–1394.
183. Smiglak M., Hines C. C., Wilson T. B., Singh S., Vincek A. S., Kirichenko K., Katritzky A. R., Rogers R. D. Ionic Liquids Based on Azolate Anions // Chemistry-a European Journal. – 2010. – Vol. 16. № 5. – P. 1572–1584.
184. Kreher U. P., Rosamilia A. E., Raston C. L., Scott J. L., Strauss C. R. Self-associated, “distillable” ionic media // Molecules. – 2004. – Jun. – Vol. 9. № 6. – P. 387–393.
185. Fraser K. J., Izgorodina E. I., Forsyth M., Scott J. L., MacFarlane D. R. Liquids intermediate between “molecular” and “ionic” liquids: Liquid Ion Pairs? // Chemical Communications. – 2007. № 37. – P. 3817–3819.
186. Rebelo L. P. N., Lopes J. N. C., Esperanca J., Filipe E. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Apr. – Vol. 109. № 13. – P. 6040–6043.
187. Earle M. J., Esperanca J., Gilea M. A., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A. The distillation and volatility of ionic liquids // Nature. – 2006. – Feb. – Vol. 439. № 7078. – P. 831–834.
188. Leal J. P., Esperanca J., da Piedade M. E. M., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Seddon K. R. The nature of ionic liquids in the gas phase // Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Jul. – Vol. 111. № 28. – P. 6176–6182.
189. Widegren J. A., Wang Y. M., Henderson W. A., Magee J. W. Relative volatilities of ionic liquids by vacuum distillation of mixtures // Journal of Physical Chemistry B. – 2007. – Aug. – Vol. 111. № 30. – P. 8959–8964.
190. Rudolph P., Fukuda T. Fiber crystal growth from the melt // Crystal Research and Technology. – 1999. – Vol. 34. № 1. – P. 3–40.

191. *Thalladi V. R., Weiss H. C., Blaser D., Boese R., Nangia A., Desiraju G. R.* C-H center dot center dot center dot F interactions in the crystal structures of some fluorobenzenes // *Journal of the American Chemical Society.* – 1998. – Sep. – Vol. 120. № 34. – P. 8702–8710.
192. *Kirchner M. T., Boese R., Billups W. E., Norman L. R.* Gas hydrate single-crystal structure analyses // *Journal of the American Chemical Society.* – 2004. – Aug. – Vol. 126, № 30. – P. 9407–9412.
193. *Choudhury A. R., Winterton N., Steiner A., Cooper A. I., Johnson K. A.* In situ crystallization of low-melting ionic liquids // *Journal of the American Chemical Society.* – 2005. – Dec. – Vol. 127. № 48. – P. 16792–16793.
194. *Choudhury A. R., Winterton N., Steiner A., Cooper A. I., Johnson K. A.* In situ crystallization of ionic liquids with melting points below -25 degrees C // *Crystengcomm.* – 2006. – Vol. 8. № 10. – P. 742–745.
195. *Koenig A., Wasserscheid P.* Ultra-purification of Ionic Liquids by Melt Crystallisation / *BIWIC 2006 : 13th International Workshop on Industrial Crystallization, September 13–15, 2006, Delft University of Technology, Delft, the Netherlands.* – P. 79–84.
196. *Brandt A., Grasvik J., Hallett J. P., Welton T.* Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids // *Green Chemistry.* – 2013. – T. 15. № 3. – P. 550–583.
197. *Vogel's Quantitative Chemical Analysis (6th Edition) 6th Edition / J. Mendham, R. C. Denney, J. D. Barnes, M. J. K. Thomas.* – Upper Saddle River: Prentice Hall, 2000. – 806 p.
198. *Holbrey J. D., Seddon K. R., Wareing R.* A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors // *Green Chemistry.* – 2001. – Feb. – Vol. 3. № 1. – P. 33–36.
199. *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data – 3rd completely rev. and enl. English ed. / E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter.* – Berlin; New York: Springer, 2000. – 421 p.

Глава 2

СТРУКТУРЫ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Л. А. Асланов

Введение

С 2005 года приобрели широкий размах исследования строения ионных жидкостей (ИЖ) в жидком состоянии преимущественно дифракционными методами. К этому времени были разработаны методы молекулярной динамики (МД) в применении к ИЖ и предложены эмпирические потенциалы, достаточно корректно отражающие взаимодействия ионов в ИЖ [1]. Интерпретация дифракционной картины, полученной от ИЖ в жидком состоянии, без методов МД невозможна или крайне ограничена и неубедительна: интерпретируется, как правило, кривая радиального распределения с 3–4 максимумами, и без МД произвол в ее интерпретации практически неизбежен. В то же время следует отметить, что метод МД в этой горячей области исследования используется не столько в одиночку, сколько в сочетании с дифракционным экспериментом: структурная функция моделируется методом МД, и для ее интерпретации принимается тот вариант, который обеспечил наилучшее совпадение расчетной кривой с экспериментальной.

В настоящее время окончательно утвердилось мнение о том, что структурные неоднородности, образуемые агрегатами длинных алкильных заместителей (начиная с бутила), с одной стороны, и катионно-анионными ассоциатами, с другой, являются реальностью, и ушло в прошлое воззрение, согласно которому структурные неоднородности – результат ошибочной интерпретации экспериментальных данных. Твердо установлено, что структуры ИЖ с заместителями в катионной части, начиная с бутила, отличаются от структур в кристаллическом состоянии: в кристаллах алкильные заместители образуют слои, которые чередуются со слоями анионов и тех частей катионов, где сосредоточены их заряды.

Для описания структур ИЖ в жидком состоянии часто используются представления координационной химии: катионы и анионы окружены противоионами в первой координационной сфере и ионами

того же знака, что и у центрального иона, во второй. Координационные числа часто бывают дробными, что является следствием усреднения картины расположения ионов в моделирующем ящике МД и относительной грубостью метода Дебая. Иногда структурные неоднородности называются доменами, но эти различия названий структурных образований носят характер стилистических особенностей изложения, а не сути структур ИЖ.

2.1. Основные обозначения и понятия

В настоящей главе интенсивность рассеянного ионной жидкостью когерентного рентгеновского излучения будет обозначаться $I(q)$, где $q=4\pi \sin\theta/\lambda$ есть модуль вектора дифракции. Структурная функция ИЖ обозначается $S(q)$ и выражается через интенсивность рассеянного когерентного рентгеновского излучения следующим образом:

$$S(q) = \frac{I(q) - \sum_i x_i f_i^2(q)}{\left[\sum_i x_i f_i(q) \right]^2},$$

где x_i есть мольная доля и $f_i(q)$ есть рентгеновский форм-фактор i -го атома.

Структурная функция не только определяется экспериментально дифракционными методами, но и рассчитывается методом МД, а затем последняя подгоняется под экспериментальную структурную функцию. Рассчитанная методом МД структурная функция ИЖ может быть легко расчленена на парные атомные корреляции, которые позволяют оценить вклады отдельных фрагментов ИЖ в общую дифракционную картину. Структурная функция вычисляется как сумма парциальных парных корреляций в реальном физическом пространстве [2].

$$S(q) = \frac{\rho_0 \sum_i \sum_j x_i x_j f_i(q) f_j(q) \int_0^{L/2} 4\pi r^2 (g_{ij}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} W(r) dr}{\left[\sum_i x_i f_i(q) \right]^2},$$

где $g_{ij}(r)$ есть парциальная функция радиального распределения между атомами типов i и j , $W(r)$ – функция Лорча, демпфирующая осцилляции, возникающие из-за обрыва ряда межатомных расстояний r , ρ_0 есть плотность частиц в объеме моделирующего ящика, L – граница интегрирования, определяемая размерами моделирующего ящика; остальные обозначения приведены выше.

Для исследования структур ИЖ самым информативным участком кривой $S(q)$ является отрезок шкалы q от нуля до $2 \text{ \AA}^{-1}$. В этом интервале находятся пик смежности (или примыкания), заряд-зарядовой корреляции (его еще называют пиком чередования зарядов катионов и анионов) и предпик. Пик смежности обычно регистрируется около $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ и возникает из-за корреляций ионов с их ближайшими соседями, и, прежде всего, катион-анионных корреляций. Этот пик формируется комбинацией внутри- и межионных корреляций, поэтому он содержит особенно ценную информацию об ионной структуре ИЖ. При $q > 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ дифракционная картина целиком определяется внутриионными корреляциями и может выявить различные конформеры. Пик заряд-зарядовой корреляции обычно располагается около $0.8 \text{ \AA}^{-1}$. Его положение определяется расположением ионов второй координационной сферы относительно центрального иона, т.е. катион-катионные и анион-анионные корреляции вызваны ионами одного знака, разделенными ионами противоположного знака. Этот пик содержит информацию о распределении зарядов. Он может существовать как плечо у пика смежности, а может и отсутствовать из-за наложения положительных и отрицательных вкладов парциальных величин $S(q)$, принадлежащих различным атом-атомным корреляциям. Интенсивность пика заряд-зарядовой корреляции понижается с ростом алкильной цепи из-за эффективного разбавления рассеивающих центров и роста негативных вкладов корреляций *анион / алкильная цепь* [3–7].

Предпик, как правило, возникает из-за сегрегации нанодоменов, образуемых, с одной стороны, неполярными алкильными заместителями и – с другой стороны – полярными частями катионов и анионов, причем нанодомены этих двух типов чередуются. В дифракционных картинах тех ИЖ, в которых есть длинные неполярные заместители, предпики появляются в области $q = 0.2\text{--}0.6 \text{ \AA}^{-1}$, причем с увеличением длины алкильной цепи величина q уменьшается. Предпик возникает от атомных пар с межатомными расстояниями, значительно превосходящими расстояния между ближайшими соседями, и содержит информацию о супрамолекулярной организации ИЖ, которая определяется сольвофобными ассоциациями неполярных (алкильных или фторалкильных) цепей в доменах. Как и пик заряд-зарядовой корреляции, предпик есть сумма положительных и отрицательных вкладов корреляций *катион – катион*, *анион – анион* и *катион – анион*, но каждая пара разделена доменами алкильных цепей [5, 8, 9]. В ИЖ с короткими алкильными цепями предпик совпадает с пиком заряд-зарядовой корреляции. Отсутствие предпика обычно связано с малыми размерами неполярных доменов, а значит, с отсутстви-

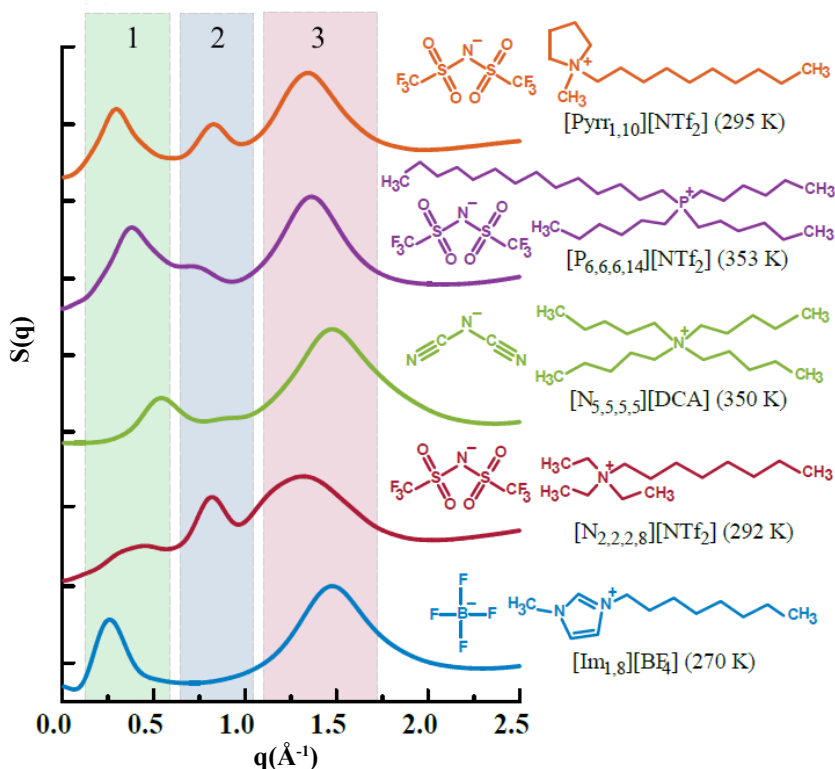


Рис. 2.1. Примеры структурных функций разных ИЖ в интервале $q = 0-2 \text{ \AA}^{-1}$ [2]; 1 – поле предпика; 2 – поле пика заряд-зарядовой корреляции; 3 – поле пика смежности

ем чередования полярных и неполярных доменов. Высота предпика определяется рассеивающей способностью катионов и анионов [10]. На **рис. 2.1** приведены структурные функции разных ИЖ в интервале $0-2 \text{ \AA}^{-1}$ в качестве примера.

Метод МД позволяет провести статистический анализ структур полярных и неполярных доменов, что было проиллюстрировано на примерах ИЖ составов $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, где $n = 2-10$ [12]. Для статистического анализа используются величины, перечисленные ниже.

$P(n_a)$ – это вероятность нахождения иона или алкила в агрегате (скоплении ионов или алкилов) размером n_a (по сути, это есть распределение агрегатов по их размерам)

$$P(n_a) = \frac{n_a \sum_{j=1}^C A_{n_a}(j)}{C \cdot I},$$

где C – суммарное число конфигураций, присущее данной модели структуры ИЖ; $A_{n_a}(j)$ – число агрегатов размера n_a для j -той конфигурации; I есть суммарное число ионов (катионов и анионов) на один алкильный заместитель в моделирующем ящике.

N_i – усредненное количество соседей каждого иона или алкила.

$$N_i = \frac{\sum_{j=1}^C V_i(j)}{C \cdot I_i},$$

где $V_i(j)$ – суммарное количество соседей (противоионов или несобственных алкильных заместителей) всех ионов или алкилов типа i для конфигурации j , а I_i – число ионов или алкилов типа i в моделирующем ящике (C см. выше).

$N_i(n_a)$ – усредненное количество соседей данного иона или алкила типа i в агрегатах размером n_a .

$$N_i(n_a) = \frac{\sum_{j=1}^C V_{i,n_a}(j)}{\sum_{j=1}^C I_i(j)},$$

где $V_{i,n_a}(j)$ есть суммарное число соседей иона или алкила типа i в агрегате размера n_a , $I_i(j)$ – суммарное число ионов или алкильных ионов типа i во всех агрегатах размера n_a .

Для обозначения размеров и форм агрегатов введены две величины.

$R_d(n_a)$ – усредненное отношение самого длинного расстояния d между атомами одного агрегата размером n_a к длине диагонали d_{box} моделирующего ящика.

$$R_d(n_a) = \frac{\sum_{j=1}^C \frac{\sum_{k=1}^N d(k)}{d_{\text{box}}}}{C},$$

где N есть число агрегатов размера n_a в конфигурации j .

$R_v(n_a)$ – отношение объема V_{agg} агрегата размером n_a к объему моделирующего ящика V_{box} .

$$R_v(n_a) = \frac{\sum_{j=1}^C \frac{\sum_{k=1}^N V_{\text{agg}}(k)}{V_{\text{box}}}}{C}.$$

Согласно расчетам $P(n_a)$, все исследованные ИЖ вне зависимости от длины алкила имели один агрегат ионов на весь объем ИЖ, т. е. один ионный домен пронизывает весь объем ИЖ любого из составов $[C_n C_1 im][NTf_2]$, где $n = 2-10$.

Распределение агрегатов алкилов (неполярных доменов) по их размерам сильно зависело от длины алкильной цепи. В ИЖ $[C_2 C_1 im][NTf_2]$ 40 % алкилов изолированы, 25 % объединились попарно, 15 % образовали тройственные объединения, и крайне мало доменов, содержащих более 10 алкилов. В ИЖ $[C_3 C_1 im][NTf_2]$ наблюдаются домены с 25 алкилами, а в ИЖ $[C_4 C_1 im][NTf_2]$ – 100, но большинство доменов имеют наимельчайшие размеры. В ИЖ $[C_5 C_1 im][NTf_2]$ картина заметно меняется: существуют две группы доменов – одна содержит от 1 до 20 алкилов, а другая – от 140 до 190 алкилов. Однако они все раздроблены и не образуют один непрерывный фрагмент, в отличие от ионного домена. В ИЖ $[C_6 C_1 im][NTf_2]$ больших агрегатов становится больше, но не все алкилы входят в состав неполярных доменов. И только в ИЖ $[C_n C_1 im][NTf_2]$, где $n = 7-10$, неполярный домен включает все или почти все алкилы и образует фрагмент структуры, который пронизывает весь объем ИЖ.

Усредненное количество соседей каждого иона, N_p , в ИЖ $[C_2 C_1 im][NTf_2]$ чуть больше 5, а в $[C_{10} C_1 im][NTf_2]$ – около 4. Однако количество соседей алкилов гораздо сильнее зависит от длины алкильной цепи. В ИЖ $[C_2 C_1 im][NTf_2]$ изолированные алкилы не имеют соседей, а короткие алкилы (вроде этила) в агрегатах с количеством алкилов меньше 10 имеют по 2 соседа. Это свидетельствует о том, что алкилы в таких агрегатах выстраиваются в цепочку. Количество соседей алкилов в агрегатах линейно растет с длиной цепи алкила (рис. 2.2), приближаясь к 6, т. е. приближается к гексагональной упаковке стержневидных (не свернувшихся в глобулы) алкилов.

В ИЖ $[C_3 C_1 im][NTf_2]$ и $[C_4 C_1 im][NTf_2]$ размеры агрегатов растут, но количество соседей остается чуть большим, чем 2. По мере того как неполярные домены начинают расти, количество соседей алкилов увеличивается до шести, образуя плотную гексагональную упаковку.

Длина $R_a(n_a)$ и объем $R_v(n_a)$ агрегатов как функция количества алкилов в агрегате тоже могут быть оценены методом МД. Если агрегаты малы ($n_a < 50$), то агрегаты имеют удлиненную форму. Но если $n_a > 50$, то с ростом величины n_a форма агрегатов становится все более сплюснутой.

Очень большие агрегаты ($170 < n_a < 200$ при 200 ионных парах в моделирующем ящике) в ИЖ $[C_n C_1 im][NTf_2]$, где $n = 6-10$, и возникает биконтинуальная фаза, в которой как полярный, так и неполярный домены пронизывают весь объем.

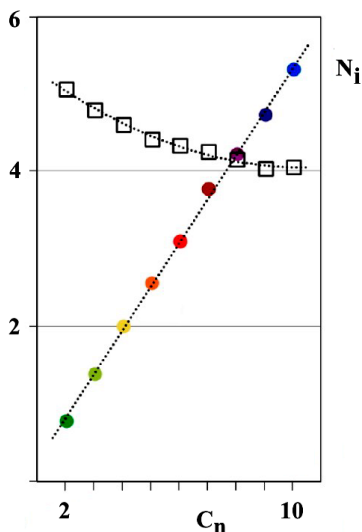


Рис. 2.2. Усредненное количество соседей каждого иона или алкила, N_i , в полярной части ИЖ (квадраты) или в агрегатах алкильных заместителей (кружки) в зависимости от длины алкильных заместителей (C_n) [12]

Не вдаваясь в детали методов определения структур ИЖ, которые требуют специального рассмотрения, можно суммировать общие закономерности строения ИЖ. Большинство ИЖ, с которых начиналось исследование этого класса растворителей и которые изучены наиболее детально, содержит асимметричные катионы, имеющие алкильные заместители разной длины, и относительно компактные, симметричные анионы с равномерно распределенным зарядом по их поверхности, например, BF_4^- , PF_6^- и т. п. В таких ИЖ катионы состоят из «головы», где сосредоточен заряд (полярный компонент ИЖ), и «хвоста» – алкильного заместителя (неполярный компонент ИЖ). Чередование доменов полярных «голов» катионов вместе с анионами и доменов неполярных «хвостов» определяет особенности структур ИЖ.

В настоящее время для получения экспериментальных структурных функций $S(q)$ часто используют синхротронное, а иногда рентгеновское излучения. Оба излучения рассеиваются анионами в большей мере, чем катионами, из-за большей электронной плотности на анионах. Есть немало примеров, свидетельствующих о том, что ИЖ, отличающиеся катионами, но имеющие одинаковые анионы, обладают очень похожими экспериментальными структурными функциями $S(q)$. Иными словами, катионы и анионы совместно определяют структуры ИЖ, но мы узнаем об этом главным образом благодаря анионам [2, 10].

Многие ИЖ содержат анионы асимметричного строения с неполярными углеводородными (фторуглеродными) фрагментами или катионы с полярными заместителями (или без них). Это резко изменяет функцию $S(q)$. На **рис. 2.3** сравниваются две пары ИЖ, в каждой из которых неполярному алкильному заместителю в катионе противопоставлен заместитель той же длины, но с эфирными атомами кислорода, что делает такие заместители полярными. Когда алкил

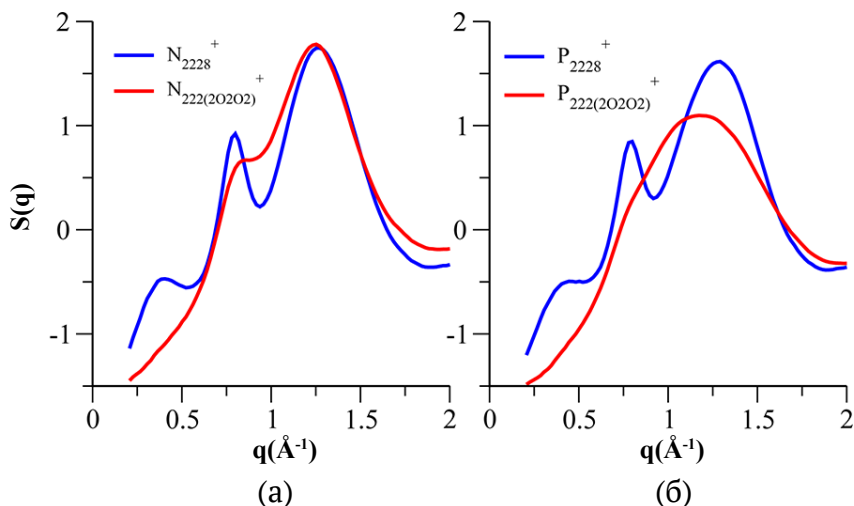


Рис. 2.3. Сравнение экспериментальных структурных функций двух пар ИЖ (а) $N(C_2)_3C_8NTf_2$ и $N(C_2)_3(C_2OC_2OC_2)NTf_2$; (б) $P(C_2)_3C_8NTf_2$ и $P(C_2)_3(C_2OC_2OC_2)NTf_2$ [9]

заменяется заместителем с эфирными атомами кислорода, пики заряд-зарядовой корреляции и смежности сохраняются, но предпик, возникающий из-за чередования полярных и неполярных доменов, полностью исчезает. Дело в том, что заместители с эфирными атомами кислорода сворачиваются в глобулы, а не вытягиваются в стержни, как алкилы, и анионы эффективно сольватируют их целиком. Если нет сочетания полярного и неполярного доменов, то нет и предпика.

Одну из очень интересных групп ИЖ, в которых нет четко выделенных полярных и неполярных доменов, образуют ИЖ с протонированными катионами и большими фторуглеродными «хвостами» у анионов. Некоторые из этих систем пронизаны цепочками водородных связей между катионами и анионами (при наличии двух или трех протонов в «голове» катиона), и в этих цепочках одновременно с катионами и анионами чередуются их алкильные и фторуглеродные заместители, приблизительно перпендикулярные цепочке. Каждая цепочка приобретает винтообразную структуру. В таких ИЖ предпик обусловлен корреляциями атомов цепочек совместно с корреляциями притороченных к ним «хвостов» двух видов.

Сделанные выше выводы основаны на определении структур разнообразных ИЖ, однако во всём массиве информации о структурах ИЖ далеко не всё так однозначно, как изложено выше. Одновременно с выработкой основных представлений о доменном строении ИЖ,

накопилось много противоречивых суждений, которые являются своеобразными интерпретациями экспериментальных данных. К систематическому рассмотрению всей совокупности сведений о структурах ИЖ сейчас целесообразно перейти.

2.2. Структуры ИЖ на основе имидазолия

2.2.1. Доменная структура

Начнем с публикаций, содержащих отчетливые свидетельства структурных неоднородностей, отмечаемых авторами публикаций. Метод молекулярной динамики был использован для исследования структур ИЖ составов $[C_n C_1 im][NTf_2]$, где $n = 2-10$ [12]. Результаты расчетов подгонялись под результаты экспериментальных измерений, приведенные в работе [6]. Результаты моделирования изображены на рис. 2.4.

Пик смежности при $1.3 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует катион-анионным взаимодействиям. Пик заряд-зарядовой корреляции при $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ форми-

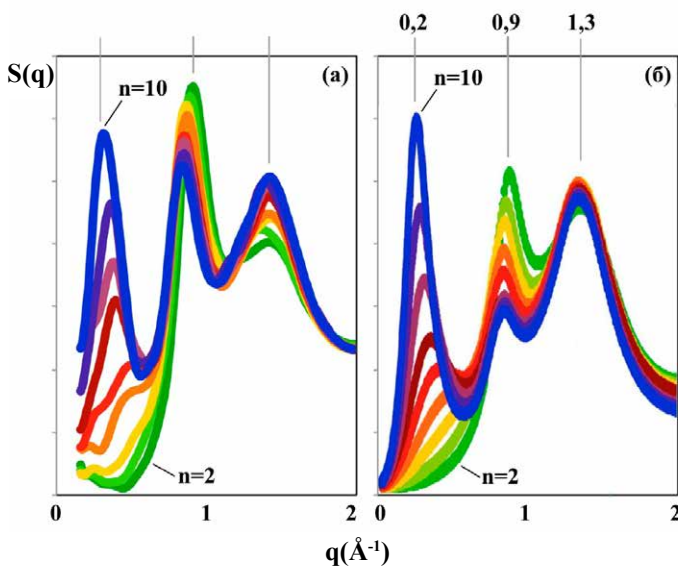


Рис. 2.4. Структурные функции гомологической серии ИЖ $[C_n C_1 im][NTf_2]$, где $n = 2-10$: (а) моделирование МД [12]; (б) экспериментальные значения [6]

руется контактами *катион – катион* и *анион – анион*. Предпик при $0.2 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует межионным взаимодействиям, опосредованным неполярными доменами. Если в качестве алкила использован этил, пропил или бутил, то предпика на кривых рассеяния рентгеновских лучей не видно. Он обозначается в виде плеча на пике при $0.9 \text{ \AA}^{-1}$, если $n = 5-6$, и оформляется как пик в случае гептила или более длинных алкилов. Такие структуры являются классикой доменного строения ИЖ.

Доменная структура была обнаружена и в ряде других ИЖ. Рентгеновская и нейтронная дифракция вместе с МД использованы для исследования структур $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_6\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ [13]. Ранее анализ структуры ИЖ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ приведен в работе [14] в связи с исследованием растворения углекислого газа в ИЖ. На кривых радиального распределения всех трех ИЖ (на **рис. 2.5 б** приводятся функции рассеяния и радиального распределения одной из них) имеются относительно острые пики при $4.25 \text{ \AA}$, $6.05 \text{ \AA}$ и широкий пик при $11 \text{ \AA}$. Пики при $1.6 \text{ \AA}$ и $2.3 \text{ \AA}$ соответствуют межатомным расстояниям Р-Ф и F-F соответственно и к обсуждаемой теме отношения не имеют. Анион PF_6^- ближе к метилу, чем к длинному алкилу во всех исследованных ИЖ.

По мнению авторов, алкил перпендикулярен имидазольному кольцу во всех изученных ИЖ. Алкилы предпочтительно имеют *транс*-конформацию по всей длине цепи и иногда *гош*-конформацию, причем с ростом длины цепи доля *транс*-конформации падает. О предпочтительности интерпретации экспериментальных данных

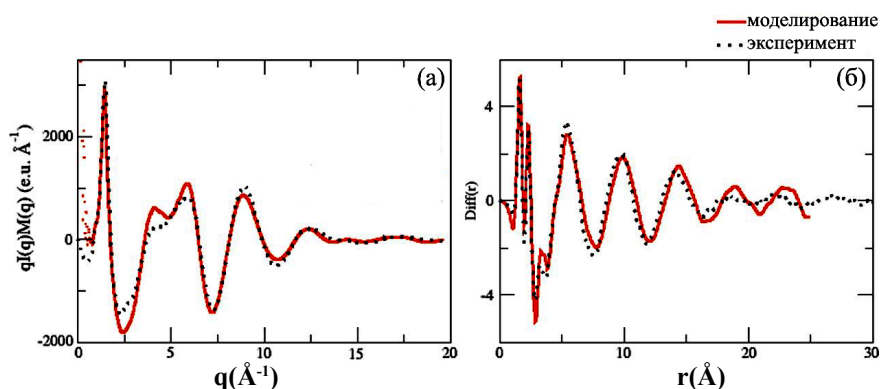


Рис. 2.5. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, экспериментальные (пунктир) и теоретические (сплошная) значения (а) функции рассеяния рентгеновских лучей; (б) функции радиального распределения [13]

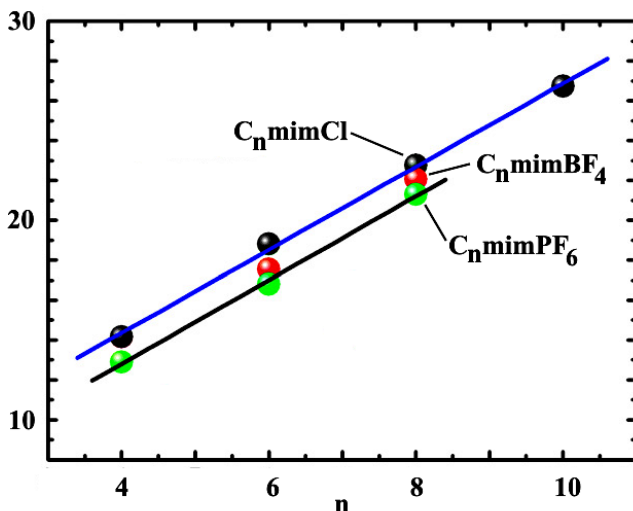


Рис. 2.6. Линейные зависимости размеров областей структурных гетерогенностей от длины алкильных заместителей [16]. Составы ИЖ указаны на рисунке

в терминах доменной структуры было заявлено и в одной из более ранних публикаций той же группы авторов [15].

Надежные аргументы в пользу существования структурных неоднородностей в ИЖ были получены в работе [16]. Методом рассеяния синхротронного излучения были исследованы $C_n\text{mimPF}_6$, где $n = 4, 6, 8$. Зависимость размеров областей структурной неоднородности от длины алкила приведена на **рис. 2.6**.

В статье [5] преднамеренно были выбраны ИЖ со сферическими и квазисферическими анионами $C_6\text{mimCl}$ и $C_n\text{mimPF}_6$, где $n = 8, 10$, для того чтобы анионы, по представлениям авторов, не влияли на образование структурных гетерогенностей. Интерпретация кривых рассеяния проводилась методом МД. На кривых рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов, полученных от ИЖ с длинными алкилами, в интервале $0\text{--}2 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдаются три пика: предпик около $0.5 \text{ \AA}^{-1}$, плечо при $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ и пик при $1.5 \text{ \AA}^{-1}$. Авторы нашли взаимосвязь первых двух пиков с кристаллическими структурами. Напомним, что положение предпика определяется длиной алкильной цепи, поэтому предпик соответствует отражающей плоскости (100) в кристаллической структуре $C_{10}\text{mimPF}_6$ (**рис. 2.7**).

Вклады парциальных корреляций в функцию рассеяния ИЖ приведены на **рис. 2.8**

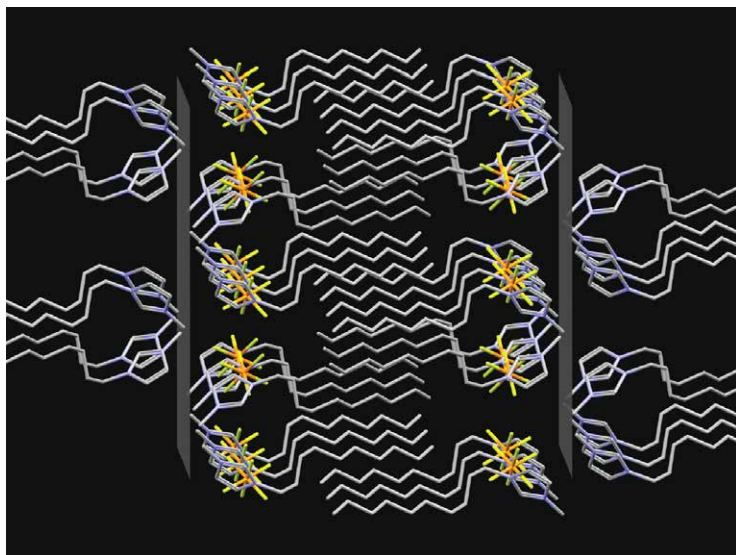


Рис. 2.7. Фрагмент структуры кристалла $C_{10}mimPF_6$, иллюстрирующий взаимное расположение ионов и алкильных заместителей, при котором возникает предпик на функциях рассеяния [5]

Рассеяние синхротронного излучения было использовано для исследования структур ИЖ с одинаковыми заместителями у атомов азота имидазолия [17] $C_nC_nimNTf_2$, где $n = 2-5$. Для сравнения изучались соединения состава $C_nmimNTf_2$, где $n = 2-5$. На кривой рассеяния $I(q)$ (**рис. 2.9 а, б**) пик при $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует расстоянию $4.7 \text{ \AA}$,

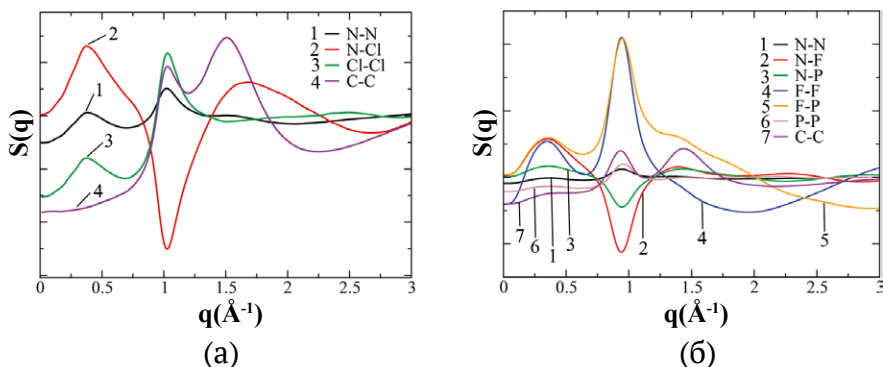


Рис. 2.8. Вклады парциальных корреляций в функцию рассеяния $S(q)$ в ИЖ C_6mimCl (а) и C_8mimPF_6 (б) [5]

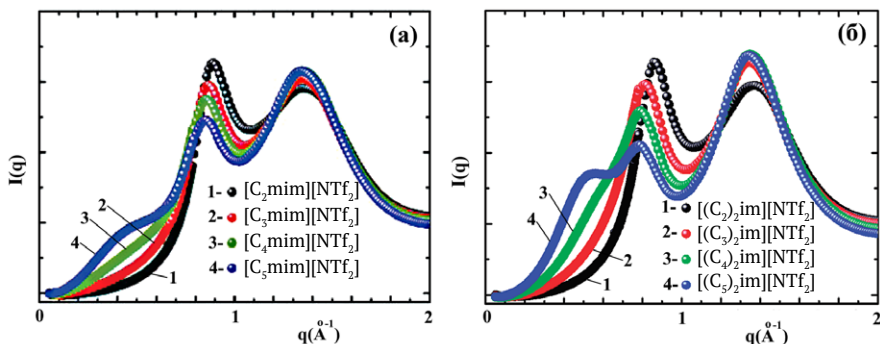


Рис. 2.9. Функции рассеяния синхротронного излучения ионными жидкостями (а) $C_n\text{mimNTf}_2$ ($n = 2-5$), (б) $(C_n)_2\text{imNTf}_2$ ($n = 2-5$) [17]

относимоу авторами к радиусу первой координационной сферы, в центре которой находится катион, а вокруг – анионы.

На том же рисунке пик около $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ показывает отчетливую зависимость от длины алкильной цепи в катионе. Для асимметричных катионов пик сдвигается от 0.89 до $0.85 \text{ \AA}^{-1}$ при росте цепи от $n = 2$ до $n = 5$, а для симметричных катионов наблюдается сдвиг от 0.86 до $0.78 \text{ \AA}^{-1}$. Эти сдвиги соответствуют пространственным корреляциям, которые растут от 7.1 до $7.4 \text{ \AA}$ у асимметричных катионов и от 7.3 до $8.1 \text{ \AA}$ для симметричных катионов. В области существования предпика ($q < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$) с ростом длины алкильных цепей усиливается гало, что свидетельствует о структурных пространственных гетерогенностях величиной несколько нанометров в поперечнике. Начиная с пропила, такие гетерогенности существуют. В $C_5\text{mimNTf}_2$ пространственная гетерогенность равна $11.4 \text{ \AA}$, а $C_5C_5\text{imNTf}_2$ – $12.1 \text{ \AA}$. Ширина предпика у ИЖ с симметричными катионами почти вдвое меньше, чем с асимметричными, а это свидетельствует о большей упорядоченности в структурных гетерогенностях у ИЖ с симметричными катионами.

Подробное изучение вкладов различных двухатомных корреляций было предпринято в работе [18]. Были изучены структуры ИЖ с катионами 1-метил-3-триметилсилилпропилимидазолий и (Si-C3-mim⁺) и 1-метил-1-триметилсилилпропилпирролидоний (Si-C3-pyr⁺) и тремя анионами, бис(фторосульфонил)имид (FSI⁻), бис(трифторметансульфонил)имид (NTf₂⁻) и бис(пентафторэтансульфонил)имид (BETI⁻), представленными на рис. 2.10.

Использовалось синхротронное излучение с длиной волны $0.21140 \text{ \AA}$. Согласно МД, в исследованных ИЖ наибольшие вклады в пики смежности делают анион-катионные и катион-катионные взаимо-

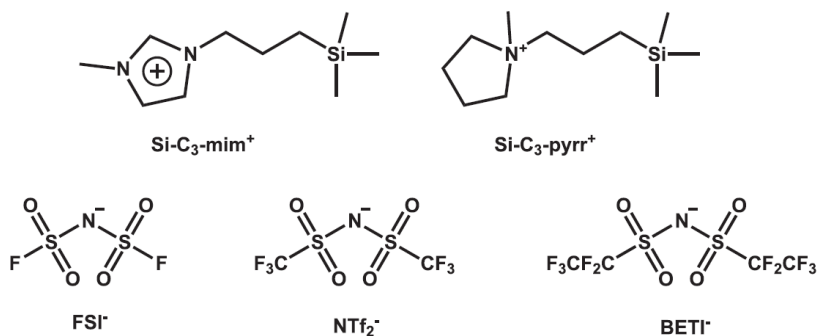


Рис. 2.10. Структурные формулы катионов и анионов ИЖ, исследованных в работе [18]

действия, а анион-анионные взаимодействия влияют на величину и положение пика смежности слабо. В пики заряд-зарядовой корреляции при $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ взаимодействия *анион – анион* и *катион – катион* делают положительные вклады, но значительные катион-анионные отрицательные вклады почти нивелируют этот пик. Алкильные заместители не влияют на величину пиков заряд-зарядовой корреляции. Пики смежности всех исследованных ИЖ имеют одинаковые значения q , несмотря на различия объемов анионов FSI^- , NTf_2^- , BETI^- , из-за которых значения q должны бы уменьшаться с ростом объемов анионов (**рис. 2.11**). Авторы полагают, что постоянство величин q объясняется увеличением локальной плотности в ИЖ с крупными анионами.

Исследованные в работе [18] катионы ИЖ содержат атомы кремния, и важно знать, как они влияют на структуры ИЖ. В работе [11] показано, что ИЖ с кремнийорганическими заместителями имеют точно такие же структуры, что и с алкильными заместителями. Были изу-

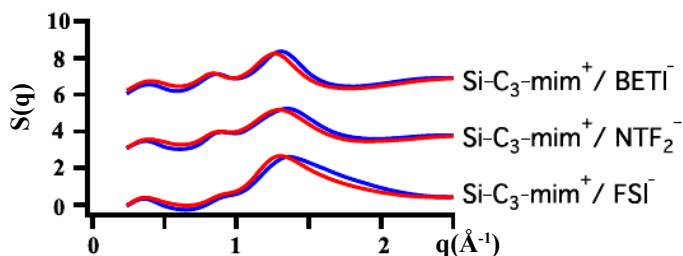


Рис. 2.11. Структурные функции трех пар ИЖ [18], обозначенных на рисунке

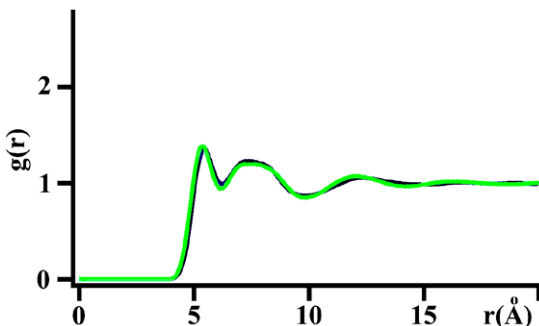


Рис. 2.12. Совпадение функций радиального распределения ИЖ Si-mimNTf₂ и C-mimNTf₂ [11]

чены структуры бис-трифлиimidных ИЖ со следующими катионами: 1-метил-3-триметилсилилметилимидазолий (Si-mim⁺), 1-метил-3-неопентилимидазолий (C-mim⁺). Структурные функции перечисленных ИЖ были получены с помощью синхротронного излучения с длиной волны 0.21140 Å (58.66 кэВ) и методом МД. Структурные функции для ИЖ Si-mimNTf₂ и C-mimNTf₂ были похожи друг на друга. У них наблюдались пик смежности ближайших соседей при 1.3 Å⁻¹ и пик заряд-зарядовой корреляции при 0.8 Å⁻¹, но не было предпика. Анион-анионные корреляции, как отмечалось в разделе 2.1 настоящей главы, четко выделяются, но, добавим, особенно отчетливо в ИЖ, содержащих анионы NTf₂⁻ [2, 19]. Совпадение функций радиального распределения ИЖ Si-mimNTf₂ и C-mimNTf₂ приводится на **рис. 2.12**.

Методом МД было показано, что пик при 5 Å – это кратчайшие расстояния катион-анион, пик при 7–8 Å соответствует расстояниям катион – катион и анион – анион, а пик при 12 Å указывает на существование образований катион – алкильный фрагмент – катион, т.е. всё соответствует классическим доменным структурам ИЖ.

Как упоминалось в разделе 2.1 настоящей главы, существуют заместители в катионах ИЖ, которые придают своеобразие структурам ИЖ. Были изучены [20] структуры бис-трифлиimidных ИЖ с различными заместителями в имидазолии. Выбирались либо алкильные, либо олигоэтиленгликолевый (спиртовый) заместители при условии равенства длин заместителей (**рис. 2.13**).

На **рис. 2.14** дифракционные картины синхротронного излучения сравниваются попарно (ИЖ с алкильным / этиленгликолевым (спиртовым) заместителем)

Предпики около $q \approx 0.4 \text{ Å}^{-1}$ существуют только на дифрактограммах, полученных от ИЖ с алкильными заместителями, а при наличии

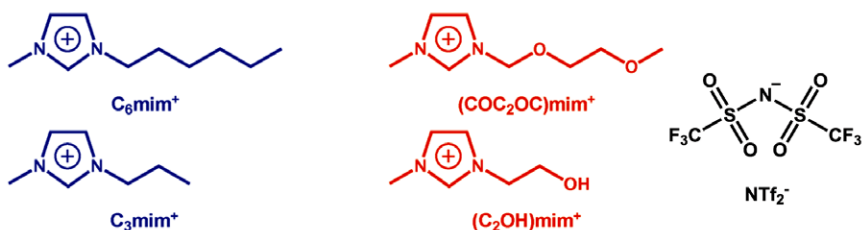


Рис. 2.13. Структурные формулы катионов (и их обозначения) ИЖ, изученных в работе [20]

длинных заместителей с эфирными связями или спиртовой группой предпиков нет. Это означает, что только алкильные заместители придают амфифильность ионным жидкостям, а сольвофильные этиленгликолевые (спиртовые) заместители не образуют неполярных доменов в структурах ИЖ, меняя структуру ИЖ по сравнению со структурой тех ИЖ, в которых катионы содержат длинные алкилы. При наличии малых заместителей в катионах C_3mim^+ и $(C_2OH)mim^+$ дифракционные картины мало отличаются друг от друга.

Изложенное в текущем разделе можно обобщить следующим образом. Экспериментально определяемое соотношение расстояний катион – катион (или анион – анион) и катион – анион для упомяну-

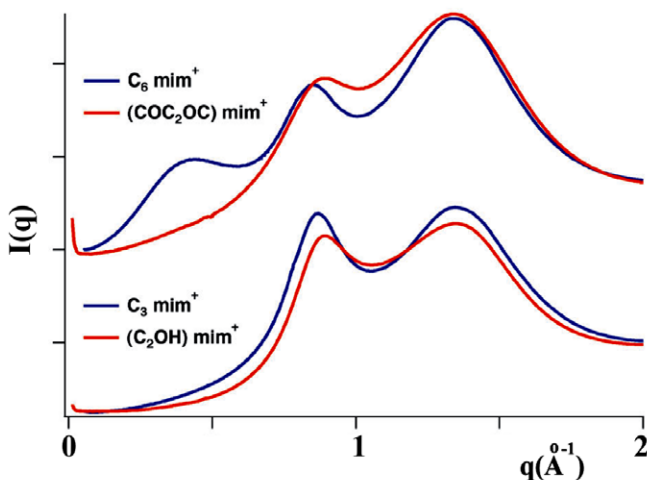


Рис. 2.14. Экспериментальные функции рассеяния синхротронного излучения бис-трифлимидных ИЖ (катионы обозначены на рисунке) с неполярными / полярными заместителями равной длины [20]

тых в этом разделе ИЖ составляет $6.98 \text{ \AA} / 4.19 \text{ \AA} = 1.67$ [5], $6.98 \text{ \AA} / 4.83 \text{ \AA} = 1.44$ [6], $7.85 \text{ \AA} / 4.83 \text{ \AA} = 1.63$ [11], $6.05 \text{ \AA} / 4.25 \text{ \AA} = 1.42$ [13], $7.39 \text{ \AA} / 4.7 \text{ \AA} = 1.57$ [17], а в среднем 1.55, что только на 10 % больше величины $\sqrt{2} = 1.41$ (относительная ошибка определения межионных расстояний в ИЖ соизмерима с этой величиной). Можно полагать, что катионы и анионы располагаются по углам квадрата или вершинам куба наподобие квадруполья или октауполья. Проверку этой гипотезы мы продолжим в последующих разделах.

2.2.2. Координационные сферы

В ряде публикаций, цитируемых ниже, авторы, проявляя осторожность, интерпретируют результаты своих экспериментов и расчетов в рамках представлений о координационных сферах, следуя формальным результатам, получаемым с помощью МД. В этих работах авторы избегают упоминания о доменной структуре ИЖ.

ИЖ состава $C_2\text{mimNTf}_2$ исследовалась методами рассеяния рентгеновских лучей и МД [21]. Оказалось, что ИЖ состоит из планарного и непланарного изомеров катиона (**рис. 2.15**), присутствующих в соотношении 1:1, а также из двух изомеров аниона – C_1 и C_2 , обнаруженных тоже в соотношении 1:1. Для сравнения: в кристалле катион и анион представлены только одним изомером каждый, планарным и C_1 соответственно. Авторы считают, что кристаллическая структура $C_2\text{mimNTf}_2$ при температуре 298°C полностью разрушена в расплаве. Функции радиального распределения (как экспериментальная, так и рассчитанная методом МД) (**рис. 2.16**) были интерпретированы авторами следующим образом: координационные числа (КЧ) катиона и аниона равны 4, причем расстояние от центрального иона $C_2\text{mim}^+$ до первой координационной сферы NTf_2^- равно $6 \text{ \AA}$, а расстояния между анионами NTf_2^- в первой координационной сфере равны $9 \text{ \AA}$. Расстояния от центрального катиона до катионов второй координационной сферы равны $9 \text{ \AA}$, а до следующей за ней координационной сферы, состоящей из анионов, – $15 \text{ \AA}$.

Структура расплава $C_1\text{mimNTf}_2$ исследована методами рассеяния нейтронов и МД [22]. Из кривых радиального распределения были определены расстояния от центрального катиона до аниона первой координационной сферы $5.2 \text{ \AA}$ и до катиона второй координационной сферы – $7.0 \text{ \AA}$. Однако последующие оболочки анионов и катионов расположены на одинаковых расстояниях $\sim 13 \text{ \AA}$, что, по мнению авторов, свидетельствует об отсутствии дальнего порядка в исследовавшейся ИЖ, тогда как в $C_1\text{mimCl}$ и $C_1\text{mimPF}_6$ некоторая упорядоченность

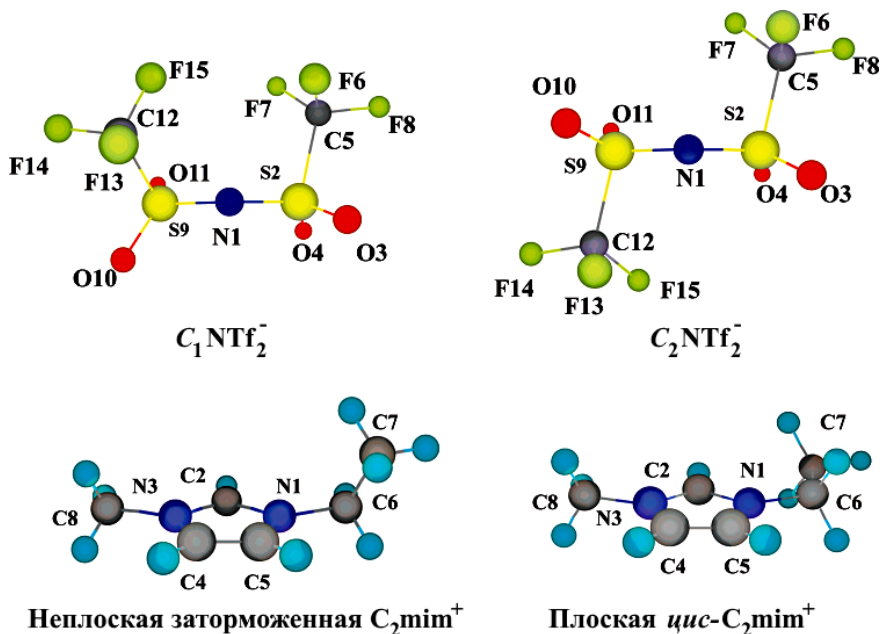


Рис. 2.15. Конформации бистрифлимида-аниона и 1-этил-3-метилимидазолия [21]

сохраняется. Если провести внешнюю границу первой координационной сферы по первому минимуму кривой функции радиального распределения, то координационные числа катионов окажутся равными 6 в C_1mimCl , 6.8 в C_1mimPF_6 , 8.8 в $C_1mimNTf_2$. Установлено, что в расплаве $C_1mimNTf_2$ 80 % анионов имеют *транс*-конфигурацию, тогда как в кристаллической структуре – *цис*-конформацию.

Группа авторов исследовала структуру ИЖ, содержащую 1-метил-4-цианопиридиний и *бис*-трифлимид [23]. Исследование велось методом рассеяния нейтронов с интерпретацией результатов методом МД. Функции радиальных распределений представлены на **рис. 2.16**.

Если следовать интерпретации авторов, то вокруг центрального иона имидазолия на расстоянии 5 Å располагаются анионы (максимум на кривой 1 на **рис. 2.16**), во второй координационной сфере радиусом 8 Å – катионы (максимум на кривой 2 на **рис. 2.16**), а в третьей координационной сфере – анионы, как утверждают авторы, на расстоянии 12 Å от центрального катиона (второй максимум на кривой 1 на **рис. 2.16**). Определение расположения катионов во второй координационной сфере осложняется тем, что цианогруппы образуют области повышенной плотности (количество CN-групп

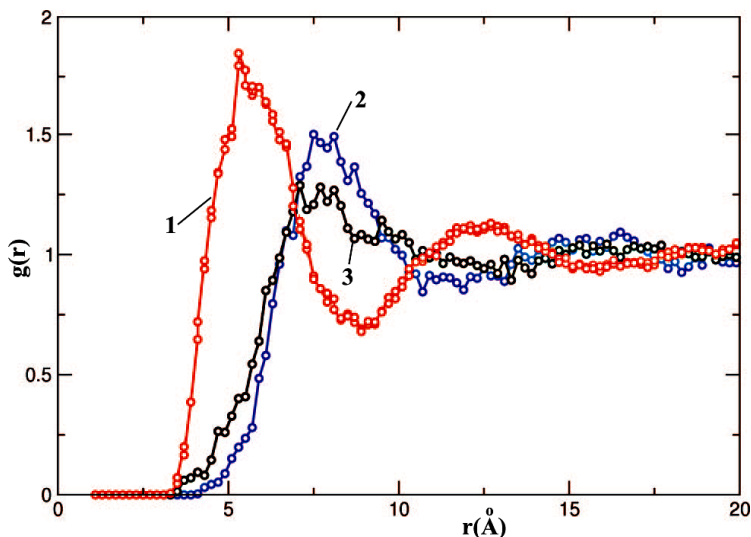


Рис. 2.16. Сопоставление парциальных функций радиального распределения для 1-метил-4-цианопиридиний бис-трифлимида: (1) катион – анион, (2) катион – катион и (3) анион – анион [23]

на единицу объема), что похоже на эффекты, рассмотренные в статье [24]. В жидкой ИЖ присутствуют как *цис*-, так и *транс*-изомеры бис-трифлимидного иона при доминировании *транс*-изомера, тогда как в кристаллическом состоянии анион имеет только *транс*-конфигурацию.

Методами рассеяния рентгеновских лучей и МД исследована структура ИЖ составов $C_n\text{mimNTf}_2$, где $n = 1, 4, 6, 8$ [25]. На кривых радиального распределения расстояния от центрального катиона до анионов первой координационной сферы и расстояния катион – катион и анион – анион объединяются в очень широкий максимум 4.5–7 Å, причем для ИЖ с $n = 4, 6, 8$ функции радиального распределения почти одинаковы, несмотря на различие длин алкильных заместителей имидазолия.

Есть несколько публикаций, в которых нет упоминания о структурных гетерогенностях, однако полученные результаты можно легко интерпретировать в рамках представлений о доменных структурах ИЖ. Например, в статье [26] структура $C_2\text{mimBF}_4$ была исследована методами рассеяния рентгеновских лучей и МД. На **рис. 2.17** приведена функция радиального распределения, на которой отчетливо проявились максимумы при 5.5, 8.5, 13 и 17 Å. Первый из них авторами отнесен к корреляциям катион – анион; второй – двум корреляци-

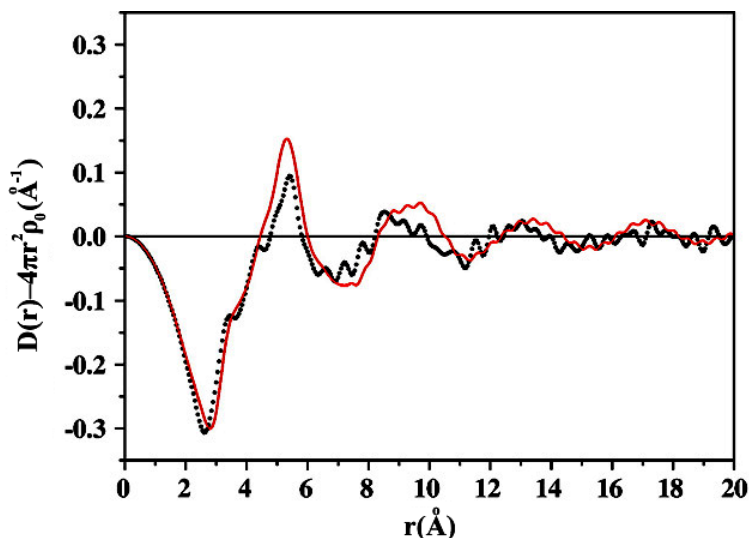


Рис. 2.17. Функции радиального распределения C_2mimBF_4 : экспериментальная (изображена точками) и рассчитанная методом МД (сплошная) [26]

ям: катион – катион и анион – анион первой координационной сферы, наложившимся друг на друга; пик при 13 Å порожден расстояниями катион – катион и анион – анион второй координационной сферы; пик при 17 Å авторами не комментируется. Интерпретация первых трех пиков совпадает с доменной структурой. КЧ катиона оценивается величиной 4.8, что близко к величине КЧ в кристаллах.

Широкоугловое рассеяние нейтронов полностью дейтерированного C_4mimPF_6 зарегистрировано как в жидком, так и в стекловидном состояниях; широкоугловое рассеяние рентгеновских лучей того же образца изучалось с помощью камеры Гинье на медном излучении [27]. Интерпретация кривых рассеяния методом МД была выполнена позже другими авторами [28]. Оказалось, что вокруг PF_6^- имидазолиевые циклы располагаются по вершинам куба, дуального октаэдру PF_6^- , однако заселены вершины куба катионами только наполовину, причем заселенные вершины образуют тетраэдр. Расстояния от PF_6^- до катионов лежат в интервале 4.6–5.0 Å. Во второй координационной сфере находятся анионы, расположенные по вершинам октаэдра, дуального кубу первой координационной сферы. Расстояния от центрального PF_6^- до анионов второй координационной сферы составляет 5.75 – 6.0 Å.

Было предпринято очень тщательное исследование структур расплавов ИЖ составов $C_n\text{mimPF}_6$, где $n = 4, 6, 8$, методом рассеяния нейтронов [4], и авторы выдвинули гипотезу о структуре ИЖ, подобной головке репчатого лука, что похоже на модель координационных сфер. Существенные вклады в предпики всех исследованных ИЖ делают пространственные корреляции имидазольных циклов, находящихся на расстояниях больших, чем кратчайшее расстояние *катион – катион*, найденное в структуре $C_1\text{mimPF}_6$ [29], что и следовало ожидать из-за увеличения длины алкилов C_4 – C_8 у имидазолия в сравнении с метилом. Взаимодействия *алкил – алкил* дают малые вклады в предпик, а предпик с удлинением алкила сдвигается к малым значениям q и обостряется, что наблюдалось во всех других работах сторонников структурной гетерогенности, цитируемых выше.

Авторы отмечают существование предпика в кривых рассеяния нейтронов всех исследованных ИЖ, подчеркивая при этом, что предпиков нет в $C_1\text{mimNTf}_2$, $C_1\text{mimCl}$ и $C_1\text{mimCH}_3\text{COO}$ [22, 30–31]. Последнее вполне естественно, так как метильные и этильные заместители не образуют столь прочных объединений, которые способны противостоять взаимному отталкиванию катионов. Собственные и литературные данные позволили авторам построить график зависимости корреляционных расстояний взаимодействий алкилов от числа ато-

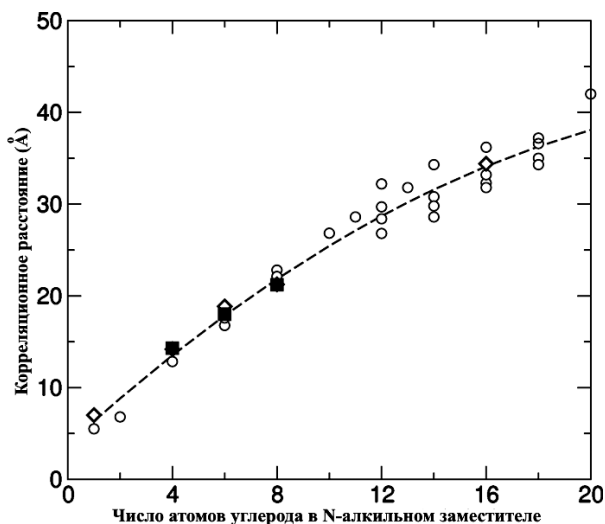


Рис. 2.18. График зависимости корреляционных расстояний, соответствующих предпикам, от числа атомов углерода в алкилах. Собственные (кружки) и литературные (квадраты, ромбы) данные обобщены авторами работы [4]

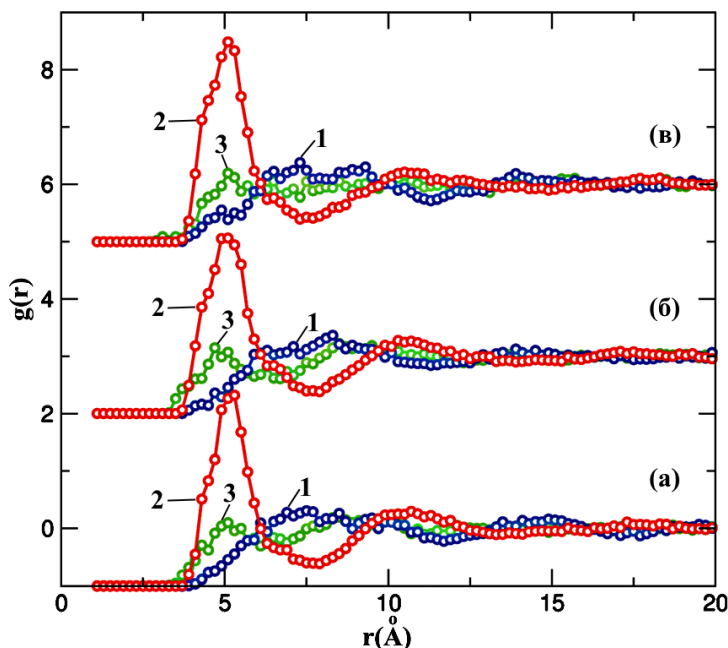


Рис. 2.19. Парциальные функции радиального распределения для имидазольных колец (1), анионов (2) и алкильных заместителей (3) в ИЖ составов $C_4\text{mimPF}_6$ (а), $C_6\text{mimPF}_6$ (б), $C_8\text{mimPF}_6$ (в) [4]

мов углерода в алкилах (**рис. 2.18**). Зависимость почти линейная при разных анионах и по существу совпадает с тем, что изображено на **рис. 2.2** или **2.6**.

Интерпретация кривых радиального распределения (**рис. 2.19**) показала, что катионы отстоят от анионов на расстоянии $5.0 \text{ \AA}$. Анионы, по мнению авторов, находятся над и под плоскостью имидазольного кольца, катионы располагаются вокруг анионов во всех трех ИЖ одинаково: над центрами граней октаэдра PF_6^- , а анионы последующей сферы – над атомами фтора по вершинам октаэдра. Если ограничить первую координационную сферу центрального катиона имидазолия по минимуму на кривой радиального распределения анионов ($7.5 \text{ \AA}$), то КЧ имидазолия равно в $C_4\text{mimPF}_6$ 5.3, $C_6\text{mimPF}_6$ – 4.9, $C_8\text{mimPF}_6$ – 4.4, а у mmimPF_6 – 6.8.

По мнению авторов [4], структура ИЖ в жидком состоянии определяется дальнедействующими кулоновскими силами в сочетании с плотной упаковкой, а это должно вести к структуре, подобной луковиче. Авторы считают, что идея о структурных неоднородностях не

дает представления о трехмерном расположении ионных и алкильных доменов. Авторы полагают, что нет подтверждений псевдомикцеллярной структуры доменов алкильных групп, пронизывающей всю ИЖ целиком, но и губчатая структура чередующихся катионов и анионов тоже не просматривается.

Рассеяние нейтронов ионной жидкостью состава C_4mimPF_6 изучено в работе [32], но было лишь обнаружено, что локальное окружение атомов водорода в положениях 2, 4 и 5 ионов имидазолия одинаково в жидкости и кристалле.

Методами широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей и КРС-спектроскопии исследовано строение ИЖ C_4mimI [33]. Оказалось, что минимальное расстояние между иодид-ионами равно $4.5 \text{ \AA}$, т. е. иодид-ионы располагаются друг к другу ближе, чем хлорид-ионы в C_4mimCl , что свидетельствует о взаимодействиях анионов, рассмотренных в обзоре [24].

Описания большинства структур, собранных в текущем разделе, можно интерпретировать в терминах доменных структур ИЖ: парные корреляции центральных ионов с ионами первой координационной сферы соответствуют пику смежности структурной функции; парные корреляции центральных ионов с ионами второй координационной сферы порождают пик заряд-зарядовой корреляции, а с ионами третьей координационной сферы – предпик. Это означает, что различия между двумя интерпретациями – доменной и координационной – минимальные и носят субъективный характер.

Продолжая обобщение экспериментальных данных, начатое в конце предыдущего раздела, следует упомянуть, что соотношение расстояний *катион – катион* (или *анион – анион*) и *катион – анион* для упомянутых в этом разделе ИЖ составляет $9 \text{ \AA} / 6 \text{ \AA} = 1.50$ [21], $7.0 \text{ \AA} / 5.2 \text{ \AA} = 1.35$ [22], $8 \text{ \AA} / 5 \text{ \AA} = 1.6$ [23], $8.5 \text{ \AA} / 5.5 \text{ \AA} = 1.54$ [26], $5.87 \text{ \AA} / 4.80 \text{ \AA} = [27]$, $7.5 \text{ \AA} / 5.0 \text{ \AA} = 1.50$ [4], а в среднем 1.45, мало отличается от величины $\sqrt{2} = 1.41$. Погрешность определения межионных расстояний в ИЖ из экспериментальных данных не определяется, но показательно, что в работе [27] расстояния *катион – анион* и *катион – катион* (*анион – анион*) определены не числами, а интервалами $4.6\text{--}5.0 \text{ \AA}$ и $5.75\text{--}6.0 \text{ \AA}$ соответственно.

2.2.3. Стэкинг

В ряде публикаций (см. ниже) результаты измерений и расчетов интерпретируются с использованием представлений о стэкинге имидазольных колец. Методами рассеяния нейтронов и МД было исследовано строение ИЖ состава C_2mimCH_3COO [31]. На кривых радиаль-

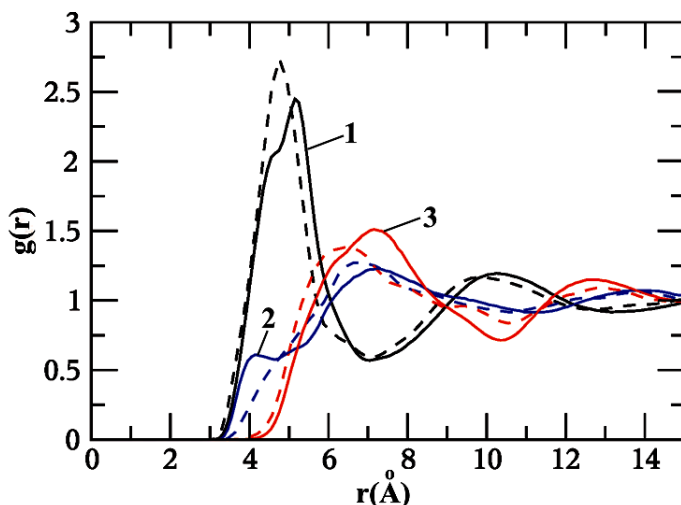


Рис. 2.20. Сопоставление парциальных функций радиального распределения C_2mimCH_3COO : катион – анион (1), катион – катион (2), анион – анион (3). Сплошные линии рассчитаны методом МД, пунктирные линии получены из эксперимента [31].

ного распределения, полученных с помощью МД и подогнанных под эмпирическую кривую, пик взаимодействия *катион – катион* при 4 Å (**рис. 2.20**), по мнению авторов, свидетельствует о стэкинге имидазольевых катионов, в которых наложение идет по схеме «голова к хвосту», если этил называть «хвостом». Плоскости катиона и аниона совпадают, что подтверждено авторами методом ЯМР, а такое расположение ионов способствует образованию стэкинга катионов. Метильные группы ацетат-ионов, принадлежащих соседним стэкигам, объединяются в неполярные образования.

Однако следует обратить внимание, что на экспериментальной кривой радиального распределения *катион – катион* или *анион – анион* при 4 Å максимумов нет, а они есть около 6.2–6.3 Å. Парциальная функция радиального распределения *катион – анион* имеет максимум при 4.3 Å, и соотношение $6.25 \text{ Å} / 4.3 \text{ Å} = 1.45$, т. е. интерпретация экспериментальных данных в рамках представлений о структурных гетерогенностях возможна.

Утверждается, что стэкинг существует в ИЖ составов $C_2mim[C_nOSO_3]$ (где $n = 2, 4, 6, 8$), содержащих длинные алкилы в анионах [34]. Было использовано рассеяние синхротронного излучения ($\lambda = 0.75 \text{ Å}$). Кривые интенсивностей рассеяния приведены на **рис. 2.21**.

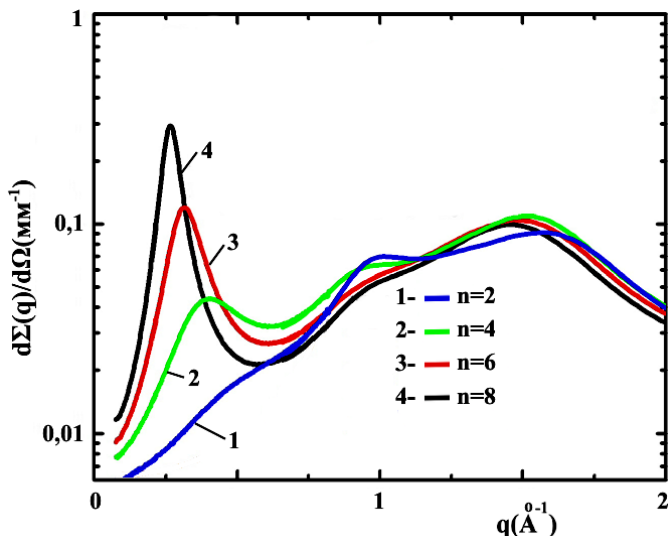


Рис. 2.21. Функции рассеяния рентгеновских лучей в ИЖ составов $C_2mimC_nOSO_3$, где $n = 2, 4, 6$ или 8 [34]

Пики, расположенные при больших значениях q , меняют свое положение с 15.88 до $16.64 \text{ \AA}^{-1}$ с ростом $n = 2 \rightarrow 8$, т.е. размер между частицами уменьшается с 4.0 до $3.8 \text{ \AA}$. Такие межчастичные расстояния авторы считают свидетельством образования стэкинга имидазольных циклов. Положение средних пиков (на **рис. 2.21**) не зависит от длины алкилов и соответствует расстоянию между зарядами $6.5 \text{ \AA}$. Эта величина авторами отнесена к расстояниям от имидазолия, выбранного в качестве центрального, до анионов в первой координационной сфере. Такую комбинацию стэкинга и координационных сфер авторы не поясняют, несмотря на то, что столбчатый стэкинг и концентрический порядок координационных сфер невозможно совместить, потому что в структурах с координационными сферами наикратчайшее межионное расстояние существует между катионом и анионом, а в стэкинге катион на кратчайших расстояниях окружен катионами.

Упомянуется [34], что в ИЖ состава $C_4mim[C_8OSO_3]$ катион и анион образуют стабильные пары, но в ИЖ с катионами C_2mim^+ таких пар нет. Экспериментально было показано наличие мицелл в ИЖ C_4mimA , где $A = Cl^-$, BF_4^- , PF_6^- , NTf_2^- , но в ИЖ C_2mimA такие мицеллы отсутствуют. Отсутствие мицелл в ИЖ с короткими алкилами у катионов и анионов без алкилов объясняется авторами тем, что этилы, принадлежащие катионам, не образуют мицелл из-за куло-

новского отталкивания катионов, но этилы катионов и анионов, вместе взятые в $C_2mim[C_nOSO_3]$ (где $n = 2$), такие мицеллы образуют. В целом такой подход к описанию структуры ИЖ представляется противоречивым.

Рассеяние монохроматического синхротронного излучения было использовано для исследования структуры C_2mimBr [35]. Обнаружено короткое расстояние между центрами имидазольных циклов – $4.0 \text{ \AA}$ (рис 2.22, кривая RC–RC), свидетельствующее, по мнению авторов, о стэкинге катионов, отсутствующем в кристалле. Стэкингом охвачена лишь часть катионов, а в основном ионы имидазолия окружены бромид-ионами на расстоянии $4.6 \text{ \AA}$ и $5.9 \text{ \AA}$ (рис. 2.22, кривая RC–Br). Величина КЧ. имидазолия в первой координационной сфере равна 4, а с учетом второй – 6. По сумме всех экспериментальных данных было замечено, что способность к образованию стэкинга зависит от аниона: чем анион крупнее и слабее координируется около катиона, тем меньше вероятность стэкинга. Эти выводы трудно реинтерпретировать.

Исследованы ИЖ составов $[C_{N-1}C_1im][NTf_2]$ и $[C_{N/2}C_{N/2}im][NTf_2]$, где $N = 2-24$ [36]. Использовалось синхротронное излучение с энергией 60 кэВ . В дифракционных картинах всех ИЖ имелось по три пика: пред-

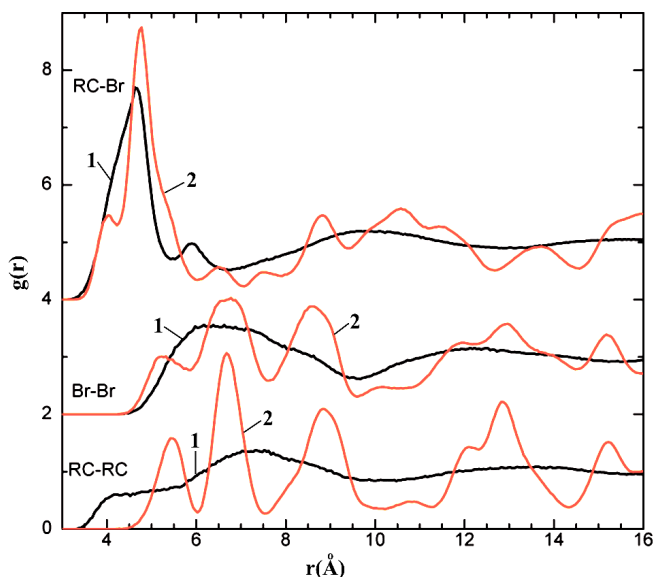


Рис. 2.22. Парциальные функции радиального распределения катион – катион (RC–RC), катион – анион (RC–Br) и анион – анион (Br–Br) в жидкости (1) и в кристалле (2) [35]

пик при $0.2\text{--}0.5 \text{ \AA}^{-1}$, пик заряд-зарядовой корреляции при $0.9 \text{ \AA}^{-1}$ и пик смежности при $1.35 \text{ \AA}^{-1}$. Положения предпиков для ИЖ $[\text{C}_5\text{C}_5\text{im}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ существенно различаются: $0.54 \text{ \AA}^{-1}$ и $0.28 \text{ \AA}^{-1}$ соответственно, однако положения тех же предпиков для ИЖ составов $[\text{C}_{10}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($0.28 \text{ \AA}^{-1}$) и $[\text{C}_{10}\text{C}_{10}\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($0.32 \text{ \AA}^{-1}$) очень близки друг к другу. Это означает, что размеры неполярного домена определяются наиболее длинным алкилом вне зависимости от различий или равенства двух алкилов при атомах азота одного и того же иона имидазолия.

Пик смежности при $1.4 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует расстоянию *катион – анион* $4.6 \text{ \AA}$. Это расстояние практически неизменно по всем исследованным ИЖ. Расстояния *катион – катион* и *анион – анион*, соответствующие пику заряд-зарядовой корреляции, находятся в пределах $7.3\text{--}7.5 \text{ \AA}$ вне зависимости от алкилов. Длина неполярного домена зависит от длины алкильной цепи линейно от $12 \text{ \AA}$ у пентила до $25 \text{ \AA}$ у додецила.

Постоянство расстояний *катион – катион* авторы объясняют возможным существованием стэкинга имидазольных колец катионов, однако расстояния в пределах $7.3\text{--}7.5 \text{ \AA}$ для стэкинга слишком велики (почти вдвое превышают расстояния, обычные для стэкинга), поэтому принять такую интерпретацию трудно. В то же время все приведенные авторами межионные расстояния соответствуют доменной модели структуры ИЖ.

Было предположено [37], что в структуре ИЖ с анионом малых размеров, например, SCN^- имеется стэкинг катионов. Динамический и структурный аспекты ИЖ составов C_2mimA , где A есть SCN^- , SeCN^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, $\text{B}(\text{CN})_4^-$, исследованы авторами работы [38]. Использовано синхротронное излучение с длиной волны $\lambda = 0.1078 \text{ \AA}$. Так как в C_2mim нет длинных неполярных заместителей, предпик при $q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ отсутствует (см. **рис. 2.23**).

Авторы так интерпретируют полученные ими экспериментальные результаты. Когда объем аниона большой, он заметно блокирует доступ катионов друг к другу, и пик смежных корреляций в интервале $1.5\text{--}2.0 \text{ \AA}^{-1}$ раздваивается. Так как расстояния *катион – катион* увеличиваются, соответствующий корреляционный пик сдвигается в сторону меньших значений q , а корреляции *катион – анион* и *анион – анион* оказываются около $q = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$. Если объемы анионов малы, то анионы образуют водородные связи с катионами, располагаясь в плоскостях катионов, образующих стэкинг. По мере роста объемов анионов стэкинг катионов нарушается всё больше и больше, а пик при $2 \text{ \AA}^{-1}$ расщепляется всё сильнее. Это нечеткое объяснение, но другого авторы не дают.

Возвращаясь к обобщению экспериментальных данных, можно отметить, что соотношение расстояний *катион – катион* (или *анион*

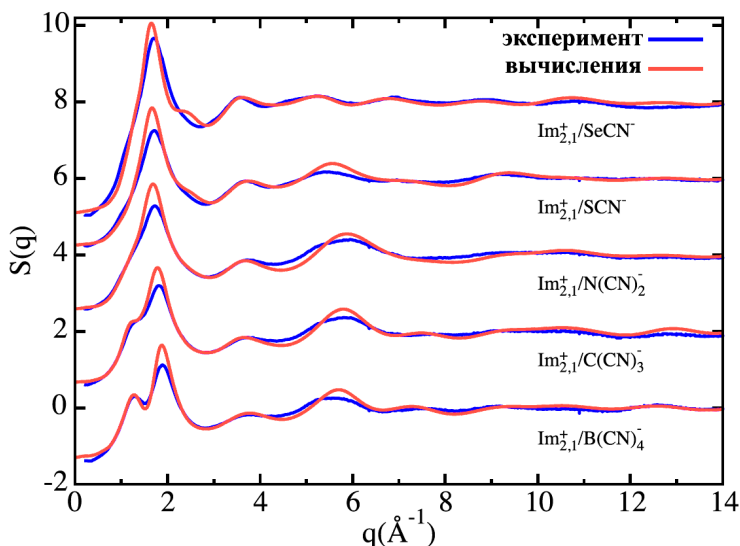


Рис. 2.23. Экспериментальные и вычисленные структурные функции ИЖ, содержащие малые и средние анионы, перечисленные на рисунке [38]

– анион) и катион – анион для упомянутых в этом разделе ИЖ составляет $6.25 \text{ \AA} / 4.3 \text{ \AA} = 1.45$ [31], $6.5 \text{ \AA} / 4.0 \text{ \AA} = 1.62$ [34], $7.4 \text{ \AA} / 4.6 \text{ \AA} = 1.61$ [36], что в среднем составляет 1.56.

2.3. Структуры ИЖ на основе алкиламмония и алкилфосфония

Существование доменной структуры ИЖ, содержащих алкиламмонийный или тетраалкилфосфониевый катион, вроде бы не подвергается сомнению, но не во всех статьях доменная структура упоминается.

ИЖ состава $(C_6)_3PCl_4Cl$ была исследована [39] методами рассеяния монохроматического синхротронного излучения, и результаты были интерпретированы методом МД. Обнаружено сильное взаимодействие катионов с анионами на расстоянии $4.1 \text{ \AA}$. Расстояния Р–Р и Cl–Cl составляли около $7 \text{ \AA}$. Гексильные заместители катиона прямые, а тетрадецильные имеют не менее одной *gauche*-конформации, но нет свернутых в кольцо или спираль. Вся структура ИЖ интерпретируется как губка: алкильные домены образуют одну систему сообщаю-

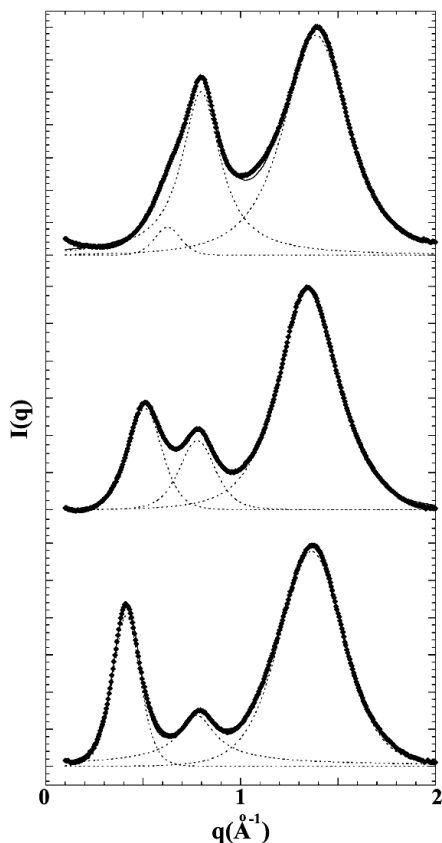


Рис. 2.24. Функции рассеяния рентгеновских лучей ионными жидкостями $(R)_3NCH_3NTf_2$, где R = бутил (вверху), гексил (в середине), октил (внизу) [40]

щихся объемов, а ионные домены – другую.

Три ИЖ составов $(R)_3NCH_3NTf_2$, где R = бутил, гексил, октил, были исследованы [40] методом рассеяния рентгеновских лучей. Дифракционные кривые были разложены на три пика каждая (рис. 2.24). Пики при минимальных значениях q соответствуют самой большой корреляционной дистанции и находятся в интервале $q = 0.41\text{--}0.63\text{ \AA}^{-1}$, причем чем больше q , тем короче алкильная цепь катиона. Второй и третий корреляционные пики с величинами q , равными $0.78\text{ \AA}^{-1}$ и $1.37\text{ \AA}^{-1}$, не меняют своего положения, а значит, соответствующие корреляционные расстояния $8.0\text{ \AA}$ и $4.6\text{ \AA}$ являются константами для всех трех ИЖ.

С помощью рассеяния синхротронного излучения было обнаружено образование доменов, состоящих из алкилов $C_{15}\text{--}C_{17}$ [41], в ИЖ составов N-алкил-N-метилпиперидиний бис-трифлимида, где n-алкилы содержали 15–17 атомов углерода. Размеры доменов – от 11 до $13\text{ \AA}$ – оказались меньше, чем у таких же алкилов, входящих в состав имидазолия.

Методом рассеяния рентгеновских лучей изучены структуры ИЖ состава $(H_3C)_3NRNTf_2$, где R = $C_3\text{--}C_{16}$ [42]. На рис. 2.25 по кривым интенсивностей рассеяния рентгеновских лучей прослеживается зарождение и усиление пика (при $\approx 0.3\text{ \AA}^{-1}$), образуемого областями структурной гетерогенности. Размер области гетерогенности линейно зависит от длины алкильной цепи (рис. 2.26), но пик вдвое меньше, чем длина алкильной цепи.

Из рис. 2.27 видно, что у ИЖ с катионом $(CH_3)_3NC_6$ областей гетерогенности еще нет, а у $(CH_3)_3NC_8$ уже есть. Методом дифференциальной

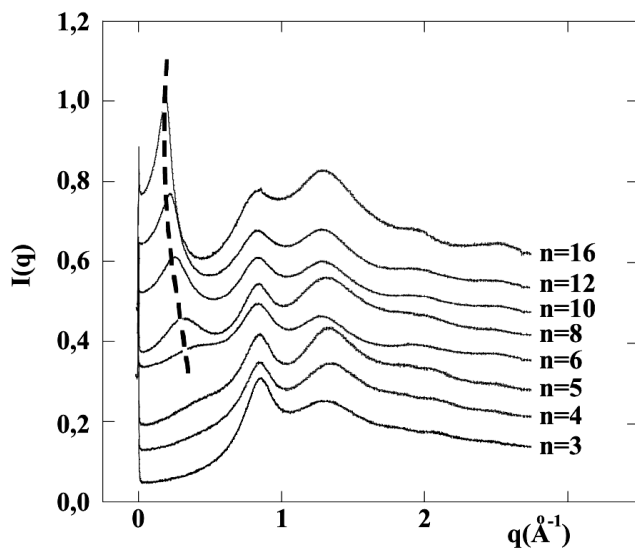


Рис. 2.25. Функции рассеяния ионными жидкостями $(\text{H}_3\text{C})_5\text{NR NTf}_2$, где $R = \text{C}_n$, $n = 3-16$ [42]

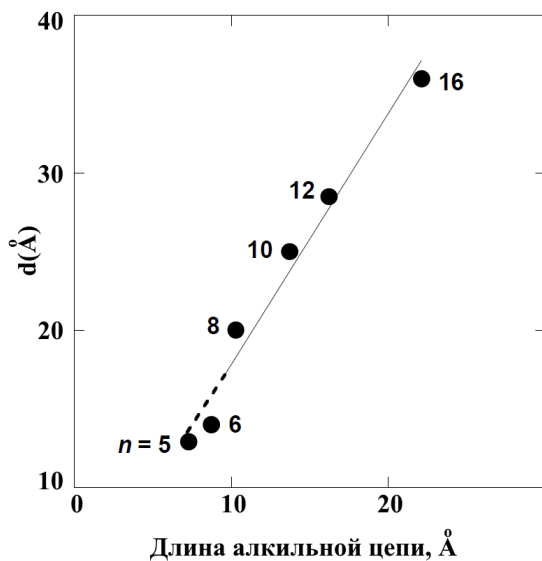


Рис. 2.26. Соотношения между размерами области гетерогенности (d) и длиной алкильной цепи в $(\text{H}_3\text{C})_5\text{NR NTf}_2$, где $R = \text{C}_3-\text{C}_{16}$ [42]

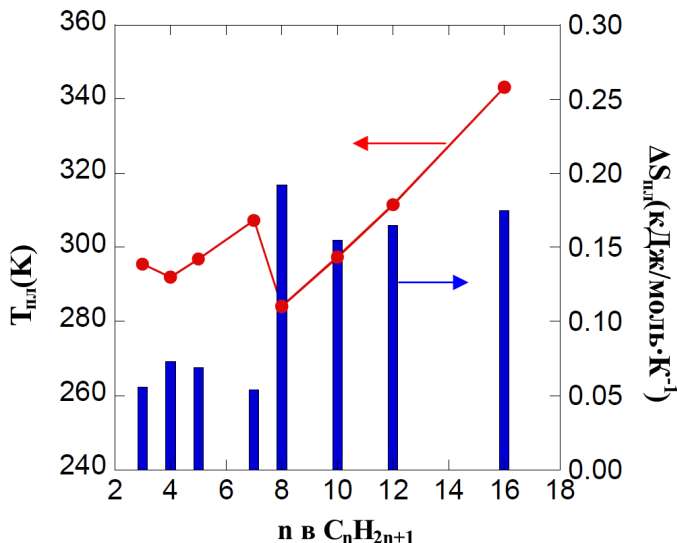


Рис. 2.27. Температуры и энтропии плавления ИЖ составов $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_8-\text{C}_{16})$ [42]

сканирующей калориметрии показано (**рис. 2.27**), что $T_{\text{пл}}$ претерпевает излом на границе C_7 и C_8 , а также меняется величина энтропии плавления: она мала для C_3-C_7 и велика для C_8 и более длинных заместителей, т. е. у ИЖ с катионами $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_8-\text{C}_{16})$ ΔS растет при разрушении областей гетерогенности в процессе плавления.

Неоднократно исследовалась структура первой из известных ныне ИЖ – нитрата этиламмония (EAN) и его аналогов, например нитрата пропиламмония (PAN). Рассеяние нейтронов с частичным замещением протонов на дейтерий в этих ИЖ [43] показало, что EAN и PAN обладают наноразмерной гетерогенностью. Предпики при $0.66 \text{ \AA}^{-1}$ для EAN и $0.54 \text{ \AA}^{-1}$ для PAN соответствуют в реальном пространстве межатомным расстояниям $9.7 \text{ \AA}$ и $11.6 \text{ \AA}$ соответственно, что говорит о негомогенности этих ИЖ. В результате сольвофобных взаимодействий агрегирование алкильных групп приводит к образованию неполярных доменов. Авторы считают, что ИЖ оказывается структурированной в следствие самосборки катионов и анионов.

При помощи рентгеновского дифрактометра с молибденовым излучением была получена экспериментальная функция рассеяния рентгеновских лучей нитратом этиламмония в работе [44]. Такая же функция была рассчитана методом МД и подогнана к экспериментальной кривой. Результаты, полученные методом МД, были исполь-

зованы для интерпретации экспериментальных результатов. Предпик при $0.62 \text{ \AA}^{-1}$ указывал на гетерогенность структуры ИЖ. Согласно пику смежности, расстояния катион – анион равны $3.4 \text{ \AA}$, катион – катион или анион – анион равны $4.7 \text{ \AA}$, как об этом свидетельствует пик заряд-зарядовой корреляции.

Структуры EAN и этаноламина (EtAN) исследовались в сопоставлении друг с другом методом нейтронной дифракции, результаты которой истолковывались подгонкой расчетов структур методом МД к экспериментальным нейтронографическим дифракционным данным [45, 46]. Наличие пика в дифракционной картине EAN при $0.625 \text{ \AA}^{-1}$ доказывает наличие упорядоченной гетерогенности в ИЖ с интервалом повторяемости около $10.1 \text{ \AA}$, величина которого почти вдвое больше суммы длин (около $5.3 \text{ \AA}$) катиона и аниона EAN. Аналогичный пик есть в дифракционной картине EtAN при $0.76 \text{ \AA}^{-1}$, который соответствует в реальном пространстве периоду повторяемости $8.21 \text{ \AA}$, что значительно меньше удвоенной суммы длин ($2 \times 5.4 \text{ \AA}$) катиона и аниона EtAN, т. е. структура EtAN чем-то отличается от структуры EAN.

Методом МД было показано, что в EAN расстояние от центрального аниона до аниона в первой координационной сфере равно $3.3 \text{ \AA}$, а до аниона во второй координационной сфере – около $5.9 \text{ \AA}$. В первой координационной сфере у центрального аниона присутствует только один анион (по мнению авторов, он образует стэкинг с центральным анионом), а во второй – шесть. Катионы ориентированы друг относительно друга так, что этильные группы соседних катионов агрегируются друг с другом. Каждый аммонийный фрагмент связан с тремя анионами водородными связями. Этильные заместители катионов находятся далеко от нитратных групп. Стэкинг при $KЧ = 1$ означает существование пар нитрат-ионов на расстоянии $3.3 \text{ \AA}$ друг от друга, т. е. очень близко.

В EtAN анион, избранный в качестве центрального, имеет в первой координационной сфере один анион, а во второй – пять. Катион образует с анионами водородные связи атомами водорода как аммонийной, так и спиртовой групп. Каждый катион окружен в первой координационной сфере тремя анионами. Оказалось, что сольвофобная агрегация этанольных заместителей значительно слабее агрегации этильных заместителей в EAN. Не исключено, что в структуре EtAN есть цепочки водородных связей $-\text{NH}_3\ldots\text{O}-\text{N}(\text{O})-\text{O}\ldots\text{HO}-$.

Таким образом, этанольные заместители в EtAN значительно меньше агрегированы, чем этильные заместители в EAN. Окружения катионов в этих двух ИЖ разные, а окружения анионов похожие. По утверждению авторов, нитрат-ионы образуют стэкинг в обеих ИЖ.

ЕАН отличается от EtАН более регулярным расположением полярных и неполярных доменов на больших расстояниях, что в большей мере делает похожей структуру ИЖ на структуру губки.

Методами нейтронной дифракции с изотопным замещением протия на дейтерий и МД определена структура жидкого нитрата пропиламмония [47]. Предпик, особенно интенсивный в дейтерированном образце, находился при $q = 0.53 \text{ \AA}^{-1}$. Эта величина соответствует корреляционной длине $11.9 \text{ \AA}$ в физическом пространстве, что вдвое больше суммы размеров катиона и аниона (в растворах в силу вращения ионов все частицы принимаются сферическими).

Функции радиального распределения, рассчитанные методом МД и подогнанные к кривым рассеяния нейтронов, выявили стэкинговое расположение нитрат-ионов друг относительно друга, что необычно для них. Атомы азота нитрат-ионов и аминогрупп находятся на расстояниях $3.5 \text{ \AA}$ друг от друга, будучи связанными водородными связями, кроме кулоновского притяжения. Каждый катион имеет три связи с анионами (к.ч. 3). Катионы расположены друг от друга на расстояниях, превышающих $5 \text{ \AA}$.

В структуре выделяются домены сегрегированных пропильных радикалов. Пропильный радикал катиона удален от всех анионов, взаимодействующих с аминогруппой. В полярных доменах находятся нитратные и аммонийные ионы, а в неполярных – пропильные радикалы.

Методами нейтронографии (с изотопным замещением) и МД были исследованы структуры гидросульфата этиламмония (EAHS), формиата этиламмония (EAF), роданида этиламмония (EASCN), роданида бутиламмония (BASCN). Результаты сравнивались со структурой PAN [48]. Предпики имели значения q , равные $0.63 \text{ \AA}^{-1}$ для этиламмонийных ИЖ, $0.53 \text{ \AA}^{-1}$ для пропиламмонийных и $0.48 \text{ \AA}^{-1}$ для бутиламмонийных, которые соответствовали корреляционным расстояниям 10, 11.9 и $13.2 \text{ \AA}$, свидетельствовавших о доменной структуре всех исследованных ИЖ.

Анионы мало влияют на строение ИЖ. Расстояния *катион – анион* находятся в пределах $3.3\text{--}3.6 \text{ \AA}$ и на $8 \text{ \AA}$. Расстояния *катион – катион* равны $5 \text{ \AA}$, причем каждый аммонийный катион имеет 3 ближайших аниона. Алкильные радикалы катионов во всех ИЖ находятся от аниона по противоположную сторону аммонийной группы.

Все три ИЖ с катионом $\text{N}^+(\text{C}_3)_4$ и анионами I^- , PF_6^- и $\text{N}(\text{CN})_2^-$ имеют предпики и пики смежности, но у них нет пиков заряд-зарядовой корреляции при $0.8 \text{ \AA}^{-1}$. Он отсутствует из-за почти точного совпадения пиков и антипиков в этой области дифракционной картины [10].

В трех статьях [7, 8, 49] изложены результаты изучения структуры бис-трифлидных ИЖ на основе пирролидина: $C_nC_1\text{PyrNTf}_2$, $n = 4, 6, 8$, and 10, а также с разными алкильными заместителями при атомах азота катионов: линейными (1-алкил-1-метилпирролидиний, $C_nC_1\text{PyrNTf}_2$, где $n = 5$ или 7), разветвленными (1-(2-этилгексил)-1-метилпирролидиний, $C_{2\text{EtHex}}C_1\text{PyrNTf}_2$), и циклическими (1-(циклогексилметил)-1-метилпирролидиний $C_{\text{ChexMe}}C_1\text{PyrNTf}_2$). Структурные функции всех ИЖ имеют пики смежности при $q = 1.35 \text{ \AA}^{-1}$ и пики заряд-зарядовой корреляции при $q = 0.85 \text{ \AA}^{-1}$. В ИЖ $C_1C_4\text{PyrNTf}_2$, $C_1C_5\text{PyrNTf}_2$ и $C_{\text{ChexMe}}C_1\text{PyrNTf}_2$ наблюдаются только пики смежности и заряд-зарядовой корреляции, а в структурных функциях остальных ИЖ присутствуют предпики около $q = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$, что свидетельствует о чередовании полярных и неполярных доменов. Величины q предпиков уменьшаются в ряду ИЖ $C_{2\text{EtHex}}C_1\text{PyrNTf}_2 \approx C_1C_6\text{PyrNTf}_2 > C_1C_7\text{PyrNTf}_2 > C_1C_8\text{PyrNTf}_2 > C_1C_{10}\text{PyrNTf}_2$ (рис. 2.28)

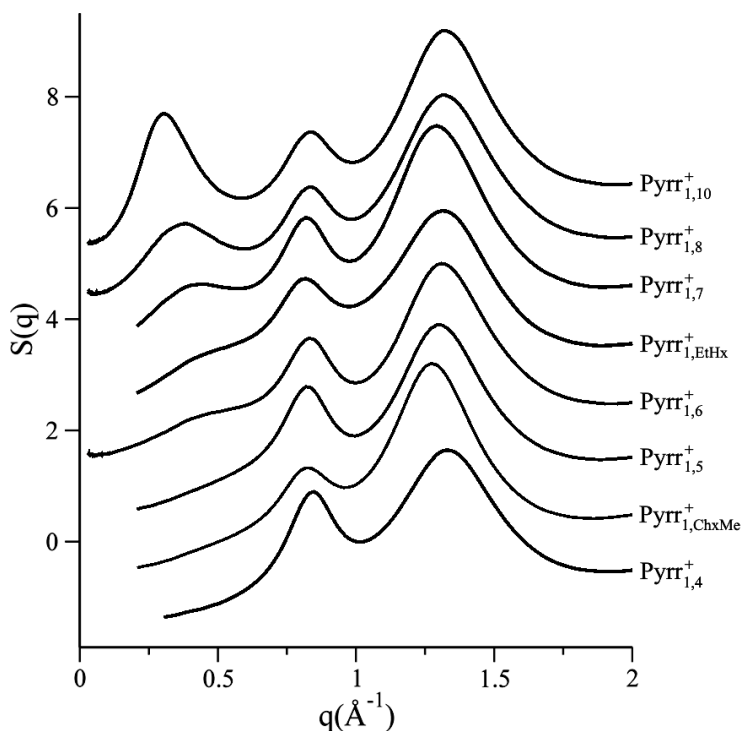


Рис. 2.28. Сопоставление структурных функций ИЖ, содержащих алкилы разной длины, разветвленности или цикличности [49]

Были исследованы структуры четырех ИЖ: триэтилоктиламмоний бис-трифлимида ($N_{2228}^{+}(NTf_2^{-})$), триэтилоктилфосфоний бис-трифлимида ($P_{2228}^{+}(NTf_2^{-})$), (2-этоксизтокси)этилтриэтиламмоний бис-трифлимида ($N_{222(2O2O2)}^{+}(NTf_2^{-})$), (2-этоксизтокси)этилтриэтилфосфоний бис-трифлимида ($P_{222(2O2O2)}^{+}(NTf_2^{-})$) [9]. В двух первых ИЖ с неполярными алкильными заместителями (октилами) имеются по три пика на кривых структурных функций $S(q)$ в интервале $q = 0-2 \text{ \AA}^{-1}$, а у двух последних ИЖ с полярными эфирными заместителями ((2-этоксизтокси)этилами) наблюдаются (рис. 2.3) только по 2 пика (скорее один пик и плечо у него). Три пика у первых двух ИЖ расположены при $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (предпик), $0.8 \text{ \AA}^{-1}$ (пик заряд-зарядовой корреляции) и $1.3 \text{ \AA}^{-1}$ (пик смежности), что соответствует межатомным расстояниям 16, 8 и 5 Å. Оказалось, что алкильные заместители в ИЖ прямые, а эфирные заместители изгибаются в сторону атомов азота или фосфора катионов. В результате бис-трифлимидные ионы сольватируют как атомы с зарядами, так и полярные заместители катионов в ИЖ с эфирными заместителями, и в результате такой особенности структур предпик исчезает, а в ИЖ с неполярными заместителями анионы сольватируют только атомы, несущие заряд катиона, в силу чего алкильные заместители образуют неполярные домены.

У нитрата метоксиэтиламмония нет предпика точно так же, как у этаноламмоний нтрата [50]. Присутствие полярной группы в алкильной цепи мешает образованию аполярных доменов в ИЖ, а следовательно, появлению предпика.

ИЖ, содержащие насыщенные гетероциклы, такие как рассмотренный N-диалкил-пиперидиний или N-диалкил-пирролидиний, с некоторой натяжкой можно отнести к ИЖ на основе тетраалкиламмония. Структура ИЖ N-бутил-N-метил-пирролидиний бис-трифлимида была исследована методом рассеяния рентгеновских лучей и интерпретирована с помощью метода МД [51]. Функция радиального распределения (рис. 2.29) имеет три пика при 6 Å, 10 Å, и 15 Å. Пик при 10 Å авторы отнесли к корреляционным расстояниям катион – катион и анион – анион, а пик при 15 Å – к корреляциям катион – анион второй координационной сферы. Пик при 6 Å ими отнесен по результатам расчетов методом МД к взаимодействиям катион – анион. КЧ катиона и аниона оказались равными 4 (тогда как в кристалле 5). В исследованной ИЖ обнаружено агрегирование бутилов с образованием неполярного домена.

Очень похожей структурой обладает ИЖ состава N-пропил-N-метил-пирролидиний бис-(фторосульфонил)амид [52], изученная методами рассеяния синхротронного излучения и МД. Три широких пика в функции радиального распределения (рис. 2.30) при 6 Å, 10 Å

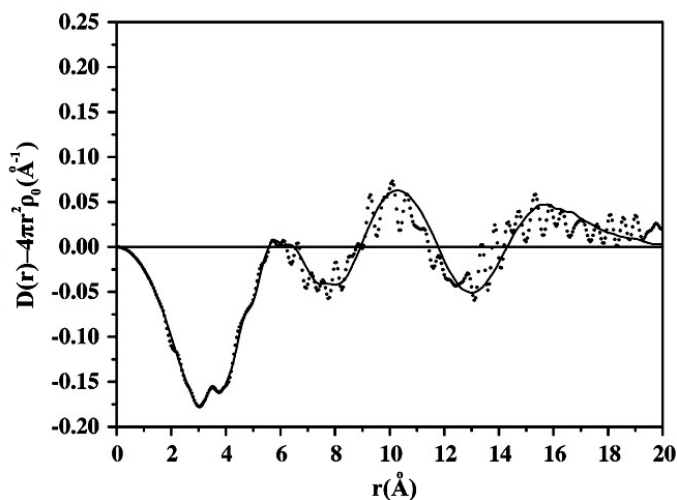


Рис. 2.29. Функции радиального распределения N-бутил-N-метил-пирролидиний бис-трифлимида (экспериментальная кривая изображена точками, рассчитанная методом МД – сплошной линией) [51]

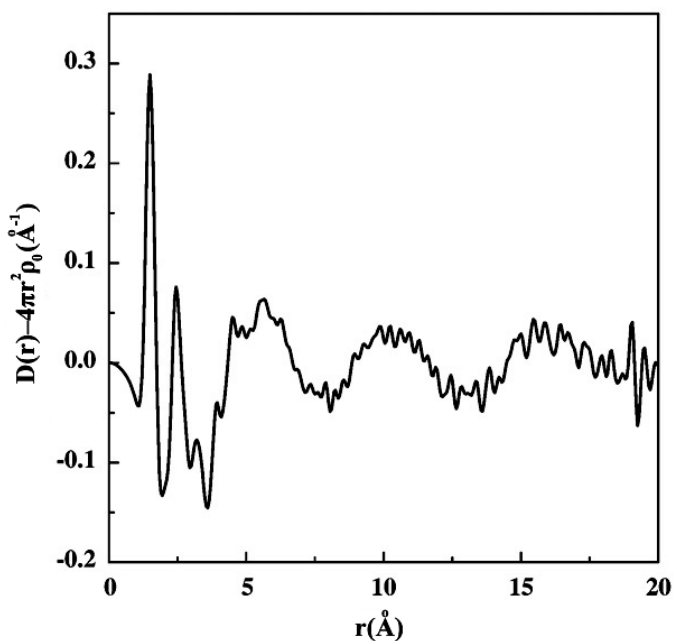


Рис. 2.30. Экспериментальная функция радиального распределения N-пропил-N-метил-пирролидиний бис-(фторосульфонил)амида [52]

и 16 Å приписаны межионным расстояниям. Расстояние 6 Å отнесено к взаимодействиям *катион – анион*, 10 Å – к корреляциям как *катион – катион*, так и *анион – анион*, а 16 Å – корреляциям центрального катиона с анионами второй координационной сферы. Аналогичная структура была получена для $C_2\text{mimNTf}_2$.

Наряду с авторскими описаниями структур всех перечисленных ИЖ указанные выше результаты экспериментальных исследований можно интерпретировать на основе доменной модели.

Для определения корреляционных расстояний были выполнены рентгендифракционные эксперименты для пары ИЖ с одинаковым катионом $[(C_6)_3PC_{14}]^+$ и разными анионами – NTf_2^- и Cl^- [40]. Функция рассеяния, полученная от ИЖ с *бис*-трифлимидом, имела три пика, а величины расстояний, соответствующие пикам заряд-зарядовой корреляции и смежности, были близки к 8.0 Å и 4.6 Å соответственно. Однако в хлоридной ИЖ пик, соответствующий заряд-зарядовой корреляции, исчез. Авторы сделали вывод, что корреляционное расстояние 8.0 Å соответствует расстоянию *анион – анион*, а 4.6 Å – ближайшему порядку алифатических цепей. Самое большое корреляционное расстояние, соответствующее предпику, величиной 10–15 Å в зависимости от длины алкильной цепи, авторы отнесли к толщине слоя, в котором существует ближний порядок. Авторы представляют структуры исследованных ИЖ как разупорядоченную структуру жидкокристаллического смектика, однако все полученные результаты можно интерпретировать в рамках доменной модели структуры.

Встречаются публикации об определении структур ИЖ, содержание которых не позволяет сделать заключение ни о какой модели структуры ИЖ, но и среди них нет таких, которые противоречили бы доменной модели структуры. Например, в структуре ИЖ метилтрибутиламмоний *бис*-трифлимида [53], по мнению авторов, катион окружен четырьмя анионами по вершинам искаженного тетраэдра, причем все анионы располагаются в транс-положении к алкильному заместителю катиона. Окружающие анион катионы образуют кольцо, по оси которого располагается анион, аппроксимируемый цилиндром. Такое описание структуры допускает самые разные толкования, не исключая и доменную модель.

Заканчивая обобщение экспериментальных данных, нельзя не отметить, что соотношение расстояний *катион – катион* (или *анион – анион*) и *катион – анион* для упомянутых в этом разделе ИЖ несколько превышает значения, приведенные в предыдущих разделах: $7.0 \text{ Å} / 4.1 \text{ Å} = 1.71$ [39], $8.0 \text{ Å} / 4.6 \text{ Å} = 1.74$ [40], $4.7 \text{ Å} / 3.4 \text{ Å} = 1.38$ [44], $5.0 \text{ Å} / 3.5 \text{ Å} = 1.43$ [47], $5.0 \text{ Å} / 3.45 \text{ Å} = [48]$, $7.39 \text{ Å} / 4.65 \text{ Å} = 1.59$ [49], $8 \text{ Å} / 5 \text{ Å} = 1.60$ [9], $10 \text{ Å} / 6 \text{ Å} = 1.67$ [51], $10 \text{ Å} / 6 \text{ Å} = 1.67$ [52], $8.0 \text{ Å} / 4.6$

$\text{\AA} = 1.74$ [40], среднее значение 1.60. Превышение величины $\sqrt{2} = 1.41$ можно ожидать при уменьшении доли агрегированных в октаполи ионов и увеличении доли не связанных ни в какие ассоциаты ионов, расстояние между которыми превышает межионные расстояния в октаполах.

2.4. Октапольная модель

Методом электроспрейной масс-спектрометрии в парах нитрата этиламмония были обнаружены ионы C_8A_7^+ (С-катион, А-анион) [54], а расчеты структуры такого иона (Людвиг [55]), состоящего из этиламмонийных и нитратных ионов, подтвердили устойчивость такого иона в газовой фазе. На **рис. 2.31** изображено строение иона C_8A_7^+ и схематическое изображение масс-спектра, в котором зарегистрировано преобладающее присутствие ионов C_8A_7^+ . Из **рис. 2.31** видно, что ион C_8A_7^+ состоит из двух октаполей, соединенных по общему ребру и развернутых друг относительно друга из-за вставленного между ними дополнительного катиона.

Предложенная ранее октапольная модель [56] в последующие годы получила дополнительные подтверждения [12, 13, 36, 47, 48, 49], изло-

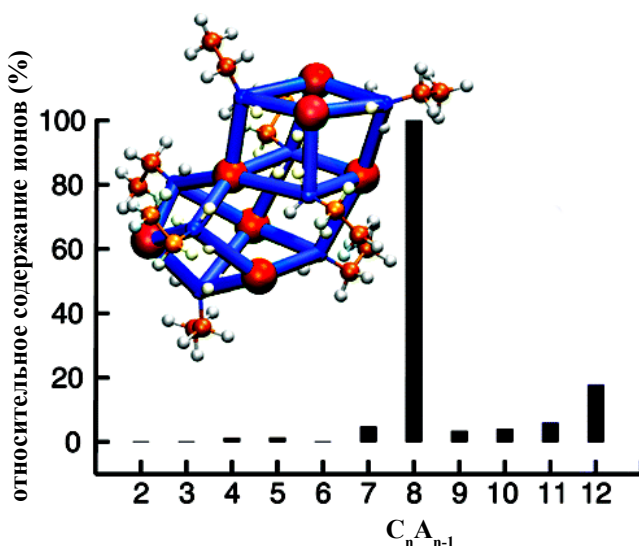


Рис. 2.31. Схематические изображения масс-спектра нитрата этиламмония и структуры иона C_8A_7^+ [55]: крупные шары в вершинах кубов – анионы A^- , мелкие шары (они выделяются на рисунке этильными заместителями) – атомы азота ионов этиламмония

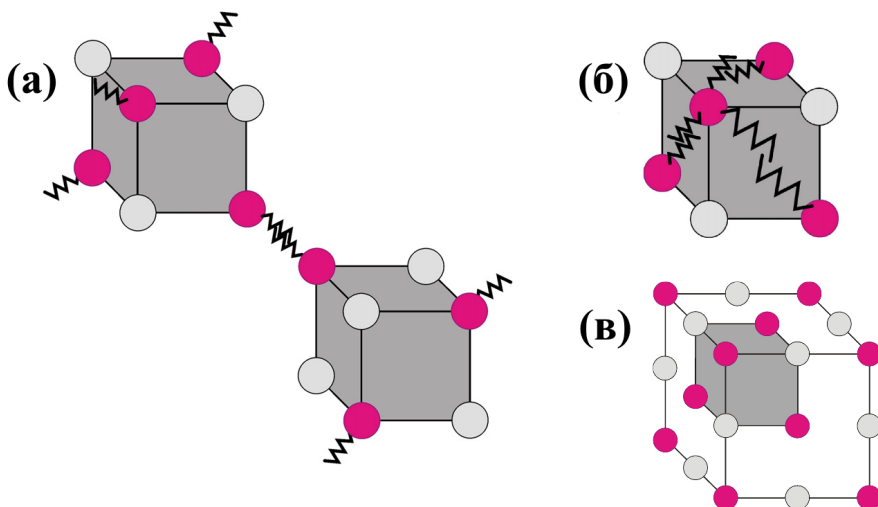


Рис. 2.32. Октупольные структурные фрагменты ИЖ: (а) октуполи и их взаимное расположение в имидазольных ИЖ; (б) расположение коротких алкилов относительно октуполей в тетраалкиламмонийных ИЖ [56]; (в) октупольный фрагмент в кристаллах NaCl

женные выше. Октупольная модель является развитием доменной модели структур ИЖ. Имидазольные циклы и анионы образуют «октуполь», располагаясь по вершинам куба. Экспериментально определяемые по пикам смежности расстояния *катион – анион* соответствуют ребрам такого куба, а расстояния *анион – анион* и *катион – катион* (соответствующие заряд-зарядовым корреляциям) – диагоналям грани куба. Расстояния, определяемые по предпикам, – это сумма телесной диагонали октуполя и длины алкильного домена (**рис. 2.32 а**), находящихся на одной прямой. Октуполи и алкильные домены – это две компоненты структурных гетерогенностей.

В алкиламмонийных или тетраалкилфосфониевых ИЖ максимумы функций радиального распределения расположены на тех же расстояниях от начала координат, что и у имидазолиевых ИЖ. Это может означать, что «октупольное» расположение катионов и анионов справедливо в ИЖ и этого состава. Ранее указывалось [43, 47], что в алкиламмонийных ИЖ каждый катион имеет связи с тремя анионами, что соответствует структуре октуполя. В октуполе атомы азота (или фосфора) четырех катионов располагаются по вершинам куба (**рис. 2.32 б**), образуя тетраэдр, причем три коротких алкильных заместителя катиона вытянуты над диагоналями граней куба навстречу таким же алкильным заместителям соседних катионов, т. е.

над диагоналями граней куба образуются пары алкильных заместителей, что уже означает существование структурных гетерогенностей. Анионы располагаются по четырем оставшимся вершинам куба, завершая октауполь. От атомов азота (фосфора) катионов по осям третьего порядка вне октауполя простираются длинные алкильные заместители, которые, взаимодействуя между собой, создают структурные гетерогенности в промежутках между октауполями наподобие тех, что изображены на **рис. 2.32 а**.

Октаупольная модель структуры ИЖ согласуется с современными данными, полученными методами термодинамики. Основы современной псевдокристаллической теории растворов электролитов были заложены работой [57], в которой количественно проинтерпретированы термодинамические свойства концентрированных растворов электролитов. Распределение ионов учитывало ГЦК-структуру растворов, задававшуюся константами Маделунга кристаллических структур NaCl и CaF₂ для электролитов с соотношениями *катион: анион* = 1:1 и 1:2 соответственно. Оказалось, что псевдокристаллическая теория растворов применима к растворам электролитов 1:1 вплоть до концентраций 4 М и к растворам электролитов 1:2 вплоть до концентраций 3 М, но не выше.

Варела [58] обобщил теорию, учтя ван-дер-ваальсово взаимодействие сольватных оболочек ионов и добившись удовлетворительного совпадения расчетных термодинамических и транспортных свойств с экспериментальными для очень концентрированных растворов. Наконец, было показано [59, 60], что формализм псевдокристаллической теории растворов электролитов может быть распространен на ИЖ, при этом расчетные термодинамические свойства совпадают с экспериментальными.

Все примеры, использованные выше для обобщения строения ИЖ, имеют соотношение катионов к анионам 1:1, поэтому, в соответствии с современной теорией растворов электролитов, можно ожидать, что структуры всех ионных жидкостей, обсуждаемых в данной работе, являются производными от структурного типа NaCl, так как каждый октауполь есть фрагмент структуры типа NaCl (**рис. 2.32 в**).

Итак, октаупольная модель структур ИЖ согласуется с теорией концентрированных растворов электролитов, однако отличается от нее тем, что не отдельные ионы образуют псевдокристаллическую структуру типа NaCl, а упорядоченность ионов сохраняется внутри октауполей, но все октауполи разупорядочены, и между ними вставлены гетерогенные углеводородные фрагменты структуры.

Предложенная модель с октаупольными и алкильными гетерогенностями объясняет низкие температуры плавления ИЖ: кристал-

лоподобные (октупольные) агрегаты ионов распределены в среде, образуемой алкильными агрегатами, и эта углеводородная среда определяет низкую температуру плавления, которая, однако, возрастает с ростом длины алкильной цепи. Существованием октуполей в структуре ИЖ можно объяснить высокую полярность ИЖ, обнаруженную экспериментально. Октупольная модель также соответствует экспериментально наблюдаемой изотропии ИЖ.

Обращает на себя внимание та легкость, с которой ИЖ перестраивают свои структуры: «октупольная» структура может переходить при кристаллизации в слоистую (слои ионов чередуются со слоями алкилов). Можно ожидать перестройку структуры ИЖ при растворении в них газов, жидкостей и твердых веществ.

Заканчивая текущий раздел обзора, следует ответить на вопрос: кто же прав – те, кто считает доменную структуру ИЖ реальностью, или те, кто избирает другие модели? При ответе нельзя забывать, что различия кроются в интерпретации экспериментальных фактов, причем структурные гетерогенности в ИЖ в силу свойств алкильных заместителей в полярной среде неизбежны, а поэтому доменная структура представляется единственно верной.

Считается [61], что структурная гетерогенность ИЖ предопределяет все особенности ИЖ, включая растворение, скорости сольватации, возбуждений и релаксации, а также самодиффузию, диффузию растворенных в ИЖ веществ, перенос электрона и т.д. Понимание роли анион-катионных взаимодействий, в том числе опосредованных агрегатами алкильных заместителей, а также понимание функции неполярных доменов необходимы для применения ИЖ в промышленных сепарационных процессах (разделение газов, улавливание CO_2) и каталитических системах на основе ИЖ.

Заключение

Итак, модель структурных гетерогенностей (доменной структуры), возникшую в первое десятилетие исследования ИЖ [62], в настоящее время можно считать устоявшейся. Предстоит ее дальнейшее развитие, но экспериментальные исследования структур более сложных систем уже активно ведутся. В первую очередь это относится к группе дизайнер-растворителей, предложенных вслед за ИЖ, – к группе растворителей с глубокой эвтектикой [63–66]. Изучаются структуры смесей ИЖ, например, с фенолом [67] или со спиртами [68–70]. Все чаще

метод МД используется для предсказания структур ИЖ без опоры на дифракционные методы исследования [71–74].

В литературе появились сведения о металлокомплексных ИЖ: комплексах переходных металлов, например, с диэтаноломином $M(\text{НОСН}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{ОН})_6\text{X}_2$, где X есть одновалентный анион [75–78]. Однако последующие исследования показали [79], что, по крайней мере, комплекс меди указанного состава является раствором комплекса CuL_2X , где L есть диэтанолламин, в избытке лиганда.

Активно публикуются обзоры о структурах ИЖ [19, 80–81], в которых рассматриваются структуры ИЖ не только в объеме, но на поверхности раздела с вакуумом или воздухом. Как и у кристаллических тел, структуру поверхности изучать очень сложно, поэтому современные сведения о структуре ИЖ на поверхности раздела *ИЖ / воздух (вакуум)* крайне противоречивы. В работе [82] утверждается, что в гидрофильных ИЖ состав поверхностного слоя и толщи ИЖ одинаковы. В гидрофобных ИЖ алкильные цепи имидазолия направлены в вакуум, и тем больше, чем длиннее алкил, причем катионы и анионы расположены от границы раздела *ИЖ / вакуум* равноудаленно. Анионы влияют на степень присутствия алкилов на поверхности: чем меньше анион, тем больше алкилов на поверхности.

В работе [83] обнаружено, что алкильные цепи 1,3-имидазолия и алкилсульфат-ионов, начиная с этила, ориентированы в вакуум, но наличие метила в положении C2 имидазолия приводит к тому, что алкил в положении N1 параллелен поверхности или направлен внутрь ИЖ. Утверждается, что на границе раздела *ИЖ / вакуум* существует двойной электрический слой, причем разделение катионов и анионов тем больше, чем длиннее алкильная цепь. Поверхность может быть заряжена положительно или отрицательно в зависимости от асимметрии аниона и размеров катиона. Позже эти результаты получили подтверждение [84, 85]. Наконец, Хаммер и др. [86] обнаружили, что в ИЖ составов $\text{C}_2\text{mimNTf}_2$ и $\text{C}_4\text{mimNTf}_2$ алкилы не направлены преимущественно в вакуум, а в $\text{C}_6\text{mimNTf}_2$ и $\text{C}_8\text{mimNTf}_2$ алкилы покрывают анионы, образуя коконы с анионом в центре. Такие модели структуры рассматривались и раньше [87]. Если ограничиваться только экспериментальными исследованиями, то следует пока воздержаться от суждения о том, как располагаются алкилы относительно поверхности ИЖ, граничащей с вакуумом, но с учетом поведения алкилов внутри ИЖ можно отдать предпочтение мнению о том, что алкилы ориентированы от поверхности ИЖ в вакуум, как если бы алкилы выталкивались из ионной (высоко полярной) среды. Тогда информация о структуре поверхности и доменной структуре толщи ИЖ были бы взаимно согласованными.

Сведения о существовании на поверхности ИЖ двойного электрического слоя [83] не подтверждаются исследованием структуры поверхности ИЖ методом полного внешнего отражения рентгеновского излучения [88]. Однако тот же метод с использованием синхротронного излучения [89] показал, что на границе раздела с воздухом ИЖ структурирована послойно с расстоянием между слоями 15 Å и толщиной структурированного приповерхностного слоя 60 Å. Расположение ионов в слоях отчетливо не сформулировано. Можно считать этот вопрос открытым.

Структуры ИЖ на границах раздела с электродами, матрицами сепарационных мембран и т. п. интенсивно изучаются, при этом становится ясно, что влияние подложки на структуру ИЖ может быть очень велико. Например [90], C_4mimPF_6 , нанесенная на мезопористый SiO_2 , образует гель, причем термостабильность этой ИЖ на поверхности мезопористого SiO_2 сильно падает, а при температуре $-100\text{ }^{\circ}C$ C_4mimPF_6 становится рентгеноаморфной. На подложке $\gamma-Al_2O_3$ та же ИЖ сохраняет свою термостабильность, при температуре $-100\text{ }^{\circ}C$ дает четкую дифракционную картину, что свидетельствует о малом влиянии подложки на свойства ИЖ, однако кристаллическая модификация ИЖ на подложке $\gamma-Al_2O_3$ отличается от той, которая характерна для C_4mimPF_6 в свободном состоянии, так что влияние подложки сказывается. По-видимому, каждая комбинация ИЖ / подложка будет демонстрировать особенные структуры ИЖ.

Таким образом, из всей совокупности рассмотренных данных можно сделать вывод, что структуры ИЖ внутри их объема и на границе с воздухом или твердыми подложками (электродами, мембранами и т. п.) могут быть очень разными и их исследование в ближайшей перспективе будет важным направлением структурной химии ИЖ.

Благодарности

Автор приносит благодарность А. С. Бушмелевой за участие в подготовке рукописи к публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Canongia Lopes J. N., Deschamps J., Pádua A. A. H. Modeling ionic liquids using a systematic all-atom force field // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. № 6. – P. 2038–2047.
2. Araque J. C., Hettige J. J., Margulis C. J. Modern room temperature ionic liquids, a simple guide to understand their structure and how it may relate to dynamics // The J. Phys. Chem. B. – 2015. – Vol. 119. № 40. – P. 12727–12740.

3. *Murphy T., Atkin R., Warr G. G.* Scattering from ionic liquids // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. – 2015. – Vol. 20. № 4. – P. 282–292.
4. *Hardacre C., Holbrey J. D., Mullan C. L., Youngs T. G. A., Bowron D. T.* Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ($C_n\text{mim PF}_6$, $n = 4, 6$, and 8) // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 133. № 7. – P. 074510.
5. *Annapureddy H. V. R., Kashyap H. K., De Biase P. M., Margulis C. J.* What is the origin of the prepeak in the X-ray scattering of imidazolium-based room-temperature ionic liquids? // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114. № 50. – P. 16838–16846.
6. *Russina O., Triolo A., Gontrani L., Caminiti R., Xiao D., Hines L. G. Jr., Bartsch R. A., Quitevis E. L., Plechkova N., Seddon K. R.* Morphology and intermolecular dynamics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethane)sulfonyl]amide ionic liquids: structural and dynamic evidence of nanoscale segregation // *J. Phys. Condens Matter*. – 2009. – Vol. 21. № 42. – P. 424121.
7. *Santos C. S., Murthy N. S., Baker G. A., Castner E. W.* Communication: X-ray scattering from ionic liquids with pyrrolidinium cations // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134. № 12. – P. 121101.
8. *Kashyap H. K., Hettige J. J., Annapureddy H. V. R., Margulis C. J.* SAXS anti-peaks reveal the length-scales of dual positive-negative and polar-apolar ordering in room-temperature ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. № 42. – P. 5103–5105.
9. *Kashyap H. K., Santos C. S., Daly R. P., Hettige J. J., Murthy N. S., Shirota H., Castner E. W., Jr., Margulis C. J.* How does the ionic liquid organizational landscape change when non-polar cationic alkyl groups are replaced by polar isoelectronic diethers? // *J. Phys. Chem. B*. – 2013. – Vol. 117. № 4. – P. 1130–1135.
10. *Hettige J. J., Kashyap H. K., Annapureddy H. V. R., Margulis C. J.* Anions, the reporters of structure in ionic liquids // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013. – Vol. 4. № 1. – P. 105–110.
11. *Wu B., Shirota H., Lall-Ramnarine S., Castner E. W., Jr.* Structure of ionic liquids with cationic silicon-substitutions // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 145. № 11. – P. 114501.
12. *Shimizu K., Bernardes C. E. S., Canongia Lopes J. N.* Structure and aggregation in the 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid homologous series // *J. Phys. Chem. B*. – 2014. – Vol. 118. № 2. – P. 567–576.
13. *Macchiagodena M., Gontrani L., Ramondo F., Triolo A., Caminiti R.* Liquid structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphates by wide angle x-ray and neutron scattering and molecular dynamics // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134. № 11. – P. 114521.
14. *Kanakubo M., Umecky T., Hiejima Y., Aizawa T., Nanjo H., Kameda Y.* Solution structures of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid saturated with CO_2 : experimental evidence of specific anion- CO_2 interaction // *J. Phys. Chem. B*. – 2005. – Vol. 109. № 29. – P. 13847.
15. *Triolo A., Russina O., Bleif H.-J., Di Cola E.* Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. – Vol. 111. № 18. – P. 4641–4644.
16. *Triolo A., Russina O., Fazio B., Triolo R., Di Cola E.* Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids // *Chem. Phys. Lett.* – 2008. – V. 457. № 4–6. – P. 362–365.
17. *Xiao D., Hines L. G. Jr., Li S., Bartsch R. A., Quitevis E. L., Russina O., Triolo A.* Effect of cation symmetry and alkyl chain length on the structure and intermolecular dynamics of 1,3-dialkylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – V. 113. № 18. – P. 6426–6433.
18. *Wu B., Yamashita Y., Endo T., Takahashi K., Castner E. W., Jr.* Structure and dynamics of ionic liquids: trimethylsilylpropyl-substituted cations and bis(sulfonyl)amide anions // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 145. № 24. – P. 244506.

19. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. № 13. – P. 6357–6426.
20. Triolo A., Russina O., Caminiti R., Shiota H., Lee H. Y., Santos C. S., Murthy N. S., Castner E. W., Jr. Comparing intermediate range order for alkyl- vs. ether-substituted cations in ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. № 41. – P. 4959–4961.
21. Fujii K., Soejima Y., Kyoshoin Y., Fukuda S., Kanzaki R., Umebayashi Y., Yamaguchi T., Ishiguro S., Takamuku T. Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. № 14. – P. 4329–4336.
22. Deetlefs M., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M., Padua A. A. H., Sheppard O., Soper A. K. Liquid structure of the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. № 24. – P. 12055–12061.
23. Hardacre C., Holbrey J. D., Mullan C. L., Nieuwenhuyzen M., Youngs T. G. A., Bowron D. T. Liquid structure of the ionic liquid, 1-methyl-4-cyanopyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide determined from neutron scattering and molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. № 27. – P. 8049–8056.
24. Нелюбина Ю. В., Антипин М. Ю., Лысенко К. А. Анион-анионные взаимодействия: природа, энергия, роль в формировании кристаллов // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79. № 3. – С. 195–217.
25. Bodo E., Gontrani L., Caminiti R., Plechkova N. V., Seddon K. R., Triolo A. Structural properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide ionic liquids: X-ray diffraction data and molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. № 49. – P. 16398–16407.
26. Kanzaki R., Mitsugi T., Fukuda S., Fujii K., Takeuchi M., Soejima Y., Takamuku T., Yamaguchi T., Umebayashi Y., Ishiguro S. Ion-ion interaction in room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate studied by large angle X-ray scattering experiment and molecular dynamics simulations // *Journal of Molecular Liquids.* – 2009. – V. 147. № 1–2. – P. 77–82.
27. Triolo A., Mandanici A., Russina O., Rodriguez-Mora V., Cutroni M., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M., Bleif H.-J., Keller L., Ramos M. A. Thermodynamics, structure, and dynamics in room temperature ionic liquids: the case of 1-butyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF₆]) // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – V. 110. № 42. – P. 21357–21364.
28. Bhargava B. L., Klein M. L., Balasubramanian S. Structural correlations and charge ordering in a room-temperature ionic liquid // *ChemPhysChem.* – 2008. – V. 9. № 1. – P. 67–70.
29. Hardacre C., McMath S. E. J., Nieuwenhuyzen M., Bowron D. T., Soper A. K. Liquid structure of 1, 3-dimethylimidazolium salts // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2003. – V. 15. № 1. – P. S159–S166.
30. Hardacre C., Holbrey J. D., McMath S. E. J., Bowron D. T., Soper A. K. Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction // *J. Chem. Phys.* – 2003. – V. 118. № 1. – P. 273–278.
31. Bowron D. T., D'Agostino C., Gladden L. F., Hardacre C., Holbrey J. D., Lagunas M. C., McGregor J., Mantle M. D., Mullan C. L., Youngs T. G. A. Structure and dynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate via molecular dynamics and neutron diffraction // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – V. 114. № 23. – P. 7760–7768.
32. Kanakubo M., Ikeda T., Aizawa T., Nanjo H., Kameda Y., Amo Y., Usuki T. Liquid structure of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate by neutron diffraction with H / D isotopic substitution method // *Analytical Sciences.* – 2008. – V. 24. № 10. – P. 1373–1377.

33. Katayanagi H., Hayashi S., Hamaguchi H., Nishikawa K. Structure of an ionic liquid, 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium iodide, studied by wide-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 392. № 4–6. – P. 460–464.
34. Russina O., Gontrani L., Fazio B., Lombardo D., Triolo A., Caminiti R. Selected chemical-physical properties and structural heterogeneities in 1-ethyl-3-methylimidazolium alkyl-sulfate room temperature ionic liquids // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – V. 493. № 4–6. – P. 259–262.
35. Aoun B., Goldbach A., Kohara S., Wax J.-F., González M. A., Saboungi M.-L. Structure of a prototypic ionic liquid: ethyl-methylimidazolium bromide // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – V. 114. № 39. – P. 12623–12628.
36. Rocha M. A. A., Neves C. M. S. S., Freire M. G., Russina O., Triolo A., Coutinho J. A. P., Santos L. M. N. B. F. Alkylimidazolium based ionic liquids: impact of cation symmetry on their nanoscale structural organization. // *J. Phys. Chem. B*. – 2013. – Vol. 117. № 37. – P. 10889–10897.
37. Weber H., Kirchner B. Complex structural and dynamical interplay of cyano-based ionic liquids // *J. Phys. Chem. B*. – 2016. – Vol. 120. № 9. – P. 2471–2483.
38. Dhungana K. B., Faria L. F. O., Wu B., Liang M., Ribeiro M. C. C., Margulis C. J., Castner E. W., Jr. Structure of cyano-anion ionic liquids: X-ray scattering and simulations // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 145. № 2. – P. 024503.
39. Gontrani L., Russina O., Lo Celso F., Caminiti R., Annat G., Triolo A. Liquid Structure of trihexyltetradecylphosphonium chloride at ambient temperature: an X-ray scattering and simulation study // *J. Phys. Chem. B*. – 2009. – V. 113. № 27. – P. 9235–9240.
40. Pott T., Méléard P. New insight into the nanostructure of ionic liquids: a small angle X-ray scattering (SAXS) study on liquid tri-alkyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amides and their mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – V. 11. № 26. – P. 5469–5475.
41. Triolo A., Russina O., Fazio B., Appetecchi G. B., Carewska M., Passerini S. Nanoscale organization in piperidinium-based room temperature ionic liquids // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V. 130. № 16. – P. 164521.
42. Mizuhata M., Maekawa M., Deki S. Ordered structure in room temperature molten salts containing aliphatic quaternary ammonium ions // *ECS Transactions*. – 2006. – V. 3. № 35. – P. 89–95.
43. Atkin R., Warr G. G. The smallest amphiphiles: nanostructure in protic room-temperature ionic liquids with short alkyl groups // *J. Phys. Chem. B*. – 2008. – Vol. 112. № 14. – P. 4164–4166.
44. Umebayashi Y., Chung W.-L., Mitsugi T., Fukuda S., Takeushi M., Fujii K., Takamuku T., Kanzaki R., Ishiguro S. Liquid structure and the ion-ion interactions of ethylammonium nitrate ionic liquid studied by large angle X-ray scattering and molecular dynamic simulations // *J. Comput. Chem. Jpn.* – 2008. – Vol. 7. № 4. – P. 125–134.
45. Hayes R., Imberti S., Warr G. G., Atkin R. Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. № 8. – P. 3237–3247.
46. Gontrani L., Bodo E., Triolo A., Leonelli F., D'Angelo P., Migliorati V., Caminiti R. The interpretation of diffraction patterns of two prototypical protic ionic liquids: a challenging task for classical molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. B*. – 2012. – Vol. 116. № 43. – P. 13024–13032.
47. Hayes R., Imberti S., Warr G. G., Atkin R. Pronounced sponge-like nanostructure in propylammonium nitrate // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. № 30. – P. 13544–13551.
48. Hayes R., Imberti S., Warr G. G., Atkin R. Effect of cation alkyl chain length and anion type on protic ionic liquid nanostructure // *J. Phys. Chem. C*. – 2014. – Vol. 118. № 25. – P. 13998–14008.

49. Kashyap H. K., Santos C. S., Murthy N. S., Hettige J. J., Kerr K., Ramati S., Gwon J. H., Gohdo M., Lall-Ramnarine S. I., Wishart J. F., Margulis C. J., Castner E. W., Jr. Structure of 1-alkyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ionic liquids with linear, branched, and cyclic alkyl groups // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – Vol. 117. № 49. – P. 15328–15337.
50. Campetella M., Gontrani L., Bodo E., Ceccacci F., Marincola F. C., Caminiti R. Conformational isomerisms and nano-aggregation in substituted alkylammonium nitrates ionic liquids: an x-ray and computational study of 2-methoxyethylammonium nitrate // *J. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 138. № 18. – P. 184506.
51. Fukuda S., Takeuchi M., Fujii K., Kanzaki R., Takamuku T., Chiba K., Yamamoto H., Umebayashi Y., Ishiguro S. Liquid structure of N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis-(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquid studied by large angle X-ray scattering and molecular dynamics simulations // *Journal of Molecular Liquids.* – 2008. – Vol. 143. № 1. – P. 2–7.
52. Fujii K., Seki S., Fukuda S., Takamuku T., Kohara S., Kameda Y., Umebayashi Y., Ishiguro S. Liquid structure and conformation of a low-viscosity ionic liquid, N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl) imide studied by high-energy X-ray scattering // *Journal of Molecular Liquids.* – 2008. – V. 143. № 1. – P. 64–69.
53. Santos C. S., Annapureddy H. V. R., Murthy N. S., Kashyap H. K., Castner E. W., Jr., Margulis C. J. Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide: X-ray scattering and simulations // *J. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 134. № 6. – P. 064501.
54. Kennedy D. F., Drummond C. J. Large aggregated ions found in some protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. № 17. – P. 5690–5693.
55. Ludwig R. A simple geometrical explanation for the occurrence of specific large aggregated ions in some protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. № 47. – P. 15419–15422.
56. Aslanov L. A. Ionic liquids: Liquid structure // *Journal of Molecular Liquids.* – 2011. – V. 162. № 3. – P. 101–104.
57. Bahe L. W. Structure in concentrated solutions of electrolytes. Field-dielectric-gradient forces and energies // *J. Phys. Chem.* – 1972. – V. 76. № 7. – P. 1062–1071.
58. Varela L. M., García M., Sarmiento F., Attwood D., Mosquera V. Pseudolattice theory of strong electrolyte solutions // *J. Chem. Phys.* – 1997. – V. 107. № 16. – P. 6415.
59. Bou Malham I., Letellier P., Mayaaffre A., Turmine M. Part I: Thermodynamic analysis of volumetric properties of concentrated aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate, and ethylammonium nitrate based on pseudo-lattice theory // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – V. 39. № 8. – P. 1132–1143.
60. Bouguerra S., Bou Malham I., Letellier P., Mayaaffre A., Turmine M. Part 2: Limiting apparent molar volume of organic and inorganic 1:1 electrolytes in (water+ethylammonium nitrate) mixtures at 298K – Thermodynamic approach using Bahe – Varela pseudo-lattice theory // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – V. 40. № 2. – P. 146–154.
61. Castner E. W., Jr., Wishart J. F. Spotlight on ionic liquids // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. № 12. – P. 120901.
62. Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 272 с.
63. Hammond O. S., Bowron D. T., Jackson A. J., Arnold T., Sanchez-Fernandez A., Tsapatsaris N., Sakai V. G., Edler K. J. Resilience of malic acid natural deep eutectic solvent nanostructure to solidification and hydration // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – Vol. 121. № 31. – P. 7473–7483.

64. Hammond O. S., Bowron D. T., Edler K. J. The effect of water upon deep eutectic solvent nanostructure: An unusual transition from ionic mixture to aqueous solution // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2017. – Vol. 56. № 33. – P. 9782–9785.
65. Hammond O. S., Bowron D. T., Edler K. J. Liquid structure of the choline chloride-urea deep eutectic solvent (reline) from neutron diffraction and atomistic modelling // *Green Chem.* – 2016. – Vol. 18. № 9. – P. 2736–2744.
66. Tan X., Zhang J., Luo T., Sang X., Liu C., Zhang B., Peng L., Han W. L. B. Micellization of long-chain ionic liquids in deep eutectic solvents // *Soft Matter.* – 2016. – Vol. 12. № 24. – P. 5297–5303.
67. Turner A. H., Holbrey J. D. The solution structure of 1:2 phenol/N-methylpyridinium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide liquid mixtures. // *J. Solution Chem.* – 2015. – Vol. 44. № 3–4. – P. 621–633.
68. Murphy T., Hayes R., Imberti S., Warr G. G., Atkin R. Ionic liquid nanostructure enables alcohol self assembly. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. № 18 – P. 12797–12809.
69. Mariani A., Russina O., Caminiti R., Triolo A. Structural organization in a methanol:ethylammonium nitrate (1:4) mixture: A joint X-ray / neutron diffraction and computational study // *J. Mol. Liq.* – 2015. – Vol. 212. – P. 947–956.
70. Mariani A., Campetella M., Fasolato C., Daniele M., Capitani F., Bencivenni L., Postorino P., Lupi S., Caminiti R., Gontrani L. A joint experimental and computational study on ethylammonium nitrate-ethylene glycol 1:1 mixture. Structural, kinetic, dynamic and spectroscopic properties // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 226. – P. 2–8.
71. Campetella M., Gontrani L., Leonelli F., Bencivenni L., Caminiti R. Two different models to predict ionic-liquid diffraction patterns: fixed-charge versus polarizable potentials // *ChemPhysChem.* – 2015. – Vol. 16. № 1. – P. 197–203.
72. Sánchez M. L., Corchado J. C., Martín M. E., Galván I. F., Barata-Morgado R., Aguilar M. A. A new QM / MM method oriented to the study of ionic liquids. // *Journal of Computational Chemistry.* – 2015. – Vol. 36. № 25. – P. 1893–1901.
73. Freitas A. A., Shimizu K., Canongia Lopes J. N. Complex structure of ionic liquids. molecular dynamics studies with different cation-anion combinations. // *J. Chem. Eng. Data.* – 2014. – Vol. 59. № 10. – P. 3120–3129.
74. Li S., Feng G., Bañuelos J. L., Rother G., Fulvio P. F., Dai S., Cummings P. T. Distinctive nanoscale organization of dicationic versus monocationic ionic liquids. // *J. Phys. Chem. C.* – 2013. – Vol. 117. № 35. – P. 18251–18257.
75. Anderson T. M., Ingersoll D., Rose A. J., Staiger C. L., Leonard J. C. Synthesis of an ionic liquid with an iron coordination cation // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. № 37. – P. 8609–8612.
76. Pratt H. D. III, Rose A. J., Staiger C. L., Ingersoll D., Anderson T. M. Synthesis and characterization of ionic liquids containing copper, manganese, or zinc coordination cations // *Dalton Trans.* – 2011. – Vol. 40. № 43. – P. 11396–11401.
77. Pratt H. D. III, Leonard J. C., Steele L. A. M., Staiger C. L., Anderson T. M. Copper ionic liquids: Examining the role of the anion in determining physical and electrochemical properties // *Inorg. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 396. – P. 78–85.
78. Pratt H. D. III, Ingersoll D., Hudak N. S., McKenzie B. B., Anderson T. M. Copper ionic liquids: Tunable ligand and anion chemistries to control electrochemistry and deposition morphology // *J. Electroanal. Chem.* – 2013. – Vol. 704. – P. 153–158.
79. Zakharov M. A., Fetisov G. V., Veligzhanin A. A., Bykov M. A., Paseshnichenko K. A., Dunaev S. F., Aslanov L. A. Solutions of complex copper salts in low transition-temperature mixture (LITM) // *Dalton Trans.* – 2015. – Vol. 44. № 42. – P. 18576–18584.
80. Nanda R., Damodaran K. A review of NMR methods used in the study of the structure and dynamics of ionic liquids. // *Analytical Chemistry.* – 2018. – Vol. 56. № 2. – P. 62–72.

81. Dong K., Liu X., Dong H., Zhang X., Zhang S. Multiscale studies on ionic liquids // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117. № 10. – P. 6636–6695.
82. Maier F., Cremer T., Kolbeck C., Lovelock K. R. J., Paape N., Schulz P. S., Wasserscheid P., Steinrück H.-P. Insights into the surface composition and enrichment effects of ionic liquids and ionic liquid mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. № 8. – P. 1905–1915.
83. Lockett V., Sedev R., Harmer S., Ralston J., Horne M., Rodopoulos T. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. № 41. – P. 13816–13827.
84. Wakeham D., Nelson A., Warr G. G., Atkin R. Probing the protic ionic liquid surface using X-ray reflectivity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. № 46. – P. 20828–20835.
85. Wakeham D., Niga P., Ridings C., Andersson G., Nelson A., Warr G. G., Baldelli S., Rutland M. W., Atkin R. Surface structure of a "non-amphiphilic" protic ionic liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. № 15. – P. 5106–5114.
86. Hammer T., Reichelt M., Morgner H. Influence of the aliphatic chain length of imidazolium based ionic liquids on the surface structure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. № 36. – P. 11070–11080.
87. Sloutskin E., Ocko B. M., Tamam L., Kuzmenko I., Gog T., Deutsch M. Surface layering in ionic liquids: An X-ray reflectivity study. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. № 21. – P. 7796–7804.
88. Yano Y. F., Yamada H. Surface structure of a neat ionic liquid investigated by grazing-incidence X-ray // *Analytical Sciences.* – 2008. – Vol. 24. № 10. – P. 1269–1273.
89. Nishi N., Yasui Y., Uruga T., Tanida H., Yamada T., Nakayama S., Matsuoka H., Kakiuchi T. Ionic multilayers at the free surface of an ionic liquid, trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide, probed by x-ray reflectivity measurements // *J. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 132. № 16. – P. 164705.
90. Rodríguez-Pérez L., Coppel Y., Favier I., Teuma E., Serp P., Gómez M. Imidazolium-based ionic liquids immobilized on solid supports: effect on the structure and thermostability // *Dalton Trans.* – 2010. – Vol. 39. № 32. – P. 7565–7568.

Глава 3

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ «ЗЕЛЕННЫХ» ТЕХНОЛОГИЙ

Л. М. Кустов, Е. А. Черникова, Л. М. Глухов, В. Г. Красовский

Введение

С появлением ионных жидкостей (ИЖ) – низкотемпературных расплавов солей, как правило, образованных органическими катионами и неорганическими анионами, появилась надежда, что их использование поможет улучшить некоторые каталитические процессы и создать принципиально новые технологии, отвечающие современным тенденциям «зеленой» химии. Этот новый класс растворителей и каталитических сред обратил на себя внимание в середине 1980-х годов. В книге, каждая глава которой посвящена ИЖ, неизбежны определенные повторы, однако необходимо дать некоторые дефиниции, чтобы установить в данной главе однозначное понимание объектов, о которых идет речь.

Мы фокусируем свое внимание на так называемых «зеленых» технологиях, в которых могут применяться ИЖ, особенно «зеленые» ИЖ. К ИЖ причисляют соли, которые плавятся при достаточно низкой температуре – до $\sim 100^\circ\text{C}$, хотя известны ИЖ, остающиеся в жидком состоянии и до -80°C . В отличие от молекулярных систем, эти солевые системы состоят из ионов. Свойства и поведение таких жидкостей при использовании их в качестве растворителей или катализаторов сильно отличаются от свойств молекулярных жидкостей. Требования к свойствам растворителей обычно включают растворяющую или экстрагирующую способность, полярность, лиофильность, летучесть, вязкость. Однако «зеленая» химия предъявляет к растворителям новые, более жесткие требования, такие как: низкая воспламеняемость и взрывоопасность, негорючесть, низкая летучесть (давление паров) при сохранении приемлемой вязкости, безвредность для окружающей среды, низкая токсичность, в том числе экотоксичность. В данном обзоре термин «зеленые» ИЖ будет использоваться в отно-

шении тех ИЖ, которые обладают одной или несколькими из перечисленных ниже характеристик:

1) они синтезированы с использованием органических соединений, получаемых из природного сырья, например, аминокислот, некоторых природных гетероциклических соединений и пр.;

2) они имеют исключительно низкое давление насыщенных паров;

3) их синтез включает «зеленые» подходы, в том числе отсутствие растворителей, хлоридных и других вредных с точки зрения необходимости последующей утилизации соединений, использование СВЧ-технологий и ультразвуковой активации, которые, как было показано во множестве работ, снижают потребление энергии на синтез ИЖ, а следовательно, и эквивалентное количество выбросов CO_2 ;

4) «зеленые» ИЖ нетоксичны по отношению как к теплокровным организмам, так и к гидробионтам (экотоксичность).

В последние 20 лет число обзоров, публикаций и патентов, посвященных различным аспектам приготовления, исследования свойств и использования ИЖ, в том числе в основной области их применения – катализе – достигло нескольких десятков тысяч [см. напр., 1–6]; в частности, издано несколько книг и опубликовано более 900 обзоров [7–15]. На апрель 2018 г. информационная база Scopus дает около 80 тыс. публикаций по запросу «ионная жидкость», включая 2505 обзоров и 955 глав в книгах. Многочисленные примеры применения ИЖ в катализе, в том числе в процессах тонкого органического синтеза и электрохимии даны и в ранее вышедших наших обзорах [9, 11, 16]. В обзоре Дитлефса и Седдона проанализировано, в какой степени ИЖ соответствуют критериям «зеленой» химии, и указаны пути улучшения Е-фактора, сокращения энергозатрат, а также способы очистки ИЖ [17].

В этой главе проанализированы аспекты и перспективы использования ИЖ (не только «зеленых» ИЖ) в некоторых «зеленых» химических процессах. Под «зелеными» процессами мы будем понимать только реакции, протекающие со 100%-й атомной эффективностью (по определению Б. Троста). Среди рассматриваемых процессов наибольшее практическое значение имеют изомеризация алканов, алкилирование алканов алкенами, метатезис олефинов. Проанализированы также практические аспекты и перспективы использования «зеленых» ИЖ в катализе, а также как теплоносителей и жидких фаз для применения в открытом космосе (транспортно-энергетические модули для доставки грузов на орбиту, лунный телескоп). При рассмотрении каталитических свойств мы сознательно сужаем анализ литературы, ограничиваясь только теми ИЖ, которые сами катализируют эти реакции, и, по возможности, исключая системы, в кото-

рых активны комплексы металлов, растворенные в ИЖ. Также, хотя реализация концепции нанесенных ионных жидкостей (Supported Ionic Liquids Catalysts), безусловно, является примером «зеленой» химии, подобные системы в основном будут исключены из анализа, поскольку им посвящена отдельная глава, написанная И. Г. Тархановой и Б. В. Романовским.

3.1. Основные свойства ИЖ

Более 90 % всех изученных к настоящему времени ИЖ имеют в своем составе один из приведенных на рисунке 3.1 катионов. Для обозначения имидазольевых ИЖ в тексте, рисунках и таблицах использованы общие формулы $[C_n C_1 C_m \text{Im}][X]$ и $[C_n \text{HC}_m \text{Im}][X]$ для солей, имеющих или не имеющих метильную группу в положении 2 имидазольного кольца, соответственно. Пирролидиниевые ИЖ обозначены общей формулой $[C_n C_m \text{Pyrr}][X]$, пиридиниевые – $[C_n \text{Py}][X]$. Индексы n и m в формулах соответствуют количеству атомов углерода в алкильных заместителях.

Для простых анионов ($[X]$) предусмотрено формульное обозначение ($[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$...); для более сложных – как формульное, так и сокращенные варианты наименования: бис(трифторметилсульфонил)имид ($[(CF_3SO_2)_2N]^-$ или $[Tf_2N]^-$), дицианамид ($[(CN)_2N]^-$ или $[DCA]^-$), трифлат ($[CF_3SO_3]^-$ или $[OTf]^-$), тозилат ($[OTs]^-$), трис(пентафторэтил)трифторфосфат ($[FAP]^-$), додецилфенилсульфонат ($[DBS]^-$). Например, $[C_2 \text{HC}_1 \text{Im}][Cl]$ и $[C_4 C_1 \text{Pyrr}][BF_4]$ – 1-этил-3-метилимидазолий хлорид и N-бутил-N-метилпирролидиний тетрафторборат, соответственно.

Рассмотрим некоторые свойства ИЖ, которые наиболее важны с точки зрения их практического использования в катализе. Неорганические соли и даже их эвтектические смеси имеют слишком высокие температуры плавления, и ни одна из таких солей или их смесь не является жидкой при комнатной температуре. Точка плавления эвтектической смеси $LiCl-AlCl_3$, являющейся одной из самых лег-

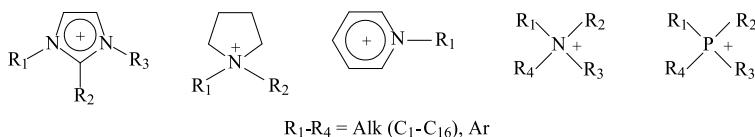


Рис. 3.1. Общие формулы катионов имидазольевых, пирролидиниевых, пиридиниевых, аммониевых и фосфониевых ИЖ

коплавких неорганических солевых систем, составляет 144 °С, т. е. уже находится за пределами обозначенного для ИЖ температурного интервала (отметим, что типичный температурный интервал для процессов органического синтеза и межфазного катализа лежит в пределах от 0 °С до ~100 °С). Большинство неорганических солей плавятся в интервале 600–1000 °С и, таким образом, не представляют практического интереса для органической химии и катализа. Если же соль состоит из комплексного неорганического аниона, например, образованного галогенидом металла ($[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{GaCl}_4]^-$ и др.) или $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ и т. д., и органического катиона типа N-алкилпиридиния, диалкилимидазолия или полиалкиламмония, то температура плавления таких ИЖ снижается до комнатной температуры и ниже (достигая -96 °С [15]).

Потенциально число возможных структур ИЖ практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических молекул (катионные частицы) и неорганических, органических и металлокомплексных анионов. По различным оценкам, количество возможных комбинаций катионов и анионов в таких ионных жидкостях может достигать 10^{18} . В литературе [18] описаны дикатионные, полимерные и цвиттер-ИЖ.

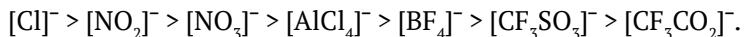
Наиболее распространенные методы получения ИЖ включают синтез соли соответствующего катиона (как правило, в виде галогенида) с последующим обменом аниона. Однако для некоторых применений даже незначительные примеси галогенид-ионов в ИЖ являются крайне нежелательными, поэтому очистка ИЖ от этих примесей является важной задачей. Прежде всего, это относится к ИЖ, применяемым в электрохимии (из-за разряда галогенид-ионов в процессе электролиза) и катализе. Для очистки ИЖ от следов хлорид-ионов могут использоваться экстракция, электрохимические методы или ионный обмен на подходящих анионитах. Особый интерес представляют методы синтеза, позволяющие напрямую получать ИЖ с необходимым анионом без стадии ионного обмена. Так, при использовании в качестве алкилирующих агентов алкилтрифлатов, алкилтозилатов, диалкилсульфатов, диалкилкарбонатов, алкилтрифторацетатов вместо алкилгалогенидов, могут быть получены ИЖ с соответствующим анионом, не содержащие остаточных количеств галогенид-ионов.

Отметим также ИЖ, обладающие ярко выраженными кислотными свойствами и стабильные по отношению к влаге. Известно, что основным недостатком хлоралюминатных ИЖ является их гидролизуемость, что осложняет их получение и практическое использование.

Наиболее важными характеристиками ИЖ являются: гигроскопичность (гидрофильность или гидрофобность), полярность, кислотность

(протонная и апротонная), ионная проводимость, температура плавления и температурный интервал жидкого состояния, вязкость, термическая стабильность, способность растворять комплексы металлов, соли металлов, органические вещества и газы.

Способность низкотемпературных расплавов солей оставаться жидкими в широком температурном интервале является важной характеристикой ИЖ, особенно если они используются в качестве каталитических сред и растворителей. Зависимость температуры плавления от длины заместителя в типичных ионных жидкостях с катионами имидазолия или пиридиния имеет четкий минимум для заместителей C_3-C_5 . Уменьшение длины заместителя ведет к увеличению ионности структуры, увеличение длины повышает температуру плавления. На снижение температуры плавления ИЖ положительно влияют следующие особенности органических катионов: низкая симметрия, слабые межмолекулярные взаимодействия, отсутствие водородных связей и однородное распределение заряда в катионе. Также принято считать, что увеличение размера аниона ведет к снижению температуры плавления. Установлено, что примеси хлорид-ионов в ИЖ способствуют повышению температуры плавления. Этот эффект связан, главным образом, с образованием водородных связей в присутствии хлорид-ионов. Кроме того, введение фтора в структуру ИЖ, как правило, понижает температуру плавления, и известны системы с температурами плавления (стеклования) от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для низкотемпературных расплавов солей с одинаковым катионом был составлен следующий ряд анионов, соответствующий понижению температуры плавления:



Было установлено, что для ИЖ, содержащих имидный анион, например, бис(трифторметилсульфонил)имид, замена одной из трифторметилсульфонильных групп в составе аниона и тем самым переход к несимметричным имидным структурам понижает температуру плавления и вязкость ИЖ [19].

Большинство ИЖ характеризуются высокой плотностью (более 0.9 г/см^3 , обычно $1.1-1.3\text{ г/см}^3$, и обладают относительно высокой вязкостью (более 30–40 сП). Плотность ИЖ увеличивается при введении в структуру тяжелых атомов. Плотность также увеличивается при переходе от структур с метильными группами к ИЖ с длинноцепочечными заместителями. Для ИЖ высокая плотность и вязкость объясняются в литературе образованием некоторой упорядоченной структуры (домены, цепочки, ионные пары, квазимолекулярные упаковки, ассоциаты).

ИЖ, в зависимости от природы катиона и аниона, обладают различной термической стабильностью. Разложение ИЖ можно наблюдать как при воздействии на них других веществ, например протонных, таких как вода, так и под действием высоких температур. В последнем случае температура разложения определяется природой органического амина. Например, алкиламмониевые соли наименее стабильны и могут подвергаться реакциям переалкилирования и деалкилирования при нагревании до 150 °С (в некоторых случаях – до 80 °С), в то время как имидазольевые и пиридиниевые соли намного стабильнее. Примером термически устойчивой ИЖ может служить ИЖ $[C_2HC_1Im][Tf_2N]$, которая выдерживает нагревание до 400–450 °С [20]. Многие ИЖ, например пиридиниевые и имидазольевые, можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности в температурном интервале от 0 до 200 °С.

Растворимость различных веществ в ионных жидкостях зависит от их природы и диэлектрической проницаемости, а также от полярности ИЖ. Полярные соединения с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \sim 8\text{--}15$ легко смешиваются с ИЖ.

Однако растворимость углеводородов в ионных жидкостях ограничена, что следует учитывать в случае реакций алкилирования и изомеризации алканов, а также метатезиса алкенов, не содержащих функциональных групп: например, алканы и циклоалканы не смешиваются с ИЖ, в то время как олефины и ароматические соединения растворяются в ионных жидкостях в той или иной степени, в зависимости от олеофильных свойств ИЖ. Чем длиннее углеводородная цепочка заместителя у атома азота в органическом фрагменте ИЖ, тем легче в них растворяются олефины и ароматические углеводороды. Однако большинство используемых органических растворителей и реагентов не смешиваются с ИЖ, что значительно упрощает их использование в двухфазных системах и облегчает процедуру разделения.

Различно поведение ИЖ по отношению к воде: многие ИЖ, содержащие $AlCl_3$, подвергаются гидролизу, тогда как ИЖ, образованные катионами имидазолия с $[Hal]^-$, $[CF_3COO]^-$ или $[CF_3SO_3]^-$ анионами, как правило, обладают неограниченной растворимостью в воде. С другой стороны, ИЖ с тем же катионом, но с $[PF_6]^-$ или $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ в качестве аниона практически не смешиваются с водой и обладают сильными гидрофобными свойствами. Благодаря этому, они могут быть использованы в двухфазных системах с водой. ИЖ с $[BF_4]^-$ в качестве аниона, как правило, смешиваются с водой в любых пропорциях.

Для катализа принципиальное значение имеет способность ИЖ растворять газы различной природы (H_2 , O_2 , CO_2 , CO , углеводоро-

ды, например изобутан и бутены в случае алкилирования, этилен в случае этенолиза, *n*-бутан в случае скелетной изомеризации и др.). В литературе последних лет достаточно много внимания уделено исследованиям системы *сверхкритический* CO_2 / ИЖ. В работах Бреннеке [21] было обнаружено, что сверхкритический CO_2 хорошо растворяется в некоторых имидазольевых ионных жидкостях. Это свойство может быть использовано как при разработке новых технологий для экстракции и разделения, так и для создания новых каталитических методов, основанных на применении сочетания ИЖ и сверхкритического CO_2 . Использование ск- CO_2 благоприятно не только для разделения веществ, но и для проведения реакций с участием газов: водорода, оксида углерода, кислорода – гидрирования, гидроформилирования, окисления. Углекислый газ, растворяясь в ИЖ в большом количестве, облегчает растворение водорода и кислорода.

В работе [22] было установлено, что растворимость многих газообразных углеводородов, а также аргона и кислорода во фторфосфатных ионных жидкостях (например, $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Im}][\text{PF}_6]$) изменяется согласно закону Генри, тогда как водород, СО и азот практически не растворимы в этих растворителях. Однако растворимость водорода возрастает в 4 раза при переходе к тетрафторборатной ИЖ [23]. Обычно растворимость газов уменьшается при повышении температуры практически вне зависимости от природы растворителя, однако в случае фторборатных и фторфосфатных ИЖ растворимость кислорода возрастает [24].

ИЖ обладают достаточно высокой ионной проводимостью [16, 25], и поэтому их использование в электрохимии, электрокатализе и гальванотехнике представляет несомненный промышленный интерес.

Кислотные свойства ИЖ в основном определяются двумя факторами: природой аниона и молярным соотношением органической и неорганической солей [26]. ИЖ с хлоридом алюминия, фторидами фосфора и бора используются наиболее часто и достаточно подробно изучены. Типичными примерами являются расплавы солей, получаемые из безводного хлорида алюминия и хлоридов 1,3-диалкилимидазолия, алкилпиридиния и др. ИЖ, содержащие галогениды металлов, обладают льюисовской кислотностью. Кислотность ИЖ может возникать и в результате образования HCl при частичном гидролизе галогенметаллат-аниона.

Во многих случаях ИЖ проявляют и бренстедовскую кислотность [27]. Протонная кислотность может быть связана с наличием протона на кватернизованном атоме азота или с протоном, содержащимся в анионе, например, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{HF}_2]^-$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$. Кроме того, катионы протонированных гетероциклических соединений (например, ими-

дазола или пиридина) могут обладать сильными кислотными свойствами.

Явление суперкислотности ИЖ наблюдается в основном для расплавов, содержащих хлорид алюминия или галлия [28]. Часто это связано с присутствием сухого HCl , растворенного в ИЖ. Значение функции кислотности Гамметта H_0 для таких систем ($H_0 = -18$) показывает, что кислотные свойства ИЖ сравнимы с кислотными свойствами $\text{HF} - \text{TaF}_5$ ($H_0 = -16$) и «магической кислоты» $\text{HF} - \text{SbF}_5$ или $\text{FSO}_3\text{H} - \text{SbF}_5$ ($H_0 = -25$). Все эти системы являются значительно более сильными кислотами, чем 100 % H_2SO_4 ($H_0 = -12$, граница суперкислотности), твердые суперкислоты и гетерополикислоты, такие как $[\text{SO}_4]^{2-}/\text{ZrO}_2$ ($H_0 = -16$), $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($H_0 = -13,5$) или H-Nafion ($H_0 = -12$).

3.2. ИЖ в катализе и органическом синтезе

Первые публикации, в которых ИЖ впервые использовались как реакционные среды или в качестве катализаторов для органического синтеза, появились в конце 80-х годов. Вначале кислые ИЖ рассматривали как эффективные катализаторы в реакции Фриделя – Крафта [29]. Как оказалось в дальнейшем, ИЖ являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование – и некоторых других.

Хорошо известны следующие важные преимущества ИЖ перед обычными органическими растворителями в каталитических процессах:

- Широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния – около 300–400 °C, от -70–(-80) °C до 300–350 °C. Для сравнения, вода и органические растворители находятся в жидком состоянии в значительно более узком диапазоне – около 100 °C, а аммиак, в котором также проводят некоторые реакции, – лишь 44 °C. Это преимущество ИЖ чрезвычайно важно для практического применения.

- Для некоторых ИЖ характерна кислотность по Бренстеду или Льюису, а также суперкислотные свойства, которые контролируются и варьируются в широких интервалах.

- ИЖ имеют очень низкое давление насыщенных паров [30].

- Они характеризуются высокой термической устойчивостью (многие устойчивы до 200 °C, а некоторые – и при более высоких температурах – до 400–450 °C).

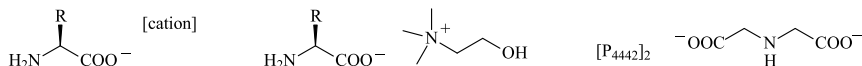
- ИЖ пожаробезопасны, малотоксичны и удобны в использовании.

В то же время ИЖ – новый и далеко еще не изученный класс соединений, поэтому некоторые из упомянутых преимуществ могут быть преувеличены, и, по-видимому, в ближайшем будущем ИЖ не станут полноценной альтернативой традиционным растворителям в органических синтезах в процессах «зеленой» химии. Некоторые их недостатки уже известны, какие-то могут обнаружиться в процессе дальнейшего исследования и использования. Основным недостатком является пока еще высокая цена ИЖ (не менее 1 \$ за 1 г), хотя эта цена явно завышена и отражает скорее рыночную тенденцию высокого спроса на малые партии ИЖ, чем реальную их себестоимость. В то же время если ИЖ может быть использована в одном и том же процессе без регенерации не менее 100 раз, а также если она легко подвергается рециклизации и расходы на ее регенерацию невелики, эксплуатационные расходы могут быть снижены на 2–3 порядка. В этом случае ИЖ могут быть конкурентоспособными по отношению к традиционным растворителям. Их применение безусловно целесообразно в электрохимических устройствах для преобразования и хранения энергии, а также в космических технологиях (об этом речь пойдет во второй половине обзора). Вспоминается беседа с представителем НАСА (Космическое Агентство США), который сказал, что «всё, что дешевле 20–25 тыс. долл. за 1 кг, можно запускать в космос», и в этом смысле космическая одиссея ионных жидкостей, по-видимому, еще впереди. Отметим, что даже при сравнимых экономических показателях, их негорючесть и безопасность использования могут стать неоценимым бонусом при окончательном выборе растворителя и каталитической системы. В любом случае, к применению ИЖ следует относиться с известной долей осторожности, и необходим детальный анализ всех «pro et contra».

Благодаря своим сильным поляризующим и неординарным сольватирующим свойствам, ИЖ лишь в редких случаях выполняют роль просто растворителя, а в большинстве примеров демонстрируют собственную каталитическую активность, действуют как сокатализаторы, промоторы, активные матрицы или стабилизирующие среды для растворенных каталитических фаз.

Особое внимание в последние 10 лет уделяется так называемым «зеленым» ИЖ, при этом имеются в виду ИЖ, полученные из нетоксичных и даже биосовместимых соединений, присутствующих в природе или в организме человека, например ИЖ на основе аминокислот, краткий обзор методов синтеза которых и некоторых применений дан в недавнем обзоре [31]. В силу хиральности аминокислот, ИЖ на их основе могут найти применение в асимметрическом катализе, разделении рацематов и других возможных областях. Впервые

ИЖ такого типа были синтезированы в 2005 году [32]. При этом аминокислотный фрагмент может присутствовать как в анионе, так и в катионе:



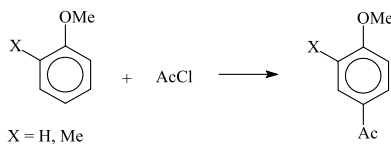
Их применение, безусловно, сильно ограничено температурным диапазоном устойчивости аниона, образованного аминокислотой (до 150 °C). Например, они достаточно эффективны в поглощении CO₂, поскольку содержат аминогруппу, способную к образованию карбаматов (до 2 моль CO₂ на 1 моль ИЖ) [33]. Имеются примеры комбинирования катиона на основе производных холина и анионов, содержащих остатки аминокислот [34]. Подобные ИЖ способны катализировать некоторые реакции, идущие с высокой атомной эффективностью (реакция Кневенагеля, например), и растворять целлюлозу и даже (при повышенных температурах) лигнин [35]. ИЖ с катионом холина довольно широко используются в органическом синтезе, часто с добавлением хлоридов металлов (цинка, хрома и др.) или мочевины. Имеется обзор на эту тему [36], в котором приведено множество примеров реакций, в том числе с довольно высокой атомной эффективностью (N-алкилирование, ацилирование, альдольная конденсация и др.), а также «зеленые» процессы, в частности конверсия лигнина в фенолы, однако анализ применений ИЖ в органическом синтезе не является целью данного обзора.

3.2.1. Алкилирование и ацилирование

Кислотные ИЖ на основе хлоридов металлов в настоящее время могут рассматриваться как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности AlCl₃ и другим агрессивным катализаторам Фриделя – Крафта [37, 38]. К сожалению, такие ИЖ нельзя назвать «зелеными», так как они содержат хлор и могут гидролизироваться с образованием HCl, вследствие чего достаточно агрессивны и токсичны. В то же время они могут быть альтернативой хлориду алюминия, который до сих пор используется в промышленном масштабе. Например, в процессах изомеризации алканов используется хлорированный оксид алюминия (Butamer, Butamer-HOT, Isomax и др.), по сути дела представляющий собой поверхностный хлорид, к тому же модифицированный платиной. ИЖ на основе хлоридов алюминия и смешанных хлоридов могут быть рециклизованы, поэтому в каком-то смысле могут рассматриваться

как более экологически приемлемая замена AlCl_3 . Фактически ИЖ на основе галогенида металла представляет собой сильную льюисовскую кислоту, иммобилизованную в фазе ИЖ, по аналогии с системами, иммобилизованными (гетерогенизованными) на твердых носителях. Известно, что комплексы хлорида алюминия с кватернизованными производными азотсодержащих гетероциклов или алифатических аминов, такими как алкиламмоний, N-алкилпиридиний, N,N'-диалкилимидазолий и др., используются в качестве перспективных катализаторов для некоторых процессов нефтехимии, органического и тонкого органического синтеза [1, 6, 8-10]. Среди этих процессов наибольший интерес для промышленности представляют реакции димеризации, алкилирования, гидроформилирования, олигомеризации олефинов. Активация насыщенных циклических и алифатических углеводородов в реакциях скелетной изомеризации, алкилирования и диспропорционирования с применением ИЖ в качестве катализаторов представляется наиболее перспективной областью их использования.

Типичным примером ацилирования по Фриделю – Крафтсу является ацилирование алкилароматических углеводородов [39, 40]. Эти реакции чрезвычайно важны для тонкого органического синтеза, и ИЖ открывают уникальные возможности, поскольку твердые кислотные катализаторы, такие как цеолиты и твердые суперкислоты, не могут эффективно катализировать реакции этого типа из-за сильной адсорбции образующихся продуктов, протекания побочных реакций и дезактивации катализатора. Успешное осуществление реакций ацилирования в ионных жидкостях было продемонстрировано в работе [41].



Алкилирование по Фриделю – Крафтсу – еще одна перспективная область применения ИЖ [42–44]. Во многих статьях и патентах описано алкилирование ароматических углеводородов в ионных жидкостях. Тем не менее эта область не ограничивается реакциями электрофильного замещения, и большое число публикаций посвящено использованию ИЖ в алкилировании изобутана бутенами с образованием изооктана или бензиновых фракций [45]. ИЖ $[\text{C}_4\text{H}_9\text{C}_1\text{Im}][\text{Cl}]-\text{AlCl}_3$ использовалась как катализатор алкилирования изобутана бутенами с целью замены промышленных гомогенных катализаторов – концентрированной серной кислоты и HF. В результате протекания реакции алкилирования были получены 2,2,4-триметилпентан и диметилгек-

саны [46]. Исследователями китайской компании «Синопек» найдены новые ИЖ на основе смешанных хлоридов алюминия и меди для алкилирования изобутана бутенами, проведены полупромышленные испытания (процесс IONALKYLATION, PetroChina). Работы китайских ученых в этой области применения ИЖ доминируют. Анализ публикаций, посвященных алкилированию изобутана бутенами с использованием хлоралюминатных ИЖ, приведен работе [47]. Увеличение мольной доли AlCl_3 в составе ионной жидкости $[\text{Cat}]^+\text{Cl}^-n\text{AlCl}_3$ приводит к изменению свойств таких ИЖ от слабоосновных ($\text{AlCl}_3/\text{CatCl} = 0-0.5$) до сильноокислотных ($\text{AlCl}_3/\text{CatCl} = 0.67-0.75$), в которых преобладают димерные и тримерные анионы $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ и $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$, обуславливающие появление каталитической активности в алкилировании изобутана бутенами. Выход целевого продукта – триметилпентанов (ТМП) – достигает 88.6 % [46].

На примере ИЖ состава $\text{Et}_3\text{NHCl}-n\text{AlCl}_3$ Лиу и соавт. установили, что увеличение соотношения $\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}$ от 1.5 до 2.0 приводит к увеличению функции кислотности Гамметта H_0 от -12.1 до -13.1. При этом массовая доля ТМП в продуктах алкилирования увеличивается с 39.8 до 46.5 % [48].

Поскольку важной стадией процесса алкилирования является перенос водорода от карбкатиона ТМП к изобутану, эффективность ИЖ определяется не только ее кислотностью, но и вязкостью, а также растворимостью углеводородов в ИЖ. При этом с увеличением доли хлорида алюминия в ИЖ вязкость снижается. Растворимость углеводородов, в первую очередь изобутана, в ИЖ играет важную роль в процессе алкилирования [49] и может быть увеличена путем введения более длинных (чем этил) заместителей в состав катиона, однако до определенной длины, иначе будет увеличиваться вязкость ИЖ [29, 50]. Наиболее активным оказался 1-октил-3-метилимидазолий хлоралюминат, который характеризовался наибольшей растворимостью изобутана (величина, контролирующая весь процесс алкилирования) [51]. Хотя эта ИЖ была активнее концентрированной серной кислоты, по соотношению *триметилпентаны* / *диметилгексаны* она значительно уступала промышленной системе. Авторы [39, 52] оценили эффективность другого подхода к улучшению растворимости изобутана – введению алкоксигруппы в состав катиона, предполагая, что наличие такой группы приведет к увеличению концентрации растворенного алкана. По этим данным, при 308 К наибольшую селективность по отношению к продуктам C_8 (около 67 %) продемонстрировала ИЖ $[\text{MOEMIm}][\text{Br}]/\text{AlCl}_3$.

В целом, чисто хлоралюминатные ИЖ характеризуются рядом недостатков, связанных, главным образом, с влиянием примесей

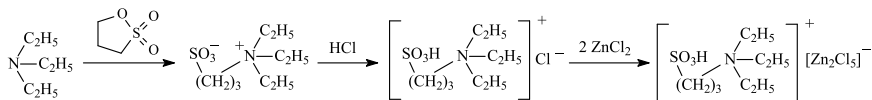
воды и недостаточно хорошей воспроизводимостью результатов от цикла к циклу, что, как правило, связано с накоплением более тяжелых олигомерных продуктов в реакционной смеси. Это привело к необходимости комбинирования хлоралюминатных ИЖ с хлоридами других металлов, например CuCl [41, 53–55], а также кислотными модификаторами (безводные H_2SO_4 , HCl), при этом второй вариант, безусловно, делает эти системы малопримлемыми с точки зрения экологических рисков, коррозии аппаратуры и утилизации отходов, содержащих хлор и серу. Однако использование добавок хлорида меди к хлоралюминатной ИЖ оказалось настолько эффективным, что процесс алкилирования изобутана бутенами был коммерциализован китайской компанией Deyan Chemical Co. Ltd. с объемом производства алкилата около 100 тыс. т в год. Следует отметить, что в процессе получали алкилат с октановым числом 96.8 (исследовательский метод), с выходом около 80 % в расчете на пропущенное сырье, при этом конверсия олефинов достигала 100 %. В то же время, несмотря на явные преимущества этой системы по сравнению с традиционно используемыми кислотными катализаторами (конц. H_2SO_4 , HF) с точки зрения экологии и безопасности производства, необратимый расход катализатора составлял до 5 кг на 1 т получаемого алкилата. Это все же значительные потери и серьезный недостаток процесса, препятствующий широкому внедрению данных систем в производство.

Тем не менее исследования этих систем продолжают. В частности, было установлено, что добавки некоторых ароматических соединений улучшают селективность процесса алкилирования, подавляя побочные процессы (олигомеризация), что связывают с комплексообразованием ароматических углеводородов с Льюисовскими кислотными центрами [56, 57]. Добавки CuCl , кроме того, могут подавлять нежелательные побочные реакции, включающие стадии образования и трансформации углеводородных заместителей [58]. Делались также попытки использовать алкилгалогениды, например, трет-бутилхлорид или бромид, введение которых, хотя и ускоряло процесс алкилирования, но не изменяло принципиально соотношения продуктов, а также добавки воды и ионообменных смол [59, 60]. Кроме того, использование таких добавок вряд ли оправдано с точки зрения экологической оценки процесса и, в целом, себестоимости продукта. Еще менее приемлемо использование добавок безводного HCl , которые, хотя и усиливают кислотные свойства ИЖ на основе хлорида алюминия [61–63], тем не менее не позволяют улучшить экологичность процесса и не позволяют рассматривать его как пример «зеленых» технологий. Небольшие добавки воды действуют подобным же образом, что связывают с образованием суперкислотных частиц $[\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{OH})]^-$ [59].

С учетом того, что в промышленных процессах используются сильные протонные кислоты (конц. H_2SO_4 , HF), делались многочисленные попытки усилить именно протонную функцию ИЖ путем введения в ее состав сильноокислотных групп, например, сульфогрупп в имидазолий-катион [64, 65], а также получением полимерных составов типа амин- $(\text{HF})_n$ [66]. При этом появлялась возможность отойти от весьма чувствительных к парам воды хлоралюминатных и других галогенометаллатных ИЖ. Однако значительного успеха в сравнении с классическими и хлоралюминатными системами авторам добиться не удалось.

В другой работе [67] были получены амид-хлоралюминатные ИЖ, которые показали приемлемый уровень активности в алкилировании изобутана бутенами как в случае промотирования CuCl , так и без него. Наилучшие показатели были достигнуты для N-метилацетамидной ИЖ состава амид : $\text{AlCl}_3 = 0.75 : 1$. Селективность по C_8 продуктам составляла 76–95 %, а соотношение *триметилпентаны* / *диметилгексаны* превышало 15, что соответствовало октановому числу смеси около 98 (исследовательский метод).

Синтезированы также ИЖ, содержащие и хлоралюминатный анион, и сульфогруппу в катионе, $[\text{HO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{NEt}_3]\text{Cl} \cdot \text{MCl}_x$ ($\text{MCl}_x = \text{AlCl}_3$, FeCl_3 , CuCl , ZnCl_2) [68, 69], причем наибольшую активность продемонстрировала хлороцинкатная ИЖ, для которой конверсия изобутана достигала 100 %.



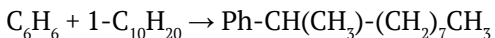
Использование в качестве активирующей добавки органических соединений, содержащих серу, например, бутантиола или диэтилсульфида, оказало положительный эффект [70], хотя загрязнение продуктов алкилирования (предположительно, высокооктановый бензин, не содержащий соединений серы) серой при использовании таких добавок неизбежно и сводит на нет «зеленую» составляющую процесса.

Были исследованы также комбинированные варианты ИЖ- H_2SO_4 , ИЖ- HF , ИЖ- HCl , ИЖ- $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, в том числе с использованием не только хлоралюминатных ИЖ, но и содержащих анионы $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SbF}_6]^-$ [47, 71-78]. Однако, даже учитывая некоторое улучшение каталитических свойств в присутствии ИЖ и снижение летучести в случае систем с HF , подобные катализаторы вряд ли существенно лучше, чем классические, с точки зрения экологичности и «зеленой» химии.

Отметим работы [79, 80], в которых проведено моделирование хлоралюминатных ИЖ в алкилировании изобутана бутенами методами молекулярной динамики. Показано, что на границе раздела ИЖ – углеводородная фаза происходит концентрирование анионов, входящих в состав ИЖ, что создает благоприятные условия для генерации карбокатионов. С другой стороны, алкильные заместители в катионе ИЖ (имидазолий) направлены в сторону углеводородной фазы, что, в свою очередь, улучшает растворимость углеводородов в ИЖ.

Моделированию кинетических режимов реакции алкилирования изобутана бутенами посвящена работа [81], в которой показано, что для достижения оптимальных параметров процесса необходимо диспергировать ИЖ до размеров капель порядка 5 мкм, тогда как в обычно реализуемых условиях размер капель составляет около 400 мкм и реакция идет лишь в поверхностном слое ИЖ.

Другим примером применения ИЖ в алкилировании является получение линейных алкилбензолов из бензола и терминальных олефинов [44]. Известно, что катализаторами этой реакции являются твердые кислоты, однако побочные реакции (переалкилирование, изомеризация линейных цепочек и их положения в кольце, крекинг и конденсация) снижают эффективность твердых кислот. Было показано, что в ионных жидкостях, причем не только таких типично кислотных, как хлоралюминатные ИЖ, но и в гидросульфатных (содержащих анион $[\text{HSO}_4]^-$) в смесях с серной кислотой, эта реакция протекает с высоким выходом и селективностью [82, 83]:



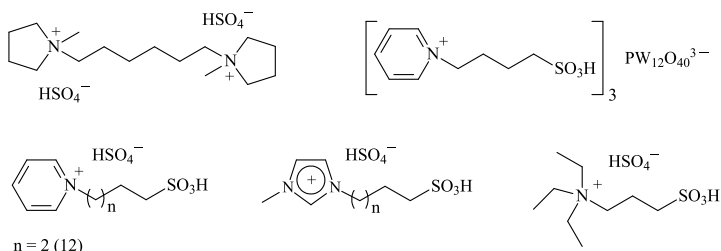
Добавление к системе безводного HCl приводит к увеличению активности, а также к изменению распределения продуктов алкилирования (образуется преимущественно 2-фенилдекан).

В литературе также описаны примеры алкилирования и ацилирования по Фриделю – Крафтсу не только с использованием ароматических субстратов, но и гетероциклических соединений, например индолов сложного строения [84], С-алкилирования фенола трет-бутанолом с выходом около 90 % в $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ [85], О-алкилирования, в частности, 2-нафтола, протекающего в $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{PF}_6]$ с выходом около 94 % и селективностью выше 99 % [86].

Реакции этерификации спиртов, близкие по механизму к реакциям алкилирования и протекающие с выделением лишь воды в качестве побочного продукта (высокая атомная эффективность), также были изучены в ионных жидкостях [87, 88]. В хлоралюминатных ионных жидкостях продукты легко отделяются от реакционной смеси, так как не смешиваются с ИЖ [87]. Синтез сложных эфиров амина-

кислот, являющихся интермедиатами в химической и фармацевтической промышленности, в органических растворителях протекает со значительными осложнениями, так как аминокислота обычно существует в виде цвиттер-иона. При использовании трифторацетата N-этилпиридиния в качестве растворителя и каталитической среды процесс этерификации аминокислот протекает с высокими конверсиями [88].

Другие примеры применения кислотных ИЖ (гидратация, перетерификация, конверсия биомассы) рассмотрены в обзоре [89]:



3.2.2. Олигомеризация и димеризация олефинов

ИЖ дали новый импульс в разработке эффективных катализаторов димеризации α -олефинов, их олигомеризации, полимеризации и сополимеризации [89–95]. О высокой эффективности ИЖ впервые сообщалось в публикациях и патентах Французского Института нефти, посвященных димеризации, олигомеризации и полимеризации этилена, пропилена и бутенов [92–100] – процесс Difasol [101, 102]. Соли никеля (даже хлорид) катализируют этот процесс, а ИЖ выполняет роль сокатализатора. В исследованиях было показано, что ИЖ – среда, идеально растворяющая соединения никеля. В настоящее время только олигомеризация бутенов рассматривается как промышленный процесс (Difasol process), основанный на использовании ИЖ. Этот процесс является альтернативой разработанному ранее Французским Институтom нефти процессу олигомеризации бутенов (Dimersol process). Согласно данным этих публикаций, ИЖ может использоваться в качестве катализатора повторно (до 30 раз без регенерации и потери активности).

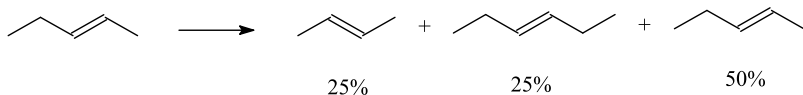
Димеризация пропилена в присутствии ИЖ также заслуживает внимания, поскольку в качестве продуктов можно получать разные углеводороды состава C_6 , используя соединения никеля в качестве катализатора.

Описанные выше реакции были рассмотрены с точки зрения селективного получения α -олефинов, в частности из этилена в присутствии никелевого комплекса был получен с селективностью около 95 % 1-гексен [103]. В других растворителях, изученных для сравнения, числа оборота для этой реакции были почти на порядок ниже, чем в случае проведения реакции в диалкилимидазолиевых ИЖ с анионом $[\text{PF}_6]^-$. Использование буферных добавок к хлоралюминатной ИЖ (LiCl , органические основания) позволяет значительно увеличить активность каталитической системы при сохранении высокой селективности по линейным продуктам [104]. Эти исследования послужили основой для создания непрерывной технологии димеризации бутена-1 в реакторе типа «петли» (loop reactor) [105].

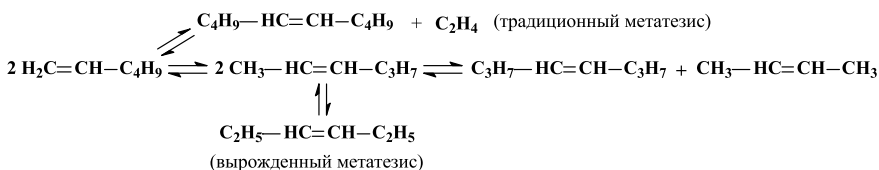
3.2.3. Метатезис

Диспропорционирование олефинов, особенно с функциональными группами, представляет интерес как метод получения ценных продуктов. В этой части обзора мы также будем рассматривать только собственные каталитические свойства ИЖ в метатезисе олефинов, отсекая огромный пласт публикаций, в которых описаны свойства металлокомплексных систем типа комплексов Шрока, Фишера или Граббса. Успешные примеры реакций метатезиса, в частности гомометатезиса (две молекулы субстрата реагируют между собой), метатезиса с раскрытием или закрытием цикла, с использованием рутениевых карбеновых комплексов (так называемые катализаторы Граббса) даны в работах [106, 107]. Использование комплексов предполагает либо их 100 %-ю рециклизацию, т. е. сохранение активности от цикла к циклу, либо возможность рекуперации (отделение катализатора от реакционной массы и восстановление его химической формы). Первый вариант практически невыполним: в редких работах катализатор испытан более чем в 5 циклах, причем, как правило, с частичной потерей активности. Второй вариант исключает систему из рассмотрения с позиций «зеленых» технологий, так как даже с учетом 100 %-й атомной эффективности (реакция метатезиса) технология перестает быть «зеленой», поскольку отделение, очистка и регенерация катализатора требуют расходов, энергии и растворителей.

Возможность использования ИЖ в этой реакции была впервые показана на примере метатезиса пентена-2 в присутствии $\text{W}(\text{OAr})_2\text{Cl}_2$ в качестве катализатора, растворенного в $[\text{C}_4\text{H}_9\text{Im}][\text{Cl}]-\text{AlCl}_3-\text{AlEtCl}_2$ (фактически образуется эвтектика или смесь солей, что подходит с точки зрения выбранных ограничений) [108]:



К сожалению, это практически единственная работа по использованию производного хлорида вольфрама, растворившаяся в море литературы по системам Граббса, которые хотя и несколько активнее вольфрамхлоридных, но на порядки дороже и капризнее в использовании. В наших работах [109, 110] эти исследования нашли продолжение и было показано, что превращения гексена-1 в нейтральных ионных жидкостях типа $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ в присутствии WCl_6 , WOCl_4 или MoCl_5 протекают через промежуточную стадию изомеризации двойной связи; в результате метатезис приводит к олефину, укороченному на 2 атома углерода (не дец-5-ен, как ожидается, а окт-4-ен):



Показано, что непосредственно перед реакцией метатезиса происходит изомеризация гексена-1 в гексен-2, причем миграция двойной связи идет с существенно большей скоростью, чем сама реакция метатезиса. В итоге в реакцию диспропорционирования вступает, главным образом, гексен-2. Конверсия гексена-1 растет с увеличением длины цепи алкильного заместителя в структуре как имидазольных, так и пиридиниевых ионных жидкостей, что, по-видимому, связано с увеличением их липофильности и, как следствие, ростом растворимости субстрата. Гомогенизация системы приводит к увеличению скорости реакции и, соответственно, к повышению конверсии гексена-1.

Хлориды вольфрама и молибдена фактически находятся в состоянии обмена с анионом ИЖ, и в этом смысле речь идет о собственной активности ИЖ в реакции метатезиса без введения комплексов Граббса. Конверсия гексена-1 в $[\text{C}_8\text{HC}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ при 20 °С достигает 29 %, т. е. близка к термодинамическому пределу при комнатной температуре, при которой проводилась реакция. Селективность по октену-4 составляла около 80–90 %, остальное – децен-5. Заметно увеличить выходы целевых продуктов, не меняя состав реакционной смеси, удастся, повысив температуру реакции (**рис. 3.2**). Повышение температуры до 50 °С приводит практически к двукратному увеличению конверсии гексена-1. Следует отметить, что при 50 °С выходы продуктов

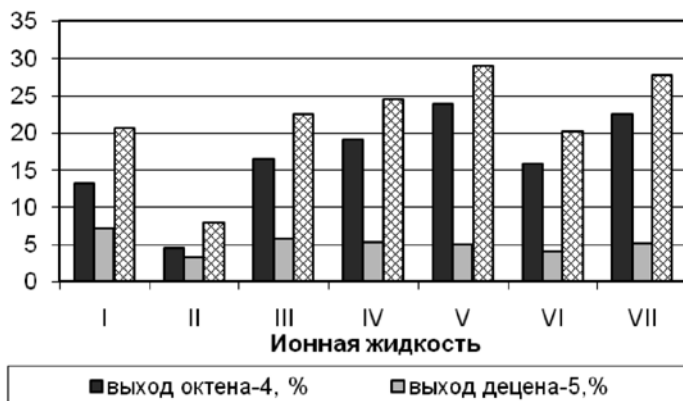


Рис. 3.2. Метатезис гексена-1 в ионных жидкостях при 50 °С (Катализатор – WCl_6 , молярное соотношение *субстрат : ионная жидкость : катализатор* = 1:0.8:0.08, продолжительность опытов – 1 час): I – $[C_4HC_1Im][PF_6]$, II – $[C_4HC_1Im][OTf]$, III – $[C_4HC_1Im][BF_4]$, IV – $[C_6HC_1Im][BF_4]$, V – $[C_4Py][BF_4]$, VI – $C_6Py][BF_4]$

реакции увеличиваются также с ростом цепи алкильного заместителя в катионе. Данные, полученные в автоклаве при более высоких температурах и давлении 8 атм, представлены на **рис. 3.3**. Показано, что при температурах выше 75 °С равновесие реакции достигается при 50 % конверсии за сравнительно короткое время (при 150 °С за 30 минут).

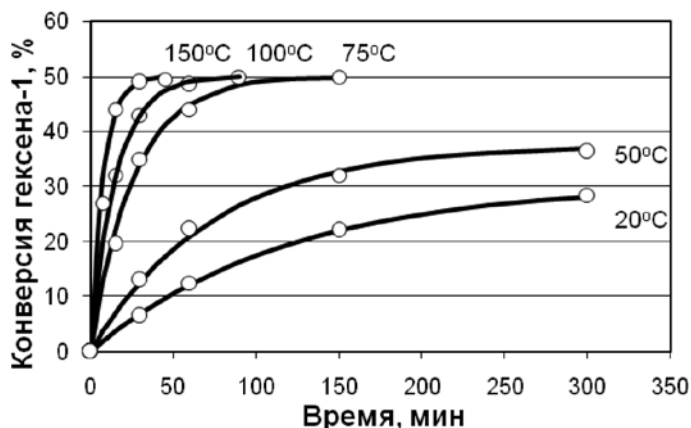


Рис. 3.3. Зависимость конверсии гексена-1 от продолжительности реакции при различных температурах (каталитическая система $[C_4HC_1Im][BF_4]$ - WCl_6 , соотношение реагентов как на **рис. 3.2**)

Анализ ионной жидкости, взятой из реакционной смеси после проведения опыта по метатезису гексена-1, показал наличие в спектре ЭПР четко выраженного сигнала с $g \approx 1.77$, который соответствует сигналу изолированных ионов W^{5+} [111]. Сделан вывод, что именно ионы W^{5+} или Mo^{5+} являются активными центрами процесса метатезиса.

Использование малых количеств (2 вес.%) промотирующих добавок (оловоорганических соединений – $SnBu_4$, $SnMe_4$, Bu_2SnO , Ph_3SnCl , кремний- и германийорганических соединений – Ph_2SiH_2 , $(CH_3)_2Si \rightleftharpoons Si(CH_3)_2$, Ph_2SiCl_2 , Ph_2GeH_2), не сильно усложняющих экологичность процесса, особенно в случае использования кремнийорганических промоторов, способствовало увеличению активности катализатора (скорости реакции) в 1.5–2 раза, при этом селективность по октену-1 возрастала до 97 %, а в случае применения $WOCl_4$ как катализатора – до 99 %. Было проведено сравнительное исследование промотирующих свойств тетрабутилолова (как наиболее активного оловосодержащего промотора в системе $[C_4HC_1Im][BF_4]-WOCl_6$) и двух кремнийорганических соединений – дифенилсилана и 1,1,3,3-тетраметил-1,3-дисиладиклбутана [112]. Данные исследований показывают, что добавление промотора к системе $[C_6HC_1Im][BF_4]-MoCl_5$, где переходный металл изначально находится в пятивалентном состоянии, практически не влияет на выход продуктов реакции. Таким образом, можно заключить, что роль промотора реакции метатезиса олефинов в ионных жидкостях заключается в том, что он способствует восстановлению катализатора.

Как видно из данных на **рис. 3.4**, по своему промотирующему действию дифенилсилан практически не уступает тетрабутилолову. При

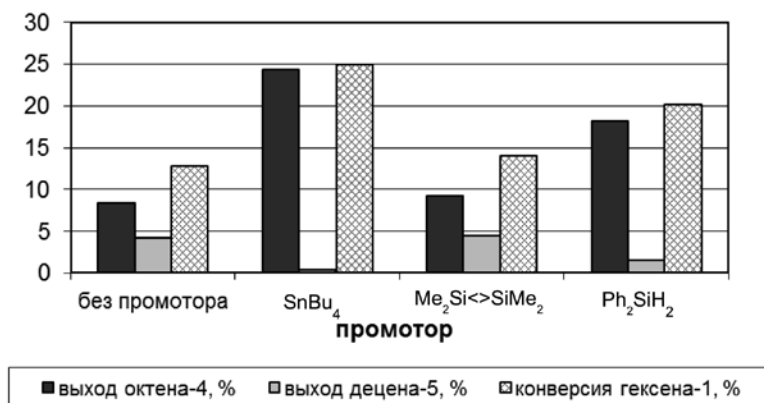


Рис. 3.4. Метатезис гексена-1 в присутствии системы $[C_4HC_1Im][BF_4]-WOCl_6$ с добавками олово- и кремнийорганических промоторов

этом сопоставимыми оказываются не только выходы продуктов метатезиса гексена-1, но и селективность процесса. В случае же использования 1,1,3,3-тетраметилдисилациклобутана-1,3 выход продуктов метатезиса гексена-1 остается практически таким же, как и в отсутствие промотора. Одной из возможных причин этого может являться то обстоятельство, что данный промотор, как показали исследования, в отличие от дифенилсилана и тетрабутилолова, обладает сравнительно низкой растворимостью в ионной жидкости. В результате он практически весь находится в слое углеводорода, что в значительной мере ограничивает его взаимодействие с катализатором.

Синтез 1-алкенов для получения сополимеров с этиленом и пропиленом – практически важная задача, которая может быть решена с использованием этенолиза циклических углеводородов с последующим парциальным гидрированием. Так, этенолизом циклогексена был селективно получен 1,7-октадиен (**табл. 3.1**).

Таблица 3.1. Этенолиз циклогексена в ионных жидкостях
(катализатор WCl_6 - $SnMe_4$, условия стандартные, $P_{эт} = 3.0$ МПа)

Ионная жидкость	Время, ч	Конверсия, % мол	Выход октадиена-1,7 % мол	Селективность по октадиену-1,7 %
$[C_4HC_1Im][BF_4]$	24	23.4	18.5	79
$[C_4HC_1Im][BF_4]$	72	29.0	23.0	79
$[C_4HC_1Im][PF_6]$	72	28.2	22.4	80

Интересным объектом для изучения этенолиза в ионных жидкостях является непредельный спирт 4-пентенол-1, поскольку взаимодействие этилена с исходным спиртом должно приводить к вырожденному этенолизу. Однако если реакцию предваряет миграция двойной связи в 4-пентеноле-1 в интернальное положение, то продуктами этенолиза должны являться сначала 3-бутенол-1 и пропен, а затем пропенол и пропен (**рис. 3.5**). В экспериментах по этенолизу 4-пропенола-1 варьировали тип ионной жидкости, соотношение *субстрат / катализатор* и продолжительность реакции. Полученные результаты приведены в **табл. 3.2**.

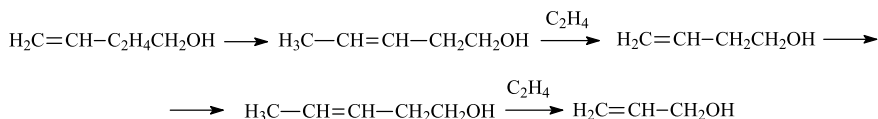


Рис. 3.5. Схема этенолиза пентенола

Таблица 3.2. Этенолиз 4-пентенола-1 в ИЖ
(20 °С, катализатор $WCl_6 + SnMe_4$)

Ионная жидкость	Время, ч	Р, МПа	Соотношение (мол.) субстрат – WCl_6	Конверсия, % мол	Выход, % мол	
					пропенол	3-бутенол-1
$[C_4HC_1Im][PF_6]$	24	6.0	12:1	33.7	15.8	17.4
$[C_4HC_1Im][PF_6]$	72	6.0	12:1	51.3	31.6	19.1
$[C_4HC_1Im][BF_4]$	24	6.0	12:1	13.8	5.7	7.8
$[C_4HC_1Im][BF_4]$	72	6.0	12:1	25.1	17.2	7.5
$[C_4HC_1Im][BF_4]$	72	6.0	3:1	80.1	73.8	5.9

3.2.4. Изомеризация парафинов и алкилароматических углеводов в ионных жидкостях

Ведутся работы по изомеризации алканов, циклоалканов и ароматических углеводов в ионных жидкостях [113–115]. Поскольку эти реакции протекают по кислотному механизму, были использованы ИЖ, содержащие $AlCl_3$ [116–118]. Изомеризация *n*-пентана в двухфазной системе с ИЖ $Et_2NH_2Cl-2AlCl_3$ протекает с максимальной селективностью по изопентану до 80 % при 30–60 °С. Побочно образуется олигомер, содержащий углеводороды изомерного строения. Определена энергия активации процесса, составившая 29.4 кДж/моль.

Было показано, что добавки сухого HCl к хлоралюмининатной ИЖ $Et_2NH_2Cl-2AlCl_3$ [119] промотируют конверсию *n*-гептана, однако хлороводород непрерывно удаляется (испаряется) из системы, что приводит к уменьшению активности, которая, впрочем, остается на достаточно высоком уровне, т. е. наличие сильных Льюисовских кислотных центров (фактически раствор $AlCl_3$ в нейтральной ИЖ состава $Et_2NH_2Cl-AlCl_3$) и протонных центров (центры Бренстеда) обеспечивает высокую изомеризационную активность ИЖ.

Изомеризация *n*-пентана на аналогичной ИЖ ($Me_3NHCl-AlCl_3$) протекает при комнатной температуре [120], а добавки $CuCl_2$ или $CuSO_4$ способствуют повышению активности. Также промотирующее действие оказывает и добавка бутанола (2.5 вес. %) [116, 121]. Полученный продукт содержит 92–93 % изопарафинов при конверсии *n*-пентана около 85 %.

В работе [122] в изомеризации *n*-пентана при 100 °С были исследованы дикатионные ионные жидкости [тетраметилэтилендиамин($EtBr$)₂]- $AlCl_3$] ($TMEDA(EtBr)_2-AlCl_3$), которые оказались более

активными, чем ранее изученные монокатионные – $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{Cl}]-\text{AlCl}_3$.

Была изучена конверсия *n*-октана с использованием 1-бутил-3-метилимидазолий хлоралюмината, а также серной кислоты и 1-хлороктана в качестве иницирующих добавок [123]. Близкие результаты были получены в случае изомеризации *n*-декана [124]. Конверсия декана достигала 35 % при суммарной селективности по изопарафинам около 96 %, хотя селективность по изодеканам составляла лишь 17 %.

В наших работах было установлено, что в присутствии ИЖ протекает реакция изомеризации *n*-алканов C_5 – C_7 при температурах 20–60 °С. Конверсия *n*-алканов достигает 50–60 % при селективности образования изоалканов до 95 %. Сравнение ИЖ на основе хлорида алюминия с известными кислотными катализаторами изомеризации парафинов (твердые и жидкие суперкислоты, твердый AlCl_3) приведено в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Сравнение активности различных кислотных катализаторов в изомеризации *n*-октана [111]

Катализатор	Т, °	Конверсия, %
ИЖ- AlCl_3	30	40
AlCl_3	30	1.8
	90	32
$[\text{SO}_4]^{2-}/\text{ZrO}_2$	90	1.5
$\text{H}_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	20	1.6
	90	1.1
H_2SO_4 конц.	90	0

Из этих данных видно, что ни концентрированная серная кислота, ни гетерополикислота $\text{H}_4\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, ни сульфатированный оксид циркония, который, как известно, является активным суперкислотным катализатором изомеризации парафинов при температурах выше 150–180 °С, не проявляют какой-либо заметной активности при температурах ниже 90 °С. Даже твердый AlCl_3 способен активировать парафин лишь при 90 °С, а при комнатной температуре его активность ничтожна. Кроме того, этот «катализатор» нельзя использовать повторно, в отличие от ИЖ, которая, хотя и теряет частично активность, может быть возвращена в циклический процесс.

Установлено влияние структуры и состава ИЖ на их активность в изомеризации *n*-алканов. Наибольшее влияние оказывает соотношение $\text{AlCl}_3 : \text{RCl}$ (R – алкилпиридиний, алкиламмоний, алкилимидазо-

лий и др.). Чем больше доля хлорида алюминия, тем выше кислотность ИЖ и активность в изомеризации алканов.

Наряду с изомеризацией протекают процессы крекинга и диспропорционирования, приводящие к образованию легких C_4 – C_6 углеводородов и более высокомолекулярных углеводородов состава C_8 – C_{12} , в результате чего сильно снижается селективность процесса изомеризации. Однако селективность по сумме изопарафинов C_4 – C_{12} равна 95–100 %.

Исследованная система фактически представляет собой хлорид алюминия, «иммобилизованный» в фазе ИЖ. Это объясняет значительное отличие каталитической активности ИЖ и порошкообразного $AlCl_3$, многократное использование которого в качестве катализатора изученной реакции весьма затруднительно. Для подавления конкурирующих с изомеризацией процессов крекинга и диспропорционирования, с целью повышения активности и селективности образования изомеров, было изучено влияние некоторых активирующих добавок, инициирующих образование карбкатиона и способствующих переносу водорода в процессе изомеризации. В качестве добавок были выбраны: *трет*-бутилхлорид (*трет*-BuCl), метилциклопентан (МЦП), 1,3-диметилциклопентан (ДМЦП) и адамантан.

На **рис. 3.6** представлены данные о влиянии различных добавок на активность и селективность ИЖ $[C_5Py][Cl]-AlCl_3$ (1:2 мол.) в изомеризации *n*-гептана. Как видно, наиболее эффективной добавкой к сырью, повышающей активность и селективность процесса изомеризации *n*-гептана в ИЖ, является адамантан. В его присутствии в два раза увеличивается конверсия *n*-гептана, а селективность образова-

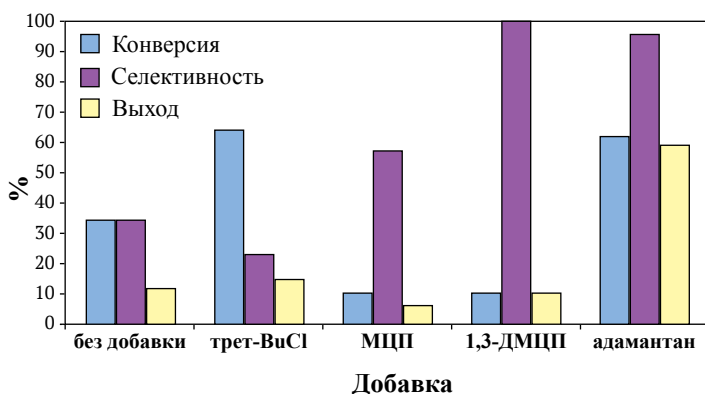


Рис. 3.6. Изомеризация *n*-гептана в ионной жидкости $[C_5Py][Cl]-AlCl_3$ (1:2 мол.) в присутствии 5 масс.% активирующих добавок ($t_{\text{реак.}} = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$; скорость перемешивания 450–500 об/мин)

ния изогептанов достигает 95 %. В свою очередь, добавки циклоалканов, в частности МЦП и 1,3-ДМЦП, повышают селективность процесса изомеризации, однако конверсия *n*-гептана в их присутствии снижается. В отличие от добавок адамантана и циклоалканов, в присутствии *трет*-BuCl конверсия *n*-гептана повышается, но в основном за счет усиления процесса крекинга, при этом селективность образования изогептанов заметно снижается.

Следует подчеркнуть, что изомеризация *n*-алканов в ионных жидкостях в отличие от гетерогенных катализаторов протекает в мягких условиях (0–60 °С) при атмосферном давлении, в отсутствие водорода и не требует присутствия благородных металлов в составе катализатора.

В работе [115] нами была исследована реакция изомеризации *м*-, *п*- и *о*-ксилолов в ИЖ $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$ и изучено влияние мольного соотношения *органическая соль* : AlCl_3 в составе ИЖ на ее активность и селективность в превращениях ксилолов. При изомеризации *м*-ксилола наблюдаются следующие закономерности: увеличение конверсии *м*-ксилола и выхода *о*- и *п*-изомеров при повышении температуры реакции и рост активности ИЖ при изменении мольного отношения *аммонийная соль* : AlCl_3 от 1:1.25 до 1:2. В присутствии ИЖ состава 1:2 соотношение ксилолов достигает равновесной величины при 110 °С. При изомеризации *м*-ксилола селективность сохраняется на довольно высоком уровне, около 80–90 %, и снижается при повышении температуры реакции до 60–70 %. В качестве побочных продуктов реакции наблюдается образование толуола и триметилбензолов.

Катализаторы на основе нанесенной ИЖ $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$ (1:2 мол.) на различные носители: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, HZSM-5 и смесь 40 % AlCl_3 + 60 % Al_2O_3 были исследованы в изомеризации *n*-гептана и 2-метилгексана в проточном реакторе [125]. Для повышения активности и селективности в реакции изомеризации использовали некоторые активирующие добавки, в частности, 1-хлорпропан, *трет*-бутилхлорид, метилциклопентан и адамантан. В качестве примера в **табл. 3.4** представлены данные по изомеризации 2-метилгексана и *n*-гептана в присутствии ИЖ $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$, нанесенной на фторированный оксид алюминия.

При изомеризации в присутствии ИЖ $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$ (1:2 мол.), нанесенной на фторированный оксид алюминия, конверсия составила 60–70 % при селективности образования изогептанов 70–80 %. Отношение дизамещенных изогептанов к монозамещенным изомерам достигает 1.01, что в 3 раза выше, чем на гетерогенных катализаторах (~ 0,3).

Таблица 3.4. *Изомеризация n -гептана на ИЖ (CH_3)₃ $N\text{-HCl-AlCl}_3$ (1:2 мол.), нанесенной на Al_2O_3 (60 % ИЖ) в проточном реакторе ($t_{\text{реак.}} = 40^\circ\text{C}$, $V_{\text{сырья}} = 1 \text{ ч}^{-1}$, $P = 1 \text{ атм.}$, $V_{\text{аргона}} = 200 \text{ см}^3/\text{ч}$)*

Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Выход, масс. %			
			Σ	ди/моно	Σ	Σ
2	61.0	80.8	49.3	0.65	4.1/-	7.4
5	68.5	70.5	48.3	1.01	10.0/-	9.9

3.3. Разработка новых теплоносителей на основе ИЖ

Разработка новых теплоносителей, предназначенных для использования в качестве рабочего тела в промышленности, на транспорте и в других, более узкоспециализированных областях, например в космических аппаратах, представляет собой чрезвычайно актуальную задачу. Наиболее широкое применение нашли теплоносители для среднего диапазона температур, сочетающие высокую теплоемкость и низкую вязкость. В то же время существует ряд областей науки и техники, предъявляющих особые требования к свойствам теплоносителя: высокая термостойкость, термо- и радиационная стабильность, низкие плотность и летучесть и др. Особый интерес представляют теплоносители, имеющие приемлемые теплофизические параметры и отличающиеся очень низким давлением насыщенных паров при высоких температурах ($> 200^\circ\text{C}$).

Одной из наиболее важных особенностей ИЖ, обусловленных ионным характером жидкого состояния, является практически полное отсутствие давления насыщенных паров при нормальных условиях ($\sim 10^{-11}$ мм рт. ст. при 25°C). Более того, на сегодняшний день ИЖ являются единственным классом органических соединений, представители которых при низких значениях вязкости характеризуются очень низким давлением насыщенных паров (ниже 10^{-3} мм рт. ст.) при температурах выше 200°C . Именно это качество обеспечивает их нелетучесть и взрывобезопасность, а также делает особенно привлекательными в качестве теплоносителей и смазочных материалов для работы в условиях динамического вакуума и открытого космического пространства.

Для сравнения с ИЖ наиболее целесообразно рассмотреть существующие высоко- и среднетемпературные органические и кремнийорганические теплоносители. В настоящее время широко используются теплоносители на основе алифатических (Shell Thermia, BP

Transcal, Mobiltherm, Addinol) и ароматических (Marlotherm SH, LH, N, Dowtherm A, G, Q, T, Therminol VP-1, 59, 66, 72) углеводородов, многоатомных спиртов (Ucon HTF 500, DOWCAL 200) и кремнийорганических соединений (ПМС, Пента-410, Софэксил ТСЖ и ТСЖ-В, ПФМС (4, 2/5), ПЭС, Dow Corning (704, 705).

Суммируя многочисленные справочные данные и результаты отдельных научных публикаций, можно составить таблицу значений, позволяющую сопоставить физико-химические параметры наиболее распространенных органических и кремнийорганических теплоносителей в сравнении с ИЖ - $[C_4HC_1Im][Tf_2N]$ и $[C_4HC_1Im][CF_3SO_3]$ (табл. 3.5).

Таблица 3.5. Физико-химические параметры теплоносителей

	Температурный диапазон, °С	Давление насыщ. паров при 25 °С, мм рт. ст.	Давление насыщ. паров при 200 °С, мм рт. ст.	Температура замерзания, °С	Кинематическая вязкость при 25 °С, сСт	Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	Плотность при 25 °С, г·см ⁻³	Теплоемкость при 25 °С, кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	Теплоемкость при 100 °С, кДж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	Теплопроводность при 25 °С, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	Теплопроводность при 100 °С, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Shell Thermia B	0-250	-	3.8	-12	45	4.7	0.86	1.90	2.18	0.132	0.127
Marlotherm SH	-5-350	< 0.1	3.7	< -34	47 ¹	3.1	1.04	1.57	1.85	0.130	0.120
Terminol VP-1 (Dowtherm A)	15-400	< 0.1	180	12	3.52	0.97	1.06	1.59	1.80	0.138	0.126

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Terminol 68	-26-360	< 0.07	61.8	-33	34.7 ¹	2.74	1.02	1.64	1.88	0.123	0.117
Ucon HTF 500	-18-260	< 0.01	< 0.1 ⁴	-48	100	12	1.04 ¹	1.97	2.20	0.167	0.152
Софэксил ТСЖ-В	-50-400	< 10 ⁻³	563	< -64	56.5	17.9	0.96	1.67	1.79	0.132	0.117
Syltherm 800	-40-400	< 1	710	-60	9.7	3.6	0.94	1.62	1.75	0.134	0.120
ПМС 100	-50-200	-	-	-62	100	28	0.97	1.44	1.66	0.161	0.147
ПЭС 4	-70-150	0.03	-	-110	40	7.8	0.97 ¹	1.68	1.85	0.142	0.130
ПФМС 4	0-250	-	1	-20	659 ¹	31.4	1.09	1.55	1.75	0.142	0.136
DC 705 (ФМ-1)	-10-300	3·10 ⁻¹⁰	< 0.1	-25	175	-	1.09	1.52	1.74	0.128	0.120
Тетра(о- крезилокси) силан	0-400	-	-	-36	53 ¹	3.8	1.12	1.88	2.47	0.123	0.115
[C ₄ H ₉ Si] _m [Ti ₂ N] _n	-		3·10 ⁻⁴	-4	35.5	6.88 ²	1.44	1.35	1.44 ³	0.128 ¹	0.124 ²
[C ₄ H ₉ Si] _m [CF ₃ SO ₃] _n	-		-	16	68.9 ¹	9.45 ²	1.30	1.48	1.61 ³	0.147 ¹	0.142 ²

1 – при 20 °С, 2 – при 80 °С, 3 – при 95 °С, 4 – при 260 °С

Практически все используемые в настоящее время органические теплоносители получены на основе низкомолекулярных соединений и являются малополярными и, следовательно, слабо ассоциированными средами. Поэтому при высоких рабочих температурах давление их насыщенных паров достигает довольно высоких значений (например, для Dowtherm А при 405 °С оно составляет 11.15 атм), что требует применения герметической аппаратуры и повышенных мер пожаробезопасности.

На сегодняшний день жидкости кремнийорганической природы являются наиболее термостойкими и близкими к идеальному среднетемпературному теплоносителю, поэтому они являются хорошими объектами сравнения для оценки достоинств и недостатков ИЖ. Самыми распространенными в качестве теплоносителей являются олиго- или полиорганосилоксаны (рис. 3.7).

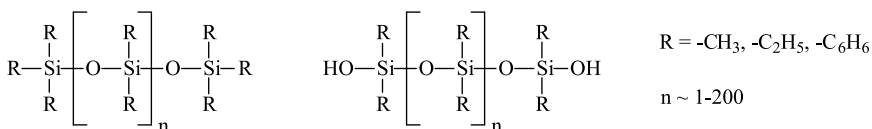


Рис. 3.7. Общая формула органосилоксановых соединений

Исследования их термической стабильности в зависимости от вида заместителя у атома кремния, молекулярной массы, типа концевых групп ведутся более полувека. Были изучены механизмы термического распада ПДМС и полифенилметилсилоксановых (ПФМС) полимеров. Обнаружено, что и те, и другие разлагаются путем разрыва силоксановой связи и преимущественным образованием циклических три- и тетраилоксанов. Эксплуатационные температуры кремнийорганических теплоносителей недостаточно высоки и достигают ~ 200 °С для ПДМС, ~ 300 °С для полидиэтилсилоксановых и ПФМС-полимеров в инертной атмосфере.

К наиболее термостойким ИЖ можно отнести системы с катионами пирролидиния и имидазолия, а к наименее стабильным – пиридиниевые и нециклические тетраалкиламмониевые ИЖ. Термостойкость ИЖ при варьировании анионов убывает в следующем порядке: $[(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}]^- > [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [(\text{CN})_2\text{N}]^- > [\text{Cl}]^-$ [126, 127]. По данным ТГА, проведенного в атмосфере азота при скорости нагревания образцов 20 °С/мин, ряд алкилимидазолий гексафторфосфатов, тетрафторборатов и бис(трифторметилсульфонил)имидов имеет $T_{\text{разл.}} \sim 450$ °С [128].

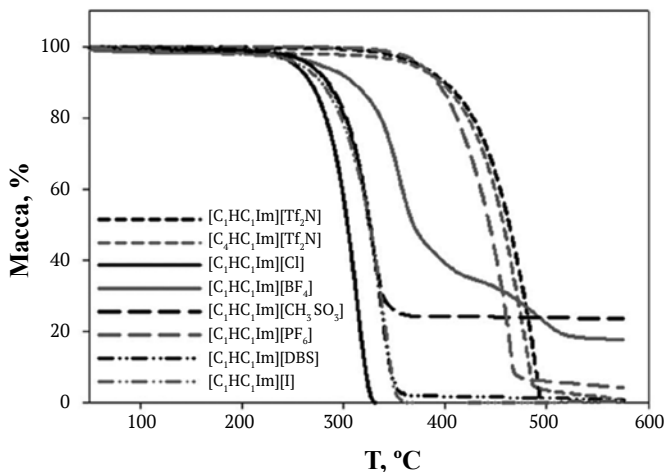


Рис. 3.8. Кривые ТГА имидазолиевых солей, полученные при скорости нагревания 20 °С/мин [129]

Влияние химической природы аниона на термическую стабильность ряда имидазолиевых ИЖ хорошо иллюстрируют кривые ТГА [129], приведенные на **рис. 3.8**.

Довольно долгое время считалось, что ИЖ не имеют детектируемого давления паров [130]. И лишь в 2003 году появилась первая публикация [131], в которой авторы эффузионным методом *Кнудсена* попытались оценить летучесть $[C_4HC_1Im][PF_6]$. Однако из-за термодеструкции ИЖ в вакууме воспроизводимых результатов получить не удалось. Использование в качестве образцов $[C_4HC_1Im][Tf_2N]$ [132] и впоследствии других алкилзамещенных имидазолий бис(трифторметилсульфонил)имидов [133, 134] позволило измерить величины $P_{нас.}$ для одиннадцати ИЖ. Обобщенные экспериментальные данные [134, 135] приведены на **рис. 3.9**.

ИЖ занимают промежуточное положение между молекулярными органическими жидкостями и неорганическими солевыми расплавами. В условиях равновесия *жидкость – пар* переходу в газовую фазу частиц, составляющих жидкую фазу, препятствует их ассоциация. Ассоциация между ионами, составляющими ИЖ, обусловлена как кулоновскими, так и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями. Электростатическое взаимодействие между ионами в этом случае оказывается более слабым по сравнению с типичными неорганическими солевыми расплавами, что вызвано гораздо большим размером и молекулярным весом ионов, составляющих ИЖ.

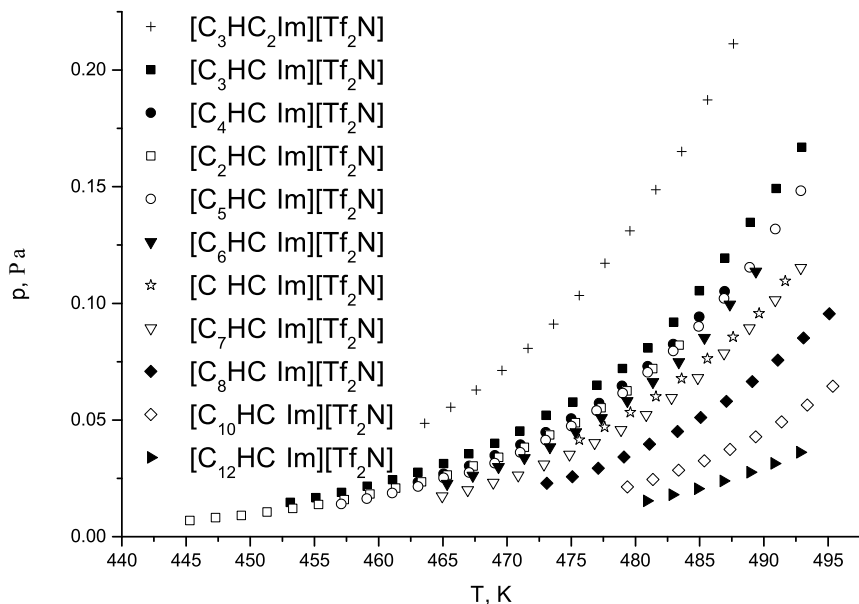


Рис. 3.9. Зависимость $P_{\text{нас.}}$ от температуры для 11 диалкилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имидов

На **рис. 3.9** ИЖ расположены в порядке уменьшения летучести от $[\text{C}_3\text{HC}_2\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$ до $[\text{C}_{12}\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, что позволяет оценить вклад двух вышеперечисленных факторов (кулоновского и ван-дер-ваальсового взаимодействия) в степень ассоциированности ионов. Так, летучесть ИЖ с катионом $[\text{C}_1\text{HC}_1\text{Im}]^+$, обладающим наименьшим размером и молекулярной массой, занимает промежуточное положение среди всех приведенных на рисунке зависимостей. Увеличение длины заместителей при атомах азота приводит к снижению средней плотности заряда катиона и, соответственно, ослаблению кулоновского взаимодействия между ионами. Эта тенденция наблюдается в ряду $[\text{C}_1\text{HC}_1\text{Im}]^+ - [\text{C}_2\text{HC}_1\text{Im}]^+ - [\text{C}_3\text{HC}_1\text{Im}]^+$. Самой высокой летучестью отличается $[\text{C}_3\text{HC}_2\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, что обусловлено как более симметричным строением катиона, так и более сильным экранированием заряда алкильными заместителями. Дальнейшее увеличение длины углеродной цепи от $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}]^+$ до $[\text{C}_{12}\text{HC}_1\text{Im}]^+$ приводит к усилению ван-дер-ваальсового взаимодействия, в результате чего в ряду ИЖ наблюдается монотонное снижение давления паров.

Принято считать [136], что зависимость давления паров ИЖ подчиняется уравнению Клаузиуса – Клапейрона. При этом предпола-

гается, что энтропию испарения можно считать мало зависящей от природы исследуемой ИЖ. Таким образом, температурная зависимость давления паров в основном определяется величиной энтальпии испарения. Сопоставление термодинамических данных по испарению в рядах структурно подобных ИЖ позволяет оценить меру влияния того или иного отличия в структуре на летучесть ИЖ. Масс-спектрометрическим методом были измерены мольные энтальпии испарения ряда ИЖ [30]. Установлено, что пары ИЖ состоят исключительно из нейтральных ионных пар. Процесс испарения описывается кинетикой нулевого порядка при постоянной площади испарения. Из приведенных в статье термодинамических данных следует, что удлинение алкильных заместителей в катионе приводит к некоторому увеличению мольной энтальпии испарения. Например, изменение длины алкильного заместителя в имидазолий-катионе на 6 атомов углерода ($[C_2HC_1Im][Tf_2N]$ и $[C_8HC_1Im][Tf_2N]$) приводит к увеличению мольной энтальпии испарения со 134 до 149 кДж·моль⁻¹.

Природа катиона играет соизмеримую роль. Так ИЖ с диалкилпирролидиниевым катионом имеют на ~ 17 кДж·моль⁻¹ большие энтальпии испарения по сравнению с имидазолиевыми. Природа аниона оказывает более существенный эффект и может давать разницу в мольной энтальпии испарения ИЖ на уровне 30 кДж·моль⁻¹. Так, при 227 °С ИЖ $[C_2HC_1Im][Tf_2N]$ обладает давлением пара на уровне 0.1 Па, а ИЖ $[C_2HC_1Im][CF_3SO_3]$ – 0.013 Па, что обусловлено большей плотностью заряда аниона и, как следствие, более сильным кулоновским взаимодействием между ионами. Наибольшее увеличение энтальпии испарения имеет место лишь при переходе к двухзарядным катионам. Показано [30], что увеличение мольного объема ИЖ приводит к снижению вклада кулоновского и увеличению вклада ван-дер-ваальсового взаимодействия в ассоциацию ионов. По мере возрастания температуры давление паров над жидкостью начинает всё в большей степени определяться кинетикой разложения ИЖ с образованием более летучих продуктов, а не только термодинамикой испарения самой ИЖ [137].

В 2005 году впервые была продемонстрирована возможность высоковакуумной дистилляции ИЖ на примере $[C_{10}HC_1Im][Tf_2N]$ и $[C_{12}HC_1Im][Tf_2N]$ [138], а годом позже ее особенности были изучены с использованием двадцати образцов различного состава и строения [139]. Обнаружено, что вакуумная дистилляция ИЖ, имеющих в составе аммониевый или фосфониевый катион и такие анионы, как $[FAP]^-$, $[C_2H_5SO_4]^-$, $[C_9H_9COO]^-$, при 300 °С сопровождается наибольшим разложением. Имидазолиевые и пирролидиниевые ИЖ с анионами $[Tf_2N]^-$, $[OTs]^-$ и $[PF_6]^-$ в этих же условиях обнаруживают незна-

чительное содержание продуктов распада в дистилляте. На примере $[C_6HC_1Im][Tf_2N]$ показано, что снижение температуры процесса до 150–200 °С позволяет получить ИЖ с чистотой > 99 %.

Вязкость ИЖ находится в широком диапазоне значений – от ~ 10 до более чем 5500 сП [1–6, 140]. На ее величину оказывают влияние как ван-дер-ваальсово взаимодействие и образование водородных связей, которое свойственно молекулярным жидкостям, так и величины зарядов и кулоновское взаимодействие между ионами, характерное для солевых систем. Так вязкость для ИЖ с катионом $[C_4HC_1Im]^+$ в зависимости от вида аниона уменьшается в ряду: $[Cl]^- > [PF_6]^- > [NO_3]^- > [BF_4]^- > [CF_3SO_3]^- > [CF_3CO_2]^- > [(CF_3SO_2)_2N]^- > [(CN)_2N]^- > [(CN)_3C]^-$ [141, 142]. Строение катиона также имеет большое значение. В большинстве случаев введение в структуру длинных алкильных, объемных фенильных или гидроксилсодержащих заместителей увеличивает вязкость.

Еще одной отличительной особенностью многих ИЖ является сильная зависимость вязкости от температуры. Например, для ИЖ на основе диалкилимидазолия с цианогруппами в анионе ($[SCN]^-$, $[(CN)_2N]^-$, $[(CN)_3C]^-$, $[(CN)_4B]^-$) увеличение температуры с 25 до 30 °С приводит к снижению вязкости на 14–22 % [142]. Температурная зависимость для других анионов [143] показана на **рис. 3.10**.

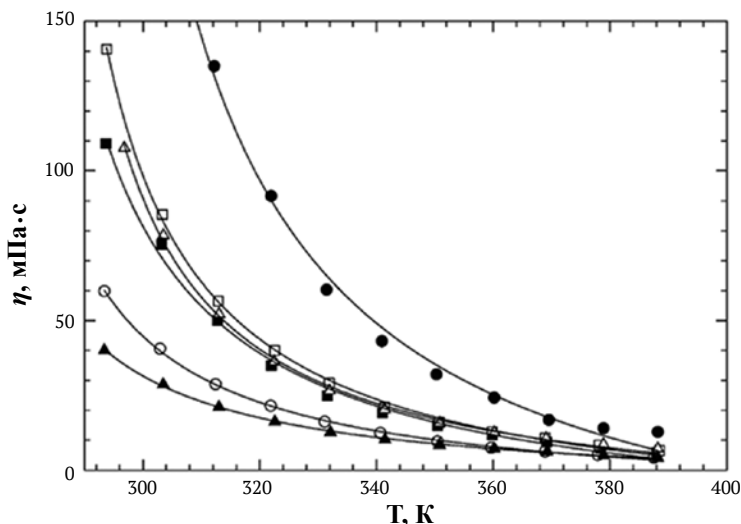


Рис. 3.10. Зависимость вязкости от температуры для ряда ИЖ:

● – $[C_4HC_1Im][PF_6]$, ○ – $[C_4HC_1Im][Tf_2N]$, ■ – $[C_4HC_1Im][BF_4]$,
□ – $[(CH_3)_3N(C_4H_9)][Tf_2N]$, ▲ – $[C_2HC_1Im][Tf_2N]$, △ – $[C_2HC_1Im][C_2H_5SO_4]$

Большинство ИЖ имеют достаточно высокую плотность (1–2.3 г·см⁻³). Наибольших значений достигают плотности ИЖ с перфторированными алкильными заместителями в составе катиона и бис(трифторметилсульфонил)имидным анионом [144]. Плотность ИЖ с диалкилимидазолиевым катионом в зависимости от вида аниона уменьшается в следующем порядке: $[(CF_3SO_2)_2N]^- > [PF_6]^- > [C_2H_5SO_4]^- > [BF_4]^- > [Cl]^- > [(CN)_2N]^-$ [142]. Снижение плотности также наблюдается с увеличением длины и количества алкильных заместителей в катионе (**рис. 3.11**).

Таким образом, плотность ИЖ в большей степени определяется видом аниона, чем типом и строением катиона. Влияние температуры на плотность ИЖ невелико. Повышение температуры с 20 до 70 °C приводит к снижению плотности на 2–3 % [145].

Теплоемкость подавляющего большинства ИЖ при 25 °C находится в диапазоне от 1.2 до 1.9 кДж·кг⁻¹·K⁻¹, или от 300 до 1300 Дж·моль⁻¹·K⁻¹ для массовой и мольной теплоемкостей, соответственно. Этот параметр возрастает практически линейно в интервале температур от 20 до 200 °C и определяется химическим составом и строением ИЖ. Зависимость теплоемкости от температуры для шести ИЖ [146] представлена на **рис. 3.12**.

Для всех ИЖ с увеличением длины и количества алкильных заместителей в катионе наблюдается рост теплоемкости. Природа аниона

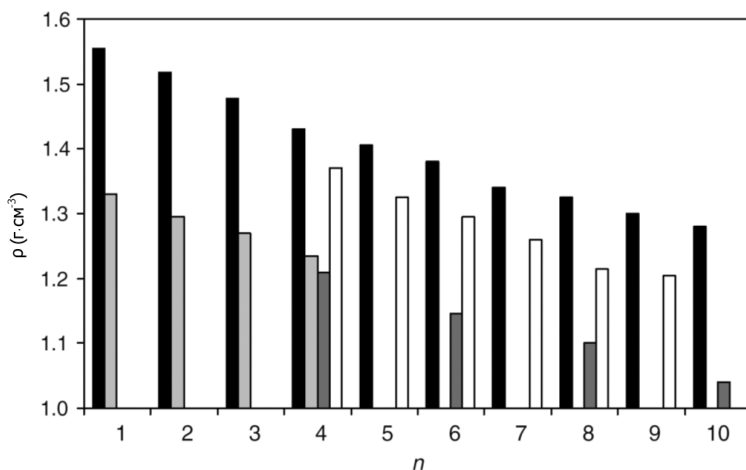


Рис. 3.11. Влияние аниона и катиона на плотность имидазолиевых ИЖ $[C_nHC, Im][X]$ при 25 °C, где $n = 1-10$, а анион $[X] = [(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ (черный, светло-серый, темно-серый и белый цвета, соответственно)

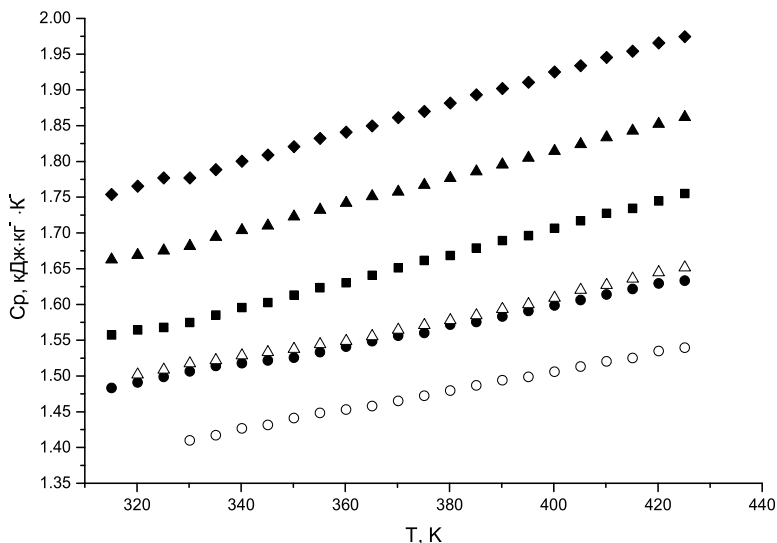


Рис. 3.12. Зависимость теплоемкости от температуры для ряда ИЖ:

◆ – $[\text{C}_8\text{HC}_1\text{Im}][\text{OTf}]$, ▲ – $[\text{C}_6\text{HC}_1\text{Im}][\text{OTf}]$, ■ – $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{OTf}]$,
 △ – $[\text{C}_6\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, ● – $[\text{C}_2\text{HC}_1\text{Im}][\text{OTf}]$, ○ – $[\text{C}_4\text{Py}][\text{Tf}_2\text{N}]$

оказывает несколько больший эффект. Однако если расположить ИЖ с катионом $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}]^+$ и различными анионами в порядке уменьшения теплоемкости, то ряды для молярной $[\text{Br}]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{BF}_4]^- > [(\text{CN})_2\text{N}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ и массовой $[\text{Cl}]^- > [(\text{CN})_2\text{N}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{CF}_3\text{SO}_3]^- > [\text{Br}]^- > [\text{PF}_6]^- > [(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ теплоемкости не совпадут [145, 147–149]. Отметим, что молярная теплоемкость хорошо коррелирует с размером аниона и молекулярной массой ИЖ [150].

В настоящее время количество публикаций, посвященных изучению теплопроводности ИЖ, невелико [151–155]. Приведенные величины охватывают порядка двадцати наиболее распространенных ИЖ, что позволяет довольно точно оценить влияние химического состава, строения и различных физических факторов на теплопроводность. Основываясь на имеющихся данных, можно заключить, что теплопроводность (λ) практически всех изученных ИЖ находится в интервале $0.1\text{--}0.22 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Так, теплопроводности $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{BF}_4]$ и $[\text{C}_2\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$ равны $0.162 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и $0.120 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, соответственно [156]. Присутствие в образце ИЖ примесей воды или неорганических солей приводит к завышению значений λ . Теплопроводность ИЖ мало зависит от температуры, типа и строения катиона, однако вид аниона оказывает на нее значительное влияние (рис. 3.13).

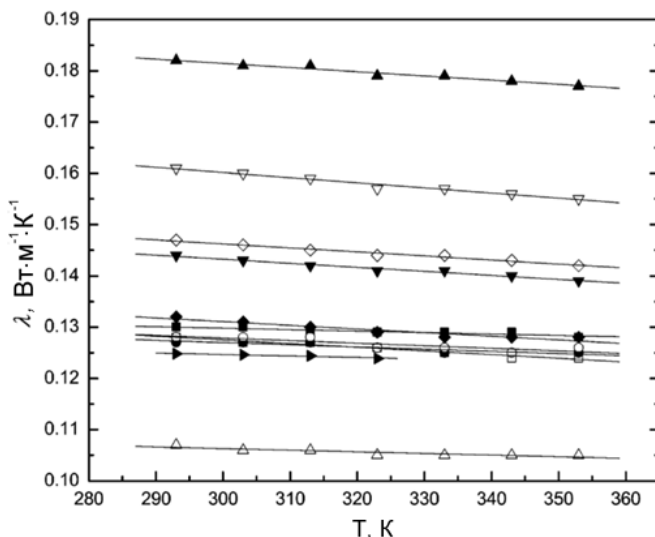


Рис. 3.13. Зависимость теплопроводности от температуры для ряда ИЖ: $\blacksquare$ – $[\text{C}_2\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $\square$ – $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $\bullet$ – $[\text{C}_6\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $\circ$ – $[\text{C}_8\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $\blacklozenge$ – $[\text{C}_1\text{HC}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $\bullet$ – $[\text{C}_4\text{HC}_1\text{Im}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $\blacktriangle$ – $[\text{C}_2\text{HC}_1\text{Im}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$, $\triangle$ – $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{FAP}]$, $\blacktriangleright$ – $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $\blacktriangledown$ – $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})][\text{Tf}_2\text{N}]$, ∇ – $[(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{P}(\text{C}_{14}\text{H}_{29})][\text{Cl}]$

Значения λ , приведенные на **рис. 3.13** для 11 ИЖ, получены в интервале температур от 20 до 80 °С. Для всех ИЖ наблюдается линейное снижение теплопроводности с ростом температуры. Наименьшей теплопроводностью обладают ИЖ с FAP[−] анионом, в частности для $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{FAP}]$ при 20 °С она равна 0.107 $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Теплопроводность ИЖ с анионом $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$, в изученном интервале температур находится в достаточно узком численном диапазоне – 0.124–0.134 $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Изучению коррозионной активности ИЖ посвящено значительное количество работ [157–163]. Помимо химической природы ИЖ, температуры и длительности эксперимента, на коррозию металлов оказывают влияние такие факторы, как присутствие воды, кислорода, а также наличие примесей галогенид-ионов, что встречается особенно часто. Как известно, галогенид-ионы являются ионами-активаторами, препятствующими пассивации металла и способствующими развитию питтинговой коррозии. Были проведены коррозионные испытания меди, никеля, латуни (60 % Cu, 40 % Zn), стали AISI 1018 (0.14–0.20 % C, 0.60–0.90 % Mn) и сплава инконель 600 (Ni-Cr-Fe) в сре-

де ИЖ $[C_4H_9Im][Tf_2N]$ при комнатной температуре [157]. По данным квазистационарных ($0.1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) потенциодинамических измерений, в случае инконеля, никеля и латуни наблюдаются похожие зависимости, имеющие выраженную область пассивности, характеризующуюся токами порядка $3 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. В случае меди токи в пассивной области достигают нескольких десятков $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Наибольшие анодные токи наблюдаются в случае стали. Коррозионные испытания, проведенные в течение 2 суток при различных температурах от 150 до 325 °С при контакте с воздухом, показывают, что наименее устойчивым металлом оказывается медь, а сталь, инконель и никель оказываются устойчивыми при 250 °С. При более высоких температурах наблюдается питтинговая коррозия, впрочем, не сопровождаемая заметной потерей массы образцов. Наиболее устойчивым материалом (вплоть до 300 °С) оказывается латунь. Питтинговая коррозия наблюдается только при 325 °С.

Методом потенциодинамических измерений при комнатной температуре была изучена коррозионная активность ИЖ с диалкилимдазолиевым катионом и различными анионами ($[Cl]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$) по отношению к стали [159]. Для всех изученных ИЖ получены достаточно низкие скорости коррозии, составляющие 6–13 мкм/год. Также, по данным вольтамперометрии [160], предполагается высокая коррозионная устойчивость нержавеющей стали марки AISI 304 (близкая по составу к 08X18N10T) при комнатной температуре в среде ИЖ $[C_4C_1Pyrr][Tf_2N]$. Результаты циклической вольтамперометрии [161, 162] позволяют сделать вывод о пассивности алюминия в широком диапазоне потенциалов в среде ИЖ с анионом $[Tf_2N]^-$. В пользу достаточной стабильности алюминия в среде разнообразных ИЖ с указанным анионом говорит его широкое применение в качестве подложки катодов в литиевых аккумуляторах с электролитом на основе ИЖ.

Была изучена возможность снижения скорости коррозии в среде ИЖ при высоких температурах путем введения ингибиторов, обычно применяемых для данного вида сплавов [163]. В качестве объектов исследования были выбраны низколегированная хромистая сталь марки AISI 100Cr6 и бронза CuSn8P. Эксперимент проводился при температурах 150 и 175 °С. В качестве жидких сред выбраны две ИЖ – бис(трифторметилсульфонилимиды) холина и бутилтриметиламмония. К ИЖ добавляли 1.5 % воды. Природа катиона ИЖ оказывает существенное влияние на скорость коррозии – в случае бронзы бис(трифторметилсульфонилимид) холина оказывается в несколько раз менее коррозионно-активной средой. В случае стали различие между двумя ИЖ оказывается намного менее существенным. Добавка стеариновой кислоты к ИЖ в количестве 0.5 % приводит к многократ-

ному снижению скорости коррозии стали – на 80–96 %, в зависимости от природы ИЖ и температуры. Для бронзы эффективным ингибитором коррозии оказывается бензотриазол, также приводящий к снижению скорости коррозии на 45–93 % [163]. Исходя из имеющихся литературных данных, можно заключить, что коррозионное воздействие ИЖ с анионом $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ на нержавеющие стали и алюминий незначительно.

Благодаря чрезвычайно низкому давлению насыщенных паров, ИЖ можно рассматривать в качестве перспективных теплоносителей для использования в ракетно-космической отрасли. Радиационная устойчивость – один из наиболее важных параметров для этой области применения. Однако работ, посвященных исследованию радиационной стабильности ИЖ, немного [164, 165]. Показано, что наиболее широко изученные ИЖ являются достаточно устойчивыми к воздействию гамма-излучения. Под воздействием излучения ^{137}Cs (1.175 МэВ) в дозе до 1200 кГр в ИЖ $[C_4H_5Im][PF_6]$ и $[C_4H_5Im][Tf_2N]$ происходит накопление не более чем 1 % нелетучих продуктов радиолиза. Радиолиз катиона сопровождается деалкилированием с возникновением соответствующих алкильных радикалов; анион разрушается с образованием радикалов $F\cdot$ (из $[PF_6]^-$ аниона) и $CF_3\cdot$ (из $[(CF_3SO_2)_2N]^-$). Среди конечных продуктов разложения – вода и некоторое количество HF (в случае $[PF_6]^-$). Образование окрашенных продуктов радиолиза характерно, главным образом, для диалкилимидазолиевых ИЖ и в значительно меньшей степени наблюдается для ИЖ с диалкилпирролидиниевым катионом [165]. Вязкость ИЖ $[C_4H_5Im][Tf_2N]$ после облучения в дозе 525 кГр увеличивается на 40 % [164].

Современные исследования, касающиеся токсикологии ИЖ в основном направлены на определение их опасности по отношению к окружающей среде, главным образом к воде. Поэтому значительная часть работ посвящена изучению их токсичности по отношению к гидробионтам, например дафниям. Кроме того, существенная часть работ по фармакологическим и токсикологическим свойствам ИЖ в настоящее время выполняется с использованием культур клеток (как правило, злокачественных, из-за их способности к неограниченному делению). Изучение токсичности по отношению к теплокровным с целью прогнозирования связанных с использованием ИЖ производственных рисков вызывает, по-видимому, меньший интерес по сравнению с изучением экологических рисков вследствие традиционного отнесения ИЖ к тематике “green chemistry”.

Выгодным отличием ИЖ от органических растворителей является их нелетучесть, что само по себе в значительной степени снижает связанные с этим производственные риски, обусловленные загрязне-

нием воздуха парами. Возможность интоксикации через дыхательные пути может возникнуть только в случае образования аэрозолей или летучих продуктов термического разложения ИЖ. Токсическое действие ИЖ может быть обусловлено биологической активностью катионов и анионов, их составляющих. Биологическая активность и токсичность четвертичных аммониевых солей является достаточно хорошо изученной. Прежде всего, следует отметить их ганглиоблокирующее действие. В частности, галогениды тетраэтиламмония вызывают снижение сердечной деятельности, дыхательной активности, расширение зрачка и двигательные нарушения. Для хлорида тетраэтиламмония доза, вызывающая гибель половины подопытных животных, (LD_{50}), составляет $2630 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (крысы, перорально). Существенное значение имеет скорость введения вещества в организм. При более медленном введении токсичность снижается. Заметных хронических эффектов при введении вещества в сублетальных дозах не обнаруживалось.

Бис-четвертичные аммониевые соли также обладают ганглиоблокирующим действием, что обуславливает их применение в качестве гипотензивных и ганглиоблокирующих лекарственных средств (пентамин, бензогексоний, пентолиний). Для последнего LD_{50} составляет $512 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (мыши, перорально) [166] и $890 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (крысы, перорально) [167].

Была изучена кинетика распределения и выведения $[C_4H_9N^+Im][Cl^-]$ на мышах и крысах с использованием радиоактивной метки [168]. Показано, что введенное вещество в дозах до $50 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ (при LD_{50} $550 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, мыши, перорально) быстро и полностью выводится почками, практически не подвергаясь метаболизму как при пероральном, так и при внутривенном введении. Также не было обнаружено каких-либо заметных эффектов при многократном введении вещества.

При нажном нанесении ($0.19 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$) количество поглощенного вещества существенно зависит от растворителя. Так, в случае нанесения ИЖ в виде раствора в ДМФА абсорбция составляет 12 %, а в случае водного раствора – только 1.1 %. Нанесение в дозах $1.9 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ вызывает раздражение кожных покровов. Использование еще больших доз ($2000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$, в смеси с водой) также вызывает у крыс только раздражение кожи, но не системное отравление. В случае мышей при нажном нанесении $[C_4H_9N^+Im][Cl^-]$ в смеси с ДМФА в той же дозе проявлялось системное токсическое действие [168].

Похожие результаты были получены в аналогичных экспериментах с хлоридами N-бутилпиридиния [169] и N-бутил-N-метилпирролидиния [170]. Эти вещества характеризуются несколько большей биодоступностью при нанесении на кожу, по сравнению с

[C₄HC₁Im][Cl]. Влияние природы растворителя на проникновение ИЖ через кожу аналогично таковому для [C₄HC₁Im][Cl]. Отмечено, что при многократном введении [C₄C₁Pyrr][Cl] в дозе 50 мг·кг⁻¹ у животных не отмечалось ни признаков отравления, ни гистологически выявляемых изменений в печени и почках [170].

Влияние длины алкильного радикала на токсичность имидазольных ИЖ изучалось на разнообразных объектах, в том числе на культурах злокачественных клеток, микроорганизмах, мелких гидробионтах, улитках. Во всех случаях было обнаружено увеличение токсичности ИЖ с увеличением длины углеродной цепи. Предполагается, что этот эффект связан с увеличивающимся мембранотоксическим действием на клетки [171]. В опытах на мышах показано, что [C₈HC₁Im][Br] обладает выраженным гепатотоксическим действием. Отравление сопровождается увеличением печени и изменением активности ферментов. LD₅₀ составляет 35–52 мг·кг⁻¹ (мыши) [172, 173]. Таким образом, при сравнении токсичности ИЖ с катионами [C₄HC₁Im]⁺ и [C₈HC₁Im]⁺ оказывается, что удлинение углеродной цепи приводит к увеличению отношения *метаболизм / экскреция*. Видимо, это отличие, в том числе, может быть связано и с разной активностью белков-транспортёров органических катионов [169] по отношению к катионам с различной липофильностью.

Токсичность солей неорганических фторсодержащих ионов невысока: 1500 мг·кг⁻¹ (мыши, перорально) для NaPF₆ [174] и 550 мг·кг⁻¹ (крысы, подкожно) для NaBF₄ [175]. Для малорастворимого тетрафторбората калия пероральная LD₅₀ оказывается намного большей и составляет 5854 мг·кг⁻¹ (крысы). ИЖ с этими анионами по токсичности не отличаются принципиально от галогенидов. Для [C₄HC₁Im][PF₆]⁻ LD₅₀ составляет 300–500 мг·кг⁻¹ (крысы, перорально) и более 2000 мг·кг⁻¹ при накожном нанесении [176]. ИЖ 3-(гексилосиметил)-1-метилимидазолий тетрафторборат характеризуется величиной LD₅₀, равной 1370–1400 мг·кг⁻¹ (крысы, перорально) [177].

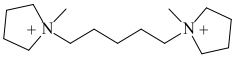
Соли трифторметансульфокислоты (трифлаты) характеризуются невысокой токсичностью. Так, приводимая величина LD₅₀ составляет 1605 мг·кг⁻¹ (крысы, перорально) [178]. По-видимому, трифлат-анион является химически весьма прочным соединением, и поэтому не метаболизируется. Для бис(трифторметилсульфонил)имида (трифлимида) лития LD₅₀ составляет значительно меньшую величину (160 мг·кг⁻¹, крысы, перорально) [179], однако при этом следует принимать во внимание и токсичность лития. Поэтому данную величину не следует считать однозначно характеризующей трифлимида как более токсичные соединения. Вместе с тем, учитывая способность этого аниона к образованию гидрофобных солей, нельзя исключать, напри-

мер, его взаимодействие с заряженными участками белковых молекул, приводящее к нарушению их конформации, а также мембранами клеток, что, собственно, и может служить объяснением его повышенной токсичности по сравнению с менее объемным и гидрофильным трифлат-ионом.

Таким образом, ИЖ можно в целом оценивать как относительно малотоксичные соединения. Среди найденных и рассмотренных в настоящем обзоре данных нет указаний на кумулятивные эффекты, канцерогенность и мутагенность ИЖ.

Приведенные величины LD_{50} являются обычными для многих промышленно важных органических и неорганических веществ. Используя справочные данные для сопоставления токсичности различных классов соединений и места ИЖ среди них, можно составить сравнительную таблицу, в которой соединения расположены в порядке уменьшения значения LD_{50} и, соответственно, увеличения токсичности (табл. 3.6).

Таблица 3.6. Сравнительный анализ токсичности различных соединений

Вещество	LD_{50} , мг·кг ⁻¹ , перорально	Объект
Этанол	7060	Крысы
NaCl	3000	Крысы
Тетраэтиламмония хлорид	2630	Крысы
CF ₃ SO ₃ Na	1605	Крысы
3-(Гексилоксиметил)-1-метилимидазолий тетрафторборат	1370–1400	Крысы
$^-OOC(CHON)_2COO^-$  Пентолиний	512 890	Мыши крысы
Фенол	650	Крысы
[C ₄ HC ₁ Im][Cl]	550	Мыши
[C ₄ HC ₁ Im][PF ₆]	300–500	Крысы
Аспирин	200	Крысы
Кофеин	140	собаки
Мышьяк	15	крысы

Рассмотрим достоинства и недостатки ИЖ как теплоносителей. Физико-химические свойства ИЖ в зависимости от химической природы катиона и аниона могут варьироваться в очень широком диапа-

зоне. Но природа аниона оказывает на них гораздо большее влияние, чем тип катиона. Например, сочетание некоторых азотсодержащих органических катионов с такими анионами, как $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[PF_6]^-$, обеспечивает достаточно высокую термическую стабильность и гидрофобность соединения. ИЖ с анионами $[(CN)_2N]^-$, $[NO_3]^-$, $[BF_4]^-$, $[Cl]^-$, $[SO_4]^{2-}$ обладают выраженными гидрофильными свойствами. Введение в структуру анионов $[(CN)_2N]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$, $[BF_4]^-$ позволяет получить органические соли с наименьшей вязкостью. Наиболее термостойки ИЖ с пирролидиниевыми и имидазолиевыми катионами, а наименее – пиридиниевые, нециклические тетраалкиламмониевые и фосфониевые. Из имеющихся литературных данных следует, что самой высокой изотермической устойчивостью обладают ИЖ с анионом $[PF_6]^-$, хотя в условиях равномерного нагрева наибольшую термостойкость показали ИЖ с $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ -анионом.

Одной из наиболее важных особенностей ИЖ, обусловленной ионным характером жидкого состояния, является практически полное отсутствие давления насыщенных паров при нормальных условиях. ИЖ являются единственным классом органических соединений, которые в жидком состоянии характеризуются низким давлением насыщенных паров (ниже 10^{-3} мм рт. ст.) при температурах выше $250^\circ C$.

Другой важный параметр теплоносителя – вязкость – в случае ИЖ сильно зависит от химической природы аниона. Например, вязкость имидазолиевых ИЖ с анионом $[PF_6]^-$ почти на порядок выше, чем с $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ -анионом.

Характер и степень коррозионного воздействия ИЖ на металлы и конструкционные сплавы также определяется химической природой аниона. Среди галогенсодержащих ИЖ наименьшую коррозионную активность проявляют жидкости с анионом $[(CF_3SO_2)_2N]^-$. К наиболее устойчивым в среде ИЖ можно отнести такие металлы и сплавы, как алюминий, сталь, латунь, к наименее – медь, железо, никель.

Разработка новых теплоносителей на основе ИЖ включает поиск возможностей увеличения термической стабильности ИЖ и, в частности, их эксплуатационной температуры. Возможным решением вышеупомянутых задач является синтез кремнийорганических «гибридных» ИЖ путем введения различных солевых азотсодержащих фрагментов в состав низкомолекулярных органосилоксанов. С одной стороны, это позволит существенно снизить давление насыщенных паров кремнийорганического соединения до величин, характерных для ИЖ. С другой – можно ожидать снижения вязкости и коррозионного воздействия «гибридной» ИЖ на металлы и некоторого увеличения термической и радиационной стабильности ИЖ.

Ионные жидкости, содержащие кремний в своей структуре, являются относительно мало изученными по сравнению с аналогичными «углеродными» аналогами. Тем не менее в ряде работ были предложены возможные способы синтеза и применения таких ИЖ. Так, в работе [180] было обнаружено, что ИЖ, содержащая кремниевые группы, подходит наилучшим образом для использования в качестве мембраны, чтобы разделять потоки газа, содержащего CO_2 , N_2 и CH_4 . В работе [181] было предложено использовать ИЖ на основе 1-метил-3-триметилсилил-метилимидазолия в качестве электролитного геля для сенсibilизированных красителем солнечных батарей.

Впервые синтезированы ИЖ на основе кремния были в 2005 году: в работе [182] авторы изучали влияние атомов кремния на физико-химические параметры ИЖ с катионами 1-метил-3-триметилсилил-метилимидазолия и, в качестве объекта сравнения, – 1-метил-3-неопентилимидазолия с анионами $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ и $[\text{BF}_4]^-$ (см. **рис. 3.14**).

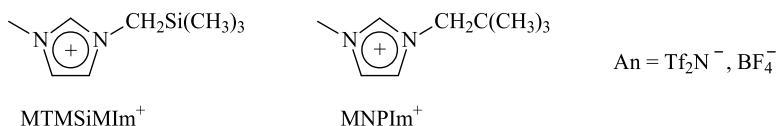


Рис. 3.14. Структуры и обозначения ИЖ на основе кремния [MTMSiIm][An] и его «углеродный» аналог [MNPIIm][An]

Как видно из **табл. 3.7**, при переходе к ИЖ с кремнием плотность и молекулярная масса изменяются незначительно, однако вязкость существенно уменьшается (почти в 7 раз). Авторы исследовали эти ИЖ методами теории функционала плотности (DFT, B3LYP/6-311+G(d,p)) и показали, что такое изменение, прежде всего, связано с тем, что в ИЖ, содержащей кремний, межмолекулярные взаимодействия меж-

Таблица 3.7. Физико-химические свойства некоторых ИЖ с атомом кремния

ИЖ	М, г/моль	ρ , г/см ³	$\eta_{\text{дин}}$, сП	Ссылка
[MTMSiIm][BF_4]	256	1.22	631	182
[MNPIIm][BF_4]	240	1.23	4638	182
[MTMSiIm][Tf_2N]	449	1.46	98.3	182
[MNPIIm][Tf_2N]	433	1.50	161.0	182
[PhSiIm][Tf_2N]	511	1.40	312.2	185
[SiOSiIm][Tf_2N]	523	1.32	89.0	185

ду ионами в растворе существенно слабее, чем в аналогичной углеродной ИЖ. В другой теоретической работе [183] также изучали этот эффект и обнаружили, что совместные вращательные и вращательно-поступательные колебания ионных пар приводят к понижению вязкости в ИЖ, содержащих кремний.

В работе [184] впервые были изучены ИЖ на основе катиона пирролидина, содержащего в своей структуре силоксановый фрагмент (**рис. 3.15**). Авторы исследовали возможность применения данных ИЖ для стабилизации мицелл в водных растворах.

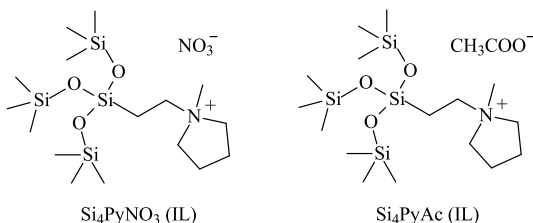


Рис. 3.15. Структуры и обозначения ИЖ на основе пирролидина, содержащего в своей структуре силоксановые фрагменты

Благодаря тому, что межфазная активность силиконовых ПАВ сильно зависит от числа атомов кремния в их структуре, силоксановая часть, ориентированная «наружу» мицеллы, имеет форму «зонтика» в водном растворе. Было отмечено, что данные ИЖ обладают выдающимися свойствами: значение поверхностного натяжения водного раствора для ИЖ Si_4PyNO_3 ($c = 10^{-3}$ М) достигает $30 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$, т. е. такие ИЖ ожидаемо являются анти-ПАВ для воды. Причем отмечается большая роль аниона – значение ККМ (критической концентрации мицеллообразования) растет следующим образом: $[\text{NO}_3]^- < [\text{Cl}]^- < [\text{CH}_3\text{COO}]^-$. Как отмечают авторы, введение атома кремния в структуру ИЖ показывает значительное снижение поверхностного натяжения водных растворов по сравнению с аналогичными углеродсодержащими ИЖ [184]. К сожалению, авторы не привели каких-либо физико-химических характеристик самих ионных жидкостей.

В работе [185] была синтезирована ИЖ, включающая в себя дисилоксановый фрагмент Si-O-Si , присоединенный к катиону имидазолия, а также ИЖ $[\text{TMSiMMIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и ее аналог, где одна группа $-\text{CH}_3$ заменена на фенил (**рис. 3.16**).

Авторы отмечают, что зависимости вязкости всех ИЖ от температуры не подчиняются уравнению Аррениуса (**рис. 3.17**), и для аппроксимации данной зависимости было использовано уравнение Фогеля

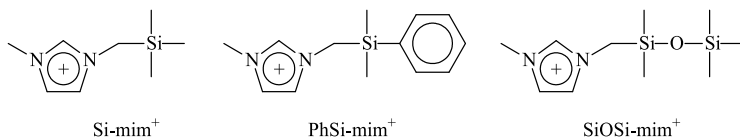


Рис. 3.16. Структура и обозначения кремнийсодержащих ИЖ

– Таммана – Фулчера [186], которое может быть записано следующим образом:

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left[\frac{DT_0}{T - T_0}\right]$$

где η – вязкость, T – температура, η_0 – максимальная вязкость, D – параметр хрупкости, T_0 – температура в точке, где вязкость теряет линейную зависимость.

Отметим, что вязкость ИЖ с дисилоксановым фрагментом практически не отличается от ИЖ, содержащей всего лишь один атом кремния и имеющей молекулярную массу почти на 100 г·моль⁻¹ меньше. ИЖ с фенильным заместителем демонстрирует повышение вязкости в 2 раза, что, по-видимому, связано с увеличением размера катиона. Авторы также моделировали поведение этих ИЖ и пришли к выводу, аналогичному сделанному в работах [183, 184], что ключевой фактор в столь значительном изменении вязкости – сильное межмолекулярное взаимодействие между бензольными кольцами, а малая вязкость и низкая температура стеклования ИЖ с дисилоксановым фрагментом, по-видимому, обусловлены гибкостью структуры Si-O-Si.

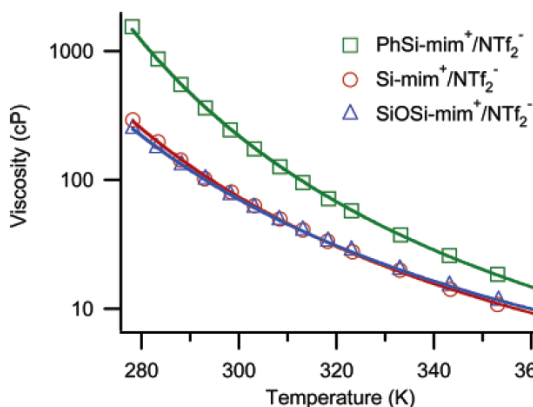


Рис. 3.17. Зависимость вязкости от температуры для ИЖ с атомами кремния

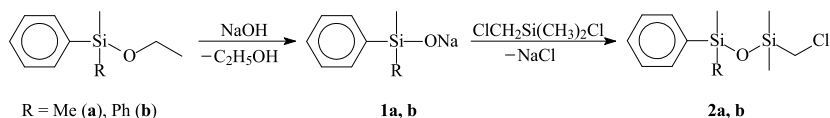
В настоящее время моно- и дикатионные четвертичные аммониевые соли, содержащие кремнийорганический фрагмент, достаточно широко описаны в литературе. К ним относятся продукты кватернизации третичных аминов (циклических [187–189] и ациклических [187, 190–192]), пиридина [193–196] и имидазола [183, 197] различными галоген- и ди(галогеналкил)силоксанами. Большинство соединений получено в виде галогенидов, и их физико-химические свойства практически не изучены. Среди возможных областей применения полученных солей авторы рассматривают использование их в качестве ПАВ, антивспенивателей, добавок к маслам и полимерам, аппретов для стекловолокна, смазочных материалов [198]. Соли, содержащие в структуре катиона два атома азота, дисилоксановый фрагмент и углеводородные заместители большой длины, запатентованы в качестве темплатов для синтеза мезопористых материалов [199].

Работ, посвященных синтезу силоксан-содержащих ИЖ (солей, имеющих $T_{пл} < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) с анионами, отличными от галогенидов, очень мало [183, 190, 197]. Описаны бис(трифторметилсульфонил)имиды и бис(оксалато)бораты тетраалкиламмониевых катионов, содержащих пентаметилдисилоксановый фрагмент [190]. Представленные соли имеют низкие температуры стеклования (-30 – $(-60)\text{ }^{\circ}\text{C}$) и могут быть применены в качестве электролитов. Осуществлен синтез имидазолиевых и пирролидиниевых ИЖ с пентаметилдисилоксановым и разветвленным гептаметилтрисилоксановым фрагментом в составе катиона [183, 185, 197]. В качестве противоионов авторами [197] использованы анионы $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ и $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_4^-$. Все полученные соединения охарактеризованы спектроскопическими методами, измерена вязкость и электропроводность при различных температурах. Отметим, что введение атомов кремния в имидазолиевый катион ионной жидкости, в том числе и введение дисилоксанового фрагмента Si-O-Si , приводит к значительному снижению вязкости по сравнению с «углеродными» аналогами таких ИЖ. Однако, помимо вязкости, влияние кремния на другие физико-химические свойства ИЖ до сих пор не было оценено за исключением наших последних работ.

В наших работах были синтезированы и изучены физико-химические свойства ИЖ, содержащих органосилоксановый фрагмент в составе катиона, с целью оценки перспективности использования таких соединений в качестве теплоносителей для применения в открытом космосе [200–205]. ИЖ-теплоноситель для использования в условиях динамического вакуума, помимо приемлемых теплофизических характеристик, должен обладать определенной комбинацией физико-химических свойств. Из них наиболее значимыми являются давление насыщенных паров, термическая стабильность, вязкость

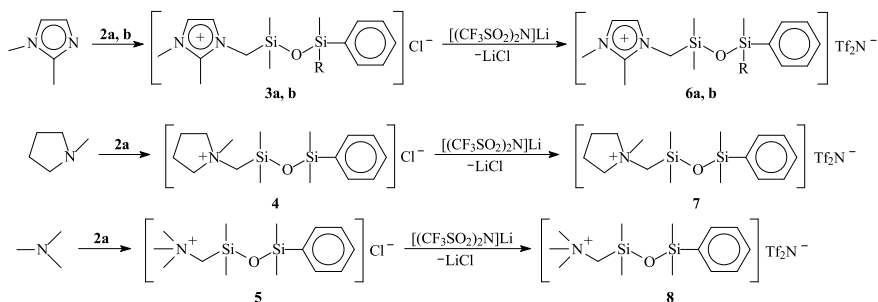
и температура плавления. Для исследования физико-химических свойств ИЖ, которые потенциально могут быть использованы в качестве теплоносителей, были выбраны имидазолий, пирролидиний и аммоний бис(трифторметилсульфонил)имиды, имеющие в составе дисилоксанового фрагмента 1 или 2 фенильных заместителя. Синтез каждой ИЖ включает 4 стадии. Первые две – получение хлорметилорганодисилоксана – в общем виде представлены на схеме 3.1.

Схема 3.1



Присоединение хлорметилорганодисилоксанов к аминам и последующий ионный обмен проведены в соответствии со **схемой 3.2**.

Схема 3.2



Все синтезированные ИЖ с анионом $[\text{TF}_2\text{N}]^-$ являются жидкими при комнатной температуре. Обнаружить кристаллизацию при охлаждении ни в условиях ДСК, ни в условиях экспериментов с большими количествами для соединений **6a–b**, **7a** и **8a** не удалось. Поэтому в **табл. 3.8** приведены температуры стеклования, определенные методом ДСК.

Значения вязкости для трех ИЖ с одинаковым кремнийорганическим заместителем (соединения **6–8a**) практически совпадают. Это свидетельствует о том, что в данном случае влияние солевого центра на вязкость в большей степени обусловлено электростатическим взаимодействием между ионами, чем химической природой катиона. Введение второго фенила в состав дисилоксанового фрагмента увеличивает вязкость имидазолиевой ИЖ более чем в 6 и 2 раза при 25 °C и 77 °C, соответственно (соединения **6a–b**). Влияние темпера-

туры на вязкость также более выражено для ИЖ с двумя фенилами. Увеличение температуры на ~ 50 °С приводит к снижению вязкости соединения **6b** в ~ 20 раз.

Таблица 3.8. Физико-химические свойства соединений **6a-b**, **7a** и **8a**

Соединение	T _{разл.} / °С	T _{стекл.} / °С	Вязкость / мПа·с		Плотность / г·см ⁻³ 25 °С
			25 °С	77 °С	
6b	403	-37	970.0	45.2	1.29
6a	397	-60	150.5	18.5	1.32
7a	376	-58	161.2	20.8	1.30
8a	344	-58	165.0	23.8	1.32

Если сравнивать вязкости имидазолиевой ИЖ с одной фенильной группой в составе дисилоксана (соединение **6a**) и 1-алкил-2,3-диметилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имидов, то значение для соединения **6a** (150 мПа·с) окажется промежуточным между 131 и 170 мПа·с для 1-гексил- и 1-гептил-2,3-диметилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имидов, соответственно [150, 206]. При этом силоксановый заместитель соединения **6a** содержит 14 атомов, отличных от атомов водорода. Таким образом, введение силоксановых фрагментов в состав ИЖ взамен алифатических позволяет получать соединения, имеющие меньшую вязкость при более высокой молекулярной массе.

Термическая стабильность синтезированных ИЖ была исследована методом ТГА в атмосфере аргона (**рис. 3.18**).

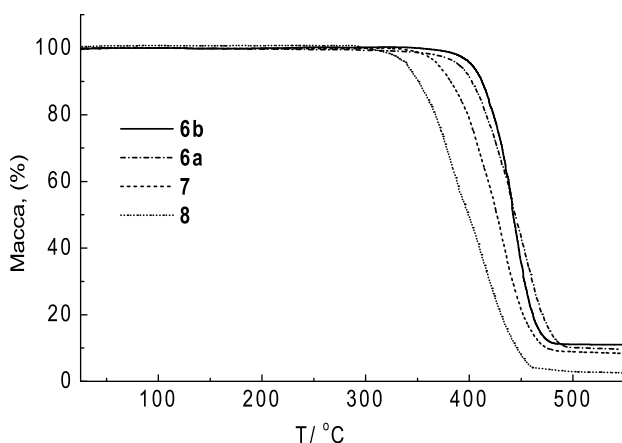
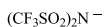
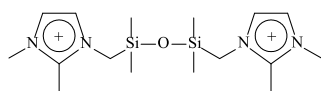


Рис. 3.18. Кривые ТГА соединений **6a-b**, **7a** и **8a** (10 °С/мин, в аргоне)

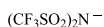
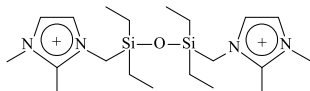
Поведение структурно подобных ИЖ в условиях ТГА показывает, что термостабильность – суммарная величина, и вклад каждого из ионов определяется их химической природой [128, 129]. Термостойкость катионов с силоксановым фрагментом снижается в порядке имидазолий > пирролидиний > аммоний. $T_{\text{разл.}}$ соединений **6a** и **6b** различается незначительно. Введение второго фенила в состав дисилоксанового фрагмента увеличило $T_{\text{разл.}}$ всего на 6 °С.

Можно сделать вывод, что из 4 синтезированных ИЖ, содержащих один органосилоксановый фрагмент в составе катиона, наиболее подходящим для использования в качестве теплоносителя является 1,2-диметил-3-(1',1',3',3'-тетраметил-3'-фенилдисилоксанил)метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид.

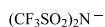
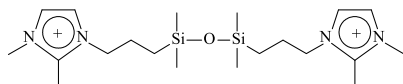
Таким образом, на данный момент получены термостойкие (~400 °С), низколетучие (2–3 мг·час⁻¹·см⁻²) и маловязкие монокатионные ИЖ (110–120 сСт), которые уже могут быть использованы в качестве теплоносителей в вакууме. Введение в структуру дисилоксановой монокатионной жидкости второго имидазолиевого катиона и получение дикатионной ИЖ еще на два порядка снижает летучесть (до 0.04 мг·час⁻¹·см⁻²), но синтезированные ИЖ обычно находятся в кристаллическом состоянии при комнатной температуре ($T_{\text{пл}} = 50\text{--}60$ °С) [201]. ИЖ с двухзарядными катионами характеризуются большими энтальпиями испарения и меньшей летучестью в вакууме. Вместе с тем для них характерны более высокие значения температуры плавления и вязкости. Введение кремнийорганического фрагмента в структуру дикатионных ИЖ может представлять интерес в целях снижения их вязкостей и температур плавления при сохранении низкой летучести.



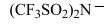
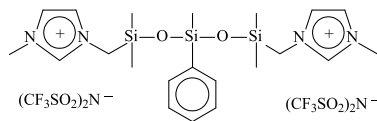
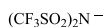
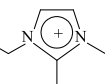
ИЖ-1



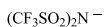
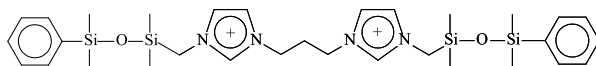
ИЖ-2



ИЖ-3



ИЖ-4



ИЖ-5

Синтез ИЖ проводился в три стадии. Первая стадия синтеза ИЖ-1 – ИЖ-3 – гидролитическая конденсация соответствующих хлоралкил-дисилоксанов [207, 208], которые затем использовались для кватернизации 1,2-диметилимидазола. После этого из полученных солей ионным обменом были получены соответствующие ИЖ. Синтез ИЖ-4 на первой стадии включал получение трисилоксана путем гидролитической конденсации смеси монофункционального (хлорметилдиметилхлорсилан) и бифункционального (фенилметилдихлорсилан) прекурсоров. Катион ИЖ-5 был синтезирован путем кватернизации 1,3-ди(имидазолил-1)пропана 1,1,3,3-тетраметил-1-хлорметил-3-фенилдисилоксаном (синтез описан нами в [205]). Введение фенильных групп в структуры ИЖ-4 и ИЖ-5 должно увеличить радиационную стойкость полученных соединений.

ИЖ-1 и ИЖ-2 оказались кристаллическими соединениями со сравнительно высокими для ИЖ температурами плавления (**табл. 3.9**). Остальные соединения при комнатной температуре являются жидкими. В **табл. 3.9** для них приведены температуры стеклования. Характерно, что температуры плавления для ИЖ-1 и ИЖ-2 практически совпадают. Заметное снижение температур стеклования при замене метильных групп этильными, известное, в частности, для поли(диалкилсилоксанов) [209], для изученных ИЖ не наблюдается. Их высокие температуры плавления определяются сравнительной жесткостью структуры и малым расстоянием между катионными центрами, а не природой заместителей при атомах кремния. Увеличение расстояния между катионными центрами (ИЖ-3, ИЖ-4) или введение двух независимых силоксановых фрагментов в структуру катиона (ИЖ-5) позволяет получить жидкости с весьма низкими температурами стеклования.

Температурные зависимости кинематической вязкости для ИЖ-3 – ИЖ-5 показывают, что наименьшей вязкостью обладает ИЖ-4, отличающаяся наиболее гибким трисилоксановым мостиком. Характерно, что ИЖ-5, несмотря на большую молекулярную массу и короткий

Таблица 3.9. Температуры плавления (стеклования), температуры разложения и плотность синтезированных ИЖ

	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3	ИЖ-4	ИЖ-5
Т. пл., °С	67	68–69	-46 (стекл.)	-38 (стекл.)	-47 (стекл.)
Плотность (d_{40}^{20}), г/см ³			1.403	1.431	1.355
Т разл., °С (ТГА, по касательным)	430	432	418	265	384
Т разл., °С (ТГА, Дм = 1%)	382	394	394	252	369

(C₃) мостик между имидазольными циклами, обладает несколько меньшей вязкостью по сравнению с ИЖ-3. ИЖ-5 можно условно считать димером ранее исследованной нами ИЖ – 1,2-диметил-3-(1,1,3,3-тетраметил-3-фенилдисилоксанилметил)имидазолий бис(трифторметилсульфонил)имида [205, соед. **6a**]. Таким образом, в этом случае удвоение молекулярной массы ИЖ приводит к увеличению ее вязкости в ~10 раз. Температурные зависимости вязкости ИЖ, как и большинства других жидкостей, хорошо аппроксимируются уравнением Фогеля – Таммана – Фулчера.

На **рис. 3.19** приведены термогравиметрические кривые для ИЖ в атмосфере аргона в сравнении с данными для применяемой в промышленности кремнийорганической жидкости – 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксана. Наиболее высокие температуры разложения оказались у ИЖ-1 – ИЖ-3. Вместе с тем трисилоксановый фрагмент, обеспечивающий для ИЖ-4 преимущество по вязкости, приводит одновременно и к снижению ее термической стабильности.

Испаряемость в вакууме двух наиболее термически стабильных соединений – ИЖ-2 и ИЖ-3 – представлена на **рис. 3.20 (а)** как изменение массы образцов ИЖ-2 и ИЖ-3 в вакууме при различных температурах. Для сравнения на **рис. 3.19 (б)** приведена аналогичная зависимость для ранее полученной нами ИЖ с однозарядным катионом [205]. Видно, что в случае дикатионных ИЖ при 200 °С и при тех же временах эксперимента (5 ч) изменение массы образца незначительно и находится практически в пределах погрешности метода.

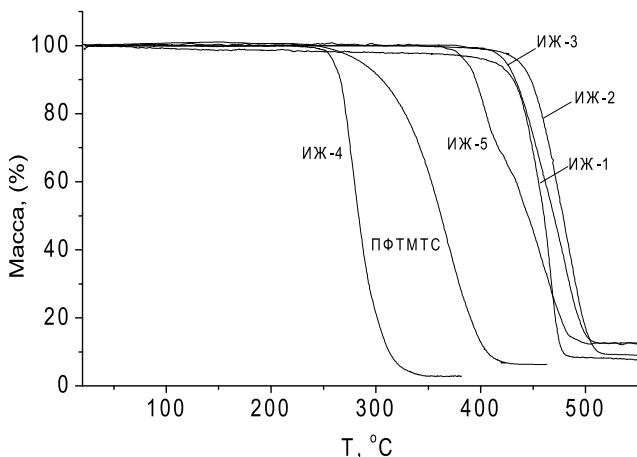


Рис. 3.19. Кривые ТГА для исследованных ИЖ и 1,1,3,5,5-пентафенил-1,3,5-триметилтрисилоксана (ПФТМТС)

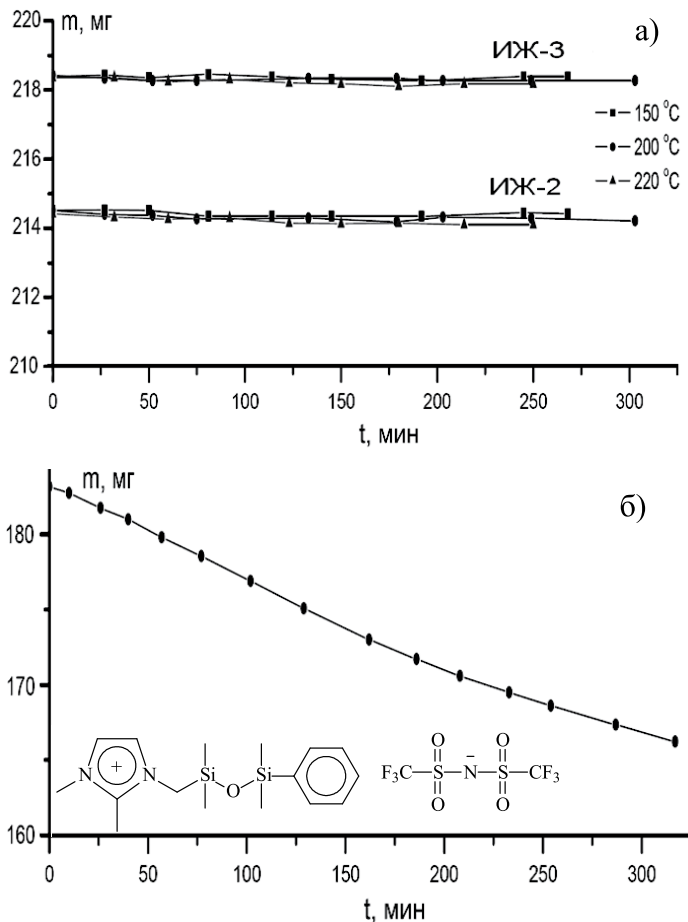


Рис. 3.20. Изменение массы ИЖ при испарении в вакууме с площади 1.7 см² при различных температурах: (а) ИЖ-2 и ИЖ-3; (б) ИЖ **6a** из [205] при 200 °C

Также была синтезирована и исследована серия дикатионных полисилоксановых ИЖ, имеющих в составе различные по природе и характеристикам полисилоксановые структурные фрагменты между катионами имидазолия и бис(трифторметилсульфонил)имид-анион (рис. 3.21).

Синтез ионных жидкостей состоит из трех стадий – 1) получения полидиметил- или (метилфенил)силоксана с хлоралкильными заместителями у концевых атомов кремния катионной полимеризацией

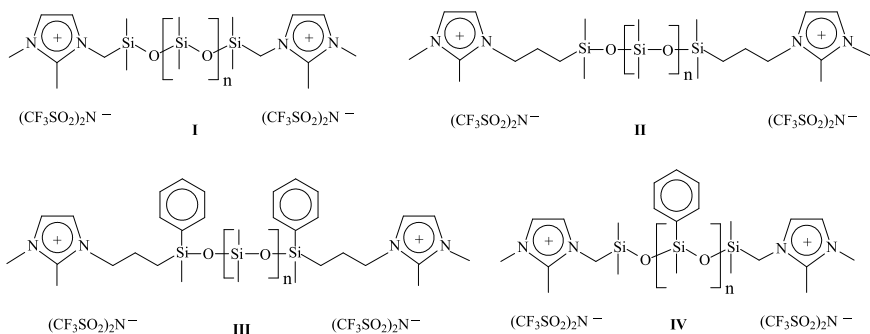


Рис. 3.21. Структура дикатионных полисилоксановых ионных жидкостей

циclosилоксанов, 2) кватернизации 1,2-диметилимидазола полученным на первой стадии α,ω -дихлоралкилполисилоксаном и 3) обмена хлорид-аниона на бис(трифторметилсульфонил)имид-анион (схемы 3.3 и 3.4).

Схема 3.3

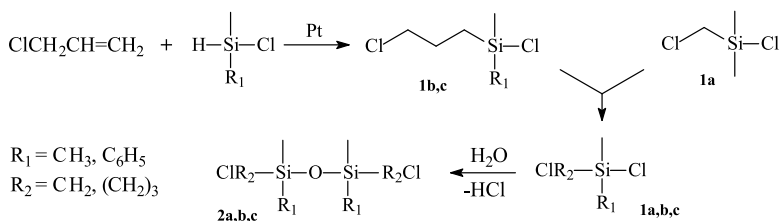
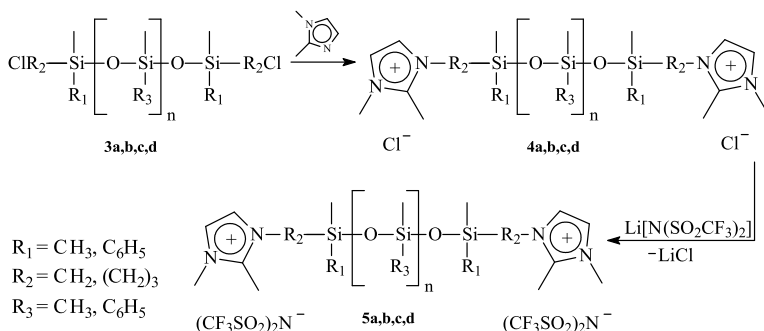


Схема 3.4



Силоксановые олигомеры с концевыми хлоралкилсилильными группами синтезированы полимеризацией диметил- или метилфенилсилоксановых циклов с использованием в качестве катализатора катионита Purolite CT175 в присутствии α,ω -дихлоралкилдисилоксана с различными заместителями при атоме кремния.

Теоретически при раскрытии D_4 и блокировке его «половинками» дисилоксана (эквимольное соотношение реагентов) получается минимальный линейный полимер с шестью атомами кремния. Если бы подобная ситуация была реальной, то в результате синтеза было бы получено индивидуальное вещество, а не полимер, но катализатор расщепляет и образовавшиеся силоксановые макромолекулы, по аналогии с дисилоксаном. В результате в реакционной среде присутствует полимер, молекулярно-массовое распределение которого обусловлено условиями реакции, в частности соотношением исходных реагентов. Введение в реакцию двухкратного избытка 1,1,3,3-тетраметил-1,3-ди(хлорметил)дисилоксана уменьшает среднюю молекулярную массу полимера на треть по сравнению со стехиометрией. Увеличение соотношения *дисилоксан : цикл* повышает долю низкомолекулярных полисилоксанов, и при соотношении, равном 5, реакционная смесь содержит до 30 % линейного трисилоксана – самого низкомолекулярного гомолога из возможных.

При замене в реакции полимеризации D_4 на D_5 (гексаметилциклотрисилоксан) при эквимольном соотношении исходных реагентов образуется полимер с молекулярной массой выше стехиометрии, и в продуктах реакции присутствует дисилоксан. Это объясняется напряженностью цикла D_5 , которая способствует ускорению раскрытия циклов под действием катализатора, по сравнению с расщеплением дисилоксана. В продуктах полимеризации тетраметилтетрафенилциклотетрасилоксана (D_4^{MePh}) под действием катионита вместе с целевым линейным полимером присутствуют циклические полимеры.

Все синтезированные дикатионные полимерные соли с хлорид-анионом являются твердыми при комнатной температуре и растворимы в воде. ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионами являются жидкими при комнатной температуре. В **табл. 3.9** представлены определенные методом ДСК температуры стеклования. Такие низкие значения температур стеклования характерны для силоксановых олигомеров.

Так как все ИЖ имеют одинаковые катионные центры и анионы, то отличия в их вязкости определяются только полимерным фрагментом. На **рис. 3.22** и **3.23** представлены зависимости значений вязкости ионных жидкостей **I–IV** от температуры. Вязкость полиси-

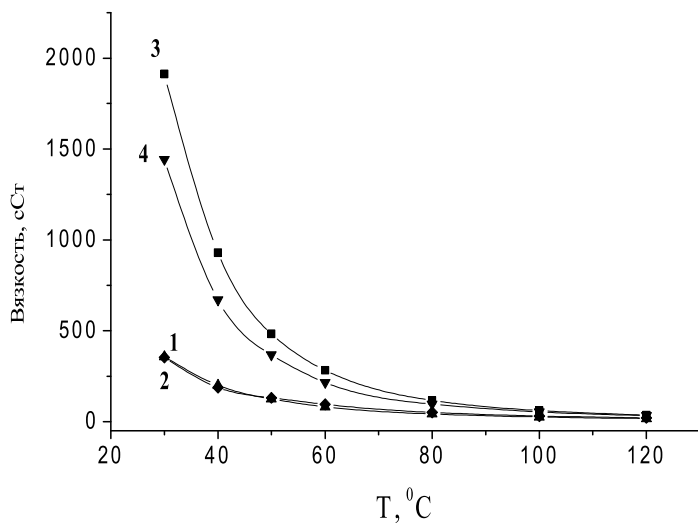


Рис. 3.22. Температурные зависимости кинематической вязкости ионных жидкостей I (D₄/2) – 1, I (D₄/1) – 2, III – 3 и IV – 4.

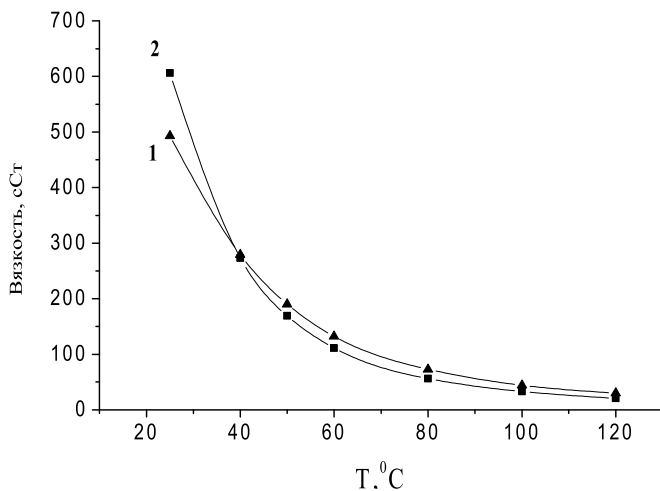


Рис. 3.23. Температурные зависимости кинематической вязкости ионных жидкостей I (D₄/0.5) – 1 и II (D₄/1) – 2

локсановых ИЖ с увеличением температуры снижается, что характерно для силоксановых олигомеров; при 100 °С достигает значений 180–200 сСт и практически одинакова. При низкой температуре (30 °С) вязкость фенилсилоксановых ИЖ (III и IV) в 3–4 раза выше вязкости ионных жидкостей с полидиметилсилоксановым структурным фрагментом (I и II). Для полидиметилсилоксановых жидкостей I ($D_4/0.5$), I ($D_4/1$) и I ($D_4/2$) наблюдается зависимость вязкости ИЖ от средней молекулярной массы кремнийорганического олигомера. Замена метиленового мостика на пропиленовый между имидазолом и концевым атомом кремния заметно повышает вязкость полидиметилсилоксановой ионной жидкости только при низкой температуре (30 °С) из-за малой подвижности $(CH_2)_3$ -структурного фрагмента (рис. 3.22).

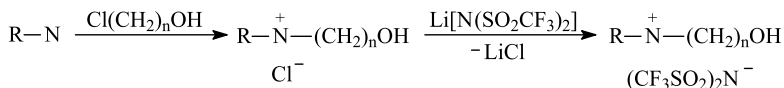
Полученные ионные жидкости обладают высокой термостойкостью (390–420 °С). Результаты ТГА в инертной атмосфере представлены в табл. 3.10.

Синтезированные ионные жидкости характеризуются летучестью от 0.3 до 1.2 мг·час⁻¹·см⁻² при 220 °С и вакууме 0.013 Па (табл. 3.10), что в несколько раз ниже летучести монокатионных дисилоксановых ИЖ, но на порядок выше значений летучести дикатионных дисилоксановых жидкостей. Относительно высокая летучесть полисилоксановых дикатионных ИЖ объясняется присутствием в них летучих побочных продуктов. Такими летучими продуктами являются, вероятно, монокатионные ионные жидкости, образующиеся при кватернизации 1,2-диметилимидазола α -хлоралкил- ω -гидроксиполисилоксанами, остающимися в массе α, ω -дихлоралкилполисилоксанов.

Таким образом, было показано, что дикатионные ИЖ, в том числе полисилоксановые, обладают высокой термической стабильностью и низкой летучестью в вакууме при сохранении достаточно низкой температуры замерзания (стеклования). Варьирование структуры катионов позволяет уменьшить вязкость ИЖ.

Для изучения возможности использования в качестве теплоносителей была синтезирована серия ИЖ, содержащих гидроксильную группу в составе катиона имидазолия. Благодаря введению в структуру полярных групп, способных к дополнительному межмолекулярному взаимодействию, эти ИЖ характеризуются на порядок меньшей летучестью по сравнению с диалкилимидазолий бис(трифтометилсульфонил)имидами.

Реакцией кватернизации 1,2-имидазола, *N*-метилпирролидина и пиридина хлорспиртами (2-хлорэтанол и 6-хлоргексанол) были синтезированы соответствующие хлориды, из которых путем ионного обмена были получены ИЖ 1-4 [203]:



R—N: 1,2-диметилимидазол, N-метилпирролидин, пиридин

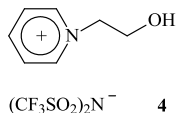
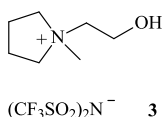
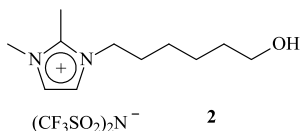
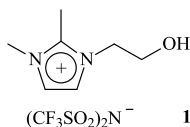


Таблица 3.10. Физические характеристики дикатионных полисилоксановых новых жидкостей

Ионная жидкость (цикл / соотношение Si ₂ O:D _{3,4})	Кинематическая вязкость, сСт (30°C)	t _{стекл} ¹ , °C (ДСК)	t _{дестр} ² , °C (ТГА, Ar)	Летучесть ¹ , мг/час см ² (t, °C)
I (D₄/0.5)	493 ²	-68	417	0.038 (150) 0.074 (190) 0.310 (220)
I (D₄/1)	354	-65	420	0.059 (150) 0.286 (190) 1.262 (220)
I (D₄/2)	341	-57	432	0.102 (150) 0.249 (190) 0.480 (220)
I (D₃/1)	351	-64	420	0.071 (150) 0.055 (190) 0.285 (220)
II (D₄/1)	606 ²	-63	407	0.127 (150) 0.109 (190) 0.468 (220)
III (D₄/1)	1912	-37	405	0.040 (150) 0.073 (190) 0.231 (220)
IV (D₄^{PhMe}/0.5)	1443	-39	398	0.836 (150) 1.964 (190) 0.962 (220)

¹в вакууме ~ 0.013 Па

²при 25 °C

Обычно наличие гидроксильных групп в структуре вещества приводит к снижению его термостойкости. Однако все полученные ИЖ характеризуются высокой термической стойкостью – 390–400 °С (табл. 3.11), не отличающейся от аналогичных алкил-функциональных ИЖ [128, 210]. Это объясняется, скорее всего, снижением активности ОН-групп в процессах термической деструкции из-за их взаимодействия с полярными фрагментами структуры ИЖ – катионами и анионами. Температура разложения ИЖ на основе пирролидина (3) практически не отличается от таковой для ИЖ на основе имидазола и пиридина (1, 2 и 4), хотя известно, что термостойкость катионов на основе ароматических соединений выше [3, 211].

Таблица 3.11. Свойства гидроксилсодержащих ИЖ

ИЖ	$T_{\text{стекл.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{дестр.}}, ^\circ\text{C}$	Вязкость при 30 °С, сСт	Летучесть (220 °С) ² , мг·см ⁻² ·час ⁻¹	Плотность, г/мл при 25 °С
1	-68	431	84.5	8.01	1.542
2	-63	401	186.4	1.07	1.416
3	14 ¹	402	52.1	2.93	1.520
4	-71	387	51.0	4.20	1.592

¹ $T_{\text{пл}}$ – значение для самого высокотемпературного пика

²в вакууме ~0.013 Па

Данные об агрегатном состоянии ИЖ при температурах ниже комнатной, полученные методом ДСК, представлены в табл. 3.11. Для ИЖ с ароматическими катионами (1, 2 и 4) были измерены только их температуры стеклования ~ (-70 °С). ИЖ 3 характеризуется двумя пиками плавления: -21 °С и 14 °С. Для данной ИЖ наряду с кристаллической фазой можно предположить наличие мезофазы [212].

Кинематическая вязкость гидроксилсодержащих ИЖ при 30 °С для всех ИЖ имеет значение < 200 сСт и при одном и том же гидроксилсодержащем заместителе в катионе (1, 3 и 4) увеличивается в зависимости от природы катиона в ряду $Ru < Rur < Im$. Изменение длины заместителя в имидазоле приводит к изменению вязкости ИЖ почти в 2.5 раза. Температурные зависимости вязкости ИЖ этого типа также аппроксимируются уравнением Фогеля – Таммана – Фулчера.

Летучесть ИЖ возрастает в ряду $Rur < Ru < Im$ для жидкостей с 2-гидроксиэтильным заместителем в катионе и определяется взаимодействием ионных пар. Летучесть имидазольных ИЖ 1 и 2 различается в 8 раз (табл. 3.11), что объясняется не только увеличением молекулярной массы ИЖ, но и усилением межмолекулярного взаимодействия за счет конформационных особенностей, появляющихся при увеличении длины заместителя в катионе.

Низкие значения температур стеклования синтезированных ИЖ обусловлены наличием в структуре катиона ОН-групп (аналог ИЖ 1, не содержащий ОН-группы – $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}][\text{Tf}_2\text{N}]$, имеет $T_{\text{пл}} = 28^\circ\text{C}$). Увеличение длины алкильного заместителя от $\text{C}_n = 2$ до $\text{C}_n = 8$ приводит к повышению температуры стеклования от -69 до -58°C .

Плотность синтезированных гидроксилсодержащих ИЖ оказывается выше плотности алкил-функциональных аналогов и превышает $1.5\text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$. Однако с увеличением длины алифатического заместителя в катионе плотность ИЖ заметно падает и для заместителя C_8 почти достигает значения $1.3\text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Таким образом, гидроксилсодержащие ИЖ характеризуются низкой вязкостью, высокой термостойкостью и летучестью, которая в 3–4 раза ниже по сравнению с аналогичной характеристикой для классических, т. е. не содержащих гидроксильных групп ИЖ. Изменение длины заместителя в катионе влияет на весь комплекс свойств ОН-ИЖ – вязкость, плотность, термостойкость и летучесть. Изученные гидроксилсодержащие ИЖ обладают набором физико-химических свойств, позволяющих использовать их в качестве теплоносителей в высоком вакууме и космосе.

Отметим, что одна из синтезированных кремнийорганических ИЖ прошла успешные испытания в качестве теплоносителя в эксперименте с моделью капельного холодильника излучателя в российском сегменте МКС в 2014 г. (рис. 3.24).

Еще один пример применения ИЖ в открытом космосе – лунный телескоп. Со времен Галилея и Гершеля астрономы пытаются найти для телескопов самую высокую точку, забираясь высоко в горы, чтобы уменьшить эффект атмосферы. Идеальным было бы размещение телескопов на Луне, если бы не проблемы, связанные с метеорными потоками и космической пылью, которые приведут в непригодное состояние любой твердый материал. Зеркало телескопа, покрытое слоем ионной жидкости с включенными дополнительными компонентами, улучшающими отражательные свойства покрытия (например, наночастицами металлов), может стать почти идеальным решением проблемы наблюдения за дальними космическими объектами [213, 214]. Телескоп с зеркалом диаметром 20–100 м, как предсказывают расчеты, сможет увидеть космические объекты со светимостью в 100 раз меньше, чем наиболее мощный современный телескоп, например James Webb Space Telescope (JWST) с диаметром зеркала 6 м. Особенно важны исследования в инфракрасном диапазоне, который в значительной степени ограничен при работе с наземными телескопами. Ионная жидкость для применения в лунном телескопе должна обладать всеми свойствами, которые критичны и для тех

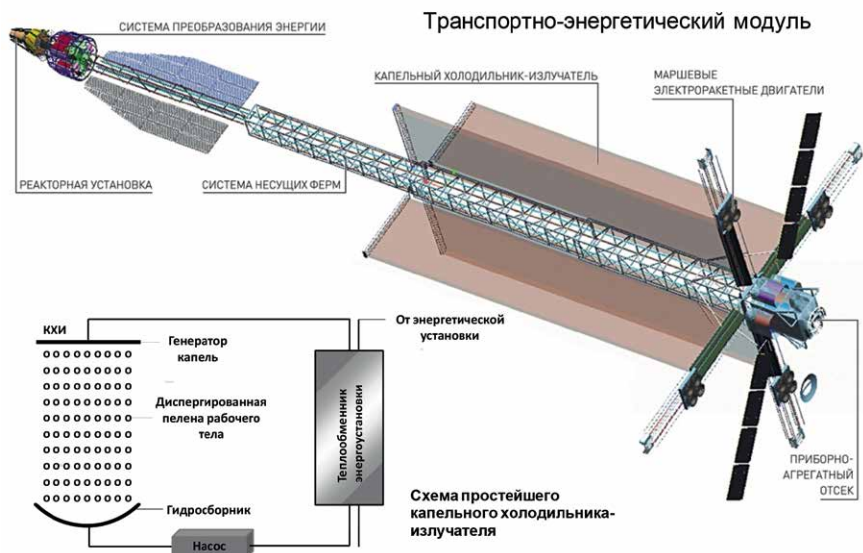


Рис. 3.24. Использование ионных жидкостей в качестве рабочего тела (теплоносителя) в капельных холодильниках-излучателях в бескарасных системах отвода низкопотенциального тепла

ИЖ, которые разрабатываются для применения в космосе в качестве теплоносителей, – главным образом, низкая летучесть, хотя важны и низкая температура плавления, низкая вязкость, радиационная устойчивость, низкая коррозионная активность. Безусловно, кремнийорганические ИЖ могут рассматриваться как наиболее перспективные для использования в лунном телескопе. В качестве диспергированных в ИЖ наночастиц, способствующих достижению высокой отражающей способности покрытия, рассматриваются наночастицы хрома и серебра [215, 216].

Заключение

В заключение следует констатировать, что ИЖ, благодаря многообразию и особенностям своих свойств, оказались весьма привлекательными для катализа и других, в том числе внеземных применений. Что касается «экологичности» ИЖ, многое должно быть и будет переоценено в последующих исследованиях, хотя, в целом, уже то, что они рециклизуемы, негорючи и имеют низкое давление насыщен-

ных паров, делает их полноправными участниками «зеленой» химии, даже без учета тех выигрышей в производительности и селективности, примеры которых были даны в обзоре. Очевидно, из-за их высокой стоимости ИЖ вряд ли найдут широкое применение в многотоннажных процессах, если только не будут найдены дополнительные преимущества гетерогенизированных систем. В то же время малотоннажная химия может оказаться благодатной областью их использования. Что касается нанесенных ИЖ, в том числе нанесенных ИЖ с иммобилизованными в них наночастицами активных фаз (металлы, оксиды и др.), а также ИЖ на мембранах, их будущее применение, по-видимому, никак не может сдерживаться пока еще высокой ценой самих ИЖ. Следует ожидать появления значительного числа публикаций по нанесенным и мембранным системам на основе ИЖ, а также новых применений подобных материалов.

Можно сделать вывод, что кремнийорганические ИЖ исключительно перспективны в качестве теплоносителей для применения в открытом космосе. Важное качество, выделяющее ИЖ среди других теплоносителей, – чрезвычайно низкое давление насыщенных паров при высоких температурах – обеспечивает их нелетучесть и взрывобезопасность, а также делает особенно привлекательными для работы в условиях динамического вакуума и открытого космического пространства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang S, Sun J., Zhang X., Xin J., Miao Q., Wang J. Ionic liquid-based green processes for energy production // *Chem. Soc. Rev.* – 2014. – Is. 22. – P. 1–33.
2. Welton T. Solvents and sustainable chemistry // *Proc. R. Soc. A.* – 2015. – Vol. 471. – P. 1–26.
3. Tang S., Baker G. A., Zhao H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – Vol. 41. – P. 4030–4066.
4. Olivier-Bourbigou H., Magna L. Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids // *J. Mol. Catal.* – 2002. – Vol. 182–183. – P. 419–437.
5. Gordon C. New developments in catalysis using ionic liquids // *Appl. Catal.* – 2001. – Vol. 222. – P. 101–117.
6. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. Ionic liquids: applications in catalysis // *Catal. Today.* – 2002. – Vol. 74. – P. 157–189.
7. Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л. ИЖ в ряду растворителей. – М.: Изд-во МГУ, 2005. – 272 с.
8. Wasserscheid P., Welton T. (eds). *Ionic liquids in synthesis*, 2nd edn. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008. – 364 p.
9. Белецкая И. П., Кустов Л. М. Катализ — важнейший инструмент „зеленой химии“ // *Усп. Хим.* – 2010. – Т. 79. – С. 493–513.

10. *Wasserscheid P., Stark A.* (eds). Handbook of green chemistry, green solvents, ionic liquids. vol. 6. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2010. – 352 p.
11. *Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонов В. А.* Ионные жидкости как каталитические среды // *Рос. Хим. Ж.* – 2004. – Т. 48. №. 6. – С. 13–35.
12. *Parvulescu V. I., Hardacre C.* Catalysis in ionic liquids // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – P. 2615–2665.
13. *Plechkova N. V., Seddon K. R.* Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37. – P. 123–150.
14. *Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D.* Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications // *Appl. Catal. A.* – 2010. – Vol. 373. – P. 1–56.
15. *Hallett J. P., Welton T.* Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2 // *Chem. Rev.* – 2011. – Vol. 111. – P. 3508–3576.
16. *Лебедева О. К., Культин Д. Ю.* Ионные жидкости в электрохимических процессах // *Кустов Л. М. Рос. Хим. Ж.* – 2004. – Т. 48. №. 6. – С. 59–73.
17. *Deetlefs M., Seddon K. R.* Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. – P. 17–30.
18. *Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H.* Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P. 1057–1062.
19. *Matsumoto H., Kageyama H., Miyazaki Y.* Room temperature ionic liquids based on small aliphatic ammonium cations and asymmetric amide anions // *Chem. Commun.* – 2002. – Is. 16. – P. 1726–1727.
20. *Bonhote P., Dias A.-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Graetzel M.* Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts // *Inorg. Chem.* – 1996. – Vol. 35. – P. 1168–1178.
21. *Blanchard L. A., Hancu D., Beckman E. J., Brenneke J. F.* Ionic Liquid / CO₂ Biphasic Systems: New Media for Green Processing // *Nature.* – 1999. – Vol. 399. – P. 28–29.
22. *Anthony J. L., Maginn E. J., Brenneke J. F.* Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – P. 7315–7320.
23. *Berger A., de Souza R. F., Delgado M. R., Dupont J.* Ionic liquid-phase asymmetric catalytic hydrogenation: hydrogen concentration effects on enantioselectivity // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2001. – Vol. 12. – P. 1825–1828.
24. *Husson-Borg P., Majer V., Gomes M. F. C.* Solubilities of Oxygen and Carbon Dioxide in Butyl Methyl Imidazolium Tetrafluoroborate as a Function of Temperature and at Pressures Close to Atmospheric Pressure // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48. – P. 480–485.
25. *Ito K., Nishina N., Ohno N.* Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts // *Electrochimica Acta.* – 2000. – Vol. 45. – С. 1295–1298.
26. *Smith G. P., Dworkin A. S.* Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate. Aluminum chloride – 1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – P. 525–530.
27. *Smith G. P., Dworkin A. S.* Quantitative study of the acidity of HCl in a molten chloroaluminate system (AlCl₃/1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride as a function of HCl pressure and melt composition (51.0–66.4 mol. % AlCl₃) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1989. – Vol. 111. – P. 5075.
28. *Campbell J. L. E., Johnson K. E.* The Chemistry of Protons in Ambient-Temperature Ionic Liquids: Solubility and Electrochemical Profiles of HCl in HCl:ImCl:AlCl₃ Ionic Liquids as a Function of Pressure (295 K) // *J. Am. Chem. Soc.* – 1995. – Vol. 117. – P. 7791–7800.
29. *Boon J. A., Levisky J. A., Pflug J. L., Wilkes J. S.* Friedel – Crafts reactions in ambient-temperature molten salts // *J. Org. Chem.* – 1986. – Vol. 51. – P. 480–483.
30. *Deyko A., Lovelock K. R. J., Corfield J.-A., Taylor A. W., Gooden P. N., Villar-Garcia I. J., Licence P., Jones R. G., Krasovskiy V. G., Chernikova E. A., Kustov L. M.* Measuring and

- predicting $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ values of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11. – P. 8544–8555.
31. Kirchhecker S., Esposito D. Amino acid based ionic liquids: A green and sustainable perspective // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. – 2016. – Vol. 2. – P. 28–33.
32. Fukumoto K., Yoshizawa M., Ohno H. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 2398–2399.
33. Saravanamurugan S., Kunov-Kruse A. J., Fehrmann R., Riisager A. Amine functionalized amino acid-based ionic liquids as efficient and high-capacity absorbents for CO₂ // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7. – P. 897–902.
34. Moriel P., García-Suarez E. J., Martínez M., García A. B., Montes-Moran M. A., Calvino-Casilda V., Banares M. A. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources // *Tetrahedron Lett.* – 2010. – Vol. 51. – P. 4877–4881.
35. Liu Q.-P., Hou X.-D., Li N., Zong M.-H. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass // *Green Chem.* – 2012. – Vol. 14. – P. 304–307.
36. Gadilohar B. L., Shankarling G. S. Choline based ionic liquids and their applications in organic transformation // *J. Molec. Liquids*. – 2017. – Vol. 227. – P. 234–261.
37. Brown L. C., Hogg J. M., Swadzba-Kwasny M. Lewis Acidic Ionic Liquids // *Top. Curr. Chem.* – 2017. – Vol. 375. – P. 78–97.
38. Amarasekara A. S. Acidic Ionic Liquids // *Chem. Rev.* – 2016. – Vol. 116. – P. 6133–6183.
39. Sherif F. G., Shyu L. J., Greco C. C. Linear alkylbenzene formation using low temperature ionic liquid // US Patent 5824832, 1998.
40. Surette J. K. D., Green L., Singer R. D. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel-Crafts acylation of ferrocene // *Chem Commun.* – 1996. – Is. 24. – P. 2753–2754.
41. Wasserscheid P., Ellis B., Hubert F. Ionic liquid catalyst for alkylation // Patent WO 00/41809, 2000.
42. Abdul-Sada A. K., Atkins M. P., Ellis B., Hodgson P. K. B., Morgan M. L. M., Seddon K. R. Alkylation process // US Patent 5994602, 1999.
43. Abdul-Sada A. K., Atkins M. P., Ellis B., Hodgson P. K. B., Morgan M. L. M., Seddon K. R. Alkylation process // Patent WO 95/21806, 1995.
44. Sherif F. G., Shyu L. J., Greco C. C., Talma A. G., Lacroix C. P. Linear alkylbenzene formation using low temperature ionic liquid and long chain alkylating agent // Patent WO 98/03454, 1998.
45. Yoo K. S. J. Green catalysts for isobutane alkylation process // *Korean Ind. Eng. Chem.* – 2011. – Vol. 22. – P. 587–593.
46. Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H. Alkylation of isobutane with 2-butene using 1-butyl-3-methylimidazolium chloride–Aluminium chloride molten salts as catalysts // *J. Mol. Catal.* – 1994. – Vol. 92. – P. 155–165.
47. Gan P., Tang S. Research progress in ionic liquids catalyzed isobutane/butene alkylation // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 24. – P. 1497–1504.
48. Ying L., Zhichang L., Chongpin H., Chunming X. Alkylation of isobutane/butane with AlCl₃/Et-3NHCl ionic liquid catalysts // *Chem. React. Eng. Technol. China*. – 2004. – Vol. 20. – P. 229–234.
49. Liu Y., Wang L., Li R., Hu R. Reaction mechanism of ionic liquid catalyzed alkylation: Alkylation of 2-butene with deuterated isobutene // *J. Molec. Catal. A: Chemical*. – 2016. – Vol. 421. – P. 29–36.
50. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A., Rogers R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // *Green Chem.* – 2001. – Vol. 3. – P. 156–164.

51. Yoo K., Namboodiri V. V., Varma R. S., Smirniotis P. G. Ionic liquid-catalyzed alkylation of isobutane with 2-butene // *J. Catal.* – 2004. – Vol. 222. – P. 511–519.
52. Dan L., Guoying Z., Baozeng R., Zhenxi J., Suojian Z. Isobutane alkylation catalyzed by ether functionalized ionic liquids // *CIESC J.* – 2015. – Vol. 66. – P. 2481–2487.
53. Huang C. P., Liu Z. C., Xu C. M., Chen B. H., Liu Y. F. Effects of additives on the properties of chloroaluminate ionic liquids catalyst for alkylation of isobutane and butene // *Appl. Catal. A Gen.* – 2004. – Vol. 277. – P. 41–43.
54. Liu Y., Li R., Sun H., Hu R. Effects of catalyst composition on the ionic liquid catalyzed isobutane/2-butene alkylation // *J. Molec. Catal. A Chem.* – 2015. – Vol. 398. – P. 133–139.
55. Safarik D. J., Eldridge R. B. Olefin/paraffin separations by reactive absorption: A review // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998 – Vol. 37. – P. 2571–2581.
56. Roebuck A., Evering B. Isobutane-olefin alkylation with inhibited aluminum chloride catalysts // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1970. – Vol. 9. – P. 76–82.
57. Zhang J., Huang C., Chen B., Ren P., Pu M. Isobutane/2-butene alkylation catalyzed by chloroaluminate ionic liquids in the presence of aromatic additives // *J. Catal.* – 2007. – Vol. 249. – P. 261–268.
58. Liu Y., Hu R., Xu C., Su H. Alkylation of isobutene with 2-butene using composite ionic liquid catalysts // *Appl. Catal. A: General.* – 2008. – Vol. 346. – P. 189–193.
59. Bui T. L. T., Korth W., Aschauer S., Jess A. Alkylation of isobutane with 2-butene using ionic liquids as catalyst // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. – P. 1961–1967.
60. Aschauer S., Schilder L., Korth W., Fritschi S., Jess A. Liquid-phase isobutane/butene-alkylation using promoted lewis-acidic IL-catalysts // *Catal. Lett.* – 2011. – Vol. 141. – P. 1405–1409.
61. Pöhlmann F., Schilder L., Korth W., Jess A. Liquid phase isobutane/2-butene alkylation promoted by hydrogen chloride using Lewis acidic ionic liquids // *ChemPlusChem.* – 2013. – Vol. 78. – P. 570–577.
62. Harris T. V., Elomari S. Regeneration of ionic liquid catalysts // *US Patent 7678727*. 2010.
63. Berenblyum A., Ovsyannikova L., Katsman E., Zavilla J., Hommeltoft S., Karasev Y. Z. Acid soluble oil, by-product formed in isobutane alkylation with alkene in the presence of trifluoro methane sulfonic acid: Part I acid soluble oil composition and its poisoning effect // *Appl. Catal. A Gen.* – 2002. – Vol. 232. – P. 51–58.
64. Cole A. C., Jensen J. L., Ntai I., Tran K. L. T., Weaver K. J., Forbes D. C., Davis J. H. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 5962–5963.
65. Ying L., Ruisheng H., Guili L., Chunming X. Study on the alkylation of Isobutane/butane in acidic ionic liquids // *J. Molec. Catal. China.* – 2010. – Vol. 24. – P. 217–221.
66. Olah G. A., Mathew T., Goeppert A., Török B., Bucsi I., Li X.-Y., Wang Q., Martinez E. R., Batamack P., Aniszfeld R. Ionic liquid and solid HF equivalent amine-poly (hydrogen fluoride) complexes effecting efficient environmentally friendly isobutaneisobutylene alkylation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2005. – Vol. 127. – P. 5964–5969.
67. Hu P., Wang Y., Meng X., Zhang R., Liu H., Xu C., Liu Z. Isobutane alkylation with 2-butene catalyzed by amide-AlCl₃-based ionic liquid analogues // *Fuel.* – 2017. – Vol. 189. – P. 203–209.
68. Liu S., Chen C., Yu F., Li L., Liu Z., Yu S., Xie C., Liu F. Alkylation of isobutane/isobutene using Brønsted–Lewis acidic ionic liquids as catalysts // *Fuel.* – 2015. – Vol. 159. – P. 803–809.
69. Wang H., Meng X., Zhao G., Zhang S. Isobutane/butene alkylation catalyzed by ionic liquids: a more sustainable process for clean oil production // *Green Chem.* – 2017. – Vol. 19. – P. 1462–1489.

70. Zhang J., Huang C., Chen B., Li J., Li Y. Alkylation of isobutane and butene using chloroaluminate imidazolium ionic liquid as catalyst: Effect of organosulfur compound additive // *Korean J. Chem. Eng.* – 2008. – Vol. 25. – P. 982–985.
71. Liu Z., Meng X., Zhang R., Xu C., Dong H., Hu Y. Reaction performance of isobutane alkylation catalyzed by a composite ionic liquid at a short contact time // *AIChE J.* – 2014. – Vol. 60. – P. 2244–2253.
72. Cong Y., Liu Y., Hu R. Isobutane/2-Butene Alkylation Catalyzed by Strong Acids in the Presence of Ionic Liquid Additives // *Petroleum Sci. Technol.* – 2014. – Vol. 32. – P. 1981–1987.
73. Wang A., Zhao G., Liu F., Ullah L., Zhang S., Zheng A. Anionic Clusters Enhanced Catalytic Performance of Protic Acid Ionic Liquids for Isobutane Alkylation // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2016. – Vol. 55. – P. 8271–8280.
74. Huang Q., Zhao G., Zhang S., Yang F. Improved Catalytic Lifetime of H₂SO₄ for Isobutane Alkylation with Trace Amount of Ionic Liquids Buffer // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2015. – Vol. 54. – P. 1464–1469.
75. Tang S., Scurto A. M., Subramaniam B. Improved 1-butene/isobutane alkylation with acidic ionic liquids and tunable acid/ionic liquid mixtures // *J. Catal.* – 2009. – Vol. 268. – P. 243–250.
76. Zhang H., Liu R., Yang Z., Huo F., Zhang R., Li Z., Zhang S., Wang Y. Alkylation of isobutane/butene promoted by fluoride-containing ionic liquids // *Fuel.* – 2018. – Vol. 211. – P. 233–240.
77. Cui P., Zhao G., Ren H., Huang J., Zhang S. Ionic liquid enhanced alkylation of iso-butane and 1-butene // *Catal. Today.* – 2013. – Vol. 200. – P. 30–35.
78. Yu F.-L., Li G.-X., Gu Y. L., Xie C.-X., Yuan B., Yu S.-T. Preparation of alkylate gasoline in polyether-based acidic ionic liquids // *Catal. Today.* – 2018. – Vol. 310. – P. 141–145.
79. Zheng W., Xie W., Sun W., Zhao L. Modeling of the interfacial behaviors for the isobutane alkylation with C₄ olefin using ionic liquid as catalyst // *Chem. Eng. Sci.* – 2017. – Vol. 166. – P. 42–52.
80. Zheng W., Zheng L., Sun W., Zhao L. Screening of imidazolium ionic liquids for the isobutane alkylation based on molecular dynamic simulation // *Chem. Eng. Sci.* – 2018. – Vol. 183. – P. 115–122.
81. Schilder L., Maaß S., Jess A. Effective and Intrinsic Kinetics of Liquid-Phase Isobutane/2-Butene Alkylation Catalyzed by Chloroaluminate Ionic Liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 52. – P. 1877–1885.
82. Qiao K., Deng Y. Alkylations of benzene in room temperature ionic liquids modified with HCl // *J. Molec. Catal. A: Chemical.* – 2001. – Vol. 171. – P. 81–84.
83. Wasserscheid P., Sesing M., Korth W. Hydrogensulfate and Tetrakis(Hydrogensulfato) borate Ionic Liquids: Synthesis and Catalytic Application in Highly Bronsted-Acidic Systems for Friedel-Crafts Alkylation // *Green Chem.* – 2002. – Vol. 4. – P. 134–138.
84. Yeung K. S., Farkas M. E., Qiu Z., Yang Z. Friedel – Crafts acylation of indoles in acidic imidazolium chloroaluminate ionic liquid at room temperature // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 43. – P. 5793–5795.
85. Shen H.-Y., Judeh Z. M. A., Ching C. B. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by [bmim]PF₆ // *Tetrahedron Lett.* – 2002. – Vol. 44. – P. 981–983.
86. Earle M. J., McCormac P. B., Seddon K. R. Regioselective alkylation in ionic liquids // *Chem. Commun.* – 1998. – Is. 20. – P. 2245–2248.
87. Deng Y., Shi F., Beng J., Qiao K. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications // *J. Molec. Catal. A: Chem.* – 2001. – Vol. 165. – P. 33–36.
88. Zhao H., Malhotra S. V. Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis // In: *Catalysis of Organic Reactions*, Morrell D. Ed., Marcel Dekker, New York, 2002. – Vol. 83. – P. 667.

89. Vafaezadeh M., Alinezhad H. Brønsted acidic ionic liquids: Green catalysts for essential organic reactions // J. Molec. Liquids. – 2016. – Vol. 218. – P. 95–105.
90. Keim W., Wasserscheid P. Catalyst comprising a buffered ionic liquid and hydrocarbon conversion process // Patent WO 98/47616, 1998.
91. Abdul-Sada A. K., Ambler P. W., Hodgson P. K. G., Seddon K. R., Stewart N. J. Ionic liquids // Patent WO 95/21871, 1995.
92. Einloft S., Dietrich F.K., De Souza R. F., Dupont J. Selective two-phase catalytic ethylene dimerization by Ni(II) complexes/ AlEtCl_2 dissolved in organoaluminate ionic liquids // Polyhedron. – 1996. – Vol. 15. – P. 3257–3259.
93. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. Catalytic Dimerization of Propene by Nickel-Phosphine Complexes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride/ $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($x = 0, 1$) Ionic Liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 1995. – Vol. 34. – P. 1149–1155.
94. Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1990. – Is. 23. – P. 1715–1716.
95. Olivier H., Laurent-Gerot P. Homogeneous and two-phase dimerization of olefins catalyzed by tungsten complexes. The role of imido ligands and Lewis acids // J. Molec. Catal. A. – 1999. – Vol. 148. – P. 43–48.
96. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. Nickel-containing composition for catalysis and olefin dimerisation and oligomerisation process // US Patent 5550304, 1996.
97. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. Nickel-containing composition for catalysis and olefin dimerisation and oligomerisation process // US Patent 5502018, 1996.
98. Commereuc D., Chauvin Y., Hugues F., Saussine L., Hirschauer A. Process for dimerization and codimerization of olefins // Патент Франции 2611700, 1988.
99. Chauvin Y., Olivier H. et al. Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids // J. Catal. – 1997. – Vol. 165. – P. 275–278.
100. Dullis J. E. L., Suarez P. A. Z., Einloft S., de Souza R. F., Dupont J. Selective Catalytic Hydrodimerization of 1,3-Butadiene by Palladium Compounds Dissolved in Ionic Liquids // Organometallics. – 1998. – Vol. 17. – P. 815–819.
101. Favre F., Forestière A., Hugues F., Olivier-Bourbigou H., Chodorge J. A. Butenes dimerization: from monophasic Dimersol to biphasic Difasol // Oil Gas Eur. Mag. – 2005. – Vol. 31. – P. 83–87.
102. Olivier-Bourbigou H., Forestière A., Saussine L., Magna L., Favre F., Hugues F. Olefin oligomerization for the production of fuels and petrochemicals // Oil Gas Eur. Mag. – 2010. – Vol. 36. – P. 97–102.
103. Wasserscheid P., Gordon C. M., Hilgers C. et al. Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher α -olefins with cationic Ni complexes // Chem. Commun. – 2001. – P. 1186–1187.
104. Ellis B., Keim W., Wasserscheid P. Linear dimerisation of but-1-ene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents // Chem. Commun. – 1999. – P. 337–338.
105. Wasserscheid P., Eichmann M. Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents – design and application of a continuous loop reactor // Catal. Today. – 2001. – Vol. 66. – P. 309–316.
106. Kotha S., Dipak M. K. Strategies and tactics in olefin metathesis // Tetrahedron. – 2012. – Vol. 68. – P. 397–421.
107. Thomas P. A., Marvey B. B. Room Temperature Ionic Liquids as Green Solvent Alternatives in the Metathesis of Oleochemical Feedstocks // Molecules. – 2016. – Vol. 21. – P. 98–100, 184–200.
108. Chauvin Y., Olivier H. Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents // CHEMTECH. – 1995. – Is. 25. – P. 26–30.

109. Васнев А. В., Грейш А. А., Кустов Л. М. Метатезис гекс-1-ена в ионных жидкостях в присутствии вольфрамсодержащих катализаторов // Изв. Акад. Наук: Сер. Хим. – 2004. – Т. 53. – С. 2094–2097.
110. Vasnev A. V., Greish A. A., Kustov L. M. Hex-1-ene metathesis in ionic liquids // Mendeleev Commun. – 2004. – Vol. 14. – P. 59–61.
111. Kucherov A. V., Vasnev A. V., Greish A. A., Kustov L. M. Catalytically Active Species In New Metathesis Systems [Wn+(Mon+) – Ionic Liquid – Olefin]: A Quantitative ESR Study // J. Molec. Catal. A: Chemical. – 2005. – Vol. 237. – P. 165–171.
112. Васнев А. В., Грейш А. А., Беспалова Н. Б., Шувалова О. В., Кустов Л. М. Свойства ионных жидкостей в метатезисе гексена в присутствии кремнийорганических промоторов // Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – С. 25–29.
113. Zavilla J., Houzvicka J., Zubarev Y. E., Kustov L. M., Ksenofontov V. A., Vasina T. V. Process of paraffin hydrocarbon isomerisation on ionic liquids as catalysts // European Patent EP 1 310 4 72 A1, 2002.
114. Ксенофонтов В. А. Каталитические свойства ионных жидкостей в изомеризации углеводородов // Дисс. ... канд. хим. наук. – М.: ИОХ РАН, 2003. – 144 с.
115. Ksenofontov V. A., Kustov L. M. Transformations of xylenes in trimethylammonium hydrochloride–Aluminum chloride ionic liquid // European J. Chem. Catalysis. – 2003. – Vol. 1. – P. 305–313.
116. Zhang R., Meng X., Liu Z., Meng J., Xu C. Isomerization of n-pentane catalyzed by acidic chloroaluminate ionic liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2008. – Vol. 47. – P. 8205–8210.
117. Liu H., Meng X., Zhang R., Liu Z., Meng J., Xu C. Reaction performance and disappearance kinetics of n-pentane isomerization catalyzed by chloroaluminate ionic liquid // Catal. Commun. – 2010. – Vol. 12. – P. 180–183.
118. Ibragimov A. A., Shiriyazdanov R. R., Davletshin A. R., Rakhimov M. N. Isomerization of light alkanes catalyzed by ionic liquids: An analysis of process parameters // Theor. Foundations Chem. Eng. – 2013. – Vol. 47. – P. 66–70.
119. Berenblyum A. S., Katsman E. A., Karasev Yu. Z. The nature of catalytic activity and deactivation of chloroaluminate ionic liquid // Appl. Catal. A: General. – 2006. – Vol. 315. – P. 128–134.
120. Zinurov D. R., Zinurov R. R., Akhmed'yanova R. A., Liakumovich A. G. Skeletal isomerization of n-pentane in the presence of an AlCl₃-based ionic liquid // Petroleum Chem. – 2010. – Vol. 50. – P. 376–380.
121. Zhou J.-J., Liu Z.-C., Zhang R., Meng X.-H., Xu C.-M. Isomerization of n-pentane catalysed by room temperature ionic liquids // Ranniao Huaxue Xuebao/Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2008. – Vol. 36. – P. 156–159.
122. Chen J., Yang L., Zhou W., Zhu L., Zhou Y., Xiang Y., Xia D. Dicationic Ionic Liquid: A Novel Method for Improving the Isomerization Degree of n-Pentane // Energy Fuels. – 2018. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b00267.
123. Meyer C., Hager V., Geburtig D. et al. Acidic ionic liquids for n-alkane isomerization in a liquid-liquid or slurryphase reaction mode // Proc. DGMK Int. Conf. on Catalysis – Innovative Applications in Petrochemistry and Refining. P. 37–44.
124. Liu H., Xiao L., Wu W., Liu D., Bai X. Isomerization of n-Decane Catalyzed by Triethylamine Chlorine-Aluminate Ionic Liquids // Proc. Green Technologies Conf. (IEEE-Green), 2011 IEEE, DOI: 10.1109/GREEN.2011.5754878.
125. Ksenofontov V. A., Vasina T. V., Zubarev Yu. E., Kustov L. M. Proc. Paraffin isomerization in ionic liquids // Europacat Int. Congr. Catal. Recent Research Reports. Granada. 2000. – P. 87–89.
126. Maton C., De Vos N., Stevens C. V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – P. 5963–5977.
127. Zhang S., Lu X., Zhou Q., Li X. Ionic Liquids: Physicochemical Properties. – Elsevier Science, 2009. – 520 p.

128. Ngo H. L., LeCompte K., Hargens L., McEwen A. B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // *Thermochim. Acta.* – 2000. – Vol. 357–358. – P. 97–102.
129. Blake D. M., Moens L., Rudnicki D., Pilath H. Lifetime of Imidazolium Salts at Elevated Temperatures // *J. Sol. Energy Eng.* – 2005. – Vol. 128. – P. 54–57.
130. Wasserscheid P., Keim W. Ionic Liquids-New "Solutions" for Transition Metal Catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2000. – Vol. 39. – P. 3772–3789.
131. Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V., Vydrov O. A., Magee J. W., Frenkel M. Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48. – P. 457–462.
132. Paulechka Y. U., Zaitsau Dz. H., Kabo G. J., Strechan A. A. Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide // *Thermochim. Acta.* – 2005. – Vol. 439. – P. 158–160.
133. Zaitsau Dz. H., Kabo G. J., Strechan A. A., Paulechka Y. U., Tschersich A., Verevkin S. P., Heintz A. Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – Vol. 110. – P. 7303–7306.
134. Rocha M. A. A., Ribeiro F. M. S., Schröder B., Coutinho J. A. P., Santos L. M. N. B. F. Volatility study of $[C_4C_1im][NTf_2]$ and $[C_2C_5im][NTf_2]$ ionic liquids // *J. Chem. Thermodyn.* – 2014. – Vol. 68. – P. 317–321.
135. Rocha M. A. A., Lima C. F. R. A. C., Gomes L. R., Schröder B., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Esperança J. M. S. S., Rebelo L. P. N., Shimizu K., Canongia Lopes J. N., Santos L. M. N. B. F. High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended $[C_nC_1im][Ntf_2]$ Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115. – P. 10919–10926.
136. Bier M., Dietrich S. Vapor Pressure of Ionic Liquids // *Mol. Phys.* – 2010. – Vol. 108. – P. 211–214.
137. Heym F., Etzold B. J. M., Kern C., Jess A. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13. – P. 1453–1466.
138. Rebelo L. P. N., Canongia Lopes J. N., Esperança J. M. S. S., Filipe E. On the Critical Temperature, Normal Boiling Point, and Vapor Pressure of Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – Vol. 109. – P. 6040–6043.
139. Earle M. J., Esperança J. M. S. S., Gilea M. A., Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P. N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A. The distillation and volatility of ionic liquids // *Nature.* – 2006. – Vol. 439. – P. 831–834.
140. Burrell G. L., Burgar I. M., Separovic F., Dunlop N. F. Preparation of protic ionic liquids with minimal water content and ^{15}N NMR study of proton transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 1571–1577.
141. Ionic Liquids in Chemical Analysis [Ed. Koel M.]. – CRC Press. 2008. – 448 p.
142. Neves C. M., Kurnia K. A., Coutinho J. A., Marrucho I. M., Lopes J. N., Freire M. G., Rebelo L. P. Systematic study of the thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – Vol. 117. – P. 10271–10283.
143. Jacquemin J., Husson P., Padua A. A. H., Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8. – P. 172–180.
144. Singh R. P., Winter R. W., Gard G. L., Gao Y., Shreeve J. M. Quaternary salts containing the pentafluorosulfanyl (SF_5) // *Inorg. Chem.* – 2003. – Vol. 42. – P. 6142–6146.
145. Fredlake C. P., Crosthwaite J. M., Hert D. G., Aki S. N. V. K., Brennecke J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49. – P. 954–964.

146. *Diedrichs A., Gmehling J.* Measurement of heat capacities of ionic liquids by differential scanning calorimetry // *Fluid Phase Equil.* – 2006. – Vol. 244. – P. 68–77.
147. *Holbrey J. D., Reichert W. M., Reddy R. G., Rogers R. D.* Heat Capacities of Ionic Liquids and Their Applications as Thermal Fluids / *Ionic Liquids as Green Solvents* [Eds. Rogers R.D., Seddon K.R.]. – ACS Symposium Series 856. – 2003. – P. 121–133.
148. *Yu Y.-H., Soriano A. N., Li M.-H.* Heat capacities and electrical conductivities of 1-n-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids // *Thermochim. Acta.* – 2009. – Vol. 482. – P. 42–48.
149. *Troncoso J., Cerdeirina C. A., Sanmamed Y. A., Romani L., Rebelo L. P. N.* Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51. – P. 1856–1859.
150. *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. Chem. Therm.* – 2005. – Vol. 37. – P. 559–568.
151. *Ge R., Hardacre C., Nancarrow P., Rooney D. W.* Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P. 1819–1823.
152. *Van Valkenburg M. E., Vaughn R. L., Williams M., Wilkes J. S.* Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids // *Thermochim. Acta.* – 2005. – Vol. 425. – P. 181–188.
153. *Chen H., He Y., Zhu J., Alias H., Ding Y., Nancarrow P., Hardacre C., Rooney D., Tan C.* Rheological and heat transfer behaviour of the ionic liquid, [C₄mim][NTf₂] // *Int. J. Heat Fluid Flow.* – 2008. – Vol. 29. – P. 149–155.
154. *Tomida D., Kenmochi S., Tsukada T., Qiao K., Yokoyama C.* Thermal Conductivities of [bmim][PF₆], [hmim][PF₆], and [omim][PF₆] from 294 to 335 K at Pressures up to 20 MPa // *Int. J. Thermophysics.* – 2007. – Vol. 28. – P. 1147–1160.
155. *Fröba A. P., Rausch M. H., Krzeminski K., Assenbaum D., Wasserscheid P., Leipertz A.* Thermal Conductivity of Ionic Liquids: Measurement and Prediction // *Int. J. Thermophysics.* – 2010. – Vol. 31. – P. 2059–2077.
156. *Frez C., Diebold G. J.* Determination of Thermal Diffusivities, Thermal Conductivities, and Sound Speeds of Room-Temperature Ionic Liquids by the Transient Grating Technique // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51. – P. 1250–1255.
157. *Perissi I., Bardi U., Caporali S., Lavacchi A.* High temperature corrosion properties of ionic liquids // *Corrosion Sci.* – 2006. – Vol. 48. – P. 2349–2362.
158. *Tolstoguzov A. B., Bardi U., Chenakin S. P.* Study of the Corrosion of Metal Alloys Interacting with an Ionic Liquid // *Bull. Russ. Acad. Sci.: Physics.* – 2008. – Vol. 72. – P. 605–608.
159. *Arenas M. F., Reddy R. G.* Corrosion of Steel in Ionic Liquids // *J. Min. Met.* – 2003. – Vol. 39B. – P. 81–91.
160. *Mele C., Bozzini B.* Corrosion Performance of Austenitic Stainless Steel Bipolar Plates for Nafion- and Room-Temperature Ionic-Liquid-Based PEMFCs // *Open Fuel. Energ. Sci. J.* – 2012. – Vol. 5. – P. 47–52.
161. *Peng C., Yang L., Zhang Z., Kazuhiro T., Yang Y. J.* Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] amide ionic liquid electrolytes // *Power. Sour.* – 2007. – Vol. 173. – P. 510–517.
162. *Garcia B., Armand M. J.* Aluminium corrosion in room temperature molten salt // *Power. Source.* – 2004. – Vol. 132. – P. 206–208.
163. *Gabler C., Tomastik C., Brenner J., Pisarova L., Doerr N., Allmaie G.* Corrosion properties of ammonium based ionic liquids evaluated by SEM-EDX, XPS and ICP-OES // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13. – P. 2869–2877.
164. *Berthon L., Nikitenko S. I., Bisel I., Berthon C., Faucon M., Saucerotte B., Zorz N., Moisy P.* Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids

- [BuMeIm]PF₆ and [BuMeIm](CF₃SO₂)₂N // Dalton Trans. – 2006. – Vol. 21. – P. 2526–2534.
165. Jagadeeswara Rao C., Venkatesan K. A., Tata B. V. R., Nagarajan K., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Radiation stability of some room temperature ionic liquids // Rad. Phys. Chem. – 2011. – Vol. 80. – P. 643–649.
 166. Drugs in Japan. Ethical Drugs (6th Ed.). Yakugyo Jiho Co. Tokyo. 1982. – Vol. 6. – P. 780.
 167. Rosen H., Blumenthal A., Panasevich R., McCallum J. Dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent in acute toxicity determinations // Proc. Soc. Exp. Biol. Med. – Vol. 120. – P. 511–514.
 168. Sipes I. G., Knudsen G. A., Kuester R. K. The Effects of Dose and Route on the Toxicokinetics and Disposition of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride in Male F-344 Rats and Female B6C3F1 Mice // Drug Metab. Dispos. – 2008. – Vol. 36. – P. 284–293.
 169. Cheng Y., Wright S. H., Hooth M. J., Sipes I. G. Characterization of the Disposition and Toxicokinetics of N-Butylpyridinium Chloride in Male F-344 Rats and Female B6C3F1 Mice and Its Transport by Organic Cation Transporter 2 // Drug Metab. Dispos. – 2009. – Vol. 37. – P. 909–916.
 170. Knudsen G. A., Cheng Y., Kuester R. K., Hooth M. J., Sipes I. G. Effects of Dose and Route on the Disposition and Kinetics of 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium Chloride in Male F-344 Rats // Drug Metab. Dispos. – 2009. – Vol. 37. – P. 2171–2177.
 171. Freemantle M. An Introduction to Ionic Liquids. – RSC. Cambridge, 2010. – 281 p.
 172. Yu M., Li S. M., Li X. Y., Zhang B. J., Wang J. J. Acute effects of 1-octyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid on the antioxidant enzyme system of mouse liver // Ecotoxicol. Environ. Safety. – 2008. – Vol. 71. – P. 903–908.
 173. Yu Z., Zhang B. J., Li H. X. J. Experiment on Acute Toxicity of Ionic Liquid 1-octyl-3-methylimidazolium Bromide to Mice // J. Anhui Agricultur. Sci. – 2008. – Vol. 9. – P. 3700–3701.
 174. Sodium hexafluorophosphate. MSDS. Fluorochem LTD. 2013.
 175. Tetrafluoroboric acid and its salts. // Toxicological Evaluation № 136. – Heidelberg: BG Chemie. – 2000. – 22 p.
 176. Swatloski R. P., Holbrey J. D., Roge R. D. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // Green Chem. – 2003. – Vol. 5. – P. 361–363.
 177. Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki J. H., Davis A., Rogers R. D. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg²⁺ and Cd²⁺: Synthesis, Characterization, and Extraction Studies Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36. – P. 2523–2529.
 178. Trifluoromethanesulfonic acid. MSDS. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. 2013.
 179. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. MSDS. Merck KGaA. Darmstadt. Germany. 2013.
 180. Bara J. E., Carlisle T. K., Gabriel C. J., Camper D., Finotello A., Gin D. L., Noble R. D. Guide to CO₂ Separations in Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 48. – P. 2739–2751.
 181. Vuk A. S., Jovanovski V., Pollet-Villard A., Jerman I., Orel B. Imidazolium-based ionic liquid derivatives for application in electrochromic devices // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. – 2008. – Vol. 92. – P. 126–135.
 182. Shiota H., Castner E. W. Why Are Viscosities Lower for Ionic Liquids with –CH₂Si(CH₃)₃ vs –CH₂C(CH₃)₃ Substitutions on the Imidazolium Cations? // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 21576–21585.
 183. Niedermeyer H., Rani M. A. A., Lickiss P. D., Hallett J. P., Welton T., White A. J. P., Hunt P. A. Understanding siloxane functionalised ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 2018–2029.

184. Tan J., Feng S. J. Effect of Counterions on Micellization of Pyrrolidinium Based Silicone Ionic Liquids in Aqueous Solutions // Chem. Eng. Data. – 2014. – Vol. 59. – P. 1830–1834.
185. Shiota H., Wishart J. F., Castner E. W. Intermolecular Interactions and Dynamics of Room Temperature Ionic Liquids That Have Silyl- and Siloxy-Substituted Imidazolium Cations // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 4819–4829.
186. Solution Chemistry Research Progress [Ed. Bostrelli D.V.]. New York: Nova Science, 2008. – 187 p.
187. Tacke R., Niedner R. Darstellung und Eigenschaften potentiell curarewirksamer Silicium-Verbindungen, I // Z. Naturforsch. B. – 1978. – B. 33. – Z. 412–416.
188. Лукевич Э., Кименис А. А., Веверис М. М., Атапе З. А., Попова Э. П. Азотсодержащие кремнеорганические соединения. XIX. Синтез и фармакологическое исследование солей кремнеорганических диаминов // Хим.-фарм. журн. – 1982. – Т. 10. – С. 49–52.
189. Lukevits É., Luse V., Zitsmane I., Liepin'sh É., Trushule M., Germane S., Augustane I., Vervskii V. N., Prodanchuk N. G., Deineka S. E., Nivalov V. N. Nitrogen-containing organosilicon compounds. 151. Synthesis, NMR spectra, and biological activity of hetarylaminooalkylsiloxanes and their hydrochlorides and methiodides // Chem. Heterocycl. Comp. – 1991. – Vol. 27. – P. 1328–1338.
190. US Pat. 8027148, 01.10.2007.
191. Воронков М. Г., Кирпиченко С. В., Абросимова А. Т., Албанов А. И., Лаврентьев В. И. Взаимодействие триактил(галогенметил)силанов, пентаметил(галогенметил)- и тетраметилбис(галогенметил)дисилоксанов с третичными аминами // ЖОХ. – 1982. – Т. 52 (9). – С. 2055–2059.
192. Speier J. L., Roth C. A., Ryan J. W. Syntheses of (3-Aminoalkyl)silicon Compounds // J. Org. Chem. – 1971. – Vol. 36. – P. 3120–3126.
193. Светкин Ю. В., Колесник Ю. Р. Кремнийорганические метилиды пиридиния. I. Синтез производных тиазolidинов и нитронов с кремнийорганическим радикалом в боковой цепи // ЖОХ. – 1982. – Т. 52 (4). – С. 907–912.
194. Lee S., Jeon Y., Lim Y., Cho Y., Lee S., Kim W. Novel Pyridinium Iodide Containing Siloxane High Performance Electrolyte for Dye-Sensitized Solar Cell // Bull. Korean Chem. Soc. – 2013. – Vol. 34. – P. 2583–2588.
195. Rimniceanu C., Cazacu M., Marcu M., Rimniceanu I. Oligosiloxanes end-functionalized with N-heterocycles. A comparative study of the Si-R-X bond reactivities // Rev. Roum. Chim. – 2002. – Vol. 47. – P. 551–558.
196. Bassindale A. R., Borbaruah M., Glynn S. J., Parker D. J., Taylor P. G. Modelling nucleophilic substitution at silicon in solution, using hypervalent silicon compounds based on 2-pyridones // J. Chem. Soc. Perkin Trans 2. – 1999. – Vol. 10. – P. 2099–2109.
197. Bulut S., Ab Rani M. A., Welton T., Lickiss P. D., Krossing I. Preparation of [Al(h-flp)4]-Based Ionic Liquids with Siloxane- Functionalized Cations and Their Physical Properties in Comparison with Their [Tf2N]- Analogues // ChemPhysChem. – 2012. – Vol. 13. – P. 1802–1805.
198. GB Pat. 1006729, 22.04.1963.
199. US Pat. 7129202, 28.08.2002.
200. Глухов Л. М., Красовский В. Г., Черникова Е. А., Капустин Г. И., Кустов Л. М., Коротеев А. А. Синтез и свойства дикатионных ионных жидкостей с силоксановым структурным фрагментом // Ж. Физ. Хим. – 2015. – Т. 89. № 12 – С. 1858–1863.
201. Бондарева Н. В., Глухов Л. М., Коротеев А. А., Красовский В. Г., Кустов Л. М., Нагель Ю. А., Сафронов А. А., Филатов Н. И., Черникова Е. А. Бескаркасные системы отвода низкопотенциального тепла в космосе: успехи отработок и нерешенные задачи // Изв. АН наук. Сер. Энергетика. – 2015. – № 4. – С. 130–142.
202. Красовский В. Г., Глухов Л. М., Черникова Е. А., Капустин Г. И., Горбачевич О. Б., Коротеев А. А., Кустов Л. М. Дикатионные полисилоксановые ионные жидкости // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. – 2017. – № 7. – С. 1269–1277.

203. Krasovskiy V. G., Chernikova E. A., Glukhov L. M., Redina E. A., Kapustin G. I., Koroteev A. A., Kustov L. M. Hydroxyl-containing ionic liquids as heat-transfer agents // *Mendelev Commun.* – 2017. – Vol. 27. – P. 605–607.
204. Черникова Е. А., Глухов Л. М., Красовский В. Г., Кустов Л. М., Воробьева М. Г., Коротеев А. А. Ионные жидкости как теплоносители: сравнение с известными системами, возможные области применения, преимущества и недостатки // *Усп. Хим.* – 2015. – Т. 84. № 8. – С. 875–890.
205. Черникова Е. А., Глухов Л. М., Красовский В. Г., Кустов Л. М., Коротеев А. А. Синтез и свойства ионных жидкостей с силоксановым фрагментом в составе катиона // *Изв. Акад. Наук. Сер. Хим.* – 2014. – № 12. – С. 2702–2707.
206. Cvjetko M., Vorkapic-Furac J., Znidarsic-Plazl P. Isoamyl acetate synthesis in imidazolium-based ionic liquids using packed bed enzyme microreactor // *Process Biochem.* – 2012. – Vol. 47. – P. 1344–1350.
207. Lafay J., Latxague L., Lacroix C., Délérès G. Synthesis of novel C-organosilicon derivatives, potential inhibitors of HIV reverse transcription // *Phosphorus, Sulfur, Silicon, Relat. Elem.* – 1995. – Vol. 102. – P. 155–168.
208. Däschlein C., Bauer J. O., Strohmam C. From the selective cleavage of the Si-O-Si bond in disiloxanes to zwitterionic, water-stable zinc silanolates // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2009. – V. 48. – P. 8074–8077.
209. Соболевский М. В., Скороходов И. И., Гриневиц К. П. // *Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение* [под ред. Соболевского М. В.]. – М.: Химия, 1985. – 264 с.
210. Del Sesto R. E., McCleskey T. M., Macomber C., Ott K. C., Koppisch A. T., Baker G. A., Burrell A. Limited thermal stability of imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids // *Thermochim. Acta.* – 2009. – Vol. 491. – P. 118–120.
211. Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M.-C., Chu Y.-H. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids // *Molecules.* – 2009. – Vol. 14. – P. 3780–3813.
212. Wei Z., Wei X., Wang X., Wang Z., Liu J. Ionic liquid crystals of quaternary ammonium salts with a 2-hydroxypropoxy insertion group // *J. Mater. Chem.* – 2011. – Vol. 21. – P. 6875–6882.
213. Borra E. F., Seddiki O., Angel R., Eisenstein D. J., Hickson P., Seddon K. R., Worden S. P. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope // *Nature.* – 2007. – Vol. 447. – P. 979–981.
214. Hogan H. Deposition of metal films on an ionic liquid as a basis for a lunar telescope // *Photonics Spectra.* – 2007. – Vol. 41. – P. 22–24.
215. Angel R., Worden S. P., Borra E. F., Eisenstein D. J., Foing B., Hickson P., Josset J.-L., Ma K. B., Seddiki O., Sivanandam., Thibault S., van Susante P. A cryogenic liquid-mirror telescope on the moon to study the early universe // *The Astrophys. J.* – 2008. – Vol. 680. – P. 1582–1594.
216. Rogers R. Materials science: Reflections on ionic liquids // *Nature.* – 2007. – Vol. 447. – P. 917–918.

Глава 4

ТОКСИЧНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

К. С. Егорова, А. С. Дмитренко, В. П. Анаников

Введение

Развитие ресурсосберегающих и экологически безопасных химических технологий четко обозначило главные проблемы оптимизации промышленных процессов, в частности применения эффективных подходов с минимизацией отходов. Однако, несмотря на активное обсуждение преимуществ «зеленых» и ресурсосберегающих химических методов, по-прежнему широко распространено традиционное производство веществ и материалов с использованием токсичных, невозобновляемых химических реагентов, в том числе по экономическим причинам.

Согласно результатам анализа технологических циклов, значительная часть общих затрат зачастую связана не с целевым продуктом, а с переработкой токсичных реагентов (компонентов химического синтеза и отходов). Стандартные пути синтеза традиционно оптимизируют с точки зрения селективности, выхода, эффективности катализа и удобства практической реализации. Однако при начальной разработке процедуры обычно не учитывают ее влияние на экологию и вопросы утилизации компонентов, остающихся после выделения целевого продукта, что не способствует развитию ресурсосберегающих и экологически безопасных способов синтеза.

Направленный дизайн химических веществ с целью разработки химических процессов нового поколения является одним из основных направлений современных исследований. Интересных результатов удалось добиться благодаря оптимизации катионов и анионов ионных жидкостей (ИЖ), которые представляют собой негорючие, нелетучие и взрывобезопасные реакционные среды с высокой термической стабильностью [1–4]. Предполагалось, что ИЖ станут альтернативой стандартным летучим и горючим органическим растворителям. В настоящий момент ИЖ успешно применяют в катализе, органическом синтезе, экстракции, электрохимии, конверсии биомассы и биотехнологии [2, 4, 5].

Изначально ионные жидкости в силу своей нелетучести и негорючести считались экологически безопасными. Однако накопленные данные опровергают это предположение. Стало известно, что токсичность многих ИЖ сравнима с токсичностью популярных органических растворителей, в то время как некоторые ИЖ проявляют очень высокую биологическую активность. В последнее время вопросы токсичности и биоразлагаемости ИЖ привлекают особое внимание исследователей. Оценка влияния ИЖ на окружающую среду требует тщательного анализа множества факторов, что затрудняет практическое внедрение многих химических процедур на основе этих веществ. Именно это влияние следует учитывать в первую очередь при планировании и оптимизации химических процессов. Надежная оценка возможного воздействия какого-либо класса химических соединений на окружающую среду требует изучения сложных биологических систем. Особую опасность представляют вещества с высокой растворимостью в воде, к которым относятся многие ИЖ (**рис. 4.1**) [5].

В настоящей главе мы выборочно обсуждаем некоторые репрезентативные данные по токсичности ионных жидкостей по отношению к различным компонентам экосистем, полученные на модельных биологических системах (таких как клеточные линии, бактерии,

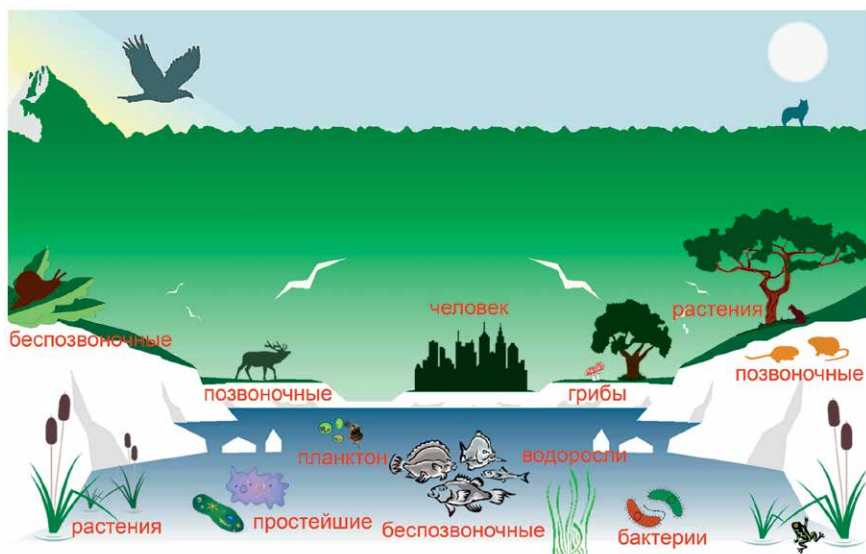


Рис. 4.1. Экосистемы, уязвимые для прямого и непрямого воздействия химических веществ. Переведено и воспроизведено с разрешения Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA из ссылки [5]

водоросли, грибы, растения и высшие животные), а также затрагиваем вопрос биоразлагаемости ИЖ. Описываются представления о механизмах токсичности ИЖ, хотя эта тема по-прежнему остается малоизученной. Также мы кратко затрагиваем новое поколение ионно-жидкостных систем, несущих активные фармацевтические ингредиенты (АФИ-ИЖ). Рассмотрение всего спектра вопросов по обсуждаемой теме не входило в задачи настоящей главы; для подробного рассмотрения литературы можно рекомендовать опубликованные ранее обзоры [3–7].

4.1. Показатели токсичности ионных жидкостей

Обычно в работах, посвященных токсичности ионных жидкостей, приводят следующие показатели токсичности:

EC_{50} – полумаксимальная эффективная концентрация вещества, или концентрация, которая приводит к эффекту, равному половине максимально возможного эффекта для данного вещества за определенный промежуток времени (частный случай – IC_{50} , концентрация полумаксимального ингибирования какого-либо процесса);

LC_{50}/LD_{50} – полулетальная концентрация / доза вещества, которая приводит к гибели 50 % особей в популяции за определенный промежуток времени;

МИС – минимальная ингибирующая концентрация, или самая низкая концентрация, которая подавляет видимый рост микроорганизмов за определенный промежуток времени.

В настоящий момент не существует общепризнанной шкалы токсичности ИЖ. Некоторые авторы предлагают использовать шкалу острой токсичности, разработанную Пассино и Смитом для характерных загрязнителей водных экосистем (табл. 4.1., дана токсичность по отношению к *Daphnia pulex*) [8].

Таблица 4.1. Шкала острой токсичности [8]

Токсичность	Концентрация, при которой вещество проявляет острую токсичность, мг·л ⁻¹
Относительно безвредные	> 1000
Практически безвредные	100–1000
Слегка токсичные	10–100
Умеренно токсичные	1–10
Высокотоксичные	0.1–1
Чрезвычайно токсичные	0.01–0.1
Сверхтоксичные	< 0.01

Следует отметить, что большинство исследований токсичности ионных жидкостей в последние годы были направлены на выявление корреляций между структурой ИЖ и проявляемой ими биологической активностью. На **рис. 4.2** показаны структуры катионов и

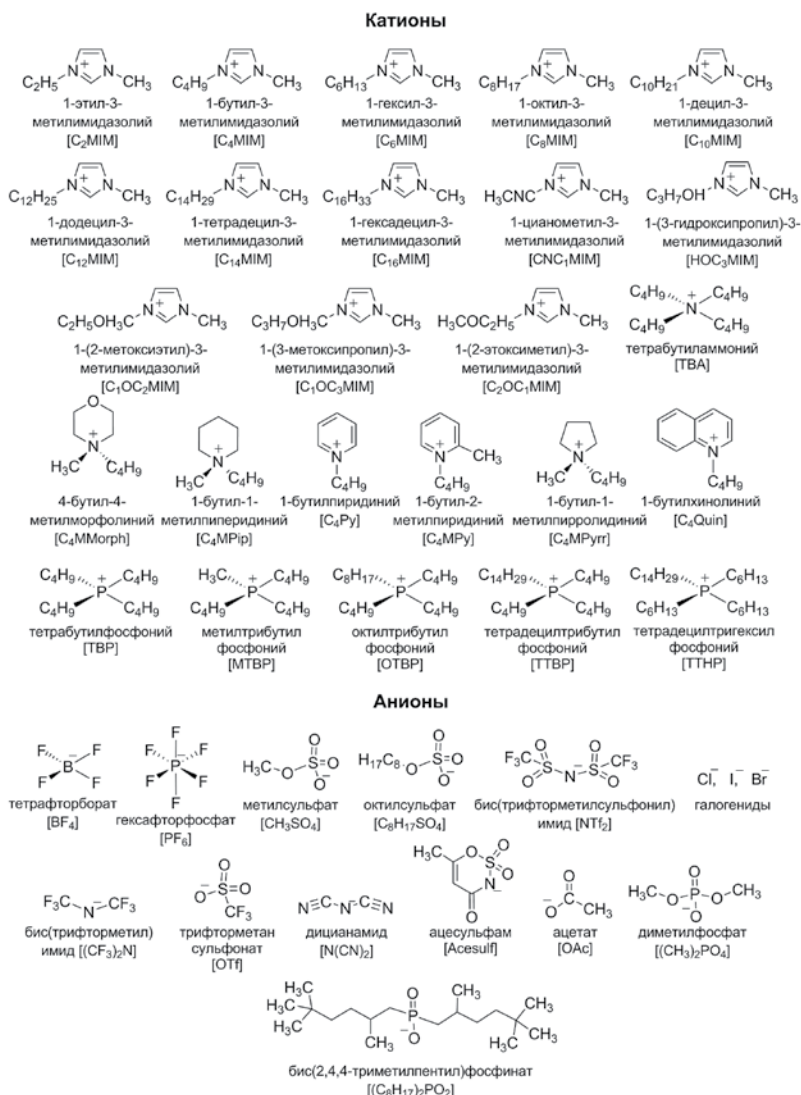


Рис. 4.2. Примеры катионов и анионов, наиболее часто используемых в составе ионных жидкостей

анионов, наиболее часто используемых в ионных жидкостях. Однако установить прямую взаимосвязь между этими свойствами, которая позволила бы создать универсальную модель и с высокой точностью предсказывать токсичность ИЖ, так и не удалось. Очевидно, природа биологического объекта также оказывает значительное влияние на токсичность ИЖ. Теперь известно, что ионные жидкости проявляют биологическую активность на всех уровнях организации жизни, от отдельных ферментов, микроорганизмов и клеточных культур до высших растений и беспозвоночных и позвоночных животных (рис. 4.3) [5–7]. Далее мы более подробно рассмотрим токсичность ИЖ по отношению к этим объектам.

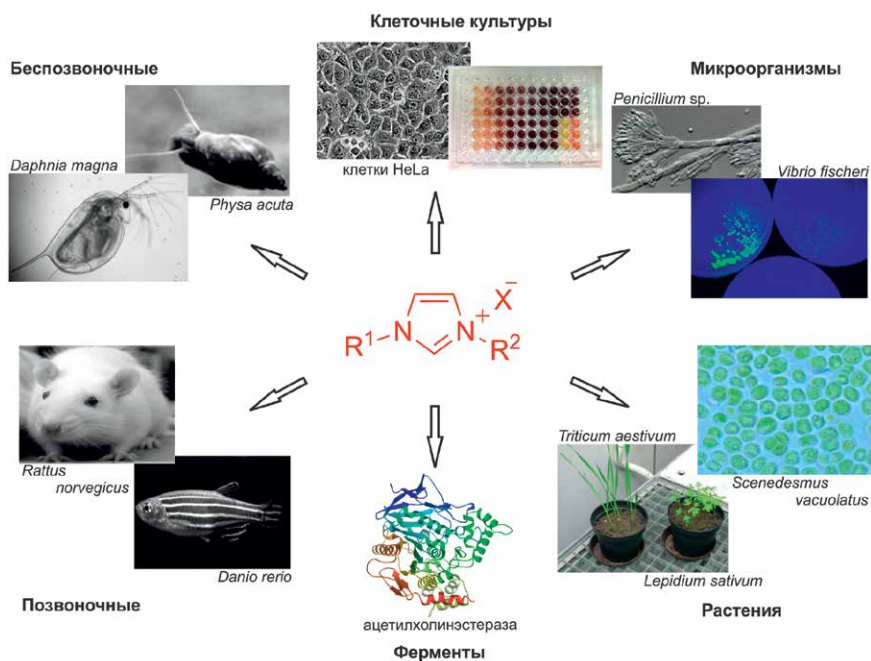


Рис. 4.3. Ионные жидкости проявляют токсичность по отношению к различным биологическим системам, таким как ферменты, клеточные культуры, микроорганизмы, растения и животные. Переведено и воспроизведено с разрешения American Chemical Society из ссылки [6]

4.2. Цитотоксичность ионных жидкостей

Цитотоксичность ионных жидкостей изучают на различных клеточных культурах: IPC-81 (промиелоцитарный лейкоз крысы), PC12 (феохромочитома крысы), V79 (легочные фибробласты китайского хомячка), NIH 3T3 (фибробласты мыши), J774 (макрофаги мыши), HT-29 и CaCo-2 (аденокарцинома толстой кишки человека), MCF-7 (рак груди человека), HeLa (рак шейки матки человека), U937 (гистиоцитарная лимфома человека), A549 (легочная карцинома человека), HaCaT (иммортиализованные кератиноциты человека), 3215 LS (иммортиализованные фибробласты человека) и др. [5, 6, 9–12].

Основным методом определения цитотоксичности ИЖ является метод МТТ, который основан на определении активности клеточных ферментов, восстанавливающих тетразолиевый краситель МТТ (бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия) или схожие красители ХТТ, МТС и WST. Митохондрии в живых клетках восстанавливают эти вещества, а потому интенсивность восстановления красителя коррелирует с количеством живых клеток в культуре [13]. Также в качестве показателей токсичности используют маркеры апоптоза и некроза и уровень активных форм кислорода в клетках [5].

Цитотоксичность ионных жидкостей зависит от их структуры и может варьировать в широком диапазоне. ИЖ на основе холина в целом проявляют меньшую цитотоксичность, чем ИЖ с другими катионами, такими как имидазолий или пиридиний. Накопленные данные по цитотоксичности ИЖ свидетельствуют о том, что токсический эффект зависит от длины алкильной боковой цепи в катионе ИЖ. Так, для ИЖ на основе бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия при увеличении числа атомов углерода в боковой цепи с 4 до 12 ($[C_4MIM][Br]$ – $[C_{12}MIM][Br]$) 24-ч EC_{50} на культуре клеток PC12 снижалась в 380 раз, с $> 9000 \mu M$ до $24 \mu M$ (табл. 4.2) [14]. Сходным образом, для ИЖ на основе хлоридов 1-алкил-3-метилимидазолия при увеличении числа атомов углерода в боковой цепи с 4 до 10 ($[C_4MIM][Cl]$ – $[C_{10}MIM][Cl]$) 24-ч EC_{50} на культуре клеток CaCo-2 снижалась в 950 раз, с $28690 \mu M$ до $30 \mu M$ (табл. 4.3) [15]. Аналогичные наблюдения были сделаны для ИЖ с катионами на основе аммония, пирролидиния, пиридиния и пиперидиния [5].

Вторым структурным фактором, влияющим на цитотоксичность ИЖ, является наличие функциональной группы в боковой цепи катиона. Так, присутствие кислородсодержащей функциональной группы в боковой цепи имидазолиевого катиона снижало цитотоксичность ИЖ [5]. Например, 48-ч EC_{50} хлорида

Таблица 4.2. Цитотоксичность бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия по отношению к клеточной культуре PC12 [14]

ИЖ	[K][A]	24-ч EC ₅₀ , μM
Бромид 1-бутил-3-метилимидазолия	[C ₄ MIM][Br]	> 9123
Бромид 1-гексил-3-метилимидазолия	[C ₆ MIM][Br]	6874
Бромид 1-октил-3-метилимидазолия	[C ₈ MIM][Br]	520
Бромид 1-децил-3-метилимидазолия	[C ₁₀ MIM][Br]	50
Бромид 1-додecil-3-метилимидазолия	[C ₁₂ MIM][Br]	24

Таблица 4.3. Цитотоксичность хлоридов 1-алкил-3-метилимидазолия по отношению к клеточной культуре CaCo-2 [15]

ИЖ	[K][A]	24-ч EC ₅₀ , μM
Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия	[C ₄ MIM][Cl]	28690
Хлорид 1-гексил-3-метилимидазолия	[C ₆ MIM][Cl]	5240
Хлорид 1-октил-3-метилимидазолия	[C ₈ MIM][Cl]	540
Хлорид 1-децил-3-метилимидазолия	[C ₁₀ MIM][Cl]	30

1-(3-гидроксипропил)-3-метилимидазолия ([HOC₃H₇MIM][Cl]) и хлорида 1-(3-метоксипропил)-3-метилимидазолия ([C₁OC₃H₇MIM][Cl]) на культуре клеток IPC-81 превышали 20000 μM, в то время как 48-ч EC₅₀ хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄MIM][Cl]) составляла 3600 μM [16].

Третьим структурным фактором является природа аниона ИЖ, влияние которого на цитотоксичность проявляется во многих биологических системах. В случае ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия 48-ч EC₅₀ на культуре клеток IPC-81 варьировала от 155 до 3600 μM, в зависимости от аниона; наибольшую токсичность проявляли бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄MIM][NTf₂]) и бис(трифторметил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄MIM][(CF₃)₂N]) (табл. 4.4). В то же время следует отметить, что бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄MIM][NTf₂]) и гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄MIM][PF₆]) оказались нетоксичными для культуры клеток CaCo-2 [17], что вновь подчеркивает зависимость проявления токсичности вещества от биологического объекта. Кроме того, природа самого катиона также может оказывать значительное влияние на цитотоксичность ИЖ (табл. 4.5).

Таблица 4.4. Цитотоксичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами по отношению к клеточной культуре IPC-81 [9, 16, 18]

Анион (катион – 1-бутил-3-метилимидазолий)	[K][A]	48-ч EC ₅₀ , μM
Хлорид	[C ₄ MIM][Cl]	3548–3600
Бромид	[C ₄ MIM][Br]	2692
O-октилсульфат	[C ₄ MIM][C ₈ H ₁₇ SO ₄]	1698
O-метилсульфат	[C ₄ MIM][CH ₃ SO ₄]	1622
Дицианамид	[C ₄ MIM][N(CN) ₂]	1413
Тетрафторборат	[C ₄ MIM][BF ₄]	1318
Гексафторфосфат	[C ₄ MIM][PF ₆]	1259
Трифторметансульфонат	[C ₄ MIM][OTf]	1047
Бис(трифторметилсульфонил)имид	[C ₄ MIM][NTf ₂]	500
Бис(трифторметил)имид	[C ₄ MIM][(CF ₃) ₂ N]	155

Таблица 4.5. Цитотоксичность различных ИЖ с бромидным анионом по отношению к клеточной культуре IPC-81 [16, 18]

Катион (анион – бромид)	[K][A]	48-ч EC ₅₀ , μM
4-Бутил-4-метилморфолиний	[C ₄ MMorph][Br]	> 20000
1-Бутил-1-метилпиперидиний	[C ₄ MPip][Br]	11000
1-Бутилпиридиний	[C ₄ Py][Br]	8000
1-Бутил-1-метилпирролидиний	[C ₄ MPyr][Br]	5888
1-Бутил-3-метилимидазолий	[C ₄ MIM][Br]	2692
1-Бутилхинолиний	[C ₄ Quin][Br]	209
Тетрабутиламмоний	[TBA][Br]	178
Тетрабутилфосфоний	[TBP][Br]	46

4.3. Противомикробная активность ионных жидкостей

Противогрибковая и антибактериальная активность ионных жидкостей имеет большое значение для промышленности и медицины. ИЖ на основе имидазолия, пиридиния, пиперидиния, пирролидиния и аммония подавляют рост патогенных и непатогенных бактерий и

грибов. С одной стороны, высокая противомикробная активность ИЖ может затруднять их применение в биотехнологии; с другой стороны, ее можно использовать в медицинских целях [5–7].

Имидазолиевые ИЖ подавляли рост пробиотической бактерии *Propionibacterium freudenreichii* subsp. *freudenreichii*, которая находит применение в молочной промышленности [19]. Остаточные ионы 1-этил-3-метилимидазолия в биомассе, обработанной ацетатом 1-этил-3-метилимидазолия ($[C_2MIM][OAc]$), подавляли рост и продукцию этанола *Saccharomyces cerevisiae* [20]. В то же время расщепляющая лигноцеллюлозу бактерия *Enterobacter lignolyticus* проявляла устойчивость к высоким концентрациям хлорида 1-этил-3-метилимидазолия ($[C_2MIM][Cl]$), возможно, благодаря изменениям в составе клеточной мембраны, подавлению экспрессии мембранных поринов и активации экспрессии откачивающих антибиотики помп [21, 22]. *Penicillium* sp. также проявлял высокую устойчивость к обработке ИЖ [23], а некоторые штаммы *Aspergillus* были устойчивы к ацетату 1-этил-3-метилимидазолия ($[C_2MIM][OAc]$) [24].

В то же время растущая устойчивость микроорганизмов к популярным антибиотикам представляет серьезную проблему, и поиск новых классов противомикробных агентов является важнейшим направлением современной медицины. Так, хлориды 1-алкил-3-метилимидазолия обладали широким спектром действия против роста биопленок клинически значимых микробных патогенов [25], а ИЖ на основе ампициллина были в 40 раз более активны по отношению к *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumonia*, *Staphylococcus aureus* и *Enterococcus faecium*, чем натриевая соль ампициллина [26]. Аммониевые ИЖ с азолатными анионами также проявляли мощную антимикробную активность [27].

Однако следует помнить о возможных отрицательных последствиях широкого применения ионных жидкостей в качестве противомикробных агентов. Судя по всему, ИЖ, как и традиционные антибиотики, могут приводить к появлению устойчивых штаммов микроорганизмов. Показано, что гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][PF_6]$) индуцировал экспрессию генов устойчивости к антибиотикам и активировал горизонтальный перенос генетического материала у пресноводных бактерий [28].

Для изучения воздействия ИЖ на экологию самым популярным объектом является грамотрицательная морская бактерия *Vibrio fischeri* (*Aliivibrio fischeri*), которую используют в биолюминесцентных протоколах, разработанных для оценки экологической безопасности различных веществ [29]. Результаты исследований на этой бактерии подтверждают зависимость токсичности ИЖ от длины

боковой алкильной цепи катиона (табл. 4.6) [30–32]. Сходные результаты были получены для ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-метилимидазолия и 1-алкилхинолиния на других грамотрицательных (*E. coli*, *K. pneumonia*, *Proteus mirabilis* и др.) и грамположительных (*Staphylococcus epidermidis*, *S. aureus*, *Enterococcus faecium* и др.) бактериях [5].

Таблица 4.6. Токсичность хлоридов 1-алкил-3-метилимидазолия по отношению к *Vibrio fischeri* [30–32]

ИЖ	[K][A]	15-мин EC_{50} , μM (подавление люминесценции)
Хлорид 1-этил-3-метилимидазолия	$[C_2MIM][Cl]$	21000
Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия	$[C_4MIM][Cl]$	2454–2500
Хлорид 1-гексил-3-метилимидазолия	$[C_6MIM][Cl]$	151
Хлорид 1-октил-3-метилимидазолия	$[C_8MIM][Cl]$	9
Хлорид 1-децил-3-метилимидазолия	$[C_{10}MIM][Cl]$	3

Влияние функциональных групп в боковой цепи катиона на токсичность ИЖ также было изучено на *V. fischeri*. Хлориды 1-(3-гидроксипропил)-3-метилимидазолия ($[HO(C_3MIM)][Cl]$), 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия ($[C_1OC_2MIM][Cl]$) и 1-(3-метоксипропил)-3-метилимидазолия ($[C_1OC_3MIM][Cl]$), а также 1-цианометил-3-метилимидазолия ($[CNC_1MIM][Cl]$) проявляли меньшую токсичность, чем хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Cl]$), даже при большем времени экспозиции (30-мин EC_{50} для $[HO(C_3MIM)][Cl]$ превышала 20000 μM , в то время как 15-мин EC_{50} для $[C_4MIM][Cl]$ составила 2500 μM) [30, 31, 33].

Анион также оказывал влияние на токсичность ионных жидкостей по отношению к бактериям и грибам [5]. Следует отметить зависимость эффекта от организма для ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия: если в случае *V. fischeri* хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Cl]$) проявлял сравнительно высокую токсичность, то для *S. cerevisiae* он был наименее токсичным. В то же время наибольшую токсичность в обоих случаях продемонстрировали бис(трифторметилсульфонил)имид ($[C_4MIM][NTf_2]$) и *O*-октилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][C_8H_7SO_4]$) (табл. 4.7, 4.8). Аналогичный эффект аниона был показан для ИЖ на основе 1-бутил-1-метилпирролидиния [5].

Влияние катиона на токсичность ионных жидкостей было исследовано на примере *V. fischeri*. Из ИЖ с бромидом в качестве аниона наименьшую токсичность проявил бромид 1-бутил-1-

Таблица 4.7. Токсичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами по отношению к *V. fischeri* [30, 31, 34–38]

Анион (катион – 1-бутил-3-метилимидазолий)	[K][A]	15-мин EC ₅₀ , μM (подавление люминесценции)
Дицианамид	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$	4677
Трифторметансульфонат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OTf}]$	3981
Тетрафторборат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$	3500
Бромид	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Br}]$	3359
Бис(трифторметил)имид	$[\text{C}_4\text{MIM}][(\text{CF}_3)_2\text{N}]$	3000
Хлорид	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Cl}]$	2454–2500
Бис(трифторметилсульфонил)имид	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	300–339
O-октилсульфат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4]$	70

Таблица 4.8. Токсичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами по отношению к *S. cerevisiae* [39]

Анион (катион – 1-бутил-3-метилимидазолий)	[K][A]	24-ч MIC, μM
Хлорид	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Cl}]$	207500
Трифторметансульфонат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OTf}]$	62500
O-метилсульфат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$	46000
Тетрафторборат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$	31250
O-октилсульфат	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_4]$	15700–31250
Бис(трифторметилсульфонил)имид	$[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$	1300–2000

метилпирролидиния ($[\text{C}_4\text{MPyr}][\text{Br}]$), в то время как бромид тетрабутилфосфония ($[\text{TBP}][\text{Br}]$) оказался наиболее токсичным (табл. 4.9) [34, 38, 40].

Сравнительное исследование широкого спектра ионных жидкостей продемонстрировало сложность взаимосвязи проявляемой этими веществами токсичности и природы катиона, аниона и организма. Так, для ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия токсичность по отношению к *E. coli* снижалась в следующем порядке: гидросульфат ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{HSO}_4]$) > бис(трифторметилсульфонил)имид ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$) > трифторметансульфонат ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{OTf}]$) > тетрафторборат ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{BF}_4]$) > гексафторфосфат ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$) > диметилфосфат ($[\text{C}_4\text{MIM}][(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4]$) > хлорид ($[\text{C}_4\text{MIM}][\text{Cl}]$). В случае ИЖ на основе тетрадецилтригексил-

Таблица 4.9. Токсичность различных ИЖ с бромидным анионом по отношению к *V. fischeri* [34, 38, 40]

Катион (анион – бромид)	[K][A]	15-мин ЕС ₅₀ , мМ (подавление люминесценции)
1-Бутил-1-метилпирролидиний	[C ₄ MPyr][Br]	25119
1-Бутилпиридиний	[C ₄ Py][Br]	5248
1-Бутил-3-метилимидазолий	[C ₄ MIM][Br]	3359
Тетрабутиламмоний	[TBA][Br]	1862
Тетрабутилфосфоний	[TBP][Br]	509

фосфония хлорид проявлял наибольшую токсичность: хлорид ([TTHP][Cl]) > бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат ([TTHP][(C₈H₁₇)₂PO₂]) > дицианамид ([TTHP][N(CN)₂]) > бис(трифторметилсульфонил)имид ([TTHP][NTf₂]). По отношению к *Candida albicans* токсичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия убывала в следующем порядке: гидросульфат ([C₄MIM][HSO₄]) > тетрафторборат ([C₄MIM][BF₄]) > бис(трифторметилсульфонил)имид ([C₄MIM][NTf₂]), трифторметансульфонат ([C₄MIM][OTf]) > диметилфосфат ([C₄MIM]((CH₃)₂PO₄)) > гексафторфосфат ([C₄MIM][PF₆]), хлорид ([C₄MIM][Cl]); в случае ИЖ на основе тетрадецилтригексилфосфония наибольшую токсичность проявлял дицианамид ([TTHP][N(CN)₂]), в то время как хлорид ([TTHP][Cl]) был нетоксичным [41].

4.4. Фитотоксичность ионных жидкостей

Водоросли являются хорошими индикаторами изменений в окружающей среде и часто используются в качестве объектов при изучении токсичности химических веществ, в том числе ионных жидкостей. В первую очередь оценивается подавление веществом роста или, в некоторых случаях (например, для *Scenedesmus vacuolatus*), репродукции. Токсичность ионных жидкостей была исследована на микроводоросли *Selenastrum capricornutum*, зеленых водорослях *Chlamydomonas reinhardtii*, *Scenedesmus quadricauda*, *Scenedesmus obliquus* и *S. vacuolatus*, на морской многоклеточной водоросли *Ulva lactuca*, на диатомовых водорослях *Bacillaria paxillifer*, *Cyclotella meneghiniana* и *Skeletonema marinoi*, а также на других объектах [5].

Как и в случае клеточных культур и микроорганизмов, токсичность ИЖ зависела от структурных факторов и от природы биологического объекта. Влияние длины боковой алкильной цепи в кати-

оне ИЖ на токсичность было продемонстрировано на различных видах водорослей, в частности на *S. obliquus*, *C. vulgaris*, *B. paxillifer* и *U. lactuca* [5]. Так, удлинение боковой цепи в ИЖ на основе 1-алкил-3-метилимидазолия с 4 до 16 атомов ($[C_4\text{MIM}][\text{Br}]$ - $[C_{16}\text{MIM}][\text{Br}]$) в 490 раз снижало 96-ч LC_{50} по отношению к *U. lactuca* (табл. 4.10) [42].

Таблица 4.10. Токсичность бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия по отношению к *U. lactuca* [42]

ИЖ	$[\text{K}][\text{A}]$	96-ч LC_{50} , μM
Бромид 1-бутил-3-метилимидазолия	$[C_4\text{MIM}][\text{Br}]$	9800
Бромид 1-гексил-3-метилимидазолия	$[C_6\text{MIM}][\text{Br}]$	3710
Бромид 1-октил-3-метилимидазолия	$[C_8\text{MIM}][\text{Br}]$	1420
Бромид 1-децил-3-метилимидазолия	$[C_{10}\text{MIM}][\text{Br}]$	150
Бромид 1-додецил-3-метилимидазолия	$[C_{12}\text{MIM}][\text{Br}]$	70
Бромид 1-тетрадецил-3-метилимидазолия	$[C_{14}\text{MIM}][\text{Br}]$	40
Бромид 1-гексадецил-3-метилимидазолия	$[C_{16}\text{MIM}][\text{Br}]$	20

Введение функциональной группы в боковую цепь катиона ионной жидкости снижало ее токсичность, как было показано для ИЖ на основе 1-алкил-3-метилимидазолия на примере подавления репродукции *S. vacuolatus*. 24-ч EC_{50} для хлоридов 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4\text{MIM}][\text{Cl}]$), 1-(3-гидроксипропил)-3-метилимидазолия ($[\text{HOC}_3\text{MIM}][\text{Cl}]$), 1-(этоксиметил)-3-метилимидазолия ($[C_2\text{OC}_3\text{MIM}][\text{Cl}]$) и 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия ($[C_1\text{OC}_2\text{MIM}][\text{Cl}]$) составили 140–178, > 1000, 631–890 и 1820 μM , соответственно [5, 30, 33].

Влияние анионов на токсичность ионных жидкостей было изучено на ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия по отношению к *S. capricornutum* и *B. paxillifer*. В случае *S. capricornutum* различия в токсичности были явными, как и для других организмов (табл. 4.11) [43–45]. Кроме того, следует отметить, что для бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4\text{MIM}][\text{NTf}_2]$) 72-ч EC_{50} составила 63.2 μM [46]. Сходным образом, связь между анионом ИЖ и величиной токсического эффекта была показана на других видах водорослей [5]. В то же время влияние природы катиона на токсичность ИЖ было более выраженным: 96-ч EC_{50} наименее и наиболее токсичной из изученных ИЖ различались в 55 раз (табл. 4.12) [43–45]. Интересно отметить, что влияние ИЖ на *S. capricornutum* зависело от времени инкубации: токсичность бромидов тетрабутилфосфония ($[\text{TBP}][\text{Br}]$), тетрабутиламмония ($[\text{TBA}][\text{Br}]$) и 1-бутил-1-метилпирролидиния ($[C_4\text{MPyr}][\text{Br}]$) снижалась, в то время как токсичность бромида 1-бутил-

Таблица 4.11. Токсичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами по отношению к *S. capricornutum* [43–45]

Анион (катион – 1-бутил-3-метилимидазолий)	[K][A]	96-ч EC_{50} , μM (подавление роста)
Хлорид	$[C_4MIM][Cl]$	2884
Тетрафторборат	$[C_4MIM][BF_4]$	2512
O-октилсульфат	$[C_4MIM][C_8H_{17}SO_4]$	2239
Трифторметансульфонат	$[C_4MIM][OTf]$	2188
Бромид	$[C_4MIM][Br]$	1047–2138
Гексафторфосфат	$[C_4MIM][PF_6]$	1318

Таблица 4.12. Токсичность различных ИЖ с бромидным анионом по отношению к *S. capricornutum* [43–45]

Катион (анион – бромид)	[K][A]	96-ч EC_{50} , μM (подавление роста)
1-бутил-1-метилпирролидиний	$[C_4MPyr][Br]$	12303
Тетрабутиламмоний	$[TBA][Br]$	2240
1-Бутил-3-метилимидазолий	$[C_4MIM][Br]$	1047–2138
Тетрабутилфосфоний	$[TBP][Br]$	224

3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Br]$) возрастала при увеличении времени инкубации с 48 до 96 ч [43].

Вышеперечисленные токсические эффекты также наблюдались при исследовании морской многоклеточной водоросли *U. lactuca* и высших растений, в частности пресноводного растения *Lemna minor* (ряска малая) [5].

Приведенные выше примеры вновь подчеркивают значимость природы биологического объекта для развития токсичности. В целом, диатомовые водоросли были более чувствительны к воздействию ИЖ, чем зеленые водоросли. Интересно отметить, что токсичность ИЖ снижалась с повышением солености, возможно, за счет снижения проницаемости клеточной стенки для катионов ИЖ. Небольшие количества растворенного природного органического вещества также снижали токсичность имидазолиевых ИЖ, а повышение содержания органического вещества в почве снижало токсичность тетрафторборатов 1-алкил-3-метилимидазолия по отношению к *Triticum aestivum* (пшеница мягкая) и *Lepidium sativum* (кресс-салат) [5].

4.5. Токсичность ионных жидкостей по отношению к животным

Главным беспозвоночным животным-«сенсором» для изучения токсичности химических соединений является ракообразное *Daphnia magna*. Критерием воздействия служит подвижность *D. magna* в водной среде после инкубации с исследуемым веществом на протяжении определенного промежутка времени.

Вышеперечисленные взаимосвязи между структурой и токсичностью ионных жидкостей верны и для токсического воздействия, оказываемого ионными жидкостями на животных. Имидазолиевые ИЖ проявляли высокую токсичность по отношению к *D. magna*, и эта токсичность зависела от длины боковой алкильной цепи в катионе ИЖ: ее увеличение с 4 до 12 атомов углерода снижало 48-ч LC_{50} в 460 раз (табл. 4.13) [47]. Введение атома кислорода в боковую цепь имидазолиевого катиона снижало токсичность ИЖ: для тетрафторборатов 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][BF_4]$) и 1-(2-метоксиэтил)-3-метилимидазолия ($[C_1OC_2MIM][BF_4]$) 48-ч LC_{50} составили 50 μM и 80 μM , соответственно [48, 49]. Аналогичные результаты были получены в экспериментах с нематодой *Caenorhabditis elegans*, моллюсками *Dreissena polymorpha* и *Physa acuta*, навозным червем *Eisenia foetida* [5, 50–52].

Таблица 4.13. Токсичность бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия по отношению к *D. magna* [47]

ИЖ	[K][A]	48-ч LC_{50} , μM
Бромид 1-бутил-3-метилимидазолия	$[C_4MIM][Br]$	70
Бромид 1-гексил-3-метилимидазолия	$[C_6MIM][Br]$	11.5
Бромид 1-октил-3-метилимидазолия	$[C_8MIM][Br]$	10.3
Бромид 1-децил-3-метилимидазолия	$[C_{10}MIM][Br]$	0.5
Бромид 1-додecil-3-метилимидазолия	$[C_{12}MIM][Br]$	0.15

Токсичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия по отношению к *D. magna* также в некоторой степени зависела от природы аниона (табл. 4.14) [34, 46–49]. С другой стороны, в случае ИЖ на основе пирролидиния влияние аниона было более значительным: 48-ч LC_{50} варьировала от 395 μM для О-метилсульфата 1-бутил-1-метилпирролидиния ($[C_4MPyr][CH_3SO_4]$) до 88 μM для бис(трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-1-метилпирролидиния ($[C_4MPyr][NTf_2]$) [46, 53].

Таблица 4.14. Токсичность ИЖ на основе 1-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами по отношению к *D. magna* [34, 46–49]

Анион (катион – 1-бутил-3-метилимидазолий)	[K][A]	48-ч LC ₅₀ , мМ
Хлорид	[C ₄ MIM][Cl]	85
Дицианамид	[C ₄ MIM][N(CN) ₂]	78
Гексафторфосфат	[C ₄ MIM][PF ₆]	70.8
Бромид	[C ₄ MIM][Br]	70
Бис(трифторметилсульфонил)имид	[C ₄ MIM][NTf ₂]	45.1
Тетрафторборат	[C ₄ MIM][BF ₄]	23–53

Эксперименты на позвоночных животных трудоемки и требуют значительных финансовых затрат, а потому накопленные данные не позволяют сделать выводов о взаимосвязи токсичности со структурой ИЖ и природой биологического объекта. Исследования проводились на рыбах *Danio rerio*, *Carassius auratus* и *Cyprinus carpio*, а также лягушке *Rana nigromaculata*. ИЖ оказывали токсическое воздействие как на эмбрионы, так и на взрослые организмы (см. раздел 4.6) [5]. Результаты экспериментов на *D. rerio* свидетельствуют о влиянии катиона и аниона на токсичность [54].

Из млекопитающих токсичность ИЖ изучали на мышах, крысах и кроликах. Для крыс LD₅₀ хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия ([C₄MIM][Cl]) при пероральном введении составила 550 мг/кг веса. Данная ИЖ вызывала легкое раздражение кожи и слизистой глаза [55].

4.6. Предполагаемые механизмы токсичности ионных жидкостей

Высокая антимикробная, противогрибковая и цитотоксическая активность многих ионных жидкостей может объясняться взаимодействием между боковыми алкильными группами катиона ИЖ и клеточной мембраной. Длинные алкильные цепи дестабилизируют мембраны, встраиваясь в липидный бислой и нарушая его структуру [6]. Согласно экспериментам по молекулярному моделированию, имидазолиевые катионы формируют гидрофобные контакты с фосфатидилхолиновым липидным бислоем, проникают в него и делают его поверхность шероховатой (рис. 4.4). Вне зависимости от длины боковой алкильной цепи ($n = 4, 8, 12$), имидазолиевое кольцо и алкильная цепь взаимодействовали с «головой» и «хвостом»

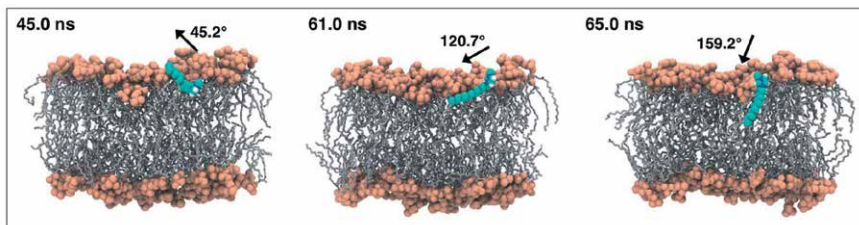


Рис. 4.4. Проникновение катиона хлорида 1-додецил-3-метилимидазолия ($[C_{12}MIM][Cl]$) в липидный бислой. Воспроизведено с разрешения The Royal Society of Chemistry из ссылки [56]

липидных молекул, соответственно, однако катионы с более длинной цепью глубже проникали в липидный бислой. Гидрофобность аниона, напротив, не коррелировала со структурной деформацией бислоя [56]. Присутствие в боковой цепи кислорода затрудняло проникновение катиона в липидный бислой [57], что согласуется с более низкой токсичностью таких ИЖ [5, 6].

Систематическое удлинение одного из алкильных заместителей в хлоридах алкилтрибутилфосфония в целом приводило к повышению токсичности ИЖ по отношению к *Aspergillus nidulans*, вероятно, за счет усиления взаимодействий молекул ИЖ с конидиями (MIC снижалась с 32500 μM для хлорида метилтрибутилфосфония ($[MTBP][Cl]$) до 11 μM для хлорида тетрадецилтрибутилфосфония ($[TTBP][Cl]$). Токсическое действие ИЖ на основе алкилтрибутилфосфония с боковой цепью из 4 атомов углерода (или длиннее) реализовывалось за счет контактов с клеточной стенкой и цитоплазматической мембраной конидий, в то время как хлорид метилтрибутилфосфония не оказывал видимого токсического эффекта (рис. 4.5) [58].

Внедрение имидазолиевых ИЖ в липидный бислой оказывало влияние на активность мембранных белков. ИЖ снижали энергию деформации мембраны и тем самым увеличивали время жизни трансмембранных каналов [59]. Эти наблюдения подтверждаются полученными на различных биологических объектах экспериментальными данными, согласно которым ионные жидкости вызывают набухание клеточной мембраны и ее последующий разрыв [6]. Кроме того, показано, что различные ИЖ могут запускать в клетках апоптоз (рис. 4.6) [11, 60, 61], а также взаимодействовать с более специфическими клеточными мишенями, такими как β -тубулиновый рецептор [62].

В случае растений следует отметить, что бромид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Br]$) оказывал большее влияние на ско-

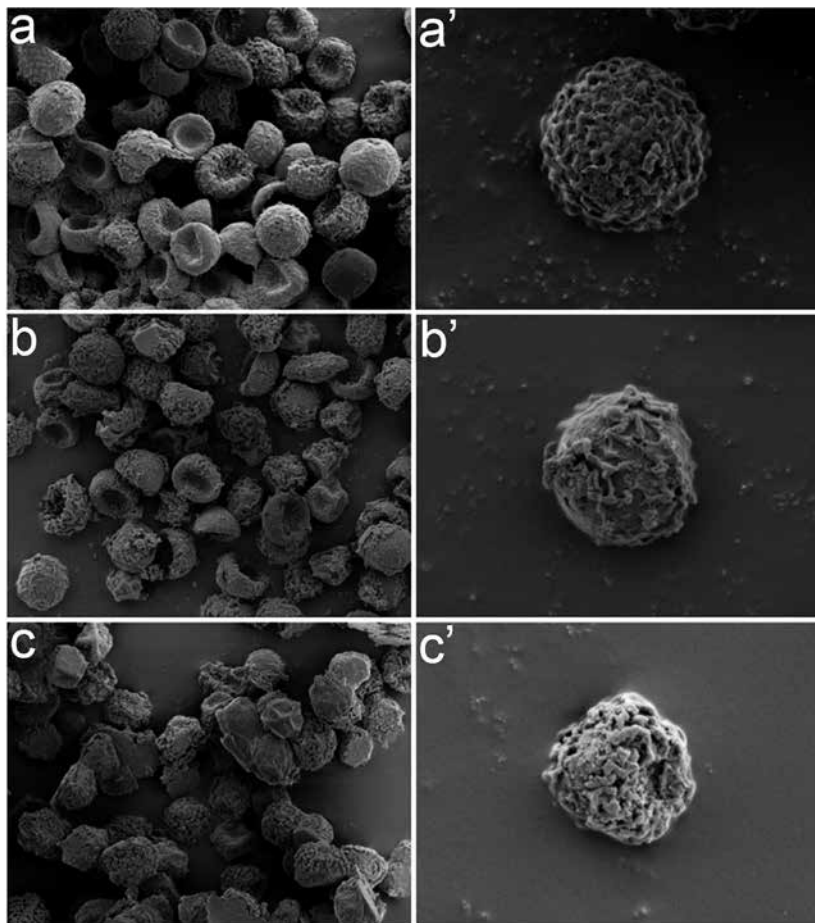


Рис. 4.5. Влияние ИЖ на конидии *A. nidulans*. Сканирующие электронные микрофотографии конидий, обработанных физиологическим раствором (а–а'), хлоридом метилтрибутилфосфония ([MTBP][Cl]) (b–b') или хлоридом октилтрибутилфосфония ([OTBP][Cl]) (с–с').
Воспроизведено с разрешения The Royal Society of Chemistry из ссылки [58]

рость роста, чем на фотосинтетическую активность *S. Capricornutum* [43, 45]. У *L. minor* ионные жидкости в большей степени подавляли рост корней, чем побегов [63]. Клеточная стенка играла роль в чувствительности одноклеточной зеленой водоросли *C. reinhardtii* к таким ионным жидкостям, как бромид 1-бутил-2-метилпиридиния ([C₄MPy]

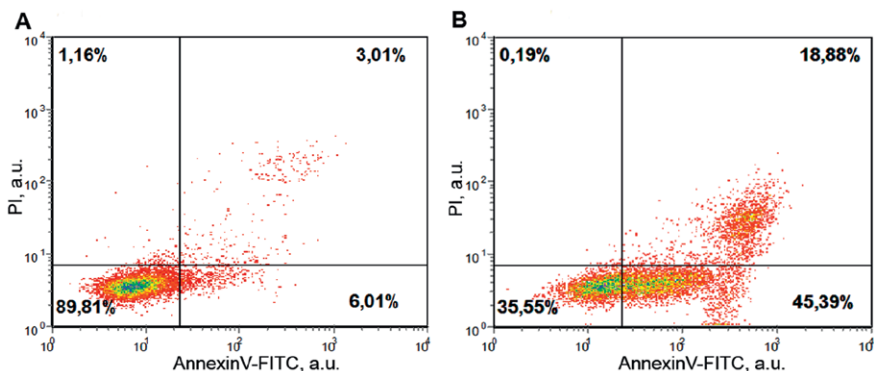


Рис. 4.6. Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Cl]$) вызывает апоптоз в клетках NIH 3T3. А – контроль (клеточная среда DMEM); В – клетки, инкубированные в присутствии 25000 μM хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в течение 24 ч. Апоптоз определяли посредством цитометрии клеток, окрашенных аннексином (AnnexinV-FITC) и йодидом пропидия (PI). Секции полей соответствуют следующим состояниям: слева сверху – некротические клетки (нет окрашивания аннексином, есть окрашивание йодидом пропидия); слева внизу – живые клетки (нет окрашивания аннексином, нет окрашивания йодидом пропидия); справа сверху – клетки на поздних стадиях апоптоза / мертвые клетки (есть окрашивание аннексином, есть окрашивание йодидом пропидия); справа внизу – клетки на ранних стадиях апоптоза (есть окрашивание аннексином, нет окрашивания йодидом пропидия). По осям отложена интенсивность флуоресценции в условных единицах. Воспроизведено с разрешения The Royal Society of Chemistry из ссылки [11]

$[Br]$) и бромид тетрабутиламмония ($[TBA][Br]$), но не бромид 1-алкил-3-метилимидазолия [64]. Бромид 1-додецил-3-метилимидазолия ($[C_{12}MIM][Br]$) вызывал повреждение мембран и ДНК в клетках *U. lactuca* активными формами кислорода и подавлял работу антиоксидантов [42]. Хлорид 1-октил-3-метилимидазолия ($[C_8MIM][Cl]$) подавлял рост корня и стебля, а также активность антиоксидантных ферментов в проростках риса (*Oryza sativa sativa*) [65].

Бромид 1-октил-3-метилимидазолия ($[C_8MIM][Br]$) подавлял рост и репродуктивную способность *D. magna*. Контакт с более высокими концентрациями ИЖ, а также с ионными жидкостями с более длинными боковыми алкильными цепями в целом приводил к активизации антиоксидантных ферментов, таких как супероксиддисмутаза, каталаза, глутатионпероксидаза и глутатион-S-трансфераза, и к повышению уровня маркеров окислительного стресса [66]. Кратко-

временное взаимодействие *D. polymorpha* с бромидом 1-алкил-3-метилимидазолия и 1-алкил-3-метилпиридиния нарушало питание моллюска. Бромид 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Br]$) подавлял рост *P. acuta*, в то время как бромид 1-октил-3-метилимидазолия ($[C_8MIM][Br]$) снижал частоту вылупления; при концентрации выше 15 μM все эмбрионы погибали [5, 50]. Бромид 1-октил-3-метилимидазолия нарушал работу нервной системы *E. foetida*, а в больших концентрациях подавлял рост червя. За 42 дня при концентрациях $> 18 \mu M$ / кг почвы (сухой вес) ИЖ подавляла репродуктивную способность *E. foetida*, в то время как при концентрациях $> 145 \mu M$ / кг почвы (сухой вес) через несколько дней нарушалась работа Na^+-K^+ -АТФазы и Mg^{2+} -АТФазы [51, 52]. В тканях планарии *Dugesia japonica* бромид 1-октил-3-метилмидазолия вызывал экспрессию генов *Djhsp90s*, кодирующих белки теплового шока, которые предположительно участвуют в регенерации [67]. Тетрафторборат 1-октил-3-метилимидазолия ($[C_8MIM][BF_4]$) проявлял генотоксичность по отношению к личинкам плодовой мушки *Drosophila melanogaster*, а также оказывал генотоксическое и нейротоксическое воздействие на моллюсков рода *Mytilus* [68].

Большинство данных по токсичному действию ИЖ на позвоночных получено на рыбах и амфибиях. Гексафторфосфат 1-октил-3-метилимидазолия ($[C_8MIM][PF_6]$) снижал активность антиоксидантных ферментов у *D. rerio* и вызывал повышение уровня активных форм кислорода и повреждения ДНК [69]. Сходным образом, бромид 1-децил-3-метилимидазолия ($[C_{10}MIM][Br]$) вызывал повреждения ДНК в печени *D. rerio* и подавлял активность каталазы и супероксиддисмутазы [70]. Также были замечены тератогенные, кардиотоксические и гепатотоксические эффекты [54]. Бромид 1-октил-3-метилимидазолия ($[C_8MIM][Br]$) вызывал повреждения кожи, жабр, кишечных ворсинок, гепатопанкреаса и почек у *C. auratus* (золотая рыбка) [71]. Данная ИЖ также подавляла активность каталазы, супероксиддисмутазы и глутатионпероксидазы [72]. У *C. carpio* (каarp обыкновенный) бромид 1-октил-3-метилимидазолия вызывал подавление специфичного и неспецифичного иммунного ответа и значительные повреждения гепатопанкреаса, почек и селезенки [73]. У мышей хлориды 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4MIM][Cl]$) и 1-децил-3-метилимидазолия ($[C_{10}MIM][Cl]$) вызывали дефекты плода. Хлориды 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-1-метилпирролидиния ($[C_4MPyr][Cl]$) выводились с мочой и не накапливались в тканях. Кроме того, по некоторым данным, ИЖ могли изменять фармакокинетику лекарственных препаратов *in vivo* [5].

Согласно результатам исследований на трехмерной модели кожи человека, бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-1-метилпирролидиния ($[C_4MPyr][NTf_2]$) вызывал повышение уровня активных форм кислорода, что приводило к некрозу кератиноцитов и эпидермального слоя [61].

Таким образом, хотя точные механизмы токсичности, проявляемой разными классами ИЖ, еще не установлены, можно утверждать, что эти соединения способны вызывать как специфичный, так и неспецифичный ответ.

4.7. Токсичность ионных жидкостей: общие закономерности

Вышеприведенные данные позволяют сделать некоторые выводы о токсичности ионных жидкостей и выделить следующие факторы, оказывающие на нее влияние:

- 1) длина боковой алкильной цепи катиона;
- 2) степень и природа функционализации боковой цепи катиона;
- 3) природа аниона и катиона и их взаимное влияние друг на друга;
- 4) природа биологического объекта.

Данные факторы следует учитывать при разработке процессов с участием ИЖ, чтобы минимизировать их негативное влияние на окружающую среду. Очевидно, это влияние в значительной степени зависит от природы организмов, с которыми будут контактировать ионные жидкости.

Интересно отметить, что в качестве одного из способов получения нетоксичных ИЖ предлагалось использовать катионы и анионы на основе биологических молекул. Так, многие ИЖ на основе холина проявляют низкую токсичность по отношению к разным биологическим системам [5–7]. Было высказано предположение, что природные аминокислоты также могут стать основой экологически безопасных ионных жидкостей [74]. Однако выяснилось, что введение аминокислоты в состав ИЖ, напротив, может приводить к повышению токсичности [11]. Универсального решения проблемы токсичности ионных жидкостей до сих пор не найдено.

4.8. Биоразлагаемые ионные жидкости

В связи с достаточно высокой токсичностью ионных жидкостей особый интерес в последнее время вызывает создание биоразлагаемых ИЖ. Биоразложение в окружающей среде происходит под действием ферментов бактерий или грибов и приводит к разрушению химической структуры вещества с образованием безвредных соединений (которые при этом не должны накапливаться). Согласно действующей классификации, существует несколько категорий биоразлагаемости веществ: *первичная (primary)* – способность утрачивать некую структурную особенность; *присущая (inherent)* – способность подвергаться биоразложению; *склонная (ready)* – способность подвергаться биоразложению на определенный % за определенный период времени, что свидетельствует о возможности полного биоразложения; *окончательная (ultimate)* – способность разлагаться полностью; *минерализация (mineralization)* – способность разлагаться до молекул, которые могут употреблять растения. Вещества считаются «склонными к биоразложению», если продемонстрировали способность разлагаться полностью; вещества, не прошедшие тесты на склонность к биоразложению, но разложившиеся частично, считаются «обладающими присущей склонностью к биоразложению». Следует отметить, что выбор микроорганизма может оказывать значительное влияние на биоразложение [6, 75].

Есть несколько общих факторов, которые повышают или понижают склонность вещества к биodeградации. Так, наличие длинных незамещенных алкильных цепей, атомов кислорода (гидроксильные, альдегидные и карбоксильные группы), сайты ферментативного расщепления и ароматические кольца способствуют биоразложению, в то время как разветвленные алкильные цепи, атомы галогенов и гетероциклы препятствуют ему. Согласно накопленным данным, ИЖ с длинными алкильными боковыми цепями более склонны к биоразложению, однако проявляют большую антимикробную активность [6, 76].

Добавление сайтов ферментативного расщепления, таких как сложноэфирные группы, в длинные алкильные цепи существенно повышало биodeградацию имидазолиевых ИЖ, в то время как введение кислородных групп снижало их антибактериальную активность. Наличие длинных алкильных цепей в анионах, например в алкилсульфатах, также способствовало лучшей биodeградации. В то же время галогенсодержащие анионы не могли служить в качестве источника углерода для микроорганизмов и потому не подвергались биodeградации [6, 76]. Примеры ИЖ с высоким и низким биodeградационным потенциалом приведены на **рис. 4.7**.

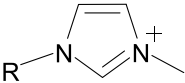
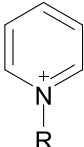
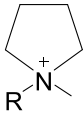
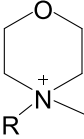
Основная группа катиона	Боковая цепь (R)	Анион	Склонность к биodeградации
 Имидазолий	-C ₂ H ₅	Cl ⁻	Не выявлена
	-C ₃ H ₇	PF ₆ ⁻	Не выявлена
	-C ₄ H ₉	Cl ⁻	Не выявлена
	-C ₈ H ₁₇	Cl ⁻	Присуща
	-CH ₂ C(=O)OCH ₂ CH ₃	Br ⁻	Присуща
	-CH ₂ CH ₂ OH	I ⁻	Не выявлена
 Пиридиний	-C ₂ H ₅	Cl ⁻	Не выявлена
	-C ₃ H ₇	Br ⁻	Не выявлена
	-C ₄ H ₉	Br ⁻	Не выявлена
	-CH ₂ CH ₂ OH	Cl ⁻	Присуща
	-CH ₂ CH ₂ OH	I ⁻	Присуща (окончательная деградация)
 Пирролидиний	-C ₄ H ₉	Br ⁻	Присуща (окончательная деградация)
	-C ₈ H ₁₇	Cl ⁻	Склонна
	-CH ₂ CH ₂ OH	I ⁻	Не выявлена
	-CH ₂ C(=O)OCH ₂ CH ₃	Br ⁻	Присуща (окончательная деградация)
 Морфолиний	-C ₄ H ₉	Br ⁻	Не выявлена
	-CH ₂ CH ₂ OH	I ⁻	Не выявлена
	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	Cl ⁻	Присуща
	-CH ₂ OCH ₂ CH ₃	Cl ⁻	Не выявлена

Рис. 4.7. Биodeградационный потенциал некоторых ИЖ по исходной классификации биodeградации, предложенной Организацией экономического сотрудничества и развития. Обратите внимание, что биodeградационный потенциал вещества может зависеть от метода определения. Более подробная расшифровка дана в тексте. Переведено и воспроизведено с разрешения American Chemical Society из ссылки [6]

Не склонные к биодegradации ионные жидкости предлагается предварительно подвергать электрохимической деградации или окислению (например, с использованием ультрафиолетового излучения, H_2O_2 и озонирования). Во многих случаях подобная предварительная обработка позволяет снизить токсичность и повысить биодegradационный потенциал ИЖ, принадлежащих к различным структурным классам [6, 76].

4.9. Ионные жидкости как лекарственные препараты

В этом разделе мы кратко коснемся относительно новой, активно развивающейся области разработки лекарственных препаратов на основе ионных жидкостей. Благодаря своему разнообразию и уникальным свойствам ИЖ привлекли внимание биомедицинских исследователей не только как удобная каталитическая среда для синтеза лекарств, но и как потенциальные компоненты лекарственных препаратов. Высокую биологическую активность ИЖ можно рассматривать и как недостаток, и как преимущество. Было высказано предположение, что активные фармацевтические ингредиенты в форме ионных жидкостей (АФИ-ИЖ) станут альтернативой традиционным кристаллическим солям [6, 77].

Эффективность лекарства напрямую зависит от его биодоступности, которая, в свою очередь, зависит от растворимости и проникающей способности. Ограниченная растворимость в воде и низкая скорость растворения являются важнейшими недостатками большинства современных лекарственных препаратов. Кроме того, многие активные фармацевтические ингредиенты получают в кристаллической форме, что ведет к еще одной проблеме – полиморфизму. Кристаллическое вещество может существовать в виде полиморфов, которые обладают различными свойствами, такими как стабильность и растворимость. Образование и взаимные превращения полиморфов трудно контролировать и предсказывать [6].

Поскольку число возможных сочетаний катионов и анионов в ионных жидкостях достигает 10^{18} [78], теоретически можно создать ИЖ, обладающую любыми свойствами, включая высокую растворимость и заданную скорость растворения в биологических жидкостях. Применение активных фармацевтических ингредиентов в форме ионных жидкостей также позволит решить проблему полиморфизма [6, 79].

Некоторые лекарственные препараты можно напрямую использовать в качестве катионов или анионов ИЖ. В случае нейтральных активных фармацевтических ингредиентов (АФИ) предлагается получать пролекарства посредством их функционализации ионизируемыми группами. Существует три способа ввести АФИ в состав ионной жидкости: 1) посредством ионной связи (использовать АФИ в качестве катиона или аниона); 2) посредством ковалентной связи; 3) посредством ионной и ковалентной связи (**рис. 4.8**). Данный подход также позволяет объединить в одной молекуле ИЖ две активности. В настоящий момент большинство изучаемых АФИ-ИЖ относятся к первому типу (**рис. 4.9**). Ведутся работы по исследованию физико-химических и фармацевтических свойств, а также биологической активности подобных соединений [6, 10, 12].

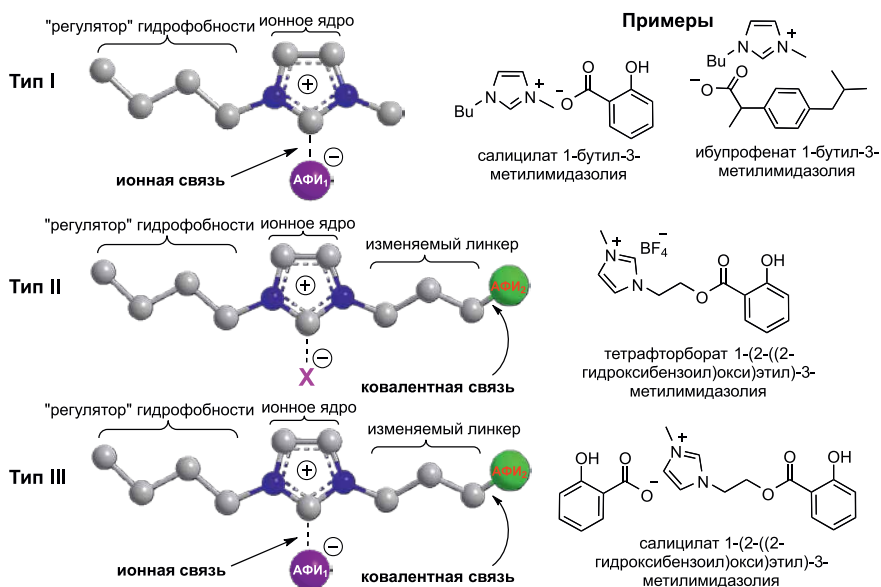
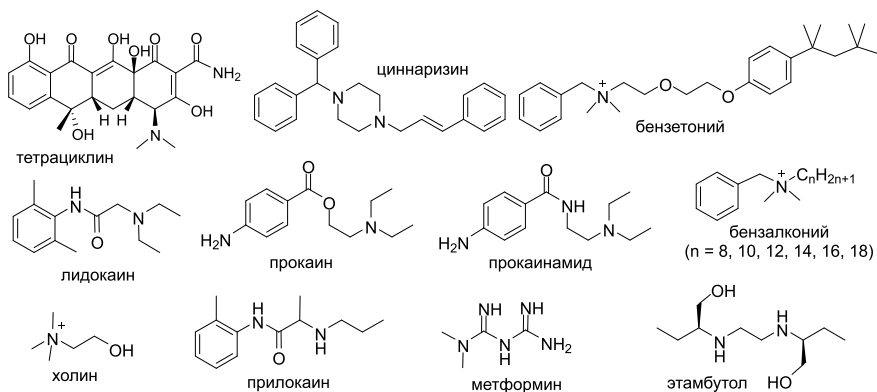


Рис. 4.8. АФИ-ИЖ, содержащие АФИ в составе аниона (тип I), ковалентно связанный АФИ в составе катиона (тип II) или объединяющие оба типа связи (тип III). Переведено и воспроизведено с разрешения American Chemical Society из ссылки [10]

АФИ, используемые в качестве катионов ИЖ



АФИ, используемые в качестве анионов ИЖ

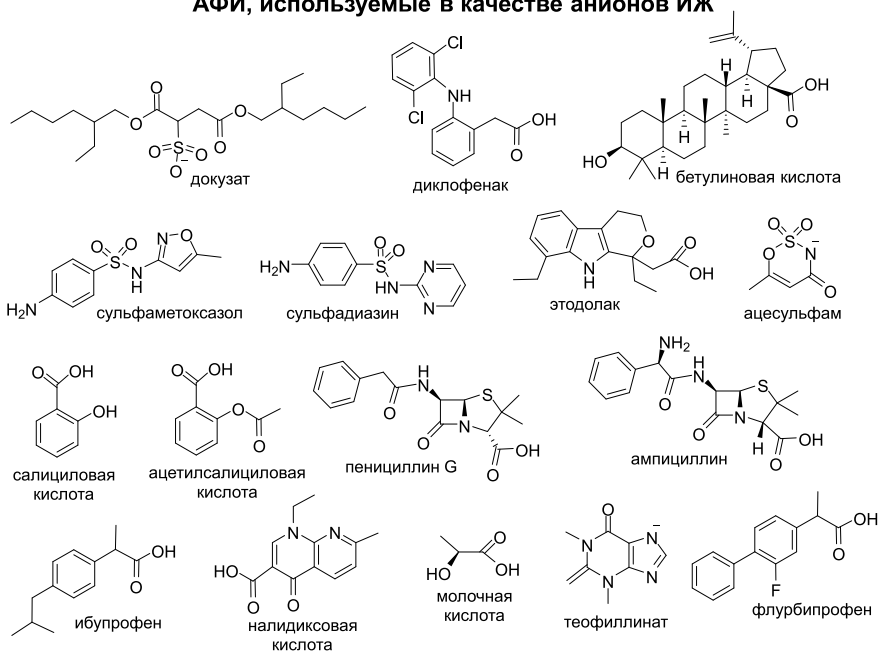


Рис. 4.9. Примеры активных фармацевтических ингредиентов, используемых в качестве катионов или анионов АФИ-ИЖ. Переведено и воспроизведено с разрешения American Chemical Society из ссылки [6]

Заключение

Биологическая активность ионных жидкостей, изначально считавшихся нетоксичной альтернативой традиционным органическим реагентам, в последнее десятилетие является предметом интенсивных исследований. Информация о том, что ИЖ проявляют токсичность по отношению к различным модельным объектам, от отдельных ферментов, клеточных культур и микроорганизмов до высших растений и позвоночных животных, заставила ученых пересмотреть возможности применения ИЖ на практике и вплотную заняться вопросом получения низкотоксичных, биоразлагаемых ИЖ.

С другой стороны, высокая биологическая активность ионных жидкостей привлекла внимание медицинских исследователей, которые в настоящее время прорабатывают концепцию *активный фармацевтический ингредиент – ионная жидкость*. Эта концепция предполагает использование традиционных лекарственных препаратов в форме ионных жидкостей, что в перспективе позволит решить важные проблемы низкой растворимости и полиморфизма лекарственных веществ.

Несмотря на очевидные пробелы в наших знаниях о биологической активности различных классов ионных жидкостей, накопленные данные и выявленные закономерности, а также огромное число возможных сочетаний катионов и анионов в составе ИЖ позволяют предположить, что целенаправленная разработка ИЖ с заданной активностью позволит в ближайшем будущем приблизиться к решению вопроса высокой токсичности этих соединений. Понимание механизмов и управление биологической активностью ионных соединений имеет ключевое значение для развития данной области и создания новых практических приложений.

Работа была выполнена при поддержке РФФИ, грант №16-29-10804.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis // Chem. Rev. – 1999. – V. 99. № 8. – P. 2071–2084.
2. Giernoth R. Task-specific ionic liquids // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – V. 49. № 16. – P. 2834–2839.
3. Ananikov V. P. Characterization of molecular systems and monitoring of chemical reactions in ionic liquids by nuclear magnetic resonance spectroscopy // Chem. Rev. – 2011. – V. 111. № 2. – P. 418–454.

4. Azov V. A., Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Kashin A. S., Ananikov V. P. "Solvent-in-salt" systems for design of new materials in chemistry, biology and energy research // Chem. Soc. Rev. – 2018. – V. 47. № 4. – P. 1250–1284.
5. Egorova K. S., Ananikov V. P. Toxicity of ionic liquids: eco(cyto)activity as complicated, but unavoidable parameter for task-specific optimization // ChemSusChem – 2014. – V. 7. № 2. – P. 336–360.
6. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine // Chem. Rev. – 2017. – V. 117. № 10. – P. 7132–7189.
7. Egorova K. S., Ananikov V. P. Ionic liquids in whole-cell biocatalysis: a compromise between toxicity and efficiency // Biophys. Rev. – 2018. – V. 10. № 3. – P. 881–900.
8. Passino D. R. M., Smith S. B. Acute bioassays and hazard evaluation of representative contaminants detected in Great-Lakes fish // Environ. Toxicol. Chem. – 1987. – V. 6. № 11. – P. 901–907.
9. Ranke J., Stolte S., Störmann R., Arning J., Jastorff B. Design of sustainable chemical products the example of ionic liquids // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. № 6. – P. 2183–2206.
10. Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Posvyatenko A. V., Khrustalev V. N., Ananikov V. P. Cytotoxic activity of salicylic acid-containing drug models with ionic and covalent binding // ACS Med. Chem. Lett. – 2015. – V. 6. № 11. – P. 1099–1104.
11. Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Posvyatenko A. V., Ananikov V. P. An unexpected increase of toxicity of amino acid-containing ionic liquids // Toxicol. Res. – 2015. – V. 4. № 1. – P. 152–159.
12. Kucherov F. A., Egorova K. S., Posvyatenko A. V., Eremin D. B., Ananikov V. P. Investigation of cytotoxic activity of mitoxantrone at the individual cell level by using ionic-liquid-tag-enhanced mass spectrometry // Anal. Chem. – 2017. – V. 89. № 24. – P. 13374–13381.
13. Niles A. L., Moravec R. A., Riss T. L. Update on in vitro cytotoxicity assays for drug development // Expert Opin. Drug Discovery – 2008. – V. 3. № 6. – P. 655–669.
14. Li X.-Y., Jing C.-Q., Lei W.-L., Li J., Wang J.-J. Apoptosis caused by imidazolium-based ionic liquids in PC12 cells // Ecotoxicol. Environ. Saf. – 2012. – V. 83. № 1. – P. 102–107.
15. García-Lorenzo A., Tojo E., Tojo J., Teijeira M., Rodríguez-Berrocal F. J., González M. P., Martínez-Zorzano V. S. Cytotoxicity of selected imidazolium-derived ionic liquids in the human Caco-2 cell line. Sub-structural toxicological interpretation through a QSAR study // Green Chem. – 2008. – V. 10. № 5. – P. 508–516.
16. Stolte S., Arning J., Bottin-Weber U., Müller A., Pitner W. R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J. Effects of different head groups and functionalised side chains on the cytotoxicity of ionic liquids // Green Chem. – 2007. – V. 9. № 7. – P. 760–767.
17. Frade R. F. M., Matias A., Branco L. C., Afonso C. A. M., Duarte C. M. M. Effect of ionic liquids on human colon carcinoma HT-29 and CaCo-2 cell lines // Green Chem. – 2007. – V. 9. № 8. – P. 873–877.
18. Ranke J., Müller A., Bottin-Weber U., Stock F., Stolte S., Arning J., Störmann R., Jastorff B. Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to in vitro cytotoxicity // Ecotoxicol. Environ. Saf. – 2007. – V. 67. № 3. – P. 430–438.
19. Hajfarajollah H., Mokhtariani B., Sharifi A., Mirzaei M., Afaghi A. Toxicity of various kinds of ionic liquids towards the cell growth and end product formation of the probiotic strain, *Propionibacterium freudenreichii* // RSC Adv. – 2014. – V. 4. № 25. – P. 13153–13160.
20. Ouellet M., Datta S., Dibble D. C., Tamrakar P. R., Benke P. I., Li C., Singh S., Sale K. L., Adams P. D., Keasling J. D., Simmons B. A., Holmes B. M., Mukhopadhyay A. Impact of ionic liquid pretreated plant biomass on *Saccharomyces cerevisiae* growth and biofuel production // Green Chem. – 2011. – V. 13. № 10. – P. 2743–2749.

21. Khudyakov J. I., D'Haeseleer P., Borglin S. E., Deangelis K. M., Woo H., Lindquist E. A., Hazen T. C., Simmons B. A., Thelen M. P. Global transcriptome response to ionic liquid by a tropical rain forest soil bacterium, *Enterobacter lignolyticus* // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2012. – V. 109. № 32. – P. E2173–E2182.
22. Ruegg T. L., Kim E. M., Simmons B. A., Keasling J. D., Singer S. W., Lee T. S., Thelen M. P. An auto-inducible mechanism for ionic liquid resistance in microbial biofuel production // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. № – P. 3490.
23. Petkovic M., Ferguson J., Bohn A., Trindade J., Martins I., Carvalho M. B., Leitão M. C., Rodrigues C., Garcia H., Ferreira R., Seddon K. R., Rebelo L. P. N., Silva Pereira C. Exploring fungal activity in the presence of ionic liquids // *Green Chem.* – 2009. – V. 11. № 6. – P. 889–894.
24. Singer S. W., Reddy A. P., Gladden J. M., Guo H., Hazen T. C., Simmons B. A., VanderGheynst J. S. Enrichment, isolation and characterization of fungi tolerant to 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // *J. Appl. Microbiol.* – 2011. – V. 110. № 4. – P. 1023–1031.
25. Carson L., Chau P. K. W., Earle M. J., Gilea M. A., Gilmore B. F., Gorman S. P., McCann M. T., Seddon K. R. Antibiofilm activities of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids // *Green Chem.* – 2009. – V. 11. № 4. – P. 492–497.
26. Cole M. R., Li M., El-Zahab B., Janes M. E., Hayes D., Warner I. M. Design, synthesis, and biological evaluation of beta-lactam antibiotic-based imidazolium- and pyridinium-type ionic liquids // *Chem. Biol. Drug Des.* – 2011. – V. 78. № 1. – P. 33–41.
27. Walkiewicz F., Materna K., Kropacz A., Michalczyk A., Gwiazdowski R., Praczyk T., Pernak J. Multifunctional long-alkyl-chain quaternary ammonium azolate based ionic liquids // *New J. Chem.* – 2010. – V. 34. № 10. – P. 2281–2289.
28. Luo Y., Wang Q., Lu Q., Mu Q., Mao D. An ionic liquid facilitates the proliferation of antibiotic resistance genes mediated by class I integrons // *Environ. Sci. Technol. Lett.* – 2014. – V. 1. № 5. – P. 266–270.
29. Kaiser K. L. E., Palabrica V. S. Photobacterium phosphoreum toxicity data index // *Water Qual. Res. J. Can.* – 1991. – V. 26. № 3. – P. 361–431.
30. Matzke M., Stolte S., Thiele K., Jufferholz T., Arning J., Ranke J., Welz-Biermann U., Jastorff B. The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery // *Green Chem.* – 2007. – V. 9. № 11. – P. 1198–1207.
31. Romero A., Santos A., Tojo J., Rodriguez A. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 151. № 1. – P. 268–273.
32. Steudte S., Stepnowski P., Cho C. W., Thoming J., Stolte S. (Eco)toxicity of fluoro-organic and cyano-based ionic liquid anions // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. № 75. – P. 9382–9384.
33. Stolte S., Matzke M., Arning J., Bösch A., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J. Effects of different head groups and functionalised side chains on the aquatic toxicity of ionic liquids // *Green Chem.* – 2007. – V. 9. № 11. – P. 1170–1179.
34. Couling D. J., Bernot R. J., Docherty K. M., Dixon J. K., Maginn E. J. Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure–property relationship modeling // *Green Chem.* – 2006. – V. 8. № 1. – P. 82–90.
35. Alvarez-Guerra M., Irabien A. Design of ionic liquids: an ecotoxicity (*Vibrio fischeri*) discrimination approach // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. № 6. – P. 1507–1516.
36. Ventura S. P. M., Gardas R. L., Gonçalves F., Coutinho J. A. P. Ecotoxicological risk profile of ionic liquids: octanol-water distribution coefficients and toxicological data // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2011. – V. 86. № 7. – P. 957–963.
37. Wang L. J., Liu S. S., Yuan J., Liu H. L. Remarkable hormesis induced by 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate on *Vibrio qinghaiensis* sp.-Q67 // *Chemosphere* – 2011. – V. 84. № 10. – P. 1440–1445.

38. Ventura S. P., Marques C. S., Rosatella A. A., Afonso C. A., Goncalves F., Coutinho J. A. Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2012. – V. 76. № 2. – P. 162–168.
39. Łuczak J., Jungnickel C., Łączka I., Stolte S., Hupka J. Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. № 4. – P. 593–601.
40. Viboud S., Papaiconomou N., Cortesi A., Chatel G., Draye M., Fontvieille D. Correlating the structure and composition of ionic liquids with their toxicity on *Vibrio fischeri*: A systematic study // *J. Hazard. Mater.* – 2012. – V. 215–216. – P. 40–48.
41. Ventura S. P., de Barros R. L., Sintra T., Soares C. M., Lima A. S., Coutinho J. A. Simple screening method to identify toxic/non-toxic ionic liquids: agar diffusion test adaptation // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2012. – V. 83. 1 September – P. 55–62.
42. Kumar M., Trivedi N., Reddy C. R. K., Jha B. Toxic effects of imidazolium ionic liquids on the green seaweed *Ulva lactuca*: oxidative stress and DNA damage // *Chem. Res. Toxicol.* – 2011. – V. 24. № 11. – P. 1882–1890.
43. Cho C.-W., Jeon Y.-C., Pham T. P. T., Vijayaraghavan K., Yun Y.-S. The ecotoxicity of ionic liquids and traditional organic solvents on microalga *Selenastrum capricornutum* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2008. – V. 71. № 1. – P. 166–171.
44. Cho C.-W., Phuong Thuy Pham T., Jeon Y.-C., Yun Y.-S. Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum* // *Green Chem.* – 2008. – V. 10. № 1. – P. 67–72.
45. Pham T. P., Cho C. W., Vijayaraghavan K., Min J., Yun Y. S. Effect of imidazolium-based ionic liquids on the photosynthetic activity and growth rate of *Selenastrum capricornutum* // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2008. – V. 27. № 7. – P. 1583–1589.
46. Pretti C., Chiappe C., Baldetti I., Brunini S., Monni G., Intorre L. Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2009. – V. 72. № 4. – P. 1170–1176.
47. Yu M., Wang S. H., Luo Y. R., Han Y. W., Li X. Y., Zhang B. J., Wang J. J. Effects of the 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids on the antioxidant defense system of *Daphnia magna* // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2009. – V. 72. № 6. – P. 1798–1804.
48. Samori C., Pasteris A., Galletti P., Tagliavini E. Acute toxicity of oxygenated and non-oxygenated imidazolium-based ionic liquids to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2007. – V. 26. № 11. – P. 2379–2382.
49. Samori C., Malferrari D., Valbonesi P., Montecavalli A., Moretti F., Galletti P., Sartor G., Tagliavini E., Fabbri E., Pasteris A. Introduction of oxygenated side chain into imidazolium ionic liquids: evaluation of the effects at different biological organization levels // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2010. – V. 73. № 6. – P. 1456–1464.
50. Li X. Y., Dong X. Y., Bai X., Liu L., Wang J. J. The embryonic and postembryonic developmental toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Physa acuta* // *Environ. Toxicol.* – 2014. – V. 29. № 6. – P. 697–704.
51. Luo Y. R., Wang S. H., Yun M. X., Li X. Y., Wang J. J., Sun Z. J. The toxic effects of ionic liquids on the activities of acetylcholinesterase and cellulase in earthworms // *Chemosphere* – 2009. – V. 77. № 3. – P. 313–318.
52. Luo Y. R., San-Hu W., Li X. Y., Yun M. X., Wang J. J., Sun Z. J. Toxicity of ionic liquids on the growth, reproductive ability, and ATPase activity of earthworm // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2010. – V. 73. № 5. – P. 1046–1050.
53. Stolte S., Steudte S., Areitioaurtena O., Pagano F., Thöming J., Stepnowski P., Igartua A. Ionic liquids as lubricants or lubrication additives: an ecotoxicity and biodegradability assessment // *Chemosphere* – 2012. – V. 89. № 9. – P. 1135–1141.

54. Pandey A., Ekka M. K., Ranjan S., Maiti S., Sachidanandan C. Teratogenic, cardiotoxic and hepatotoxic properties of related ionic liquids reveal the biological importance of anionic components // *RSC Adv.* – 2017. – V. 7. № 37. – P. 22927–22935.
55. Landry T. D., Brooks K., Poche D., Woolhiser M. Acute toxicity profile of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2005. – V. 74. № 3. – P. 559–565.
56. Yoo B., Shah J. K., Zhu Y., Maginn E. J. Amphiphilic interactions of ionic liquids with lipid biomembranes: a molecular simulation study // *Soft Matter* – 2014. – V. 10. № 43. – P. 8641–8651.
57. Lim G. S., Zidar J., Cheong D. W., Jaenicke S., Klähn M. Impact of ionic liquids in aqueous solution on bacterial plasma membranes studied with molecular dynamics simulations // *J. Phys. Chem. B* – 2014. – V. 118. № 35. – P. 10444–10459.
58. Petkovic M., Hartmann D. O., Adamová G., Seddon K. R., Rebelo L. P. N., Pereira C. S. Unravelling the mechanism of toxicity of alkyltributylphosphonium chlorides in *Aspergillus nidulans* conidia // *New J. Chem.* – 2012. – V. 36. № 1. – P. 56–63.
59. Ryu H., Lee H., Iwata S., Choi S., Kim M. K., Kim Y. R., Maruta S., Kim S. M., Jeon T. J. Investigation of ion channel activities of gramicidin A in the presence of ionic liquids using model cell membranes // *Sci. Rep.* – 2015. – V. 5. – P. 11935.
60. Wang X., Ohlin C. A., Lu Q., Fei Z., Hu J., Dyson P. J. Cytotoxicity of ionic liquids and precursor compounds towards human cell line HeLa // *Green Chem.* – 2007. – V. 9. № 11. – P. 1191–1197.
61. Hwang J. H., Park H., Choi D. W., Nam K. T., Lim K. M. Investigation of dermal toxicity of ionic liquids in monolayer-cultured skin cells and 3D reconstructed human skin models // *Toxicol. In Vitro* – 2018. – V. 46. – P. 194–202.
62. Charan K. T. P., Ranjan P., Manojkumar K., Pothanagandhi N., Jha P. C., Khedkar V. M., Sivaramakrishna A., Vijayakrishna K. Evaluation of imidazolium-based ionic liquids towards vermicide activity: in vitro & in silico studies // *RSC Adv.* – 2015. – V. 5. № 92. – P. 75415–75424.
63. Larson J. H., Frost P. C., Lamberti G. A. Variable toxicity of ionic liquid-forming chemicals to *Lemna minor* and the influence of dissolved organic matter // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2008. – V. 27. № 3. – P. 676–681.
64. Sena D. W., Kulacki K. J., Chaloner D. T., Lamberti G. A. The role of the cell wall in the toxicity of ionic liquids to the alga *Chlamydomonas reinhardtii* // *Green Chem.* – 2010. – V. 12. № 6. – P. 1066–1071.
65. Liu H., Zhang S., Hu X., Chen C. Phytotoxicity and oxidative stress effect of 1-octyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid on rice seedlings // *Environ. Pollut.* – 2013. – Oct. 181. – P. 242–249.
66. Luo Y. R., Li X. Y., Chen X. X., Zhang B. J., Sun Z. J., Wang J. J. The developmental toxicity of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on *Daphnia magna* // *Environ. Toxicol.* – 2008. – V. 23. № 6. – P. 736–744.
67. Dong Z., Chu G., Sima Y., Chen G. Djhsps are crucial regulators during planarian regeneration and tissue homeostasis // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2018. – V. 498. № 4. – P. 723–728.
68. Tsarpali V., Goutas A., Karyda A., Efthimiou I., Antonopoulou M., Drosopoulou E., Vlastos D., Konstantinou I., Mavragani-Tsipidou P., Dailianis S. The role of acetone in the [omim][BF₄]-mediated adverse effects on tissues of mussels, human lymphocytes and the fruit fly *Drosophila melanogaster* // *J. Hazard. Mater.* – 2017. – V. 333. – P. 339–347.
69. Du Z., Zhu L., Dong M., Wang J., Xie H., Zhu S. Effects of the ionic liquid [Oomim]PF₆ on antioxidant enzyme systems, ROS and DNA damage in zebrafish (*Danio rerio*) // *Aquat. Toxicol.* – 2012. – V. 124–125. – P. 91–93.

70. Dong M., Zhu L., Zhu S., Wang J., Xie H., Du Z. Toxic effects of 1-decyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid on the antioxidant enzyme system and DNA in zebrafish (*Danio rerio*) livers // *Chemosphere* – 2013. – V. 91. № 8. – P. 1107–1112.
71. Li X. Y., Zeng S. H., Zhang W. H., Liu L., Ma S., Wang J. J. Acute toxicity and superficial damage to goldfish from the ionic liquid 1-methyl-3-octylimidazolium bromide // *Environ. Toxicol.* – 2013. – V. 28. № 4. – P. 207–214.
72. Li X. Y., Zeng S. H., Dong X. Y., Ma J. G., Wang J. J. Acute toxicity and responses of antioxidant systems to 1-methyl-3-octylimidazolium bromide at different developmental stages of goldfish // *Ecotoxicology* – 2012. – V. 21. № 1. – P. 253–259.
73. Li X. Y., Miao X. Q., Zhang L. F., Wang J. J. Immunotoxicity of 1-methyl-3-octylimidazolium bromide on brook carp (*Cyprinus carpio* L.) // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2012. – V. 75. № 1. – P. 180–186.
74. Fukumoto K., Ohno H. Design and synthesis of hydrophobic and chiral anions from amino acids as precursor for functional ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2006. – P. 3081–3083.
75. Coleman D., Gathergood N. Biodegradation studies of ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – V. 39. № 2. – P. 600–637.
76. Jordan A., Gathergood N. Biodegradation of ionic liquids – a critical review // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – V. 44. № 22. – P. 8200–8237.
77. Shamshina J. L., Kelley S. P., Gurau G., Rogers R. D. Develop ionic liquid drugs // *Nature* – 2015. – V. 528. № 7581. – P. 188–189.
78. Holbrey J. D., Seddon K. R. Ionic liquids // *Clean Technol. Environ. Policy* – 1999. – V. 1. – P. 223–236.
79. Balk A., Holzgrabe U., Meinel L. “Pro et contra” ionic liquid drugs – Challenges and opportunities for pharmaceutical translation // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2015. – V. 94. – P. 291–304.

Глава 5

ПРОТОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

Л. П. Сафонова, Л. Э. Шмуклер, И. В. Федорова

Введение

Ионными жидкостями (ИЖ), как правило, называют соли, состоящие только из ионов (катионов и анионов) с температурой плавления ниже 100 °С. В зависимости от состава, ИЖ классифицируются на апротонные, протонные и цвиттер-ионные (рис. 5.1).

Ионные жидкости называют “Designer solvents” [2], потому что варьирование природы катионов и анионов позволяет синтезировать соли с различными физико-химическими свойствами.

Интерес к протонным ионным жидкостям (ПИЖ) как подклассу ионных жидкостей, наблюдаемый в последнее время, обусловлен тем, что, обладая теми же важными для практического использования свойствами, что и апротонные ионные жидкости (широкий температурный интервал жидкого состояния, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, большое электрохимическое

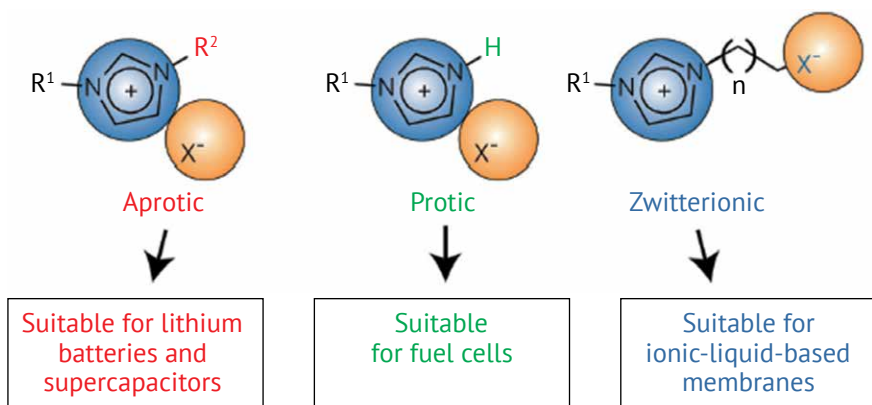


Рис. 5.1. Основные типы ионных жидкостей [1]

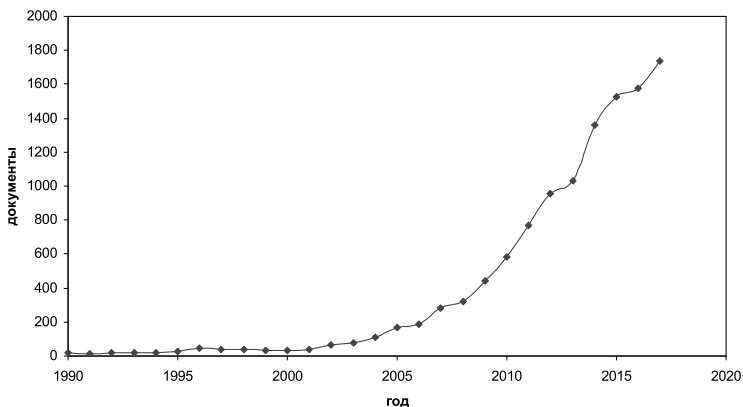


Рис. 5.2. Результаты поиска документов в базе данных научного цитирования Scopus по “protic ionic liquids”

окно, высокая термическая стабильность и электрическая проводимость), они имеют в своем составе «активный» (подвижный) протон. На **рис. 5.2** приведен график, отражающий число документов в базе научного цитирования Scopus, посвященных исследованиям протонных ионных жидкостей, начиная с 1990 года (выборка сделана по ключевому слову «протонная ионная жидкость» в названии статьи).

5.1. Образование протонных ионных жидкостей

Протонные ионные жидкости получаются в результате переноса протона от кислоты Бренстеда к основанию Бренстеда.



В зависимости от силы кислоты и основания, степень переноса протона может быть различной, в результате возможны различные варианты протекания реакции, которые приведены на **рис. 5.3**.

В работах [4–6] было показано, что для определения степени переноса протона могут быть использованы спектральные методы, такие как ИК- и ЯМР-спектроскопия. Кроме того, определение степени переноса протона при образовании ПИЖ возможно при использовании квантово-химических методов расчета [7–10].

В работе [11] для оценки ионности ПИЖ авторы использовали величину ΔpK_a (разница между pK_a основания и кислоты в воде) и

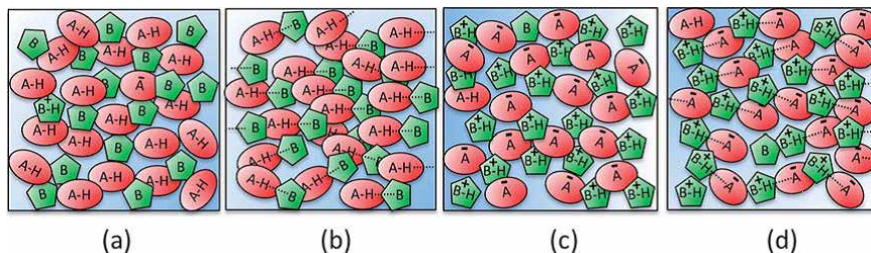


Рис. 5.3. Четыре возможных результата протекания реакции (1):

а) в основном образовались неионизированные кислота и основания, доля ионных видов мала; б) кислота и основание связаны водородными связями, произошло образование водородно-связанного комплекса (без переноса протона); в) образовалась протонная ионная жидкость (перенос протона произошел, при этом ионы не связаны между собой); г) образовалась протонная ионная жидкость (перенос протона произошел, при этом ионы связаны между собой водородными связями) [3]

пришли к выводу, что для образования протонной ионной жидкости величина ΔpK_a должна быть больше 10. В то же время в [12] было показано, что для полного переноса протона достаточно величины $\Delta pK_a = 4$. При ΔpK_a около 1 образование ионных частиц не происходит.

В работе [13] проведен анализ данных Cambridge Structural Database по кристаллической структуре 6465 комплексов, содержащих ионизированные и неионизированные кислотно-основные пары, совместно с величиной ΔpK_a (рис. 5.4).

Результаты анализа показали, что при $\Delta pK_a > 4$ преимущественно образуются ионные пары (99,2 %), при $\Delta pK_a < -1$ – неионизированные

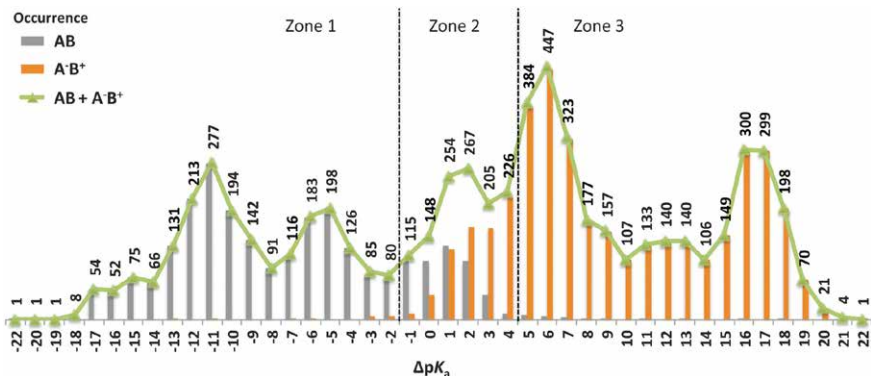


Рис. 5.4. Распространенность АВ (серый) и A^+B^- (оранжевый) комплексов как функция ΔpK_a

кисотно-основные комплексы (99,1 %), а при ΔpK_a между -1 и 4 кристаллические структуры содержат как ионные пары, так и неионизированные комплексы, при этом в этом диапазоне значений ΔpK_a имеется линейное соотношение между вероятностью образования соли и величиной ΔpK_a .

Greaves и Drummond опубликовали в 2008 и 2015 годах обзоры [14, 15], посвященные протонным ионным жидкостям, в первом из которых были собраны имеющиеся к 2008 году экспериментальные данные по их свойствам. Во втором обзоре главное внимание было уделено практическому использованию ПИЖ в таких областях, как электрохимия (электролиты для топливных ячеек, батареек, конденсаторов), органический синтез (в качестве растворителей и катализаторов), хроматография (в качестве мобильной фазы), фармацевтика (протонные ионные жидкости, состоящие из фармацевтически активного катиона и аниона), а также при удалении вредных газов из воздуха (улавливание CO_2 , SO_2), при изготовлении ионопроводящих полимерных мембран, в качестве растворителей биологических сред (целлюлозы и лигнина, протеинов) – и др. (например, смазочные материалы, взрывчатые вещества).

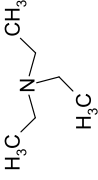
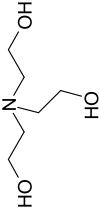
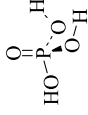
Можно считать, что первой протонной ионной жидкостью, информация о которой появилась в печати в 1888 г., был нитрат этаноламмония с температурой плавления 52–55 °С, а первой комнатной протонной ионной жидкостью, информация о которой появилась в печати в 1914 г., был нитрат этиламмония с температурой плавления 12.5 °С (взято из [14]), на котором в дальнейшем было сфокусировано основное внимание исследований ПИЖ. К настоящему времени синтезировано и исследовано большое число протонных ионных жидкостей с различными катионами и анионами.

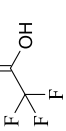
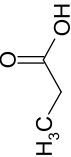
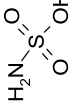
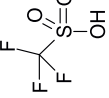
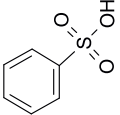
Протонные ионные жидкости в основном синтезируются на основе органических оснований, таких как алкиламины, имидазол и его алкил-производные, гетероциклические соединения с азотом в цикле.

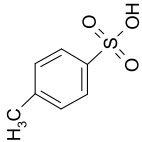
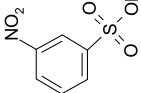
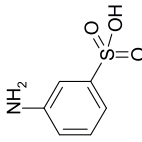
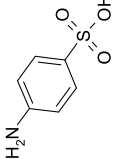
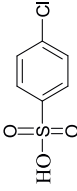
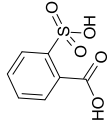
В данной главе мы остановимся на рассмотрении свойств солей триэтил- и триэтанолламмония, как полученных в нашей лаборатории, так и имеющих в литературе. В **табл. 5.1** приведены необходимые для дальнейшего обсуждения свойства кислот, используемых при синтезе протонных ионных жидкостей, а также триэтиламина и триэтанолamina.

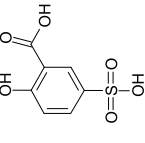
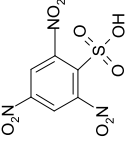
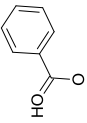
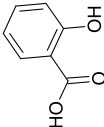
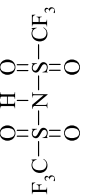
Как видно из данных, приведенных в **табл. 5.1**, для большинства соединений, полученных при взаимодействии триэтиламина и триэтанолamina с представленными кислотами, величина $\Delta pK_a > 4$, и, следовательно, можно ожидать, что в результате такого взаимодействия будет образовываться соль. Проведенные квантово-химические рас-

Таблица 5.1. Свойства триэтиламина, триэтаноламина и кислот, используемых при синтезе протонных ионных жидкостей

Название	Формула	Структурная формула	M _w	Сродство к протону	T _{пл}	T _{кип}	pK _a	Аббревиатура иона
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Амины								
Триэтиламин	(C ₂ H ₅) ₃ N		101,19	975,47	-114,8	89,5	10,75 [16]	TEA
Триэтаноламин	(C ₂ H ₄ OH) ₃ N		149,19	987,59	21,6	335,4	7,76 [16]	TEOA
Кислоты								
Соляная	HCl		36,46		-30	48	-6,3 [17]	Cl
Азотная	HNO ₃		63,01	1331,62	-41,59	82,6	-1,4 [18]	NO ₃
Фосфористая	H ₃ PO ₃		82,00	1366,49	70,1	100 разл.	1,3 (1) [16] 6,70 (2) [16]	H ₂ PO ₃
Фосфорная	H ₃ PO ₄		97,99	1359,74	42,35	158	2,16 (1) [16] 7,21 (2) [16]	H ₂ PO ₄
Уксусная	CH ₃ COOH		60,05	1441,73	16,75	118,1	4,756 [16]	Ac

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Трифторуксусная	CF_3COOH		114,02	1333,11	-15,36	72,4	0,52 [16]	TFA
Пропионовая	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$		74,08	1438,54	-21	141	4,87 [16]	PA
Серная	H_2SO_4		98,08	1288,47	10,38	337	1,99 [16]	HSO_4
Аминосульфовая Сульфаминовая	$\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$		97,09	1322,61	207	260 разл.	0,99 [19]	SAM
Метансульфовая	CH_3HSO_3		96,11	1328,76	-60	167	-1,92 [20]	MSO
Трифторметан сульфовая	CF_3HSO_3		150,08	1245,62	34	162	-14,2 [21] -12 [22] -5,2 [23]	TfO
Бензолсульфовая	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$		158,17	1317,39	51	190	-2,8 [23]	BSu

Толуолсульфоновая 4-Метилбензол- сульфоновая п-Метилфенил- сульфоновая		172,20	1322,73	106– 107	270 разл.	-6,56 [24]	PTSA
3-Нитробензол- сульфоновая		203,16	1273,62	103– 104		-7,12 [25]	NBSu
3-Аминобензол- сульфоновая Метаниловая		173,19	1326,02	> 300		3,74 [16]	MTN
4-Аминобензол- сульфоновая Сульфаниловая		173,19	1335,67	287		3,23 [16]	SAN
4-Хлорбензолсуль- фоновая		192,62	1409,77	102	149 (22мм. рт.ст.)		ClBSAd
2-Сульфобензойная		202,18	1269,31	142	нет	-1,21 [26]	SBA

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сульфосалициловая 2-гидрокси-5-сульфобензойная	2-(ОН)5- $\text{HSO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$		218, 18	1300, 68	177– 180	нет	2, 13 [27]	SSA
2,4,6-Тринитро-бензолсульфоновая	2,4,6- $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{SO}_3\text{H}$		293, 17	1218, 03		вспышка 58	-3,05 [26]	TNBSu
Бензойная	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$		122, 12	1411, 61	122, 4	249, 2	4, 204 [16]	BA
Салициловая	$(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$		138, 12	1358, 75	159	211	2,98 (COOH) [16] 13,6 (OH) [16]	SA
Бис(трифторметил-сульфонил) имид	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$ $\text{C}_2\text{HF}_6\text{NO}_4\text{S}_2$		281, 15	1224, 93	46–53	90–91	< -2 [22]	TFSI

четыре степени переноса в кислотно-основной паре также показали образование ионной пары. Отличительной особенностью протонных ионных жидкостей от расплавов неорганических солей является их способность образовывать водородные связи, что приводит к наноструктурированию жидкой фазы.

5.2. Структура ионных пар из результатов квантово-химических расчетов

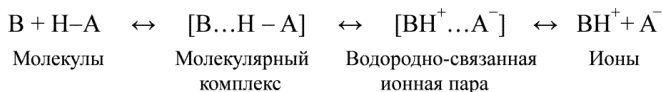
За последнее время квантовая химия стала одним из наиболее эффективных инструментов исследования строения и прогнозирования свойств новых типов ИЖ [28–32]. Квантово-химическое моделирование позволяет существенно уменьшить как временные, так и материальные затраты за счет сокращения числа соединений, которые необходимо синтезировать и экспериментально тестировать в процессе создания ПИЖ с заданными свойствами. Поскольку изучаемые объекты представляют собой довольно крупные по размеру системы с большим количеством возможных конформаций, включая катион-анионную ориентацию, поворот боковой цепи (или цепей), применение высокоуровневых методов расчета электронной структуры практически неосуществимо. Наибольшей популярностью в области компьютерного исследования данных систем пользуются методы теории функционала плотности (англ. density functional theory, DFT [33]), которые позволяют получать разумные оценки структурных параметров и силы ион-ионных взаимодействий [7, 34–36]. При этом повышение точности расчетов для данного функционала может быть достигнуто за счет добавления эмпирических поправок на дисперсионные взаимодействия (DFT-D) [37–41]. Наряду с этим широко применяются метагибридные функционалы (M06, M06-2X и другие [42, 43]) с коррекцией дисперсионных взаимодействий.

В литературе имеется достаточно большое количество теоретических работ, направленных на изучение Н-связи в ионных жидкостях [44–48]. При этом некоторые авторы указывают на важную роль Н-связей в формировании структуры ПИЖ, тогда как другие считают, что их роль незначительна по сравнению с электростатическим (кулоновским) взаимодействием [49–53]. В одной из работ Хайза и соавторов [54], посвященных изучению природы водородных связей в алкиламмониевых ПИЖ, установлена взаимосвязь между геометрией Н-связей и физическими свойствами. Было показано, что короткие и почти линейные водородные связи N-H...X во многом

определяют «твердоподобные» (solid-like) свойства, тогда как более слабые, изогнутые Н-связи проявляют «жидкоподобные» (liquid-like). Наиболее предпочтительным является последний вид водородного связывания. По мнению авторов работы [55], увеличение размера алкильных групп третичного катиона с общей формулой $(R)_3N^+H$ (где $R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7$) приводит к усилению взаимодействия в ионных жидкостях с трифлат-анионом и снижению подвижности ионов.

Ниже представлены результаты квантово-химического исследования структурных особенностей и взаимодействий между катионом и анионом в ионных парах, представляющих собой структурные единицы протонных ионных жидкостей на основе третичного амина и следующих кислот: H_3PO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , TFA, TfO. Структуры изучаемых соединений получены на основе метода B3LYP с учетом поправки дисперсионного взаимодействия Гримме (GD3) [40] и базисным набором 6-31++G(d,p) в результате полной оптимизации геометрии в газовой фазе. Результаты, приведенные ниже, качественно согласуются с данными вычислений по другим квантово-химическим методам расчета. Все обсуждаемые структуры соответствуют минимуму поверхности потенциальной энергии, что проверено расчетом гессиана, все члены которого являются действительными числами. При поиске минимумов на поверхности потенциальной энергии с целью определения устойчивых конфигураций, возникающих при взаимодействии кислоты и амина, использованы равновесные геометрии молекул, расположенные случайным образом. Во всех случаях рассчитанные значения энергии Гиббса образования ионных пар из молекул амина и кислоты отрицательны, что свидетельствует о термодинамической стабильности образующейся ионной пары.

Как отмечалось ранее, в зависимости от силы кислоты и основания при взаимодействии амина с кислотой возможно протекание следующих процессов:



Причем проведенные нами ранее квантово-химические расчеты [10] показывают, что в зависимости от силы амина и кислоты возможно образование либо молекулярного водородно-связанного комплекса $B \dots HA$, либо ионной пары $BH^+ \dots A^-$, в которой, кроме электростатического взаимодействия, возможно образование водородной связи (рис. 5.5). Так, при взаимодействии триэтиламина с H_3PO_3 , TFA и PTSA наиболее энергетически выгодным является образование ионной пары ($r_{NH} \sim 1.0 \text{ \AA}$), тогда как для этиламина энергетически выгодно

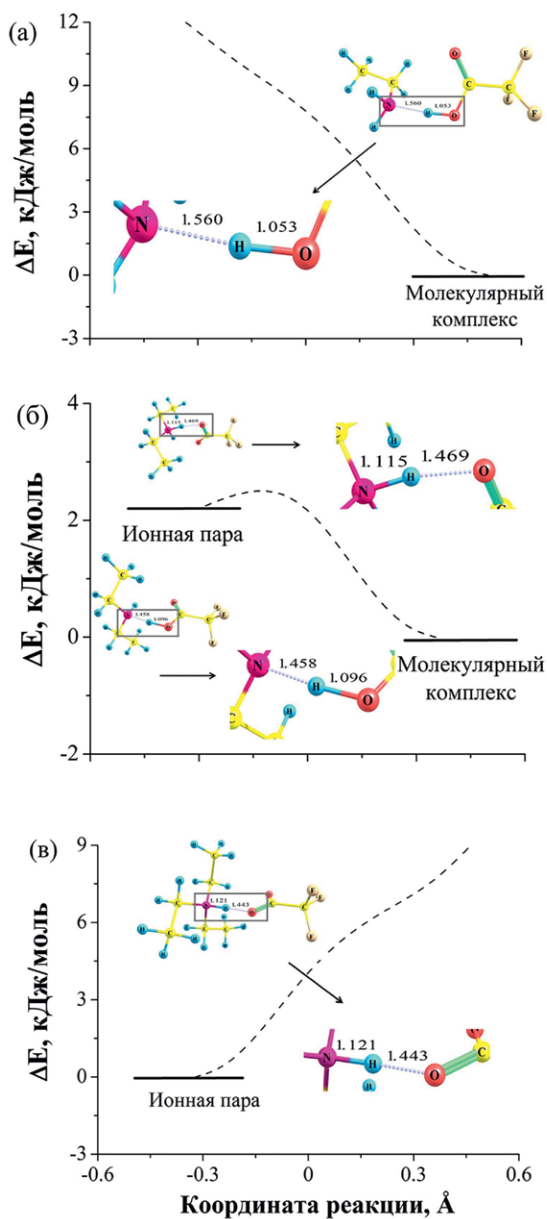


Рис. 5.5. Изменение энергии при переносе протона в различных водородно-связанных системах на основе этил- (а), диэтил- (б) и триэтиламина (в) и трифторуксусной кислоты

образование молекулярного комплекса ($r_{\text{NH}} \sim 1.5 \text{ \AA}$). В случае диэтиламина возможно образование как молекулярного водородно-связанного комплекса, так и ионной пары, или образование молекулярного комплекса и ионной пары равновероятно. Однако учет растворителя в рамках CPCM-модели приводит к тому, что для всех соединений энергетически более выгодно становится образование ионной пары.

5.2.1. Ионные пары с алкиламмониевым катионом

Оптимизированные структуры TEA/A (где A = H_2PO_3 , H_2PO_4 , HSO_4 , NO_3 , TFA и TfO) представлены на **рис. 5.6**. Можно видеть, что все ионные пары имеют во многом схожие между собой структуры; катион TEA связывается с анионом кислоты одной водородной связью. Во всех случаях расстояние между атомом водорода NH-группы катиона и атомом кислорода аниона является довольно коротким ($1,421 \div 1,589 \text{ \AA}$), и оно значительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов связывающих атомов ($\Sigma \text{vdW}(\text{H}-\text{O}) = 2,72 \text{ \AA}$ [56]). Углы N-H...O близки к линейным ($170,2 \div 176,2^\circ$). При образовании ионной пары TEA/A во всех случаях наблюдается заметное удлинение ковалентной связи N-H катиона от ее величины в изолированном катионе ($r_{\text{NH}} = 1.026 \text{ \AA}$). Согласно наиболее часто употребляемому геометрическому критерию образования H-связи [57], можно сказать, что во всех ионных парах H-связи могут быть классифицированы как сильные. Максимальное удлинение связи N-H катиона и более короткое расстояние H...O найдено для TEA/ H_2PO_3 .

Для более детальной оценки характеристик межатомных взаимодействий удобно использовать квантово-топологический анализ электронной плотности, базирующийся на теории Р. Бейдера (AIM) [58–60]. Наличие критической точки (КТ) (3, -1) между парой атомов является необходимым и достаточным условием существования химической связи, независимо от ее типа и прочности. Исходя из знака лапласиана электронной плотности ($\nabla^2 \rho(r)$) и плотности полной электронной энергии ($H(r)$) в КТ (3, -1), все связывающие взаимодействия разделяют на три категории: обобществленные ($\nabla^2 \rho(r) < 0$, $H(r) < 0$), характерные для ковалентных связей; промежуточного типа ($\nabla^2 \rho(r) > 0$, $H(r) < 0$), к которым относятся как полярные связи, так и прочные водородные связи; взаимодействия типа закрытых оболочек ($\nabla^2 \rho(r) > 0$, $H(r) > 0$), характеризующие слабые невалентные взаимодействия. Плотность потенциальной энергии ($V(r)$) в КТ (3, -1) между водородно-связанными атомами может также служить полезной характеристикой для определения силы водородной связи,

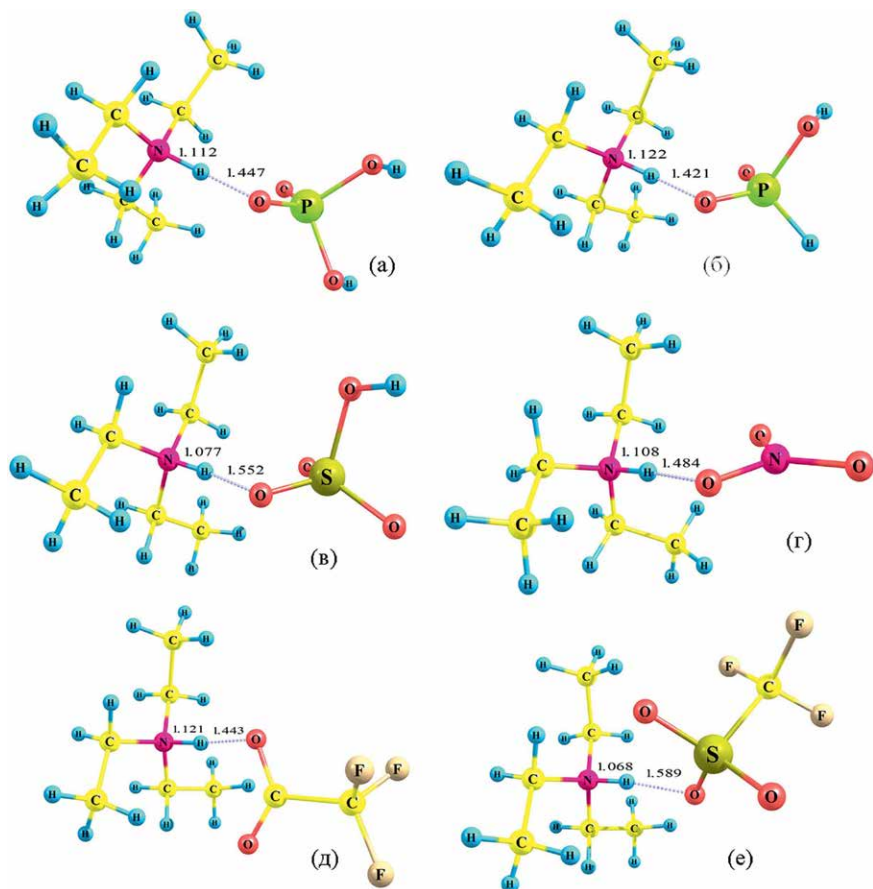


Рис. 5.6. Оптимизированные структуры различных ионных пар ТЕА/А, где А = H_2PO_4 (а), H_2PO_3 (б), HSO_4 (в), NO_3 (г), TFA (д) и TfO (е). Пунктирными линиями показаны водородные связи. Длины связей даны в Å

согласно уравнению $E_{\text{BC}} = -1/2 \cdot V(r)$, предложенному в работе [61]. Для всех ионных пар ТЕА/А обнаружена КТ (3, -1) связи Н...О, топологические характеристики которой приведены в **табл. 5.2**. Низкие значения электронной плотности ($\rho(r) \sim 10^{-2}$) и величины $\nabla^2\rho(r) > 0$ и $H(r) < 0$ в КТ связи Н...О являются типичными для водородного связывания. Значения $\rho(r)$ и $\nabla^2\rho(r)$ во всех случаях превышают численный предел, установленный Кохом и Попелиером для Н-связей ($\rho(r) = 0,002\text{--}0,035$ ат. ед. и $\nabla^2\rho(r) = 0,024\text{--}0,139$ ат. ед., соответственно [62, 63]), что свидетельствует о сильном характере взаимодействия. Это также под-

Таблица 5.2. Значения электронной плотности, лапласиана, плотности полной электронной энергии в КТ (3, -1) связи Н...О (все величины в ат. ед.), энергии Н-связей и орбитального взаимодействия $LP(O) \rightarrow BD_{N-H}^*$ (кДж/моль), переноса заряда и заселенности BD_{N-H}^* орбитали катиона^a ($\bar{e}$)

Ионная пара	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$E^{(2)}$	q	Заселенность BD_{N-H}^*	E_{BC}
TEA/H ₂ PO ₃	0,0961	0,1374	-0,0351	419,19	0,2264	0,1679	-137,22
TEA/TFA	0,0937	0,1329	-0,0321	380,28	0,2075	0,1745	-127,99
TEA/H ₂ PO ₄	0,0897	0,1518	-0,0278	378,79	0,2116	0,1535	-122,81
TEA/NO ₃	0,0845	0,1473	-0,0227	348,82	0,1776	0,1506	-107,80
TEA/HSO ₄	0,0685	0,1645	-0,0101	272,42	0,1459	0,1244	-80,02
TEA/TfO	0,0620	0,1605	-0,0063	241,29	0,1162	0,1162	-69,26
DMEA/TFA	0,1081	0,0870	-0,0511	447,94	0,2506	0,1917	-162,77
TBA/TFA	0,0889	0,1427	-0,0269	358,57	0,1947	0,1689	-117,41
DiPrEA/TFA	0,0834	0,1512	-0,0253	334,93	0,1827	0,1583	-105,41

^aЗаселенности BD_{N-H}^* орбитали для изолированных катионов равны 0.0188, 0.0269, 0.0469, 0.0185 $\bar{e}$, соответственно.

тверждают величины энергии образования Н-связи, которые во всех случаях весьма значительны. Рассчитанные значения E_{BC} соответствуют интервалу 60–160 кДж/моль, что характерно для очень сильных (ионных) водородных связей. Такое увеличение силы Н-связи обусловлено усилением электростатического взаимодействия между катионом и анионом в ионной паре и сильным перераспределением электронной плотности в водородно-связанном фрагменте. В отличие от КТ связи Н...О, критические точки (3, -1) связей N-H во всех случаях характеризуются более высокими значениями $\rho(r)$ (от 0,2568 до 0,3004 ат. ед.) и отрицательными величинами $\nabla^2\rho(r)$ (от -1,2033 до -1,5654 ат. ед.), что соответствует ковалентным связям. В этих случаях плотность полной электронной энергии имеет значительно более отрицательные величины (от -0,3584 до -0,4401 ат. ед.), чем в КТ связи Н...О.

Наряду с бейдеровским подходом, анализ электронной плотности в терминах натуральных орбиталей связи (NBO) [64] также может быть использован для характеристики водородных связей. В этом случае образование водородных связей происходит за счет переноса определенного количества электронной плотности (переноса заряда) или, другими словами, «гиперсопряженного» взаимодействия с орбитали

неподеленной электронной пары атома акцептора протона на анти-связывающую орбиталь связи донора протона. Для изученных здесь систем это взаимодействие $LP_O \rightarrow BD^*_{N-H}$, где протонированный амин выступает в роли донора протонов. Из данных **табл. 5.2** видно, что при образовании Н-связи во всех парах ТЕА/А орбитальное взаимодействие $LP_O \rightarrow BD^*_{N-H}$ характеризуется очень высокими значениями энергии стабилизации. Во всех случаях величина переноса заряда для данного взаимодействия гораздо выше порогового значения Вейнхольда ($q \geq 0.01 e$), установленного для водородных связей [65]. Заселенность орбитали BD^*_{N-H} заметно возрастает в сравнении с ее исходным значением для катиона (**табл. 5.2**). Увеличение заселенности данной орбитали при образовании Н-связи во всех случаях коррелирует с удлинением ковалентной N-H связи катиона триэтиламмония.

Все характеристики распределения электронной плотности в ионных парах ТЕА/А: перенос заряда, электронная плотность и лапласиан в критической точке связи $H...O$ возрастают с уменьшением расстояния $H...O$ и изменяются в ряду следующих анионов неорганических кислот: $TfO < HSO_4 < NO_3 < H_2PO_4 < TFA < H_2PO_3$.

Энергия межмолекулярного взаимодействия в общем случае является суммарной величиной различных видов взаимодействий. Для молекулярных водородно-связанных комплексов, например этил- и диэтиламина с фосфористой и трифторуксусной кислотами, величина этой энергии в основном определяется энергией образования Н-связи [10]. Для обсуждаемых здесь ионных пар в энергию взаимодействия ионов (**табл. 5.3**), наряду с энергией Н-связи (**табл. 5.2**), значительный вклад дает электростатическое (кулоновское) взаимодействие. При этом энергия взаимодействия ТЕА в ионных парах увеличивается в ряду анионов $TfO < HSO_4 < NO_3 < TFA < H_2PO_4 < H_2PO_3$. Из данных **табл. 5.3** видно, что в каждом случае энергии связывания ионов в паре имеют менее отрицательные величины, чем их соответствующие энергии взаимодействия, однако это не изменяет их относительный порядок. Причиной этому служит положительный вклад деформационной энергии при образовании ионных пар.

Изучение влияния размера алкильного катиона на силу межионных взаимодействий проведено для ионных пар, включающих катион диметилэтил- (DMEA), триэтил- (ТЕА), трибутил- (ТВА)- или диизопропилэтил- (DiPrEA) аммония и анион трифторуксусной кислоты. Образующиеся водородно-связанные структуры во многом аналогичны обсуждаемым выше структурам ионных пар ТЕА/А. Их также характеризует короткое расстояние $H...O$ ($1,390 \div 1,486 \text{ \AA}$) и линейность фрагмента $N-H...O$ ($175,9 \div 177,6^\circ$). Рассчитанные параметры на основе методов NBO и AIM (**табл. 5.3**) во всех случаях указывают на обра-

Таблица 5.3. Рассчитанные энергетические характеристики^a ионных пар, включающих третичный катион и анион различных кислот (кДж/моль)

Ионная пара	$E_{\text{взаим}}$	$E_{\text{связ}}$	$E_{\text{деф}}$
TEA/H ₂ PO ₃	-503,67	-466,65	37,02
TEA/H ₂ PO ₄	-496,97	-463,02	33,95
TEA/TFA	-470,45	-439,66	30,79
TEA/NO ₃	-458,94	-436,25	22,69
TEA/HSO ₄	-449,45	-427,88	21,57
TEA/TfO	-423,21	-403,21	20,0
DMEA/TFA	-495,18	-459,91	35,27
TBA/TFA	-456,35	-419,91	36,44
DiPrEA/TFA	-455,47	-433,17	22,30
TEOA/H ₂ PO ₃	-621,83	-485,43	136,40
TEOA/H ₂ PO ₄	-621,07	-477,95	143,12
TEOA/NO ₃	-550,15	-434,09	116,06
TEOA/HSO ₄	-547,56	-426,02	121,54

^a $E_{\text{взаим}}$ – разница между полной энергией ионной пары и энергиями катиона и аниона в ионной паре; $E_{\text{связ}}$ – разница между полной энергией ионной пары и энергиями изолированных ионов, $E_{\text{деф}} = E_{\text{взаим}} + E_{\text{связ}}$

зование очень сильной водородной связи, особенно в ионной паре DMEA/TFA. Изменение значений энергии взаимодействия катиона в ионных парах с TFA коррелирует как с изменением размера катиона (проявление как стерических эффектов алкильных групп, так и электростатического фактора), так и с силой водородной связи и увеличивается в следующем ряду катионов: DiPrEA < TBA < TEA < DMEA.

5.2.2. Ионные пары с катионом триэтаноламмония

Прежде всего, остановимся на структурных особенностях изолированного катиона TEOA, обусловленными возможностью образовывать внутримолекулярные водородные связи N-H(...O)₃. Оптимизированная геометрия катиона показана на **рис. 5.7**, численные результаты приведены в **табл. 5.4**.

Согласно проведенным расчетам, изолированный катион триэтаноламмония имеет трициклическую антрановую структуру. Атом водорода аммонийной группы катиона образует трифуркатные

Н-связи с тремя атомами кислорода гидроксипэтильных групп. Три расстояния (N-)Н...О в катионе имеют одинаковые значения, и они значительно меньше, чем $\Sigma \text{vdW}(\text{H}-\text{O}) = 2.72 \text{ \AA}$. Параметры трех гидроксипэтильных групп катиона (длины связей и соответствующие углы) одинаковы. Подобную симметричную конфигурацию катиона имеют также кристаллические структуры триэтаноламмониевых солей с галогеноводородными кислотами [66–68], HNO_3 [69], HClO_4 [70], H_3PO_3 [71], H_3PO_4 [72] и различными органическими кислотами [73–76].

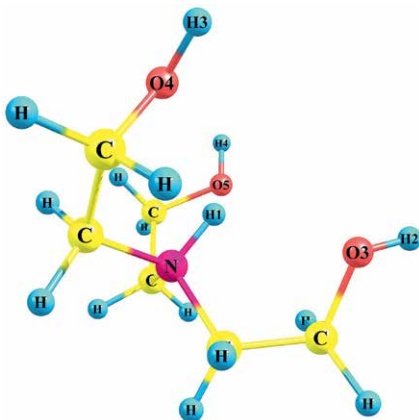


Рис. 5.7. Оптимизированная структура катиона триэтаноламмония

Таблица 5.4. Некоторые геометрические характеристики изолированного катиона триэтаноламмония и образующихся ионных пар с его участием

Параметры	ТЕОА	ТЕОА/ H_2PO_4	ТЕОА/ H_2PO_3	ТЕОА/ NO_3	ТЕОА/ HSO_4
1	2	3	4	5	6
Длины связей, $\text{\AA}$					
N-C	1,514	1,523; 1,512; 1,518 (1,492–1,506)	1,524; 1,511; 1,519 (1,497–1,509)	1,522; 1,511; 1,517 (1,503–1,513)	1,526; 1,512; 1,519
C-O	1,423	1,411; 1,410; 1,407 (1,399–1,414)	1,409; 1,411; 1,407	1,411; 1,414; 1,408 (1,414–1,419)	1,413; 1,412; 1,409
C-C	1,521	1,532; 1,530; 1,541 (1,496–1,507)	1,533; 1,529; 1,540	1,529; 1,528; 1,541 (1,491–1,502)	1,530; 1,528; 1,542
N-H1	1,039	1,066	1,067	1,057	1,052
O3(4,5)- H2(3,4)	0,967	0,980; 0,986; 0,981	0,981; 0,987; 0,982	0,978; 0,982; 0,976	0,976; 0,979; 0,977
H1... O3(4,5)	2,225	2,963; 2,870; 2,949 (2,31)	2,993; 2,831; 2,949 (2,31)	2,736; 2,677; 2,993 (2,32–2,42)	2,912; 2,711; 3,026

1	2	3	4	5	6
Валентные углы, град					
C-N-C	112,4	112,1; 110,2; 111,4	112,2; 110,3; 111,1	112,0; 111,2; 111,7 (111,4-112,8)	112,3; 110,6; 111,5
N-C-C	110,1	114,4; 115,1; 114,5	114,6; 114,8; 114,7	112,7; 112,7; 114,4 (110,5-111,1)	114,2; 113,5; 114,5
C-C-O	104,9	112,4; 111,4; 112,9	112,4; 111,2; 114,7	110,6; 109,8; 112,9 (106,1-107,5)	111,3; 110,2; 112,8

В скобках приведены экспериментальные данные для кристаллической структуры триэтаноламмониевых солей с азотной [69], фосфористой [71] и фосфорной [72] кислотами.

Равновесные геометрии ТЕОА/А (где А = H_2PO_3 , H_2PO_4 , NO_3 и HSO_4) показаны на **рис. 5.8**. Как следует из данного рисунка, стабилизация структуры ионной пары во всех случаях происходит за счет образования четырех водородных связей. Одна водородная связь образуется между атомом водорода NH-группы катиона и атомом кислорода (O2) аниона кислоты, и три водородные связи образуются между тремя атомами водорода трех гидроксильных групп катиона и различными атомами кислорода (O1, O2) аниона. Именно наличие различных видов водородных связей N-H...O и O-H...O между ионами в паре приводит к искажению симметричной структуры катиона. В результате в рассматриваемых ионных парах ТЕОА/А структура катиона триэтаноламмония сильно отличается от геометрии изолированного катиона.

Анализ геометрической структуры изучаемых соединений показывает существенную неравноценность геометрических параметров гидроксильных групп катиона как по межатомному расстоянию, так и по валентному углу. В ионной паре расстояния N-H(...O)₃ в катионе (**табл. 5.4**) сильно различаются между собой и становятся больше, чем в изолированном катионе, а также больше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов $\Sigma \text{vdW}(\text{H}-\text{O})$. Исходя из указанных особенностей строения катиона, в образующихся ионных парах ТЕОА/А вероятность образования водородных связей внутри самого катиона ничтожно мала. К аналогичным выводам пришли авторы [7] при проведении квантово-химического исследования взаимодействия триэтанолamina с различными карбоновыми кислотами. Ни одна из оптимизированных авторами структур ионных пар не показала существования трициклической антрановой структуры катиона триэтаноламмония, которая характерна для твердой фазы. Как вид-

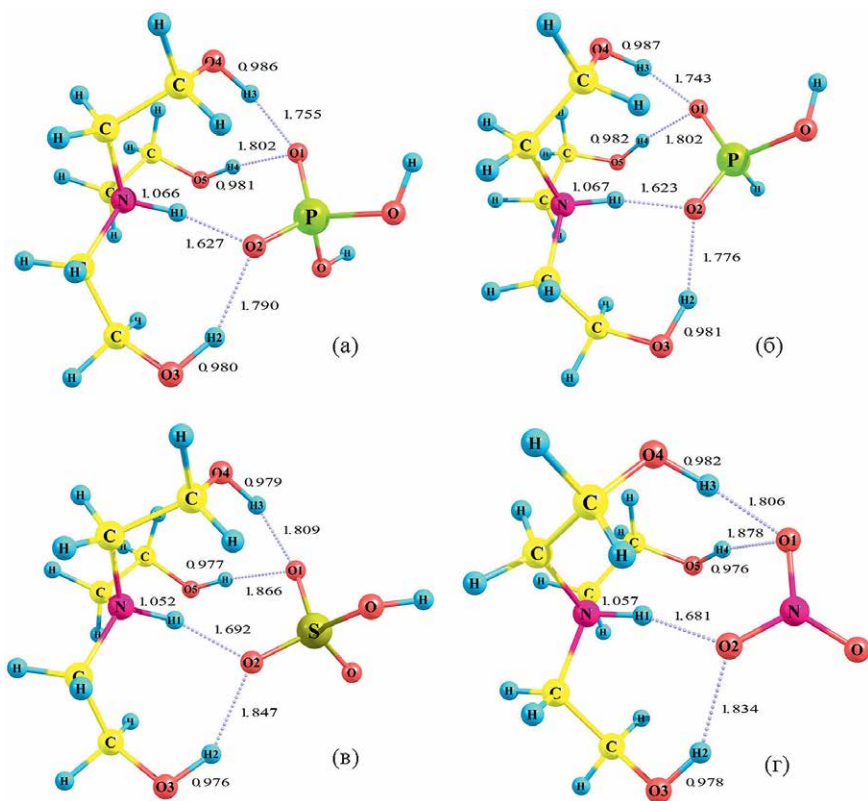


Рис. 5.8. Оптимизированные структуры ионных пар ТЕОА/ H_2PO_4 (а), ТЕОА/ H_2PO_3 (б), ТЕОА/ HSO_4 (в) и ТЕОА/ NO_3 (г). Пунктирными линиями показаны водородные связи. Длины связей даны в Å.

но из **табл. 5.4**, структура катиона в ионной паре различна в зависимости от аниона.

Длина связи (N)-H...O ($1,623 \div 1,692$ Å) в ионных парах ТЕОА/А заметно больше аналогичного расстояния в парах ТЕА/А, но при этом меньше, чем расстояние (O)-H...O ($1,743 \div 1,878$ Å). Значения валентных углов N-H...O и O-H...O варьируются в широком интервале от 148.4 до 170.6° . Удлинение ковалентных связей N-H и O-H в катионе при образовании ионных пар ТЕОА/А коррелирует с уменьшением расстояний (N)-H...O и (O)-H...O, соответственно. Водородные связи N-H...O в парах ТЕОА/А могут быть классифицированы как относительно сильные водородные связи, а водородные связи O-H...O – как связи средней силы.

Для ионных пар ТЕОА/А наличие КТ (3, -1) в функции распределения электронной плотности обнаружено в области всех межатомных взаимодействий Н...О (табл. 5.5). При этом топологические характеристики критических точек связей Н...О хорошо различимы: водородные связи Н-Н...О являются наиболее прочными. Они характеризуются более высокими величинами $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ и более отрицательными значениями $H(r)$. Энергия связи Н-Н...О в ионных парах ТЕОА/А увеличивается в ряду анионов $\text{HSO}_4 < \text{NO}_3 < \text{H}_2\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{PO}_3^-$. Данная последовательность аналогична изменениям силы водородной связи в ионных парах ТЕА/А, причем Н-связи в последних гораздо

Таблица 5.5. Топологические характеристики ионных пар ТЕОА/А в КТ (3, -1) связи Н...О (все величины в ат. ед.), энергии Н-связей и орбитального взаимодействия $LP(O) \rightarrow BD_{X-H}^*$ (где $X = N, O$) (кДж/моль), перенос заряда и заселенность BD_{N-H}^* орбитали катиона^a ($\bar{e}$)

Тип связи	$\rho(r)$	$\nabla^2\rho(r)$	$H(r)$	$E^{(2)}$	q	Заселенность BD_{N-H}^*	E_{BC}
ТЕОА/ H_2PO_3							
N-H1...O2	0,0561	0,1520	-0,0039	211,58	0,0991	0,1080	-60,13
O3-H2...O2	0,0358	0,1167	-0,0007	85,90	0,0399	0,0445	-36,50
O4-H3...O1	0,0404	0,1188	-0,0009	108,32	0,0503	0,0536	-40,14
O5-H4...O1	0,0355	0,1020	-0,0006	73,64	0,0278	0,0370	-35,41
ТЕОА/ H_2PO_4							
N-H1...O2	0,0557	0,1514	-0,0038	208,07	0,0843	0,1046	-59,68
O3-H2...O2	0,0356	0,1121	-0,0006	85,02	0,0398	0,0440	-35,73
O4-H3...O1	0,0392	0,1171	-0,0008	104,93	0,0499	0,0499	-38,78
O5-H4...O1	0,0347	0,1023	-0,0005	71,36	0,0270	0,0356	-35,55
ТЕОА/ NO_3							
N-H1...O2	0,0490	0,1379	-0,0019	187,40	0,0492	0,1041	-50,26
O3-H2...O2	0,0322	0,1007	-0,0003	65,31	0,0314	0,0365	-33,13
O4-H3...O1	0,0353	0,1018	-0,0005	92,72	0,0424	0,0428	-34,50
O5-H4...O1	0,0294	0,0847	-0,0001	56,32	0,0198	0,0345	-29,83
ТЕОА/ HSO_4							
N-H1...O2	0,0464	0,1366	-0,0012	166,73	0,0414	0,0914	-47,89
O3-H2...O2	0,0301	0,0992	-0,0003	61,59	0,0295	0,0343	-31,11
O4-H3...O1	0,0346	0,1008	-0,0004	89,16	0,0372	0,0418	-34,21
O5-H4...O1	0,0297	0,0866	-0,0001	47,32	0,0169	0,0279	-29,21

^aЗаселенности BD_{N-H}^* и BD_{O-H}^* орбитали для изолированного катиона равны 0.046 и 0.009 $\bar{e}$, соответственно

сильнее. Водородные связи О-Н...О в парах ТЕОА/А имеют меньшие значения $\rho(r)$, $\nabla^2\rho(r)$ и $H(r)$ по сравнению со связями N-Н...О. Рассчитанные энергии связей О-Н...О не превышают 40 кДж/моль. Сила водородных связей О-Н...О в ионных парах изменяется аналогично для указанной выше последовательности анионов. Для каждого случая параметры КТ (3, -1) связей N-Н и О-Н соответствуют ковалентной связи с параметрами $\rho(r) \sim 10^{-1}$ и $\nabla^2\rho(r) < 0$.

Также прослеживается корреляция между геометрическими, топологическими параметрами и данными на основе анализа NBO. Энергия орбитального взаимодействия $LP_O \rightarrow BD^*_{N-H}$ и величина переноса заряда во всех парах ТЕОА/А гораздо больше, чем для взаимодействий $LP_O \rightarrow BD^*_{O-H}$. Заселенность BD^*_{X-H} (где X = N, O) при образовании Н-связи между ионами в паре становится заметно больше, чем ее исходное значение для катиона, и находится в согласии с удлинением связей N-Н и О-Н катиона в ионной паре.

Образование дополнительных водородных связей О-Н...О между катионом триэтаноламмония и анионом кислоты в ионной паре ТЕОА/А приводит к дополнительному выигрышу в энергии взаимодействия и образованию энергетически более устойчивых ионных пар по сравнению с парами ТЕА/А (табл. 5.3). В обоих случаях величины энергии увеличиваются в ряду анионов: $HSO_4^- < NO_3^- < H_2PO_4^- < H_2PO_3^-$, что хорошо коррелирует как с изменением силы Н-связи (табл. 5.5), так и с изменением протонного сродства аниона (табл. 5.1). Для ионных пар ТЕОА/А вклад деформационной энергии в энергию взаимодействия является более значительным, чем для пар ТЕА/А, что, в свою очередь, сильно сказывается на уменьшении величин энергии связывания.

5.3. Физико-химические свойства протонных ионных жидкостей на основе триэтил- и триэтаноаммония

5.3.1. Термические характеристики

Одним из важных свойств ионных жидкостей, определяющих перспективы их практического использования, является широкий температурный интервал жидкого состояния. В табл. 5.6 приведены полученные нами и имеющиеся литературные данные по температурам фазовых переходов солей триэтиламмония и триэтаноламмония. Температурный интервал жидкого состояния солей ТЕА и ТЕОА,

в зависимости от аниона, лежит в пределах 150–250 °С. Различия в значениях температур фазовых переходов, представленных в различных литературных источниках, могут быть вызваны как экспериментальными факторами, такими как скорость охлаждения и нагрева образцов, так и различным содержанием воды и растворенного CO_2 .

Таблица 5.6. Термические характеристики солей триэтиламмония и триэтанолламмония

ИЖ	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)	T_{dec} (°C)	% H_2O	Литература
1	2	3	4	5	6	7
Триэтиламмониевые ИЖ						
TEA/Cl			189,5	209,0	3,98	
TEA/ NO_3		72,65	96,74	176,1	0,49	
			115		0,84	[77]
TEA/ H_2PO_3		–2,7	42,8	106,1	2	[78a]
	–78,4			135	не указано	[79]
TEA/ H_2PO_4	–35,4			175,7	0,5	
	–27,8			175	не указано	[79]
	–34,4			349,2	<1 ppm	[80]
	–32,2					
TEA/ HPO_3F	–59,7				<1 ppm	[80]
TEA/ $(\text{BuO})_2\text{PO}_2\text{H}$	–91				100 ppm	[6]
TEA/F	–119				0,19	[77]
				54	0,51	[81]
TEA/Ac	–93		–18	48	0,42	[81]
TEA/TFA		–41,4	8,6	186,3	0,42	[78a]
	–83	–42	2	190	50 ppm	[82]
TEA/ HSO_4	–60,68	60,65	82,42	259,0	0,72	[78b]
			74,7	270	не указано	[79]
	–100,1		84,2	262,8	<1 ppm	[80]
TEA/SAM	–35,5	26,83	66,81	229,2	0,25	[78b]
TEA/MsO		–22,94	33,11	203,4	0,81	[78b]
	–78,9	–31,6	24,3	–	100 ppm	[6]
		–24	33	305	50 ppm	[83]
		–31	25	218	2 mol%	[84]
	–62,1		17,4	225	не указано	[79]
	–96,5		21,6	269,7	<1 ppm	[80]
	–75		33	290	не указано	[85]
				268	не указано	[86]

1	2	3	4	5	6	7
TEA/TfO		-29,34	33,22	315,4	0,5	[786]
	-50,8	-20	32	376	50 ppm	[83]
		-13	26	322	2 mol%	[84]
			34,3	358	не указано	[79]
				312,5	<1 ppm	[80]
	-58		36	380	не указано	[87]
			34	390	не указано	[85]
			36	380	не указано	[88]
			31		не указано	[89]
TEA/PFBu		50	61	383	50 ppm	[82]
				300	не указано	[86]
TEA/PFOc	-48	71	82	390	50 ppm	[82]
TEA/BSu		-14,61	69,79	310.1	0,77	[786]
		106	119	330	50 ppm	[82]
TEA/PTSA		18,5	80,2	311,3	<1	[78]
		12	67,5	324,6	3,4	[78]
TEA/TFBSu		3	60	340	50 ppm	[82]
TEA/NBSu	-58,27,19	0,97	75,89	298	0,26	[786]
TEA/FBSu	-70	2	59	320	50 ppm	[82]
TEA/PFBSu	-58	-5	29	370	50 ppm	[82]
	-59		26	350	не указано	[87]
TEA/SBA		53,98	106,51	279.0	0,57	[786]
TEA/SSA		117,3	147	278,0	0,74	[786]
			140		не указано	[90]
TEA/BA	-52,9	1,60	51,59	168,3	0,12	
		30	62	202	50 ppm	[83] [82]
TEA/SA	-55,7	2,4	43,58	187,4	0,13	
TEA/TFSI		-29	-0,8		600 ppm	[91]
			3		10 ppm	[92]
			3,5	350	<1 ppm	[93]
			2		не указано	[87]
TEA/BF		-62	25	170	0,3	[94]
TEA/BF ₄			104,3	296,7	<1 ppm	[80]
TEA/Pi		39	46		не указано	[95]

1	2	3	4	5	6	7
Триэтаноламмониевые ИЖ						
TEOA/Cl		149,6	175,6	251,2	<1	[96]
			192	215	не указано	[97]
			160		не указано	[74]
				232	не указано	[98]
TEOA/Br			184	210	не указано	[97]
			180		не указано	[74]
TEOA/I			168	200	не указано	[97]
			125		не указано	[74]
TEOA/NO ₃	-60,36	-20,4	72,9	221,4	1,22	[96]
			80		0,32	[77]
			75		не указано	[74]
TEOA/H ₂ PO ₃	-27,61		124,38	236,1	1,66	[96]
TEOA/H ₂ PO ₄	-22,22		101,71	213,4	0,98	[96]
TEOA/F				110; 154	0,6-0,9	[99]
			65	88	0,91	[81]
			67	260	0,44	[77]
	-52,4		63,3		100 ppm	[6]
			67,6	233,6	0,01	[100]
TEOA/Ac	-61,02	-8,70	40,30	131,4	1,47 (<1)	[96]
	-59		47	74	0,08	[81]
	-58,6	-14,2	48,4		100 ppm	[6]
				84; 119	0,6-1,01	[99]
	-78,9		-72,3	236,9	0,01	[100]
TEOA/TFA	-56,2	-4,8	40,1	203,5	0,42	[96]
TEOA/PA	-68,67			225,7	0,37	[96]
TEOA/Lac	-59,5		-54,9	238,1	0,01	[100]
TEOA/HOxa			70,01	174,1	не указано	[73]
TEOA/HSuc			73,71	188	не указано	[73]
TEOA/HMA			84,6	142,3	не указано	[73]
TEOA/HSO ₄	-44,32			218,1	0,56	[96]
	-63	-17	53	258; 318	0,55	[77]
TEOA/SAM	-44,8	38,2	79,1	178,9	0,88	[101]
TEOA/MsO	-51,2	20,4	79,8	243,1	0,95	[101]
	-78,6		69,9		100 ppm	[6]

1	2	3	4	5	6	7
TEOA/TfO	-65,6			248,3	0,17	[101]
TEOA/BSu	-41,2		60,1	242,7	3,51	[101]
TEOA/PTSA	-35,8	28,5	74,3	249,5	0,66	[101]
TEOA/NBSu			56,9	225,3	0,54	[101]
TEOA/MTN	-18,7			237,6	0,76	[101]
TEOA/SAN	2,9			204,4	2,66	[101]
TEOA/SBA	-16,2			245,4	0,88	[101]
TEOA/SSA	-28,4			200,1	4,78	[101]
TEOA/BA	-34,8		76,7	181,3	0,8	[96]
			92-93		не указано	[75] [102]
TEOA/SA	-32,14		50,8	208,9	1,49	[96]
			62-64		не указано	[102]
TEOA/Cin			70-72		не указано	[75]
TEOA/Nic			57-59		не указано	[75]

HPO₃F – фторфосфат; (BuO)₂PO₂H – дибутилфосфат; F – формиат; PFBu – перфторбутансульфонат; PFOc – перфтороктансульфонат; TFBsu – трифторбензолсульфонат; FBSu – фторбензолсульфонат; PFBsu – пентафторбензолсульфонат; BF – гептафторбутират; BF₄ – тетрафторборат; Pi – пикрат; Br – бромид; I – иодид; Lac – лактат; HOxa – гидрооксалат; HSuc – гидросукцинат; HMA – гидромалонат; Cin – циннамат; Nic – никотинат

Среди приведенных в **табл. 5.6** солей только некоторые можно отнести к комнатным ионным жидкостям (являются жидкими при комнатной температуре). Это ацетат ($T_{пл} = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$), трифторацетат ($T_{пл} = 9-12\text{ }^{\circ}\text{C}$), мезитат ($17-33\text{ }^{\circ}\text{C}$), трифлат ($26-36\text{ }^{\circ}\text{C}$), пентафторбензолсульфонат ($26-29\text{ }^{\circ}\text{C}$), гептафторбутират ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$), бис(трифторметилсульфонил)имид ($0-3\text{ }^{\circ}\text{C}$) триэтиламмония. Среди солей триэтаноламмония самую низкую температуру плавления (около $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) имеют ацетат и трифторацетат. Исходя из общепринятого определения ионных жидкостей (соли, температура плавления которых ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), ряд приведенных в **табл. 5.6** солей не может быть отнесен к данной категории и относится к так называемым «*molten salts*».

Все соли триалкиламмония и триэтаноламмония имеют температуру плавления выше $T_{пл}$ соответствующих аминов. Сравнение температур плавления кислот и полученных на их основе солей ТЕА и

ТЕОА показывает, что имеется общая для обеих серий солей тенденция к увеличению разницы между $T_{\text{пл}}$ (кислоты) и $T_{\text{пл}}$ (соли) с ростом значения температуры плавления кислот (**рис. 5.9**).

При этом соли кислот, имеющих температуру плавления выше $\sim 70^\circ\text{C}$, плавятся при более низких, чем $T_{\text{пл}}$ кислоты, температурах, а соли кислот, имеющих $T_{\text{пл}}$ ниже $\sim 70^\circ\text{C}$, плавятся при более высоких, чем кислоты, температурах. Также необходимо отметить, что температуры плавления солей ТЕА и ТЕОА с одинаковым анионом близки между собой (**табл. 5.6, рис. 5.9**). Это хорошо согласуется с рассчитанными величинами энергии связывания ионов в ионной паре, приведенными в **табл. 5.3**. Кроме того, для триэтаноламмониевых солей с анионами некоторых неорганических кислот получена корреляция между температурами плавления и энергиями связывания ионов в паре, а именно увеличение этой энергии в ряду $\text{HSO}_4 < \text{NO}_3 < \text{H}_2\text{PO}_4 < \text{H}_2\text{PO}_3$ приводит к росту температуры плавления солей. Аналогичные результаты были получены в [103] для ряда ПИЖ с аминокислотными анионами.

Ввиду высокой вязкости протонные ионные жидкости склонны к переохлаждению и стеклообразованию. Для приведенных в **табл. 5.6** протонных ионных жидкостей наблюдается три типа их термического поведения. К первой группе относятся ПИЖ, у которых на ДСК кривых фиксируется точка замерзания при охлаждении и точка плавления при нагреве (интервал переохлаждения лежит в пределах $\sim 50\text{--}70^\circ\text{C}$). Для этих ионных жидкостей не происходит образование стеклообразного состояния. Ко второй группе отно-

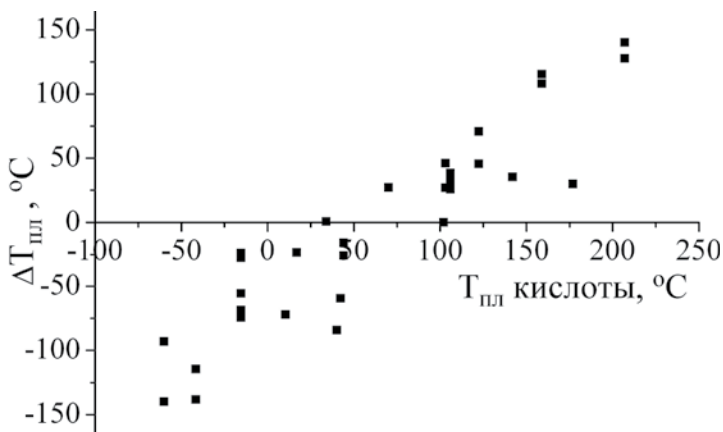


Рис. 5.9. Значения разницы $T_{\text{пл}}$ кислоты и $T_{\text{пл}}$ соответствующей ей соли ТЕА и ТЕОА в зависимости от $T_{\text{пл}}$ кислоты

сятся ПИЖ, у которых при охлаждении наблюдается только стеклообразование. К третьей группе относятся ПИЖ, у которых при охлаждении наблюдается только стеклообразование (так же, как во втором случае), однако при нагревании стекла сначала образуется переохлажденная жидкость, которая затем кристаллизуется (холодная кристаллизация). При дальнейшем нагревании наблюдается процесс плавления.

Большинство солей триэтиламмония не склонны к образованию стеклообразного состояния (первая группа), в то время как для большинства солей триэтаноламмония характерно образование стеклообразного состояния в том или ином виде (вторая или третья группа), при этом температура стеклования для большинства солей лежит в отрицательной области температур. Большинство ионных жидкостей, у которых фиксируются $T_{пл}$ и $T_{ст}$, подчиняются «правилу 2 / 3» (отношение температуры стеклования к температуре плавления равно 2 / 3 [104]).

Замещение кислорода в гидросульфат-анионе на различные функциональные группы (CH_3 , NH_2 , CF_3) приводит к снижению температуры плавления соответствующих солей триэтиламмония, что может быть связано с уменьшением электростатического взаимодействия из-за увеличения радиуса аниона. К аналогичным выводам пришли авторы работы [105] при изучении солей имидазолия с различными анионами. В то же время для солей триэтаноламмония наблюдается противоположная картина: при переходе от гидросульфата к сульфамату, мезилату и трифлату температура плавления солей увеличивается. Возможно, это связано с образованием дополнительных водородных связей между катионом и анионом за счет ОН-групп катиона. Замена водорода на фтор при переходе от мезилата к трифлату не изменяет сильно температуру плавления, но увеличивает температуру деструкции солей триэтиламмония и триэтаноламмония. Соли сульфокислот триэтиламмония имеют температуру деструкции почти на 100 °С выше соответствующих солей триэтаноламмония. Термическая стабильность протонных ионных жидкостей в значительной степени зависит от ΔpK_a между составленной кислотой и основанием и размером анионов и катионов. Чем больше ΔpK_a , тем более термически стабильными являются ПИЖ. Увеличению температуры деструкции также способствует увеличение размера иона и разветвленность его структуры. Кроме того, согласно [10], для тозилата триэтиламмония характерно более высокое значение свободной энергии Гиббса, связанной с образованием ионной пары, по сравнению с дигидрофосфитом и трифторацетатом триэтиламмония, что согласуется с его большей термической устойчивостью [78].

Для солей других приведенных в **табл. 5.6** кислот общей тенденции в изменении температуры деструкции при переходе от солей ТЕА к ТЕОА не наблюдается. В зависимости от аниона термическая стабильность протонных ионных жидкостей увеличивается с увеличением силы соответствующей кислоты.

5.3.2. Электропроводность

Другими важными характеристиками протонных ионных жидкостей, определяющими их использование в электрохимических устройствах, являются электропроводность и электрохимическое окно.

Известно, что ионная проводимость зависит от вязкости, числа носителей заряда, их заряда и размера. Ионная ассоциация будет приводить к уменьшению ионной проводимости из-за уменьшения количества свободных ионов. В связи с этим можно ожидать, что протонные ионные жидкости, обладающие меньшей энергией ион-ионного взаимодействия и более делокализованным зарядом иона, будут иметь более высокие значения электропроводности. Усиление межчастичных взаимодействий также приводит к увеличению вязкости жидкости, что, в свою очередь, может приводить к снижению электропроводности.

На **рис. 5.10** приведены температурные зависимости удельной электропроводности солей триэтиламмония и триэтаноламмония.

В целом проводимость солей ТЕА выше, чем солей ТЕОА, что может быть связано с более высокой вязкостью последних. Самая высокая электропроводность среди представленных ПИЖ наблюдается для солей трифторметансульфоновой кислоты. Увеличение температуры от 25 до 120 °С приводит к увеличению электропроводности приблизительно на 1–3 порядка, в зависимости от ПИЖ.

Для анализа электропроводящих свойств жидких систем широко используется правило Вальдена. Если жидкость состоит из независимых ионов и их диффузия обусловлена вязкостью жидкости, то на диаграмме Вальдена для такой системы получим «идеальную» линию с наклоном, близким 1 (в качестве системы сравнения выбраны разбавленные водные растворы KCl). В зависимости от того, выше или ниже этой «идеальной» линии лежат зависимости для данного соединения, ионные жидкости разделяют на «плохие», «хорошие» и «суперионные» [11]. На **рис. 5.11** представлена диаграмма Вальдена для различных протонных и апротонных ионных жидкостей, взятая из литературы, а на **рис. 5.12** – аналогичная диаграмма для некоторых

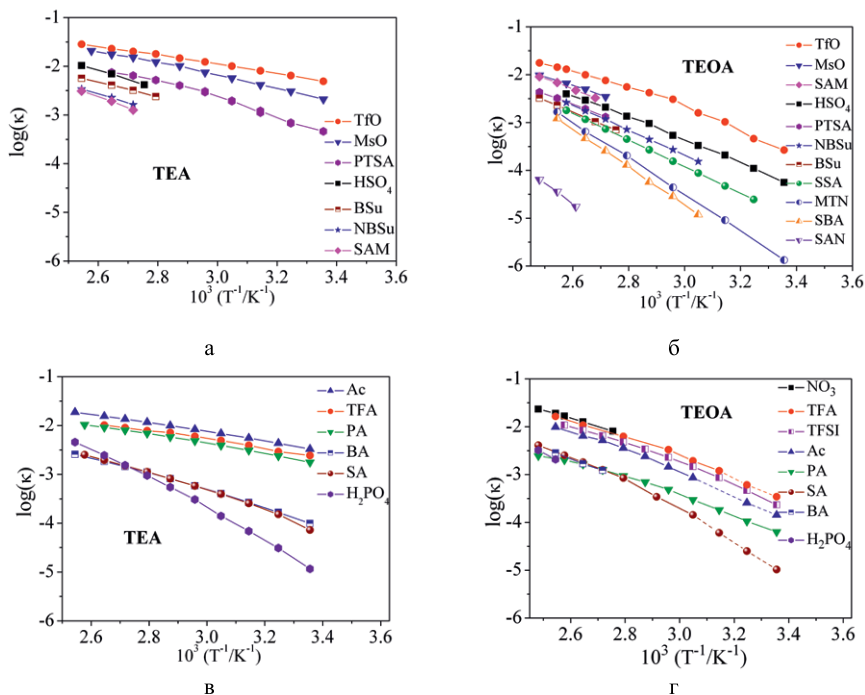


Рис. 5.10. Температурная зависимость (в аррениусовых координатах) удельной электропроводности солей триэтиламмония (а – анионы сульфокислот, в – другие анионы) и триэтаноламмония (б – анионы сульфокислот, г – другие анионы). Данные для трифторацетата, тозилата и дигидрофосфита триэтиламмония были взяты из [78], для солей триэтаноламмония – из [96, 101].

солей триэтил- и триэтаноламмония, построенная по данным, полученным нами.

Как видно из представленных диаграмм, для большинства изученных к настоящему времени протонных ионных жидкостей зависимости лежат близко к «идеальной» линии KCl, но все-таки ниже ее, что, прежде всего, может быть связано с высокой степенью ионной ассоциации. В то же время электропроводность протонных ионных жидкостей зависит не только от вышеуказанных факторов, но также и от механизма переноса протона. Как известно, различают три возможных механизма переноса протона, которые схематически представлены на **рис. 5.13**.

В первом случае перенос протона осуществляется за счет диффузии ионов, носителей протона (транспортный, ион-миграционный

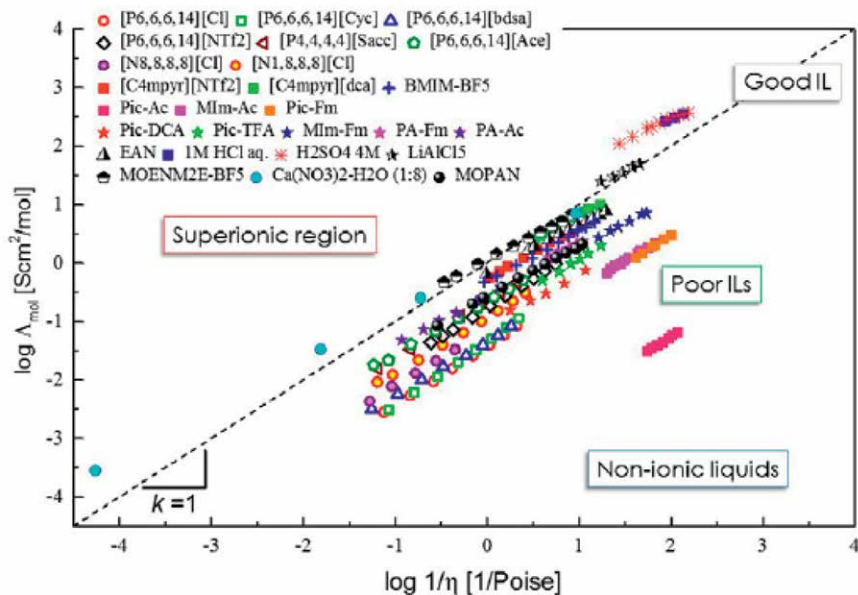


Рис. 5.11. Вальденовский график для различных протонных и апротонных ионных жидкостей. Взято из [106].

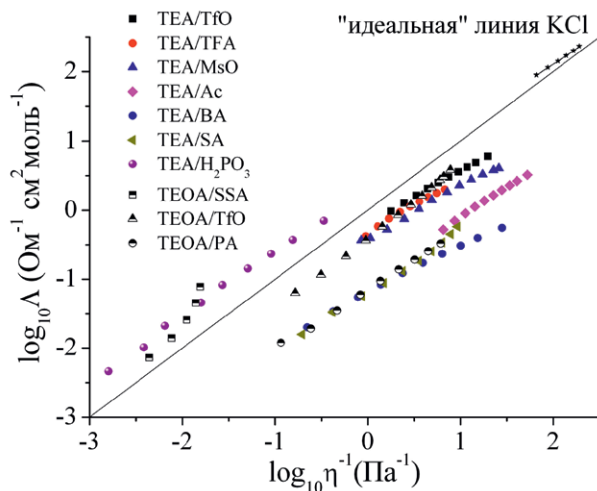


Рис. 5.12. Вальденовский график для некоторых солей триэтил- и триэтанолламмония

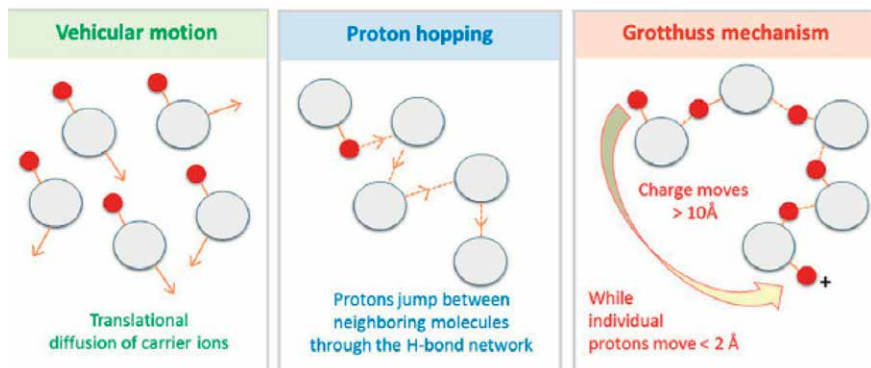


Рис. 5.13. Механизмы электропроводности в протонных системах.
Взято из [106]

механизм). Во втором случае один и тот же протон последовательно переносится вдоль водородной связи от одного носителя протона к другому (прыжковый механизм). Этот механизм отличается от традиционного механизма Гротгуса, в котором протонные дефекты движутся от одного электрода к другому, в то время как данный протон переносится только между двумя близлежащими соседями.

В зависимости от природы катиона и аниона в протонной ионной жидкости могут реализовываться все представленные механизмы. Для некоторых ПИЖ большой вклад в протонный транспорт гротгусовского механизма приводит к тому, что для них на вальденовском графике зависимости лежат выше «идеальной» линии (например, дигидрофосфит триэтиламмония, сульфосалицилат триэтиламмония, хлорид и дигидрофосфат карведилола [107]).

5.3.3. Электрохимическая стабильность

Обычно для характеристики электрохимической стабильности используют значение электрохимического окна (ЭХО) – область значений потенциала, при которых не происходит окисления или восстановления входящих в состав ПИЖ катиона и аниона. На величину электрохимического окна влияет природа аниона и катиона, а также характер взаимодействия между ними. Кроме того, значение ЭХО сильно зависит от материала рабочего электрода. На **рис. 5.14** приведено электрохимическое окно для ацетата диэтиламмония, полученное при использовании в качестве рабочего электрода платины, золота и стеклогуглерода.

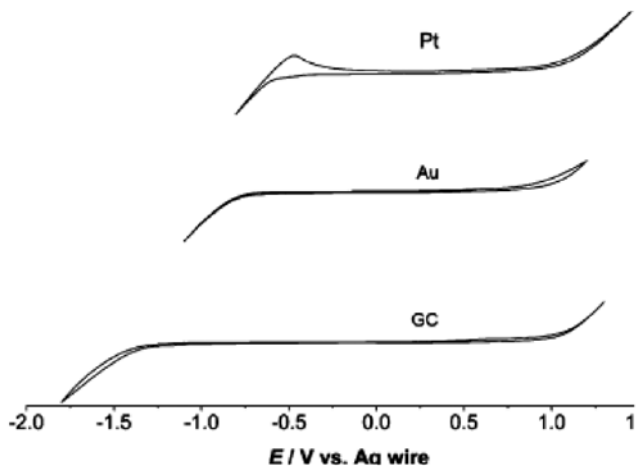


Рис. 5.14. Электрохимическое окно для ацетата диэтаноламмония, измеренное на платиновом, золотом, стеклоуглеродном электроде при скорости сканирования 0,1 В / сек. Взято из [108]

В связи с этим сравнение электрохимической стабильности ионных жидкостей необходимо проводить при условии, если значения ЭХО получены при одинаковых условиях измерения. В **табл. 5.7** приведены значения потенциалов восстановления катиона и окисления аниона и электрохимическое окно ряда протонных ионных жидкостей на основе триэтиламмония и триэтаноламмония, полученные на платиновом электроде. Как видно из **табл. 5.7**, потенциал восстановления катиона зависит от аниона соли и для ТЕА при 120 °С изменяется в пределах от -0,2 до -1,1 В, а для ТЕОА – в пределах от -0,2 до -1,4 В. Потенциал окисления одно и того же аниона также различен в солях ТЕА и ТЕОА. Электрохимическая стабильность солей ТЕОА выше аналогичных солей ТЕА. Среди приведенных протонных ионных жидкостей на основе триэтиламмония наименьшей электрохимической стабильностью обладает ТЕА/ H_2PO_3 , а среди ПИЖ на основе триэтаноламмония – ТЕОА/Ас. Увеличение температуры приводит к уменьшению отрицательного значения потенциала восстановления катиона и положительного значения потенциала окисления аниона. В результате величина ЭХО также уменьшается с увеличением температуры. Самые высокие значения катодного и анодного пределов ЭХО наблюдаются для ТЕОА/СВА при 50 °С, что, по-видимому, связано с очень высокой вязкостью данной соли при этой температуре (~ 18000 сПз).

Таблица 5.7. Значения потенциалов восстановления катиона и окисления аниона и электрохимическое окно ряда ПИЖ на основе триэтиламина и триэтаноламина

анион	Пределы, В				ЭХО, В	
	Катодный		анодный			
	50 °С	120 °С	50 °С	120 °С	50 °С	120 °С
Соли триэтиламмония						
H ₃ PO ₃	-0,45	-0,25	1,25	0,9	1,7	1,15
HSO ₄		-0,9		1,6		2,5
SAM		-0,2		1,8		2
MsO	-1,1	-0,6	1,75	1,9	2,85	2,5
TfO	-1,55	-1,1	1,9	1,7	3,45	2,8
BSu		-0,55		1,4		1,95
PTSA	-0,95	-0,6	1,75	1,5	2,7	2,1
NBSu		-0,55		1,3		1,85
SBA		-0,6		1,7		2,3
Соли триэтаноламмония						
NO ₃		-0,5		0,9		1,6
H ₃ PO ₄		-0,2		2,05		2,25
AcOH	-0,65	-0,35	0,85	0,6	1,5	0,95
TFA	-0,85	-0,5	0,65	0,5	1,5	1
PA	-0,6	-0,3	1,2	0,85	1,8	1,15
HSO ₄		-0,3		1,8		2,1
SAM		-1,4		3,1		4,5
MsO		-1,2		2,2		3,4
TfO		-0,6		2,55	4,6	3,15
BSu		-0,7		3		3,7
PTSA		-0,65		3		3,65
NBSu		-0,4		3		3,4
SBA	-4,6	-1	6,8	2,7	11,4	3,7
SSA	-2,1	-0,7	3,2	2,2	5,3	2,9
BA		-0,35		0,7		1,05
SA		-0,3		2,8		3,1

Из литературы известно, что ионные жидкости с бис(трифторметилсульфонил)имидом имеют более широкое электрохимическое окно, чем другие ионные жидкости, из-за делокализации заряда. Галогенид-основанные ионные жидкости, как правило, имеют узкое электрохимическое окно, потому что галогенид-анио-

ны легко окисляются. Для ионных жидкостей с одним и тем же анионом электрохимическая стабильность увеличивается в ряду катионов *имидазолий* < *аммоний* < *фосфоний*. Увеличение длины алкильной цепи расширяет электрохимическое окно ионных жидкостей, в то время как число алкильных групп и различная модификация группы уменьшают его.

Заключение

Несмотря на то, что протонные ионные жидкости могут быть легко синтезированы, число работ по ним относительно мало по сравнению с огромным количеством литературы по апротонным ИЖ. При этом, наряду с теми же областями практического применения, что и апротонные, ПИЖ имеют дополнительные области применения (электрохимия, органический и неорганический синтез, фармацевтика) за счет наличия «активного» (подвижного) протона. Актуальным при исследовании свойств протонных ионных жидкостей остается вопрос, связанный с определением их ионности и изучением активности протона. Многие ПИЖ обладают сложной жидкой наноструктурой, состоящей из полярных и неполярных доменов, которые влияют на их свойства и характер взаимодействия с растворенными веществами и растворителями. Таким образом, до настоящего времени остается важным получение физико-химических и электрохимических свойств ПИЖ, а также нахождение корреляционных зависимостей между различными характеристиками с целью подбора оптимального состава новых солей для конкретных областей их дальнейшего эффективного применения. Для приготовления ПИЖ существует широкий спектр алкиламмониевых, имидазолиевых и гетероциклических катионов в сочетании со многими органическими и неорганическими анионами. В данной главе мы ограничились рассмотрением ограниченного круга солей алкиламмония.

Данные, используемые в разделе 5.2, были получены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-03-00640). Экспериментальные данные, используемые в разделе 5.3, были получены при поддержке Российского научного фонда (грант № 16-13-10371).

ЛИТЕРАТУРА

1. Armand M., Endres F., MacFarlane D. R., Ohno H., Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future // *Nat. Mater.* – 2009. – Vol. 8. – P. 621–629.
2. Freemantle M. Designer solvents // *Chem. Eng. News* – 1998. – Vol. 76. – P. 32–37.
3. Stoimenovski J., Dean P. M., Izgorodina E. I., MacFarlane D.R. Protic pharmaceutical ionic liquids and solids: Aspects of protonics // *Faraday Discuss.* – 2012. – Vol. 154. – P. 335–352.
4. Shen M., Zhang Y., Chen K., Che S., Yao J., Li H. Ionicity of protic ionic liquid: quantitative measurement by spectroscopic methods // *J. Phys. Chem. B.* – 2017. – Vol. 121. – P. 1372–1376.
5. Davidowski S. K., Thompson F., Wei Huang, Hasani M., Amin S. A., Angell C. A., Yarger J. L. NMR Characterization of ionicity and transport properties for a series of diethylmethylamine based protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2016. – Vol. 120. – P. 4279–4285.
6. Burrell G. L., Burgar I. M., Separovic F., Dunlop N. F. Preparation of protic ionic liquids with minimal water content and ^{15}N NMR study of proton transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 1571–1577.
7. Chipanina N. N., Aksamentova T. N., Adamovich S. N., Albanov A. I., Mirskova A. N., Mirskov R. G., Voronkov M. G. The proton transfer and hydrogen bonding complexes of (2-hydroxyethyl)amines with acids: A theoretical study // *Comp. Theor. Chem.* – 2012. – Vol. 985. – P. 36–45.
8. Thummuru D. N. R., Mallik B. S. Structure and dynamics of hydroxyl-functionalized protic ammonium carboxylate ionic liquids // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 121. – P. 8097–8107.
9. Ludwig R. A simple geometrical explanation for the occurrence of specific large aggregated ions in some protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. – P. 15419–15422.
10. Fedorova I. V., Krestyaninov M. A., Safonova L. P. Ab Initio study of structural features and H-bonding in Alkylammonium-based protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. A.* – 2017. – Vol. 121. – P. 7675–7683.
11. Yoshizawa M., Xu W., Angell C.A. Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of ΔpK_a from aqueous solutions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2003. – Vol. 125. – P. 15411–15491.
12. Stoimenovski J., Izgorodina E. I., MacFarlane D.R. Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. – P. 10341–10347.
13. Cruz-Cabeza A. J. Acid-base crystalline complexes and the pK_a rule // *CrystEngComm* – 2012. – Vol. 14. – P. 6362–6365.
14. Greaves T. L., Drummond C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications // *Chem. Rev.* – 2008. – Vol. 108. – P. 206–237.
15. Greaves T. L., Drummond C. J. Protic ionic liquids: Evolving structure–property relationships and expanding applications // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. – P. 11379–11448.
16. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 95th Edition. Editor W. M. Haynes. CRC Press, Boca Raton, 2014. – 2666 p.
17. Jolly W. L. Modern Inorganic Chemistry. NY: McGraw-Hill, 1984. – 610 p.
18. Bell R. P. The Proton in Chemistry. – Ithaca, NY: Cornell University Press, 1973. – 310 p.
19. King E. J., King G. W. The ionization constant of sulfamic acid from electromotive force measurements // *J. Am. Chem. Soc.* – 1952. – Vol. 74. – P. 1212–1215.
20. Covington A. K., Thompson R. Ionization of moderately strong acids in aqueous solution. Part III. Methane-, ethane-, and propanesulfonic acids at 25 °C // *J. Solution Chem.* – 1974. – Vol. 3. № 8. – P. 603–617.

21. Gutowski K. E., Dixon D. A. *Ab initio* prediction of the gas- and solution-phase acidities of strong Brønsted acids: the calculation of pK_a values less than -10 // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110. – P. 12044–12054.
22. Raamat E., Kaupmees K., Ovsjannikov G., Trummal A., Kütt A., Saame J., Koppel I., Kaljurand I., Lipping L., Rodima T., Pihl V., Koppel I. A., Leito I. Acidities of strong neutral Brønsted acids in different media // J. Phys. Org. Chem. – 2013. – Vol. 26. № 2. – P. 162–170.
23. Guthrie J. P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pK_a values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pK_a holding over a range of 20 pK units // Can. J. Chem. – 1978. – Vol. 56. № 17. – P. 2342–2354.
24. Cerfontain H., Koeberg-Telder A., Kruk C. Solutes in sulfuric acid. Part VII Ionization of benzenesulfonic acid; determination of pK_{BH} by ¹³C NMR // Tetrahedron Lett. – 1975. – Vol. 42. – P. 3639–3642.
25. French D. C., Crumrine D. S. Improved correlation of ³³S chemical shifts with pK_as of arenesulfonic acids: use of ³³S NMR for pK_a determination // J. Org. Chem. – 1990. – Vol. 55. – P. 5494–5496.
26. Advanced Chemistry Development (ACD/Labs) Software V11.02 (© 1994–2017 ACD/Labs) (predict).
27. Agren A. The complex formation between iron (III) ion and sulfosalicylic acid // Acta Chem. Scand. – 1954. – Vol. 8. – P. 266–279.
28. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // Chem. Rev. – 2015. – Vol. 115. – P. 6357–6426.
29. Dean P. M., Pringle J. M., MacFarlane D. R. Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 9144–9153.
30. Maginn E. J. Molecular simulation of ionic liquids: current status and future opportunities // J. Phys.: Condens. Matter. – 2009. – V. 21. – P. 373101 (17 pages).
31. Zahn S., Kirchner B. Uncovering molecular secrets of ionic liquids // Chem. Modell. – 2012. – Vol. 9. P. 1–24.
32. Hunt P. A. Quantum chemical modeling of hydrogen bonding in ionic liquids // Top. Curr. Chem. (Cham) – 2017. – Vol. 375. – P. 59 (22 pages).
33. Jensen F. Introduction to Computational Chemistry, 2nd ed. – Chichester: John Wiley and Sons, 2007. – 620 p.
34. Madhu D. K., Madhavan J. Quantum chemical analysis of electronic structure and bonding aspects of choline based ionic liquids // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 249. – P. 637–649.
35. Zhang S., Qi X., Ma X., Lu L., Zhang Q., Deng Y. Investigation of cation-anion interaction in 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium-based ion pairs by density functional theory calculations and experiments // J. Phys. Org. Chem. – 2012. – Vol. 25. – P. 248–257.
36. Aksamentova T. N., Chipanina N. N., Oznobikhina L. P., Adamovich S. N., Smirnov V. I. Molecular structure, proton affinity and hydrogen bonds of (2-hydroxyethyl)amine-N-oxides: DFT, MP2 and FTIR study // J. Mol. Struct. – 2018. – Vol. 1151. – P. 142–151.
37. Snook I. K., Per M. C., Seyed-Razavi A., Russo S. P. Some comments on the DFT+D method // Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 480. – P. 327–329.
38. Grimme S., Hujo W., Kirchner B. Performance of dispersion-corrected density functional theory for the interactions in ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 4875–4883.
39. Izgorodina E. I., Bernard U. L., MacFarlane D. R. Ion-pair binding energies of ionic liquids: can DFT compete with *ab initio*-based methods? // J. Phys. Chem. A. – 2009. – Vol. 113. – P. 7064–7072.

40. Wendler K., Dommert F., Zhao Y. Y., Berger R., Holm C., Delle Site L. Ionic liquids studied across different scales: a computational perspective // *Farad. Discuss.* – 2012. – V. 154. – P. 111–132.
41. Zahn S., Kirchner B. Validation of dispersion-corrected density functional theory approaches for ionic liquid systems // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 112. – P. 8430–8435.
42. Zhao Y., Truhlar D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function // *Theor. Chem. Acc.* – 2008. – Vol. 120. – P. 215–241.
43. Zhao Y., Truhlar D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 194101 (18 pages).
44. Dong K., Zhang S. Hydrogen bonds: a structural insight into ionic liquids // *Chem.-Eur. J.* – 2012. – Vol. 18. – P. 2748–2761.
45. Dong K., Zhang S., Wang Q. A new class of ion-ion interaction: Z-bond // *Sci. China Chem.* – 2015. – Vol. 58. – P. 495–500.
46. Dong K., Song Y., Liu X., Cheng W., Yao X., Zhang S. Understanding structures and hydrogen bonds of ionic liquids at the electronic level // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 1007–1017.
47. Hunt P. A., Ashworth C. R., Matthews R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.* – 2015. – Vol. 44. – P. 1257–1288.
48. Zahn S., Brehm M., Brüssel M., Hollóczki O., Kohagen M., Lehmann S., Malberg F., Pensado A. S., Schöppke M., Weber H., Kirchner B. Understanding ionic liquids from theoretical methods // *J. Mol. Liq.* – 2014. – Vol. 192. – P. 71–76.
49. Dupont J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 15. – P. 341–350.
50. Fumino K., Reichert E., Wittler K., Hempelmann R., Ludwig R. Low-frequency vibrational modes of protic molten salts and ionic liquids: detecting and quantifying hydrogen bonds // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. – Vol. 51. – P. 6236–6240.
51. Weingärtner H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47. – P. 654–670.
52. Tsuzuki S., Tokuda H., Mikami M. Theoretical analysis of the hydrogen bond of imidazolium C2-H with anions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2007. – Vol. 9. – P. 4780–4784.
53. Crowhurst L., Mawdsley P. R., Perez-Arlandis J. M., Salter P. A., Welton T. Solvent-solute interactions in ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – Vol. 5. – P. 2790–2794.
54. Hayes R., Imberti S., Warr G. G., Atkin R. The nature of hydrogen bonding in protic ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2013. – Vol. 52. – P. 4623–4627.
55. Sunda A. P., Mondal A., Balasubramanian S. Atomistic simulations of ammonium-based protic ionic liquids: steric effects on structure, low frequency vibrational modes and electrical conductivity // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 4625–4633.
56. Bondi A. Van der Waals volumes and radii // *J. Phys. Chem.* – 1964. – Vol. 68. – P. 441–451.
57. Jeffrey G. A. *An Introduction to Hydrogen Bonding.* – New York: Oxford University Press, 1997. – 303 p.
58. Bader R. F. W. Atoms in molecules // *Acc. Chem. Res.* – 1985. – Vol. 18. – P. 9–15.
59. Bader R. F. W. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory.* – Oxford: Oxford University Press, 1990. – 458 p.
60. Bader P. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications // *Chem. Rev.* – 1991. – Vol. 91. – P. 893–928.

61. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // *J. Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 285. – P. 170–173.
62. Koch U., Popelier P. L. A. Characterization of C-H-O hydrogen bonds on the basis of the charge density // *J. Phys. Chem.* – 1995. – Vol. 99. – P. 9747–9754.
63. Popelier P. L. A. Characterization of a dihydrogen bond on the basis of the electron density // *J. Phys. Chem. A.* – 1998. – Vol. 102. – P. 1873–1878.
64. Weinhold F., Landis C. Valency and bonding, a natural bond orbital donor – acceptor perspective. – New York: Cambridge University Press, 2005. – 760 p.
65. Weinhold F. Nature of H-bonding in clusters, liquids, and enzymes: an ab initio, natural bond orbital perspective // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 1997. – Vol. 398–399. – P. 181–197.
66. Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M. Isotypic structures of (I) tri (2-hydroxyethyl) ammonium hydrosulfide and (II) tri (2-hydroxyethyl) ammonium chloride // *Acta Cryst.* – 1990. – Vol. C46. – P. 797–799.
67. Yılmaz V., İçbudak H., Ölmez H., Howie R. Crystal structure of tris (2-hydroxyethyl) ammonium bromide // *Turk. J. Chem.* – 1996. – Vol. 20. – P. 69–73.
68. Voronkov M. G., Korlyukov A. A., Kochina T. A., Zel'bst E. A. Unusual crystal and molecular structure of tris(2-hydroxyethyl)ammonium fluoride // *J. Struct. Chem.* – 2013. – Vol. 54. – P. 192–195.
69. Bracuti A. J. Crystal and molecular structure of triethanolammonium nitrate (TEOAN) // *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* – 1993. – Vol. 23. – P. 669–673.
70. Naiini A. A., Pinkas J., Plass W., Young V. G. Jr., Verkade J. G. Triethanolamine Complexes of H^+ , Li^+ , Na^+ , Sr^{2+} and Ba^{2+} Perchlorates // *Inorg. Chem.* – 1994. – Vol. 33. – P. 2137–2141.
71. Harrison W. T. A. Triethanolammonium dihydrogenphosphite // *Acta Cryst.* – 2003. – Vol. E59. – P. o1267–o1269.
72. Demir S., Yılmaz V. T., Harrison W. T. A. Triethanolammonium dihydrogenphosphate // *Acta Cryst.* – 2003. – Vol. E59. – P. o907–o909.
73. Fundamensky V. S., Kochina T. A., Kondratenko Y. A., Zolotarev A. A., Vlasov Yu. G., Ignatyev I. S. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 230. – P. 113–120.
74. Voronkov M. G., Albanov A. I., Aksamentova T. N., Chipanina N. N., Adamovich S. N., Mirskov R. G., Kochina T. A., Vrazhnov D. V., Litvinov M. Yu. Tris(2-hydroxyethyl) ammonium salts: 2,8,9-trihydroprotatranes // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2009. – Vol. 79. – P. 2339–2346.
75. Kondratenko Yu. A., Kochina T. A., Fundamensky V. S., Vlasov Yu. G. Triethanolammonium salts of biologically active carboxylic acids // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2015. – Vol. 85. № 12. – P. 2710–2714.
76. Kondratenko Y., Kochina T., Fundamensky V., Ignatyev I., Panikorskii T., Nyanikova G. Triethanolammonium salicylate – protic alkanolammonium ionic liquid // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 221. – P. 1218–1224.
77. Greaves T. L., Weerawardena A., Krodzewska I., Drummond C. J. Protic ionic liquids: Physicochemical properties and behavior as amphiphile self-assembly solvents // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112. – P. 896–905.
78. a). Shmukler L. E., Gruzdev M. S., Kudryakova N. O., Fadeeva Yu. A., Kolker A. M., Safonova L. P. Thermal behavior and electrochemistry of protic ionic liquids on the base of triethylamine with different acids // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 109664–109671.
b). Shmukler L. E., Gruzdev M. S., Kudryakova N. O., Fadeeva Yu. A., Kolker A. M., Safonova L. P. Triethylammonium-based protic ionic liquids with sulfonic acids: phase behavior and electrochemistry // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 266. – P. 139–146.

79. Nakamoto H., Watanabe M. Bronsted acid–base ionic liquids for fuel cell electrolytes // Chem. Commun. – 2007. – V. 43. – P. 2539–2541.
80. Belieres J.-Ph., Angell C. A. Protic ionic liquids: Preparation, characterization, and proton free energy level representation // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111. – P. 4926–4937.
81. Zhao Ch., Burrell G., Torriero A. A. J., Separovic F., Dunlop N. F., MacFarlane D. R., Bond A. M. Electrochemistry of Room Temperature Protic Ionic Liquids // J. Phys. Chem. B. – 2008. – Vol. 112. – P. 6923–6936.
82. Martinez M., Iojoiu C., Judeinstein P., Cointeaux L., Lepretre J.-C., Sanchez J.-Y. Proton conducting ionic liquid electrolyte for high temperature PEMFC // ECS Trans. – 2009. – Vol. 25. – P. 1647–1657.
83. Martinez M., Molmeret Y., Cointeaux L., Iojoiu C., Lepretre J.-C., El Kissi N., Judeinstein P., Sanchez J.-Y. Proton-conducting ionic liquid-based Proton Exchange Membrane Fuel Cell membranes: The key role of ionomer-ionic liquid interaction // J. Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 5829–5839.
84. Lebga-Nebane J. L., Rock S. E., Franclemont J., Roy D., Krishnan S. Thermophysical properties and proton transport mechanisms of trialkylammonium and 1-Alkyl-1H-imidazol-3-ium protic ionic liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – Vol. 51. – P. 14084–14098.
85. Iojoiu C., Martinez M., Hanna M., Molmeret Y., Cointeaux L., Lepretre J.-C., El Kissi N., Guindet J., Judeinstein P., Sanchez J.-Y. PILs-based Nafion membranes: a route to high-temperature PEMFCs dedicated to electric and hybrid vehicles // Polym. Adv. Technol. – 2008. – Vol. 19. – P. 1406–1414.
86. Di Noto V., Piga M., Giffin G. A., Lavina S., Smotkin E. S., Sanchez J.-Y., Iojoiu C. Influence of anions on proton-conducting membranes based on neutralized Nafion 117, triethylammonium methanesulfonate, and triethylammonium perfluorobutanesulfonate. 1. Synthesis and properties // J. Phys. Chem. C. – 2012. – Vol. 116. – P. 1361–1369.
87. Iojoiu C., Judeinstein P., Sanchez J.-Y. Ion transport in CLIP: Investigation through conductivity and NMR measurements // Electrochim. Acta. – 2007. – Vol. 53. – P. 1395–1403.
88. Iojoiu C., Hana M., Molmeret Y., Martinez M., Cointeaux L., El Kissi N., Teles J., Lepretre J.-C., Judeinstein P., Sanchez J.-Y. Ionic liquids and their hosting by polymers for HT-PEMFC membranes // Fuel Cells. – 2010. – Vol. 10. №. 5. – P. 778–789.
89. Song X., Kanzaki R., Ishiguro Sh., Umebayashi Y. Physicochemical and acid-base properties of a series of 2-Hydroxyethylammonium-based protic ionic liquids // Anal. Sci. – 2012. – V. 28. – P. 469–474.
90. Smith G., Wermuth U. D., Sagatys D. S. Hydrogen bonding in proton-transfer compounds of 5-Sulfosalicylic acid with a series of aliphatic nitrogen Lewis bases // J. Chem. Crystallogr. – 2011. – Vol. 41. – P. 17–25.
91. Timperman L., Skowron P., Boisset A., Galiano H., Lemordant D., Frackowiak E., Beguin F., Anouti M. Triethylammonium bis(tetrafluoromethylsulfonyl)amide protic ionic liquid as an electrolyte for electrical double-layer capacitors // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 8199–8207.
92. Matsumoto H., Sakaebe 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. Power Sources. – 2005. – Vol. 146. – P. 45–50.
93. Susan Md. A. B. H., Noda A., Mitsushima S., Watanabe M. Bronsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors // Chem. Commun. – 2003. – Vol. 8. – P. 938–939.
94. Shen Y., Kennedy D. F., Greaves T. L., Weerawardena A., Mulder R. J., Kirby N., Song G., Drummond C. J. Protic ionic liquids with fluorine anions: physicochemical properties and self-assembly nanostructure // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. – P. 7981–7992.

95. Asghar M. A., Zhang J., Han Sh., Sun Z., Ji Ch., Zeb A., Luo J. Triethylammonium picrate: An above-room-temperature phase transition material to switch quadratic nonlinear optical properties // *Chin. Chem. Lett.* – 2018. – Vol. 29. – P. 285–288.
96. Gruzdev M. S., Shmukler L. E., Kudryakova N. O., Kolker A. M., Safonova L. P. Synthesis and properties of triethanolamine-based salts with mineral and organic acids as protic ionic liquids // *J. Mol. Liq.* – 2018. – Vol. 249. – P. 825–830.
97. Udupa M. R. Thermal behaviour of triethanolammonium halides // *Thermochim. Acta.* – 1983. – Vol. 61. – P. 247–249.
98. Al-Resayes S. I., Khan A. A., Azam M., Trzesowska-Kruszynska A., Kruszynski R., Oves M. Synthesis, physico-chemical and antimicrobial studies of ionic liquid // *Asian J. Chem.* – 2014. – Vol. 26. – P. 887–890.
99. Pinkert A., Ang K. L., Marsh K. N., Pang Sh. Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. – P. 5136–5143.
100. Xiao Liang Yuan, Suo Jiang Zhang, Xing Mei Lu. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO_2 // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P. 596–599.
101. Gruzdev M. S., Shmukler L. E., Kudryakova N. O., Kolker A. M., Sergeeva Yu. A., Safonova L. P. Triethanolamine-based protic ionic liquids with various sulfonic acids: Synthesis and properties // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 242. – P. 838–844.
102. Kondratenko Yu. A., Kochina T. A., Fundamenskii V. S. Protic alkanolammonium ionic liquids based on triethanolammonium salts of carboxylic acids // *Glass Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 42. № 6. – P. 621–626.
103. Rong H., Li W., Chen Z., Wu X. Glutamic acid cation based ionic liquids: Microwave synthesis, characterization, and theoretical study // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – Vol. 112. – P. 1451–1455.
104. Ueno K., Zhao Z., Watanabe M., Angell C. A. Protic ionic liquids based on decahydroisoquinoline: Lost superfragility and ionicity–fragility correlation // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 63–70.
105. Zhang S., Sun N., He X., Lu X., Zhang X. Physical properties of ionic liquids: Database and evaluation // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2006. – V. 35. – P. 1475–1517.
106. Wójnarowska Z., Paluch M. Recent progress on dielectric properties of protic ionic liquids // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2015. – Vol. 27. – P. 073202 (20 pages).
107. Wójnarowska Z., Wang Y., Pionteck J., Grzybowska K., Sokolov A. P., Paluch M. High pressure as a key factor to identify the conductivity mechanism in protic ionic liquids // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 111. – P. 225703.
108. Lu X., Burrell G., Separovic F., Zhao Ch. Electrochemistry of room temperature protic ionic liquids: A critical assessment for use as electrolytes in electrochemical applications // *J. Phys. Chem. B.* – 2012. – Vol. 116. – P. 9160–9170.

Глава 6

ИММОБИЛИЗОВАННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

И. Г. Тарханова, В. М. Зеликман, Б. В. Романовский

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) успешно применяются во многих областях современной химии: как растворители в тонком органическом синтезе, в качестве экстрагентов, электролитов в твердых источниках тока, теплоносителей, а также компонентов ракетного топлива и смазочных материалов. В то же время в катализе широкое применение ИЖ ограничено целым рядом проблем, связанных с высокой вязкостью и, как следствие, низкими коэффициентами диффузии компонентов реакционных систем. Немаловажным обстоятельством также является относительно высокая стоимость ИЖ по сравнению с традиционными растворителями и сложность их очистки для повторного использования. Одним из путей решения этих проблем является нанесение тонких слоев ИЖ на поверхность минеральных и полимерных подложек. В виде нанослоев, иммобилизованных ковалентно или адсорбционно на поверхности пористого носителя, ИЖ играют роль своеобразных 2D-растворителей и стабилизаторов активного соединения (системы SILP – supported ionic liquid phase). Нанесенные ИЖ сами могут являться катализаторами, если активный компонент входит в состав их катионной или анионной части (системы SILC – supported ionic liquid catalyst). Для физически адсорбированных ИЖ в современной литературе используют также понятия SCILL (solid catalyst with an ionic liquid layer) и SCAILP (supported catalytically active ionic liquid phase); они являются аналогом систем SILC, полученных ковалентным закреплением.

Концепция нанесенных или иммобилизованных ИЖ, сформулированная одним из основоположников этого направления Р. Ферманом, «обладает большим креативным потенциалом, способствующим

появлению новых, перспективных направлений в науке о материалах». Благодаря большому многообразию носителей, катионов и анионов ИЖ возникает возможность создания широкого спектра новых функциональных материалов, некоторые из которых обладают уникальными свойствами. Стремительный рост исследований и публикаций, в том числе патентной литературы, по данной тематике свидетельствует о перспективности нового направления не только в научном, но и прикладном аспектах. По данным Р. Ферманна, в 2012 г. одна из нефтехимических компаний сообщила о разработке процесса адсорбционной очистки газов, где используется 60 тонн сорбента с нанесенной ИЖ. Это – первый пример крупномасштабного применения такой техники в промышленности [1].

С инженерной точки зрения, новые SILP-материалы обладают рядом достоинств, выгодно отличающих их от классических межфазных систем:

- высокая площадь поверхности, определяемая структурой носителя;
- использование тонкого слоя ИЖ, позволяющее решить проблемы массопереноса и высокой вязкости;
- возможность выбора фазы для селективного растворения субстратов, интермедиатов или продуктов каталитических реакций, направленного создания условий повышения селективности процесса;
- термическая стабильность полученных композиций, зачастую превышающая стабильность исходной ИЖ;
- возможность использования полученных материалов как в реакторе с неподвижным слоем, так и в кипящем слое;
- простота выделения катализатора из реакционной среды для повторного использования.

6.1. Синтез иммобилизованных ИЖ

В современной литературе рассматриваются три основных подхода к синтезу иммобилизованных ИЖ. Первый – это ковалентное связывание катиона или аниона с поверхностью: в случае оксида кремния – через формирование силоксановой связи; в случае органических полимеров или углерода – алкильных или алкоксильных мостиков. Несмотря на довольно сложный синтез таких композиций, они широко применяются в катализе, что связано, в первую очередь, с их высокой стабильностью, а также возможностью создания активных центров заданного строения. Ко второму способу иммо-

билизации ИЖ относится сравнительно простое в препаративном отношении получение адсорбционных слоев ИЖ на поверхности пор носителя. Достоинством данного подхода является, прежде всего, возможность дизайна гибридных материалов за счет использования широкого круга ИЖ, а также оксидных, углеродных и полимерных органических носителей. Кроме того, таким путем возможно импрегнирование большего, чем в первом случае, количества ИЖ, что в ряде случаев положительно влияет на катализ. Третий подход заключается в одновременном синтезе силикатного материала и *in-situ* капсулировании ИЖ в пористом каркасе носителя. Таким способом получают композиции на носителях типа SBA-15 или MCM-41, при этом ИЖ может быть как ковалентно связанной, так и физически адсорбированной внутри каналов мезопористых материалов. Главным достоинством таких систем является устойчивость нанесенной ИЖ к вымыванию с подложки. Возможно также совместное использование разных подходов, в частности ковалентное связывание ИЖ с поверхностью, последующее нанесение слоя другой ИЖ, обеспечивающей селективную экстракцию субстрата, и формирование в этой комбинированной фазе активного центра. Этот трудоемкий метод получения катализаторов был применен авторами работы [2] для получения катализатора стереоселективного гидрирования ароматических кетонов, по активности сопоставимого с рутениевым комплексом в гомогенном катализе (рис. 6.1).

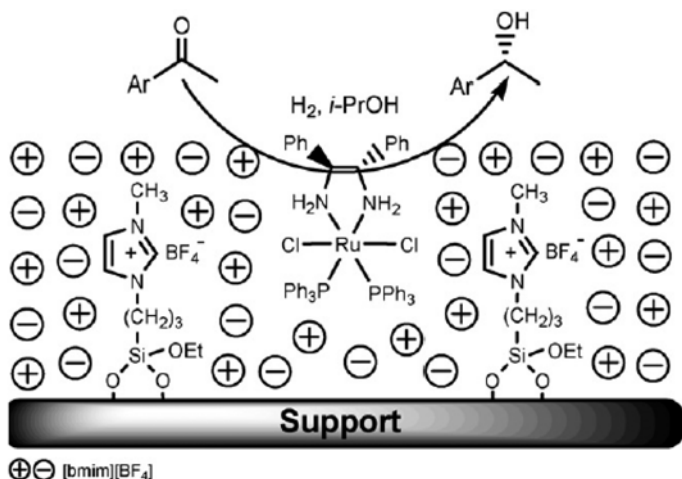


Рис. 6.1. Катализатор стереоселективного гидрирования на основе иммобилизованных разными методами ИЖ ([2])

Рассмотрим указанные подходы более подробно. Ковалентное связывание ИЖ с неорганической оксидной поверхностью обычно проводят на различных кремнеземах, как аморфных, так и упорядоченного мезопористого строения. Как правило, таким путем получают производные имидазолия, пиридиния, фосфония, реже – алкиламмония. На **рис. 6.2** представлена схема синтеза имидазольной ИЖ и ее последующей иммобилизации на поверхность силикагеля: сначала путем кватернизации органического основания, например метилимидазола (МИМ) 1-хлорпропилтриэтоксисиланом (1-CPTES) – получают ИЖ, катион которой имеет «якорную» триэтоксигруппу [3, 4]. Силилирование SiO_2 , имеющего на поверхности реакционноспособные OH -группы, функционализированной ИЖ приводит к возникновению прочной химической связи Si-O-Si между ее катионом и поверхностью. После пришивки проводят замещение аниона с образованием металлсодержащего производного.

Основным недостатком данного метода является высокая вероятность частичной декватернизации ИЖ, например тетраалкиламмония, при длительном кипячении с носителем, которое требуется для образования силанольных связей. Поэтому таким методом обычно иммобилизуют стабильные, например имидазольные или пиридиниевые ИЖ, а в случае устойчивости аниона возможно нанесение

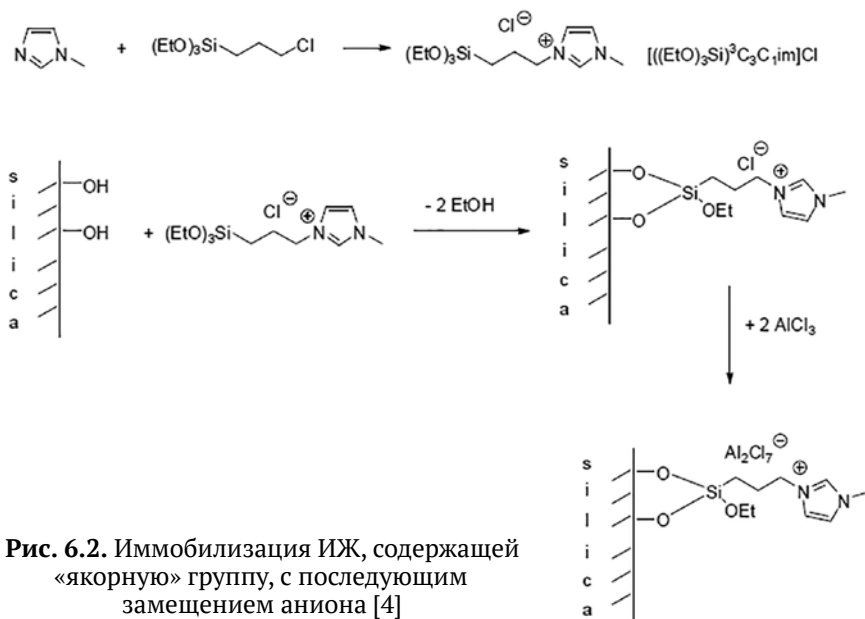


Рис. 6.2. Иммобилизация ИЖ, содержащей «якорную» группу, с последующим замещением аниона [4]

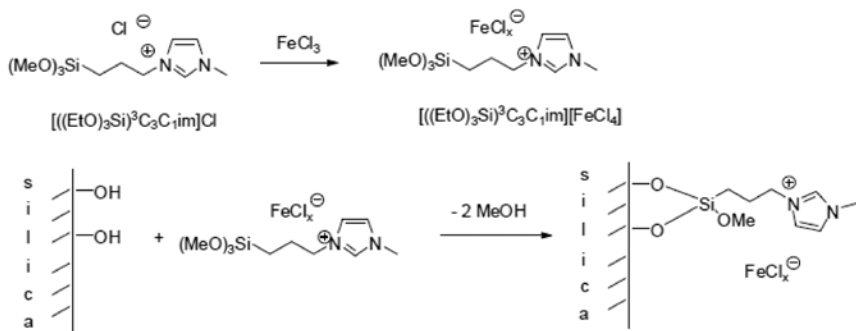


Рис. 6.3. Иммобилизация ИЖ с металлсодержащим анионом [4]

заранее приготовленной металлсодержащей ИЖ с «якорной» группой (**рис. 6.3**).

Для ИЖ, склонных к декватернизации, можно использовать метод «сборки»: последовательно проводить закрепление галогеналкильного фрагмента с «якорной» группировкой, его кватернизацию с азотсодержащим соединением и замещение аниона (**рис. 6.4**).

Основным недостатком такого синтеза является высокий расход амина, которым необходимо пропитывать модифицированный силикагель, а затем удалять после кватернизации. С другой стороны, он позволяет получить более равномерное распределение модификатора на поверхности и, как следствие, большую однородность активных центров. Возможно, поэтому авторам [5] таким методом удалось получить катализатор, более активный в реакции Принса, по сравнению с аналогом, синтезированным по схеме на **рис. 6.2**.

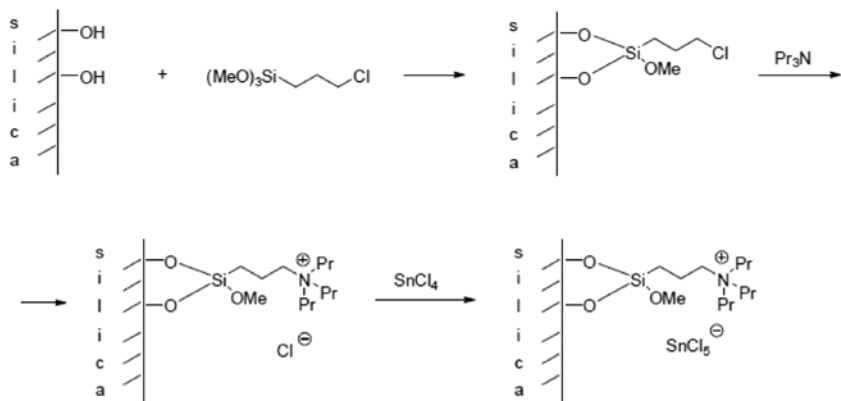


Рис. 6.4. Ступенчатое проведение синтеза иммобилизованной ИЖ [4]

Описанные выше методы (рис. 6.2–6.4) предполагают использование силикатных носителей, таких как силикагель, силихром, MCM-41, SBA-15, SBA-16, KIT-6. Считается, что для эффективной иммобилизации диаметр пор носителя должен лежать в интервале 10–50 нм, поэтому применение цеолитов довольно ограничено. Одним из немногих примеров является работа [6], в которой авторы провели ковалентную иммобилизацию хлорида 1-(триэтоксисилпропил)-3-метилимидазолия на цеолите MFI с иерархической структурой, с последующим введением палладия в слой ИЖ для получения катализатора реакции Сузуки (рис. 6.5).

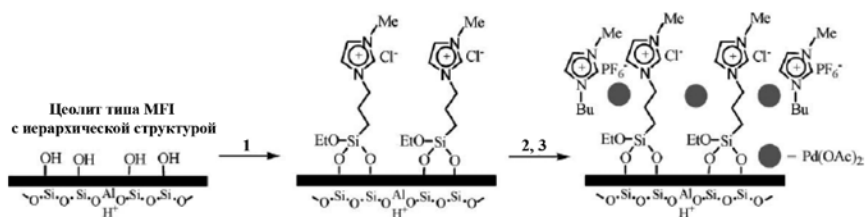


Рис. 6.5. Получение катализатора на основе цеолита MFI с привитой ИЖ [6, 7]

Для синтеза композиций с иммобилизованными ИЖ чаще всего используют мезоструктурированные синтетические носители типа MCM-41 и SBA-15. Это обусловлено их высокой удельной поверхностью (до 1500 м²/г), пространственно упорядоченной системой пор строго одинакового размера и термической стабильностью вплоть до 800 °С, позволяющей использовать такие материалы для проведения реакций при достаточно высоких температурах. В основе их получения лежит принцип мицеллярного темплатирования. Темплаты, которые представляют собой ионогенные или неионогенные ПАВ, при добавлении в исходный раствор образуют наноразмерные мицеллы, на которых, как на матрицах, формируется каркас мезопористого молекулярного сита с заданными структурными и текстурными характеристиками. Чаще всего роль темплатов выполняют четвертичные аммониевые соли с длиной углеводородной цепи от C₈ до C₁₆, например бромид цетилтриметиламмония; реже используют амины с длиной цепи до C₂₂, а также пиридиновые производные. В качестве неорганических прекурсоров используют силикат натрия, аэросил или тетраэтоксисилан. Образующиеся в водных растворах силикат-ионы конденсируются и формируют вокруг мицеллы ПАВ силикатный каркас, морфология которого определяется типом и раз-

мером мицеллы. Конечной стадией процесса получения мезопористого силиката является удаление темплата путем термического или микроволнового отжига, экстракции, приводящих к образованию твердого пористого силикатного остова. Направленное изменение размера мезопор достигается путем удлинения углеводородной цепи в молекуле, использующейся при синтезе ПАВ, а также введение добавок-экспандеров. Такой материал можно использовать для последующей иммобилизации ИЖ, однако при этом будет задействована в основном внешняя поверхность носителя (**рис. 6.5**). Чтобы получить материал, содержащий привитую ИЖ внутри мезопор, синтез мезопористого материала и прививку ИЖ проводят одновременно (золь-гель метод), как показано на **рис. 6.6**.

В литературе отсутствуют данные о ковалентном закреплении ИЖ на поверхности оксида алюминия, хотя работы по его модификации силоксанами и другими кремниевыми производными ведутся на протяжении многих лет [9]. В качестве исходного носителя используют различные марки γ - Al_2O_3 [10, 11], а также его нановолокнистую модификацию нафен [12]. На **рис. 6.7** представлен наиболее распространенный способ получения модифицированного Al_2O_3 , аналогичный способу пришивки галогеналкильного фрагмента с «якорной» группировкой на поверхность SiO_2 . В принципе такая группировка может быть использована для получения иммобилизованной ИЖ методом

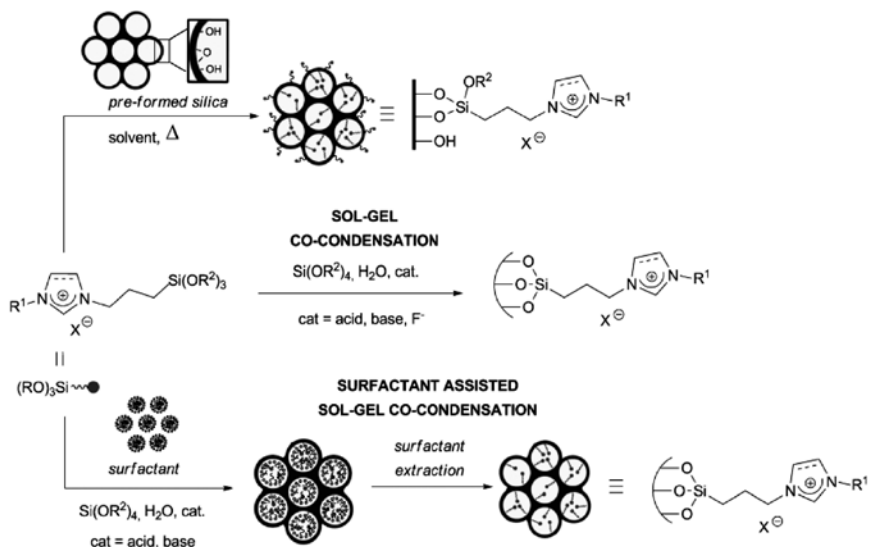


Рис. 6.6. Получение иммобилизованной ИЖ в молекулярных ситах [8]

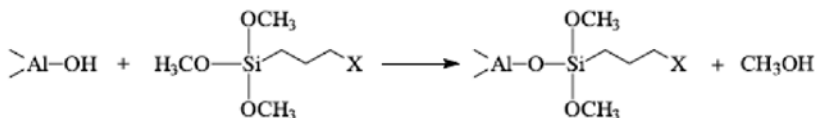


Рис. 6.7. Получение модифицированного оксида алюминия [13]

сборки (рис. 6.4), однако работы в этом направлении в настоящее время практически не ведутся.

Пришивка ИЖ к поверхности оксидов может быть проведена не только через органический катион, но и через анион, например хлоридный комплекс металла. На рис. 6.8 приведен такой путь получения хлоралюминатных производных имидазолия.

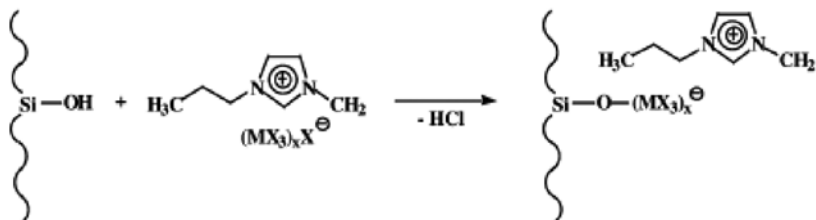


Рис. 6.8. Иммобилизация ИЖ через металлсодержащий анион [14]

Данная методика была применена для модификации не только кремнезема, но и других оксидных материалов [15]. Полученные образцы подвергались длительной экстракции хлористым метилом для удаления непривитой ИЖ. Результаты измерения содержания ИЖ до и после экстракции приведены на рис. 6.9.

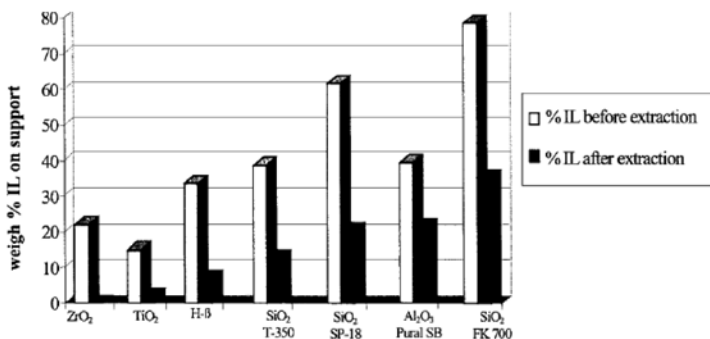


Рис. 6.9. Содержание ИЖ на различных носителях до и после экстракции CH_2Cl_2 [15]

Как видно из рисунка, наилучшие результаты получены на оксиде кремния различных марок и оксиде алюминия, хуже проявил себя цеолит Н-β, минимальное количество ИЖ оставалось на TiO_2 и ZrO_2 . На основании этих данных авторы сделали вывод о том, что оксиды циркония и титана не образуют структур, приведенных на **рис. 6.7**, вследствие низкого содержания реакционноспособных гидроксильных групп на их поверхности, в то время как оксид алюминия способен к образованию ковалентной связи Al-O-Al с хлоралюминатом. Этот вывод также подтверждает сравнение текстурных характеристик образцов и исходных носителей (**табл. 6.1**).

В качестве носителей можно использовать углеродные материалы, одним из достоинств которых является их высокая удельная поверхность, в некоторых случаях превышающая $1500 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, они характеризуются достаточной механической прочностью и химической стабильностью. В работах [16, 17] предложено использовать углеродные нанотрубки для закрепления производных имидазолия (**рис. 6.10**).

В более поздних работах углеродные нанотрубки были применены для закрепления полимерных ИЖ [18] (**рис. 6.11**). Последующее введение палладиевых наночастиц позволило получить образец, активный в электрокаталитическом восстановлении кислорода.

Таблица 6.1. Текстурные характеристики исходных носителей и после модификации $[\text{btim}]/[\text{Cl}]$ [15]

Носитель (марка)	Состав	$S_{\text{пов}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$d_{\text{пор}}$ (Å)
T-350	SiO_2	168	156
T-350/Al-IL	$\text{SiO}_2/\text{Al-IL}$	150	147
Pural SB	Al_2O_3	201	75
Pural SB	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-IL}$	167	73
FK700	SiO_2	391	60
FK700/Al-IL	$\text{SiO}_2/\text{Al-IL}$	306	59
SP18	SiO_2	254	234
SP18/Al-IL	$\text{SiO}_2/\text{Al-IL}$	203	222
H-beta ($\text{Si}/\text{Al} = 13.8$)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	328	-
H-beta/Al-IL	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-IL}$	306	-
TiO_2	TiO_2	29	214
$\text{TiO}_2/\text{Al-IL}$	$\text{TiO}_2/\text{Al-IL}$	25	214
ZrO_2	ZrO_2	31	222
$\text{ZrO}_2/\text{Al-IL}$	$\text{ZrO}_2/\text{Al-IL}$	31	202

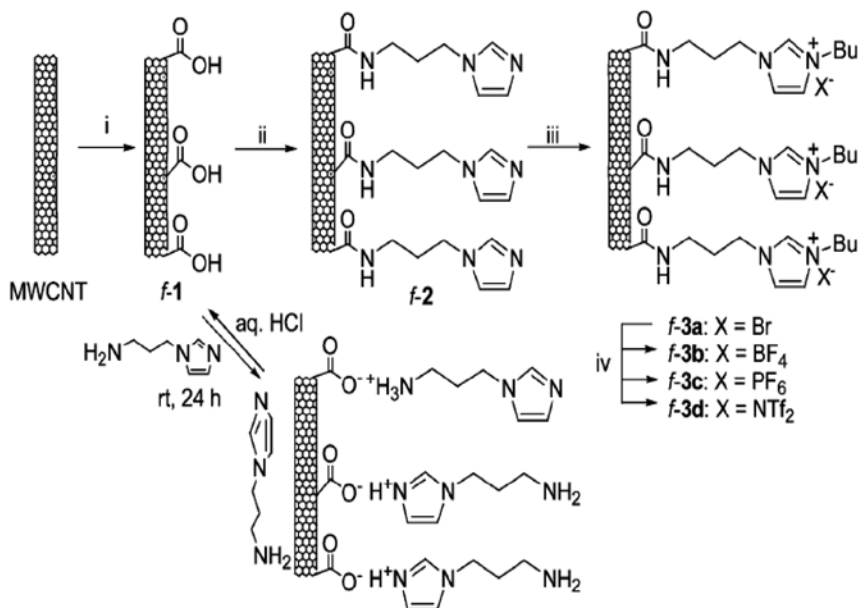


Рис. 6.10. Синтез иммобилизованных ИЖ на углеродном носителе, обработанном 60 %-й HNO_3 [16]

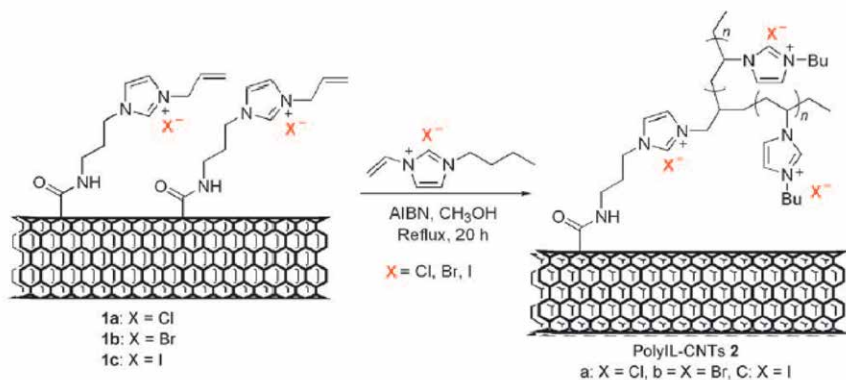


Рис. 6.11. Получение полимерных ИЖ, иммобилизованных на углеродных нанотрубках [18]

Работы по получению полимерных ИЖ из виниловых производных или их сополимеризацией с другими мономерами подробно освещены в книге [19], и их анализ выходит за рамки данного обзора.

В последние годы был опубликован целый ряд работ по получению каталитических систем с ИЖ, нанесенных на полимерные материалы. В качестве носителей используют синтетические полимеры на основе полистирола [20] или дивинилбензола [21]. Химическое связывание ИЖ с такого рода подложками происходит через активацию функциональных групп полимера. Схема синтеза приведена ниже (**рис. 6.12**) [22].

Полученные материалы использованы для адсорбции тиюфеновых производных из нефтяного сырья.

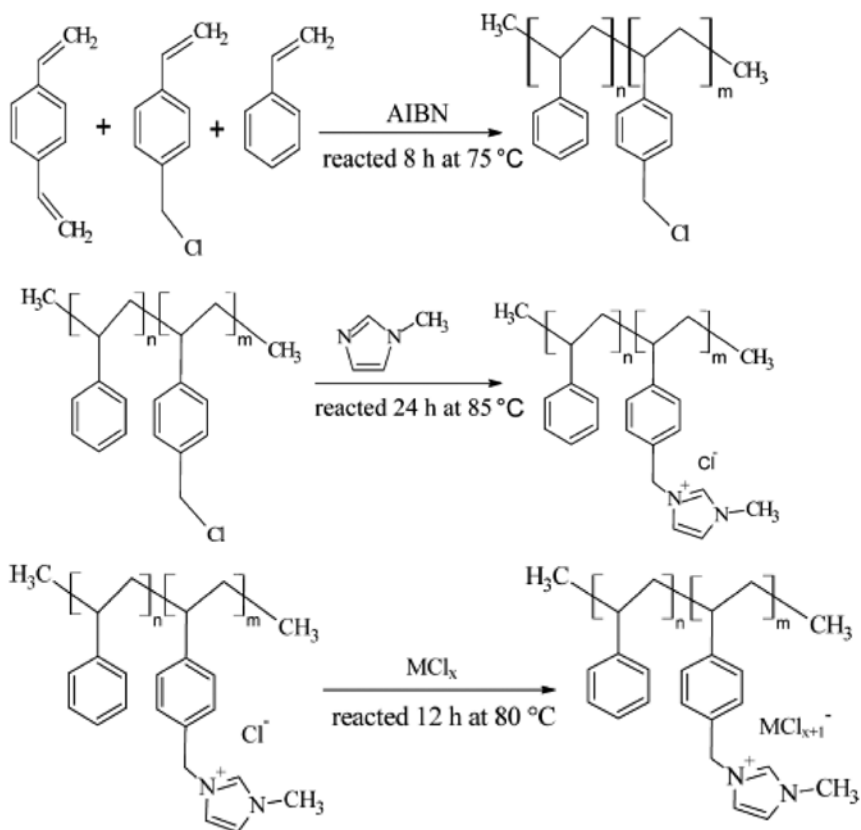


Рис. 6.12. Синтез иммобилизованных на полимерную подложку ИЖ на основе хлорида имидазолия и хлоридов металлов CuCl , ZnCl_2 , FeCl_3

Имобилизация ИЖ путем ковалентного связывания, позволяющая получить устойчивые к вымыванию активной фазы материалы, имеет целый ряд ограничений, связанных, прежде всего, со сложностью синтеза и ограниченным выбором подложек. Гораздо более распространенными методами являются адсорбция и инкапсулирование ИЖ в поры носителя в ходе его получения. Стратегия синтеза определяется природой носителя и назначением получаемого материала [23]. Синтез золь-гель методом *in situ* проводят двумя возможными путями – гидролитическим и негидролитическим. Типичный пример такого синтеза, впервые предложенный авторами [24], включает стадии гидроксирования, этерификации и конденсации. Тетраэтил- или тетраметилоксисилан, муравьиную или соляную кислоту и ИЖ смешивают в эквимольном соотношении в метиловом или этиловом спирте. Время образования геля зависит от условий синтеза, природы реагентов и составляет от нескольких дней до нескольких часов в случае, если реакцию проводить в ультразвуковой ванне. Авторами [25] предложен аналогичный метод получения гибридных материалов на основе ИЖ- Al_2O_3 . В качестве исходных веществ использовали трибутоксид алюминия, бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат, пропанол-1, воду и HCl как кислотный катализатор. Выдерживание геля проводили в течение 2 дней при 120°C . По мнению авторов, в данной композиции имеет место сильное взаимодействие между матрицей и ионами ИЖ [26].

Широко применяется метод темплатирования, позволяющий проводить инкапсулирование ИЖ в микро- и мезоструктурированные материалы [27]. Методика синтеза *in situ* используется также для получения продуктов включения ИЖ в металлоорганические каркасные структуры (MOFs) [28], углеродные материалы [29], SnO_2 [30].

Другой подход предполагает синтез ИЖ в порах носителя – метод «ship-in-bottle» (рис. 6.13) [23, 31–33].

С учетом размеров пор и молекул ИЖ данный метод пригоден для микропористых носителей, таких как цеолиты и MOF, а полученные материалы используются в основном как адсорбенты для поглощения газов (CO_2) и извлечения полярных микропримесей (например, тиофеновых производных из углеводородного сырья).

Наиболее простым методом является иммобилизация ИЖ путем адсорбции. Данная методика позволяет наносить ИЖ из раствора в подходящем растворителе и получать материалы с различным содержанием ИЖ. Следует, однако, учитывать, что условия синтеза оказывают сильное влияние на распределение ИЖ в порах носителя. Прежде всего, это подготовка носителя, предполагающая полное удаление адсорбированной воды и других веществ с внутренней и

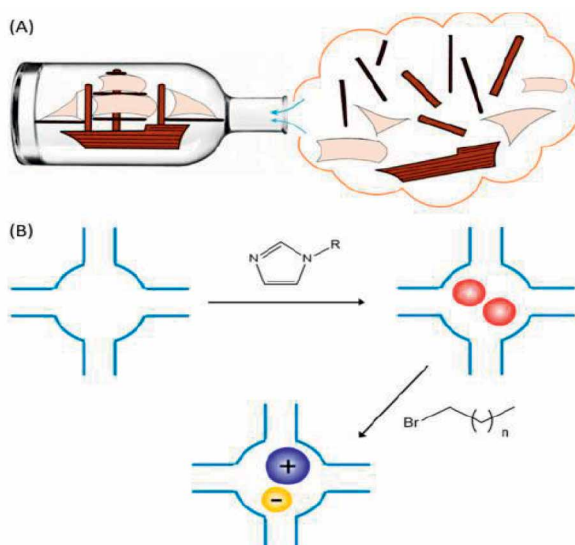


Рис. 6.13. Метод «ship-in-bottle» (A) и его применение для иммобилизации ИЖ (B) [23].

внешней поверхности пористого материала. Кроме того, важную роль играет обработка после нанесения раствора ИЖ. Как видно из **рис. 6.14**, использование вакуума для удаления растворителя при-

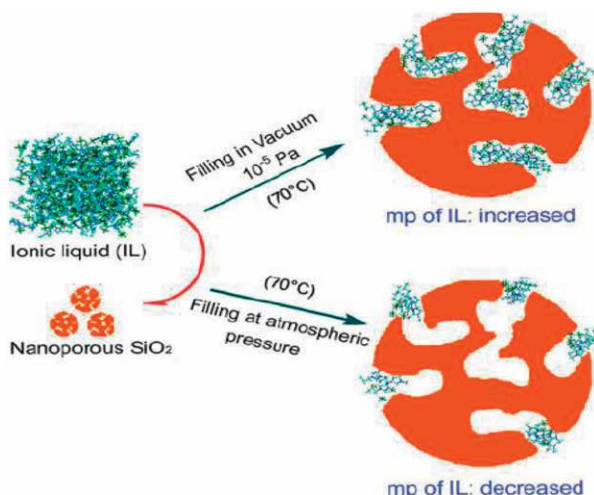


Рис. 6.14. Влияние давления на иммобилизацию ИЖ [34]

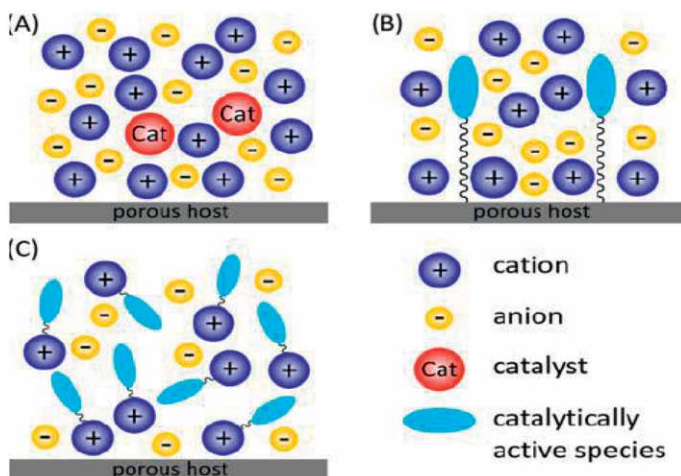


Рис. 6.15. Иллюстрация методов SILP (A), SCILL (B), SCAILP (C) [23]

водит к более глубокому проникновению вязкой ИЖ в поры носителя, в то время как проведение этой процедуры при давлении, близком к атмосферному, приводит к тому, что ИЖ остается на внешней поверхности или в устьях пор. Очевидно, что это приводит к меньшей устойчивости, к вымыванию ИЖ и различию в физико-химических свойствах, в частности в термостабильности полученных материалов.

Метод адсорбции позволяет регулировать количество слоев ИЖ на поверхности носителя. В большинстве случаев при синтезе каталитически активных образцов методом адсорбции получают многослойное заполнение поверхности, как показано на **рис. 6.15**.

Монослойное заполнение поверхности в катализе применяют в том случае, когда одновременно: 1) ИЖ обладает высокой вязкостью и, находясь в виде фазы, препятствует диффузии субстратов или продуктов реакции; 2) активный центр находится в анионной или катионной части ИЖ; 3) имеет место сильное межмолекулярное взаимодействие между функциональными группами поверхности и ИЖ. При этом может быть получен катализатор, устойчивый к вымыванию активной фазы. Такие слои обычно формируют в микропористых носителях, когда размер молекул ИЖ соизмерим с размером поры (**рис. 6.16**).

Характер заполнения в этом случае определяется природой ионов ИЖ и поверхности. Для SiO_2 наблюдаются следующие закономерности: ИЖ с гидрофобными заместителями (например, имидазолий, содержащий группы $\text{C}_4\text{--C}_8$) в большей степени склонна к самоассо-

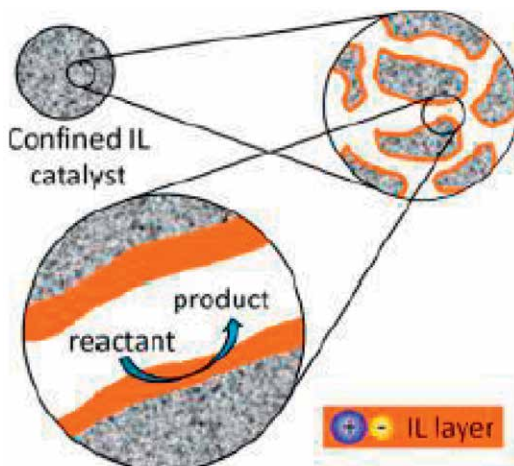


Рис. 6.16. Монослойное заполнение микропористого носителя ИЖ [35]

циации, чем к взаимодействию с поверхностью, поэтому имеет место островковое, а не монослойное распределение ИЖ на поверхности. С другой стороны, для трех производных имидазолия: $[\text{HMIm}][\text{NTf}_2]$, $[\text{HMIm}][\text{TfO}]$ и $[\text{HMIm}][\text{OAc}]$ с одинаковыми катионами – наблюдается сильная зависимость характера распределения от природы аниона: ИЖ с $[\text{TfO}]$ и $[\text{OAc}]$ в силу специфических взаимодействий с поверхностью образуют монослой, в то время как не склонный к координации $[\text{NTf}_2]$ способствует образованию агрегатов. Эта закономерность тем более относится к ИЖ с гидрофобными анионами типа $[\text{PF}_6]$.

В качестве носителей для получения композиций методом адсорбции используют также углеродные материалы, в том числе нанотрубки [36–38], графен [39], металлоорганические каркасные структуры [23], пористые металлы: Ag [40], Au [41], Pt [42]. Последние получают прямым восстановлением соли металла в ИЖ-матрице с последующим удалением избытка ИЖ подходящим растворителем.

Полимерные органические матрицы, в том числе природного происхождения, например хитозан, также нашли применение в качестве пористых носителей для нанесения ИЖ, в том числе для получения катализаторов [43, 44].

6.2. Физико-химические свойства композиций с иммобилизованными ИЖ

6.2.1. Текстульные характеристики

Иммобилизация ИЖ оказывает сильное влияние на свойства носителя, в частности размер и форму частиц, площадь поверхности, диаметр и объем пор. При использовании структурированных мезопористых материалов возникает вопрос, сохраняют ли эти носители пространственно упорядоченную структуру после прививки ИЖ на их поверхность. Получить информацию о структуре мезопористых материалов позволяет метод малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРРИ). По набору дифракционных пиков можно определить параметры элементарной ячейки сита, а также толщину стенок его каналов [45]. Так, в работе [46] методом МУРРИ проведено исследование образцов MCM-41 и SBA-15, модифицированных ИЖ (**рис. 6.17**). Из анализа дифрактограмм видно, что, несмотря на снижение интенсивности рефлексов и смещения полос в сторону больших углов, гексагональная структура носителей сохраняется.

Методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) позволяют получить информацию о морфологии частиц материала, форме, размерах и пространственном упорядочении мезопор, а также о дефектах структуры. Они также позволяют наблюдать, претерпевает ли твердый материал структурные изменения после иммобилизации на нем ИЖ. Так, на микрофотографии ПЭМ катализатора (**рис. 6.18**), который был получен авторами [47]

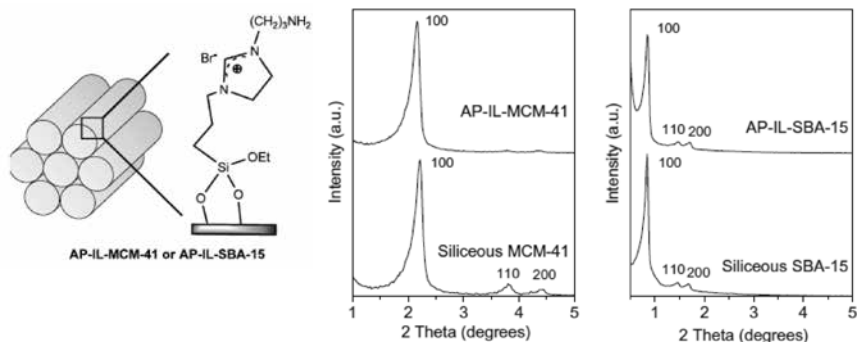


Рис. 6.17. Схема модифицирующего слоя и дифрактограммы МУРРИ исходных и модифицированных ИЖ носителей MCM-41 и SBA-15 работе [46]

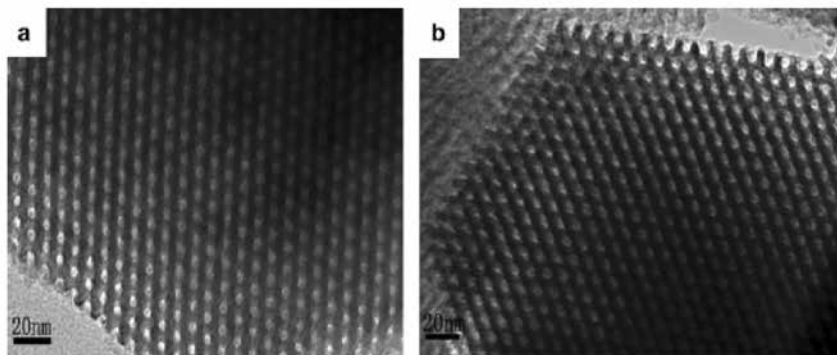


Рис. 6.18. Микрофотографии ПЭМ мезопористого силиката SBA-15 до обработки (а) и модифицированного CuBr_2 -Py ИЖ (b) [47]

путем прививки пиридиниевой ИЖ на мезопористый SBA-15, четко видно, что сотовая структура, характерная для этого материала, не претерпевает заметных изменений.

С другой стороны, в зависимости от условий синтеза и количества нанесенной ИЖ, морфология неорганического пористого носителя может меняться. Так, в работе [48] исследовали молекулярное сито SBA-15, химически модифицированное имидазольной ИЖ. При сравнении микрофотографий СЭМ на **рис. 6.19** видно, что в ходе синтеза происходят изменение формы и фрагментация исходных частиц, причем изменения материала тем более заметны, чем выше концентрация ИЖ в силикате. Для носителя с малым размером пор (МСМ-41 с диаметром пор около 2 нм), напротив, наблюдалось слипание исходных сферических частиц и образование более крупных агрегатов (**рис. 6.20**) [7]. По мнению авторов, к агрегации микронных частиц силикатного материала приводит то обстоятельство, что при ковалентной иммобилизации ИЖ большая или меньшая часть модификатора прививается не только к внутренней поверхности мезопористого носителя, но и к его внешней поверхности. В этом случае локализованные на ней молекулы ИЖ, располагающие одной или даже двумя свободными «якорными» метоксильными группами, могут играть роль своеобразных межчастичных линкеров, что и приводит к наблюдаемому эффекту.

Общепринятым методом определения текстурных характеристик, таких как удельная поверхность, объем и диаметр пор, а также их распределение по размерам, является низкотемпературная адсорбция азота. Применительно к системам с иммобилизованными ИЖ низкотемпературная адсорбция позволяет оценить степень заполне-

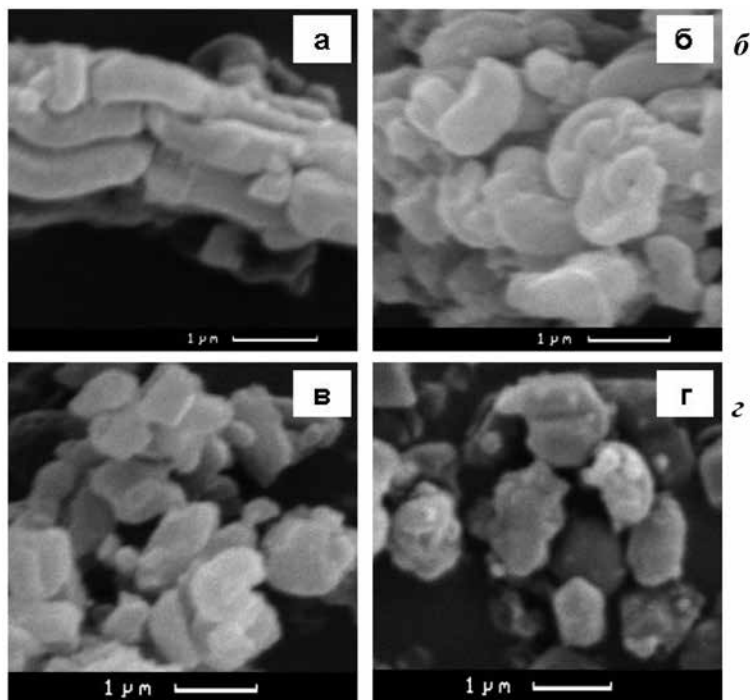


Рис. 6.19. Микрофотографии СЭМ силиката SBA-15 исходного (а) и модифицированного 8 (б), 26 (в) и 41 (з) мас.% 1-метил-3-(3-триметоксипропил) имидазолий хлоридом [23]

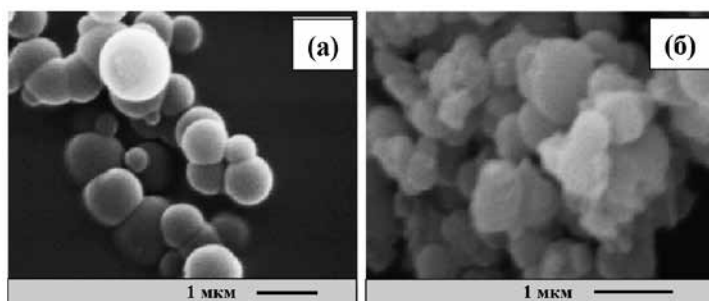


Рис. 6.20. Микрофотографии СЭМ образцов MCM-41 до (а) и после (б) прививки 1-метил-3-(3-триметоксипропил) имидазолий хлорида [7]

ния внутренней поверхности пористой подложки ионной жидкостью. Как правило, введение ИЖ в носитель влечет за собой уменьшение среднего диаметра и объема пор носителя, а также удельной поверхности. Так, на **рис. 6.21** представлены изотермы исходных носителей MCM-48 и аморфного SiO_2 (a), модифицированных тетрафторборатом 1-метил-3-(3-триэтоксилпропил)имидазолия (b) и катализаторов (**рис. 6.1**), полученных добавлением к этим материалам комплекса рутения и ИЖ (c). После модифицирования мезопористая структура

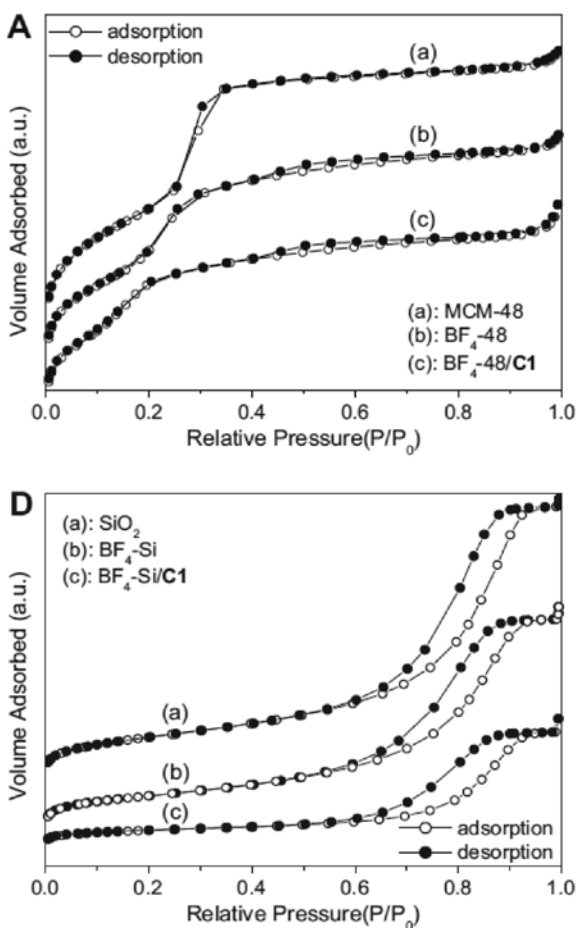


Рис. 6.21. Изотермы адсорбции азота чистых носителей (a), после модификации 1-метил-3-(3-триэтоксилпропил)-имидазолия тетрафторборатом (b) и катализаторов, изображенных на **рис. 6.1** (c)

МСМ-48 сохраняется, однако характеристический подъем изотермы смещается в сторону меньших значений p/p_0 , свидетельствуя об уменьшении диаметра пор образца, содержащего ИЖ. Как показали расчеты, это изменение составило от 2,9 до 1,8 нм. Для аморфного силиката, имеющего исходно более широкие поры ($d_{cp} = 8,6$ нм), сдвиг изотермы не столь значителен, что соответствует меньшему изменению диаметра пор – до 8,1 нм.

Таким образом, при нанесении ИЖ использование носителя с узкими порами приводит к более существенному уменьшению их диаметра. В катализе такое изменение характеристик текстуры может проявиться в появлении диффузионных ограничений для крупных молекул реагентов и продуктов.

6.2.2. Динамические свойства: вязкость и диффузия

Динамические свойства ионных жидкостей, адсорбированных на поверхности твердых носителей, определяются природой ИЖ и подложки, а также степенью заполнения пор. В качестве иллюстрации можно рассмотреть данные работы [49], где на примере ИЖ [BMIm][NTf₂] проанализировано изменение динамических свойств – как в индивидуальном состоянии, так и адсорбированной на мезопористом кремнеземе с цилиндрическими порами. При низком заполнении пор (менее 25 %) вращательное и поступательное движение ионов затруднено, что обусловлено сильным взаимодействием ИЖ с поверхностными гидроксильными и силанольными группами. Вследствие этого ионная проводимость примерно в 4 раза ниже, чем в чистой ИЖ. Лишь при заполнении пор, близком к 100 %, динамические характеристики адсорбированной ИЖ приближаются к значениям, характерным для индивидуальной ИЖ. В работе [50] проанализировано влияние природы поверхности носителя на диффузионные свойства адсорбированных гидрофильных и гидрофобных ИЖ. Коэффициент диффузии в гидрофобной [HmIm][PF₆] на необработанном гидрофильном мезопористом кремнеземе ($d_{пор} = 7,5–10$ нм) уменьшается примерно на порядок по сравнению с индивидуальной ИЖ за счет образования водородных связей между имидазольным кольцом и поверхностными гидроксилами. Этот эффект значительно уменьшается при использовании кремнезема с силанизированной поверхностью. При использовании аналогичных образцов с гидрофильной ИЖ [BMIm][BF₄] результаты по измерению поступательной диффузии иные (см. **рис. 6.22**).

Как видно из рисунка, при высоких температурах динамические свойства индивидуальной и адсорбированной ИЖ близки. Одна-

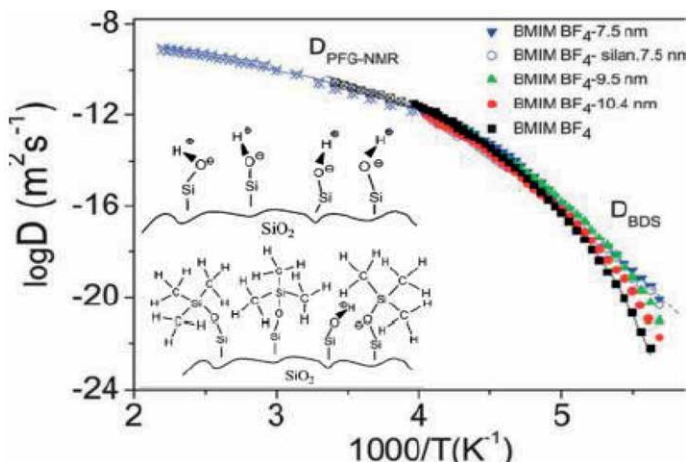


Рис. 6.22. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры для индивидуальной ИЖ и адсорбированной на необработанном и силанизированном кремнеземе с разным диаметром пор (по данным PFG NMR и BDS) [50]

ко при низких температурах различие в коэффициентах диффузии достигает 2 и более порядков, причем наименьшая величина наблюдается для чистой ИЖ, а наибольшая – для композиции ИЖ- SiO_2 при минимальном размере пор (7,5 нм). Более того, в сравнении с гидрофобностью ИЖ, силанизация поверхности имеет обратное влияние на коэффициент диффузии, и, как видно из **рис. 6.22**, наблюдается его уменьшение, хотя и незначительное. Авторы связывают полученную закономерность с изменением структуры и плотности ИЖ в образцах с узкими порами.

Вязкостные характеристики ИЖ в индивидуальном и нанесенном на SiO_2 состоянии также отличаются, причем это различие может достигать нескольких порядков в зависимости от количества слоев ИЖ на поверхности [50].

Динамические свойства ИЖ, нанесенных на углеродные материалы, исследуют многие авторы, поскольку эти композиции используют в качестве электродных материалов и их изучение имеет важное прикладное значение. Например, движение ионов внутри нанопористых материалов влияет на сопротивление суперконденсаторов, полученных путем нанесения ИЖ в углеродные нанотрубки (УНТ) [51–53]. Как правило, коэффициент диффузии в ИЖ, помещенных в УНТ, увеличивается в 2–4 раза по сравнению с индивидуальной ИЖ. Более значительное увеличение этой величины наблюдали в том случае, когда

использовали гидрофильную ИЖ [EMIm][Cl], обладающую высокой вязкостью, в УНТ типа SWCNT [54]. Этот эффект авторы объяснили разрушением водородных связей и электропроводящей структуры ИЖ в узких порах (менее 1,5 нм) УНТ. Авторы полагают, что определяющим фактором является гидрофильность и наличие прочных водородных связей в ИЖ, поскольку при использовании гидрофобных ИЖ типа [BMIm][PF₆] или [BMIm][NTf₂] столь заметного изменения коэффициента диффузии не наблюдали.

Динамические свойства ИЖ, импрегнированных в мезопористые и иерархические микромезопористые углеродные носители, подробно исследовали методами нейтронной спин-эхо-спектроскопии (NSE) и квазиупругого рассеяния нейтронов (QENS) [55, 56]. Для [BMIm][NTf₂] было показано, что при высоких температурах коэффициент диффузии в мезопористом углеродном материале выше, чем в чистой ИЖ. В то же время при низких температурах это различие практически нивелируется.

6.2.3. Термическая стабильность

Термическая стабильность иммобилизованных ионных жидкостей зависит от их строения, природы подложки и способа получения образцов. Так, для адсорбированных систем, синтезированных высоковакуумным постимпрегнированием ([BMIm][PF₆]@SiO₂), и аналогичных композиций, полученных золь-гель методом ([BMIm][PF₆]/SiO₂), кривые ТГА приведены на **рис. 6.23 А**.

Как видно из рисунка, разложение ИЖ, нанесенной на подложку разными методами, начинается при более низких температурах по сравнению с индивидуальной ИЖ. Другой особенностью таких композиций является двухступенчатый характер этого процесса: по мнению авторов [23], первая ступень связана с отщеплением углевodородных заместителей имидазольного кольца, вторая – с полным разложением ИЖ. Эти две особенности – низкая температура разложения и двухступенчатый характер процесса – характерны для широкого круга иммобилизованных ИЖ, содержащих анионы PF₆⁻, и обусловлены влиянием поверхности мезопор носителя. В отличие от гексафторфосфатов имидазолия, термостабильность ИЖ с трифлат-анионами практически не меняется при их нанесении на силикатные подложки (**рис. 6.23 В**). Более того, при нанесении ИЖ золь-гель методом температура разложения этих ИЖ может даже увеличиться: например, [BMIm][NTf₂] разлагается при 400 °С, что на 50 °С выше, чем температура разложения чистой ИЖ. В литературе отмечается неоднозначное влияние природы подложки и ИЖ на термостабильность

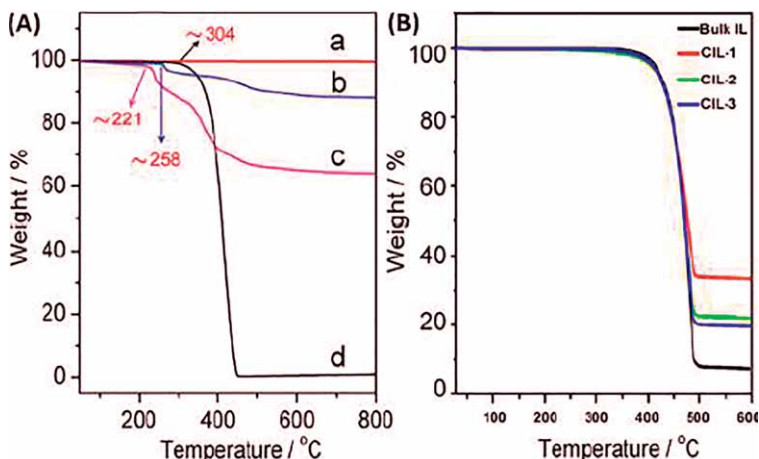


Рис. 6.23. (А) Кривые ТГА а) мезопористого SiO₂, б) [BMIm][PF₆]/SiO₂, в) [BMIm][PF₆]@SiO₂, и д) чистой [BMIm][PF₆]; (Б) кривые ТГА чистой и иммобилизованной [EMIm][NTf₂] (CIL-1, CIL-2, CIL-3, содержащих 0.3, 0.5, 0.7 mol % ИЖ соответственно) на силикагель (2.2–12.1 нм, 576–634 м² г⁻¹, 1.04–2.23 см³ г⁻¹) [23]

композиций типа SILP [1]. В целом, минеральные подложки оказывают большее влияние на термостабильность, чем углеродные материалы, что может быть обусловлено каталитическим влиянием оксидов на разложение ИЖ [1, 23].

Выполнен цикл работ по сравнительному анализу термостабильности адсорбированной и химически привитой ИЖ на силикатных носителях.

В работе [7] по результатам ТГ-ДТА анализа установлено, что термодеструкция нанесенного бромиды 1-метил-3-бутилимидазолий на МСМ-41 протекала в одну стадию в интервале температур 250–370 °C и сопровождалась эндоэффектом (рис. 6.24). Наблюдаемый тепловой эффект соответствует эндоэффекту разложения имидазольных ИЖ с галоген-анионами, находящихся в свободном состоянии [57]. Таким образом, адсорбированная в порах носителей ИЖ при нагревании ведет себя аналогично свободной ИЖ, что указывает на отсутствие сильного взаимодействия ИЖ с поверхностью носителя.

Аналогичные измерения проведены для систем с привитой ИЖ [BMIm]Cl на носителях МСМ-41 и SBA (рис. 6.25). Общий вид кривых ТГ-ДТА не зависел от типа носителя и количества ИЖ в образце.

Как следует из рис. 6.25, при нагреве от 20 до 800 °C потеря массы образцами с привитой ИЖ происходила поэтапно. Первый этап (20–200 °C) сопровождался незначительным эндоэффектом и был

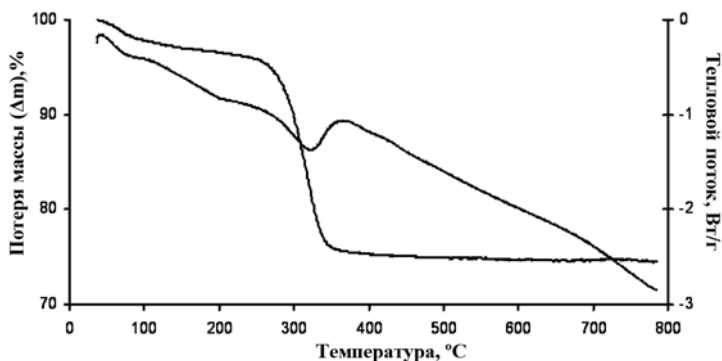


Рис. 6.24. Кривые ТГ-ДТА для систем с адсорбированной ИЖ [BMIm]Br на MCM-41 [7]

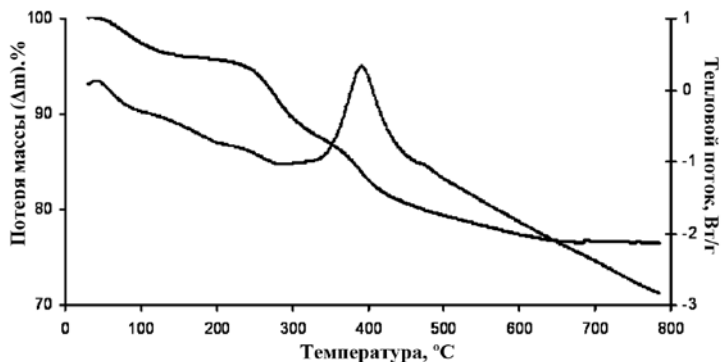


Рис. 6.25. Кривые ТГ-ДТА для систем с привитой ИЖ [BMIm]Cl на MCM-41 [7]

связан с удалением адсорбированной воды. Второй этап (200–600 °C) был связан с деструкцией привитой ИЖ. Ступеньки на кривой ТГ в указанном интервале температур указывают на то, что данный процесс является многостадийным. При этом потеря массы в интервале 200–350 °C сопровождалась слабо выраженным эндоэффектом; ярко выраженный экзоэффект с максимумом наблюдался при 400 °C; интервал 450–600 °C сопровождался незначительным экзоэффектом. Наличие эндоэффекта в интервале 200–350 °C может быть связано с разрывом связей Si–O–Si по месту связывания ИЖ и подложки, а наличие экзоэффектов – с окислительной деструкцией образующихся органических фрагментов.

В работах [3, 58, 59] использовали производные имидазолия и этилпропиламмония на носителе КСК-2. Иммобилизация ИЖ на минеральных носителях существенно повышает стабильность каталитических композиций, причем ковалентное закрепление оказалась более эффективным, чем адсорбция. На **рис. 6.26** приведены результаты термогравиметрического анализа ИЖ, содержащих хлоркупратные анионы и алкиламмонийные катионы близкого состава $\text{Et}_3(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)\text{N}^+$ и Et_3PrN^+ .

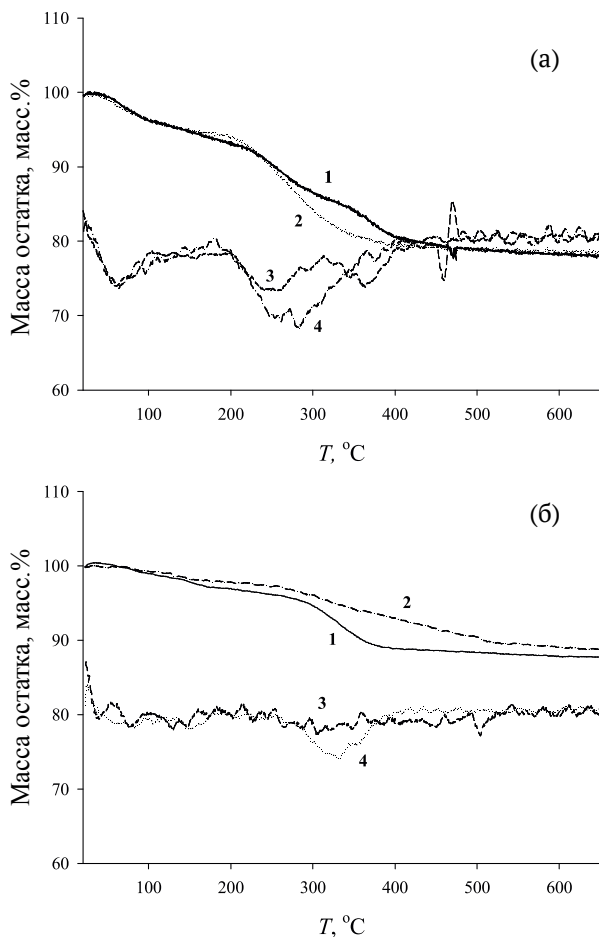


Рис. 6.26. Кривые ТГ-ДТА хлоркупратов тетраалкиламмония на силикагеле, полученных адсорбцией (а) и ковалентным связыванием (б): 1 и 3 – на воздухе, 2 и 4 – в аргоне [3, 58]

В первом случае образец на КСК получен путем адсорбции, во втором – ковалентным связыванием катиона с поверхностью. Потеря массы образца, полученного адсорбцией (**рис. 6.8 а**), начинается ниже 200 °С и сопровождается эндоэффектом, связанным с десорбцией воды; эндоэффект в интервале 250–350 °С связан с разложением адсорбированной ИЖ. Для ковалентно закрепленной ИЖ заметная потеря массы происходит при температуре выше 300 °С без заметного эндоэффекта.

Как будет показано ниже, способ нанесения ИЖ определяет также активность и стабильность образцов в ходе каталитической реакции.

6.3. Каталитические свойства иммобилизованных ИЖ

Круг реакций, в которых используют в качестве катализаторов гетерогенные композиции с ИЖ, чрезвычайно велик. Более того, анализ литературы показывает, что зачастую каталитические процессы с применением ИЖ исследуют параллельно в двух направлениях: каталитическое поведение индивидуальных ИЖ, а также их гетерогенизированных аналогов. В этом разделе мы постараемся рассмотреть несколько примеров наиболее успешного применения иммобилизованных ИЖ в каталитических реакциях, представляющих интерес как для крупнотоннажного производства, так и для тонкого органического синтеза.

6.3.1. Кислотный катализ: алкилирование и этерификация

До недавнего времени не удалось предложить гетерогенные катализаторы, по своей эффективности сопоставимые с сильными льюисовскими и бренстедовскими кислотами. Цеолиты и оксиды металлов не смогли стать альтернативой хлориду алюминия и фтористоводородной кислоте, поэтому усилия исследователей были направлены на модификацию этих кислотных гомогенных катализаторов. Одним из удачных направлений стало использование ИЖ, содержащих хлоралюминатные анионы разного состава – это позволило сделать катализатор более экологически безопасным и стабильным [60]. Следующим шагом стала разработка гетерогенизированных аналогов кислотных катализаторов на основе ИЖ для реакции алкилирования [4, 15, 61–64]. Так, в работе [15] каталитические системы были полу-

чены путем нанесения $[\text{BMIm}][\text{AlCl}_4]$ на различные пористые носители и использованы для алкилирования бензола, толуола, нафталина и фенола додеценом. Все катализаторы на SiO_2 -носителях разной структуры оказались очень активными: при 80°C за 30 мин в реакторе периодического типа додецен полностью селективно реагировал с бензолом с образованием додецилбензола. Такие результаты оказались значительно лучше, чем у цеолита. В присутствии чистого $[\text{BMIm}][\text{AlCl}_4]$ в качестве катализатора, помимо алкилирования, наблюдалась также изомеризация додецена. Как показали исследования, гетерогенный катализатор может стабильно работать в жидкофазной реакции в течение 6 часов. Катализатор также проявил активность в реакции ацилирования, однако несколько меньшую по сравнению с AlCl_3 [64].

Jonі с соавт. синтезировали кислотные каталитические системы путем обработки прокаленного SiO_2 раствором $[\text{EMIm}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3 = 1/2$ [63]. Испытания проводили в многоступенчатом трубчатом реакторе. Детальные кинетические исследования показали, что полученные композиции активны в изомеризации диизопропилбензола и изопропилировании кумола, причем обе реакции проходят с высокой скоростью и практически без вымывания алюминия: лучший катализатор проработал 210 часов с высокой селективностью и без заметной потери активности.

Кислотные каталитические системы на основе ИЖ показали свою применимость в реакции этерификации [65–67]. Ионную жидкость, содержащую две кислотных группы, вводили в матрицу MIL-100(Fe) для формирования катализатора реакции этерификации олеиновой кислотой с метанолом [65]. В оптимальных условиях реакции (5 ч при 67°C), молярном соотношении метанола к олеиновой кислоте 8:1 и 15 мас.% катализатора, конверсия олеиновой кислоты достигла 93,5 %. Кроме того, катализатор можно легко восстановить без заметного вымывания активных компонентов.

ИЖ, содержащие полиоксометалатные анионы, могут быть инкапсулированы в клетки MIL-100(Fe) через анионный обмен между ИЖ, содержащей сульфоновую кислоту $[\text{SO}_3\text{H}-(\text{CH}_2)_3\text{-HIM}][\text{HSO}_4]$, и носителем HPW@MIL-100 [66]. Такой гетерогенный катализатор, имеющий как льюисовские, так и бренстедовские кислотные центры, показывал высокую каталитическую активность при этерификации олеиновой кислоты с этанолом с конверсией олеиновой кислоты в оптимальных условиях до 94,6 %.

Karimi с соавт. синтезировали ИЖ-содержащие каталитической системы ИЖ@SBA-15-Pr- SO_3H путем включения гидрофобной ИЖ с бренстедовской кислотностью $[\text{OMIm}][\text{HSO}_4]$ внутрь мезоканалов

функционализированного пропилсульфоновой кислотой SBA-15 [67]. Полученная система оказалась очень активным и водостойким твердым кислотным катализатором при прямой этерификации спиртов и карбоновых кислот при комнатной температуре в отсутствие растворителей. Этерификация 1-октанола с уксусной кислотой над ИЖ@SBA-15-Pr-SO₃H привела к образованию целевого продукта с выходом 93 % в течение 40 ч при комнатной температуре – выше, чем выход (< 74 %) для ряда других твердых кислот, что указывало на наличие синергетического эффекта между группами привитой сульфоновой кислоты и иммобилизованной специально подобранной гидрофобной ИЖ.

6.3.2. Селективное гидрирование в тонком химическом синтезе

Селективное гидрирование широко используют в тонком органическом синтезе. В ранних работах, посвященных гидрированию олефинов, катализаторы с нанесенными ИЖ показали себя эффективнее двухфазной каталитической системы [68, 69]. Основным достоинством таких композиций является способность оказывать влияние на концентрации реагентов и интермедиатов, в первую очередь, полярных и ионных, на поверхности катализатора [70–73]. В результате каталитическая активность и селективность реакции могут быть легко изменены подбором ИЖ, находящейся на катализаторе, или внесением модификаторов в слой ИЖ. Так, в работе [70] коммерческий никелевый гетерогенный катализатор был обработан ИЖ [BMIm][OsSO₄] и протестирован в селективном гидрировании циклооктадиена. В результате использования такой композиции селективность реакции значительно возросла, и выход циклооктена удалось увеличить с 40 до 70 %. При этом слой ИЖ на поверхности катализатора оказался весьма устойчивым и не смывался в органическую фазу в течение нескольких последовательных циклов.

Селективное гидрирование α,β -ненасыщенных альдегидов, кетон и эфиров – удобный путь получения продуктов, применяемых в парфюмерии, гидрогенизации жиров, получения фармацевтических препаратов, а также синтеза органических полупродуктов. Так, гидрирование цитраля и его производных представляет собой нетривиальную задачу, поскольку эти соединения содержат три химически различные двойные связи: изолированную, а также C–C-связь, сопряженную с карбонильной группой. При этом взаимодействие, которое было подробно изучено с применением традиционных гетерогенных и гомогенных катализаторов, сопровождается большим количеством

конкурирующих и последовательных реакций, в том числе образованием циклических соединений [74, 75]. В работах последних лет показано, что селективность гидрирования может быть существенно повышена при использовании ИЖ, в частности нанесенных тем или иным способом на поверхность носителей различной природы [23, 72, 73]. В проведенных исследованиях [76, 77] было установлено, что активность и селективность катализатора, содержащего наночастицы палладия, могут меняться в случае применения нанесенного на подложку, в частности углеродную ткань, тонкого слоя ИЖ. Наиболее эффективным оказалось применение $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$: при формировании катализатора селективность гидрирования увеличилась с 74 % до 84 %.

Использование щелочных ИЖ, таких как дицианамид бутилметилимидазолия, а также метоксид или третбутоксид бинзилалкония, также повышает селективность гидрирования цитраля [77, 78]. Так, в присутствии катализатора, содержащего палладий в тонком слое дицианамида бутилметилимидазолия на носителе, селективность достигала 100 %, но активность катализатора была крайне низкой. Внесение в используемую ИЖ щелочных добавок (NaOH или Na_2CO_3) также приводило к аналогичному эффекту, тогда как добавление сильных бренстедовских или льюисовских кислот, таких как ZnCl_2 и HBF_4 , увеличивало вклад циклических продуктов – изопулегола и ментола.

Сравнительно недавно начало развиваться новое направление в катализе – энантиоселективное гидрирование с использованием хиральных металлокомплексов, иммобилизованных на ИЖ, нанесенных на гетерогенные пористые носители [79–83]. Эта реакция представляет особый интерес для получения фармпродукции. Используемые здесь гомогенные катализаторы показывают высокую активность и селективность, но оказываются крайне дороги, а также их сложно отделить от продуктов реакции, что осложняет их последующую рециклизацию. Нанесение этих гомогенных комплексов на твердый носитель привело к снижению их активности, хиральной селективности, а также сопровождалось частичным переходом металла в реакционный раствор. Использование системы с хиральными металлокомплексами, закрепленными в слое ИЖ, нанесенной на поверхность твердых носителей (силикагель [81], мезопористые MCM-41, MCM-48, SBA-15, а также аморфный кремнезем [82]), позволило в значительной степени устранить эти недостатки. При этом носители с крупными порами предпочтительны при гидрировании больших молекул, таких как диметилитаконат [81], ацетофенон и его производные [80], а также ацетоацетат [82].

Ru- и Rh-содержащие нанесенные катализаторы были использованы в энантиоселективном гидрировании как карбонильной [79], так и этиленовой [81] двойных связей. В первом случае лучший результат составил 77 % **ee** при 99 %-й конверсии после пяти последовательных экспериментов по гидрированию ацетофенона при 20 °C и 30 бар над ИЖ, содержащей комплекс рутения и нанесенной на аморфный кремнезем [80].

Другие Ru-содержащие катализаторы на мезопористых носителях (MCM-41, MCM-48, SBA-15) показали близкие энантиомерные избытки, но их активность уменьшалась в пяти последовательных внесениях в реакцию до 40–60 % конверсии. Предположительно потеря активности происходила не из-за вымывания комплекса, а вследствие постепенной закупорки пор носителя.

В [81] проведено непрерывное гидрирование двойной связи в метилитаконате над родий-содержащим комплексом, иммобилизованном на $[EMIm]NTf_2/SO_2$. Гидрирование проводили в сверхкритическом CO_2 в качестве растворителя при 40 °C и 120 бар. В результате в первые 50 часов конверсия метилитаконата достигала 100 %, затем падала до 93 % после 63 часов реакции. Энантиоселективность уменьшалась с 99 % до практически постоянных 73 % после 10 часов реакции. Причина такого падения, по мнению авторов, состояла в частичном разложении металлокомплекса, что подтверждалось внешним видом катализатора. Тем не менее проведение таких реакций в несколько более мягких условиях представляется вполне перспективным, учитывая, что отделение растворителя в этом случае не представляет особой проблемы.

В [82] был приготовлен катализатор, содержащий комплекс рутения в ИЖ $[EMIm][NTf_2]$ на пористом носителе. Было показано, что катализатор проявлял заметную активность только в избытке ИЖ.

6.3.3. Асимметричный катализ

Первые примеры применения катализаторов с нанесенной ИЖ в синтезе хиральных соединений описаны в работах Gruttadauria с соавт. [84, 85]. Силикагель, предварительно модифицированный монослоем ковалентно присоединенной ИЖ, использовали для нанесения ИЖ $([BMIm][PF_6])$ или $([BMIm][BF_4])$, содержащих L-пролин в качестве асимметричного каталитически активного центра, то есть слой ИЖ служил фазой реакции, в которой был растворен гомогенный хиральный катализатор. Полученные катализаторы были эффективны в реакции асимметричной альдольной конденсации с хорошими выходами и значениями **ee** (энантиомерный избыток), сопоставимыми с резуль-

татами, полученными в гомогенных условиях. В модельной реакции ацетона и бензальдегида выход 4-гидрокси-4-фенилбутан-2-она составлял 51 % с 64 % **е****е**. Поверхностная модификация силикагеля ИЖ была крайне важна, поскольку без нее невозможно достижение высокой энантиоселективности: выход продукта составил только 38 % с 12 % **е****е**.

При синтезе катализаторов с нанесенной фазой ИЖ для случая асимметричного эпоксицирования L-пролин может быть заменен хиральными комплексами металлов [86, 87]. Например, гетерогенная каталитическая система, состоящая из хиральных Mn(III)-саленовых комплексов, растворенных в $[BMIm][PF_6]$ и внедренных в модифицированный ионной жидкостью MCM-48, показала высокую активность и энантиоселективность в асимметричном эпоксицировании нефункционализированных олефинов. В эпоксицировании производных стирола, таких как стирол, α -метилстирол, 1-фенилциклогексен и инден, превращение олефинов составляло > 90 % с до 99 % **е****е**. Катализатор с легкостью восстанавливался и был трижды использован без потери активности [86]. При использовании катализатора на основе Cr(сален)/ $[BMIm][PF_6]$ на силикагеле, асимметричные реакции раскрытия цикла эпоксидов с азидом триметилсилила ($TMSN_3$) в качестве нуклеофила давали продукты с хорошим выходом и высокой селективностью. Реакции раскрытия кольца 1,2-эпоксигексана и оксида циклогексена приводили к значениям **е****е** 80 % и 65 %, соответственно [87]. Нанесенные пленки ИЖ толщиной порядка нанометра, содержащие каталитически активные частицы, были использованы в качестве восстанавливаемых катализаторов для энантиоселективных реакций циклопропанирования [88]. В качестве носителя использовали лапонит, глину с пластинчатой структурой, несущей отрицательные заряды в межслойном пространстве. После внедрения тонкой пленки $[BMIm][PF_6]$, содержащей бис(оксазолин)-комплексы меди между слоями импрегнированного лапонита, система вела себя почти как двумерный нанореактор для энантиоселективной реакции циклопропанизации. Результаты реакций, происходящих в этих нанореакторах, сильно зависят от эффекта удерживания, который, в свою очередь, зависит от ионной природы поверхности носителя и толщины пленки ИЖ. Ограничения во вращательной подвижности и близость к поверхности носителя в этом нанореакторе приводят к изменениям в стерео- и энантиоселективности, результатом чего может быть полный разворот общей избирательности реакции. Например, циклопропанирование стирола с этилдиазоацетатом меняется с предпочтения (1S, 2S)-транс-изомера в объемном растворе на (1R, 2S)-цис-изомер в пленках ИЖ. Варианты такого измене-

ния, как ожидается, будет сильно зависеть как от толщины пленки, так и природы носителя. В частности, образование ионных пар могут оказаться решающим фактором, поскольку только слоистые твердые тела с отрицательными зарядами в слоях (в частности, глины) приводят к такому типу поведения.

В работах [89, 90] описано применение иммобилизованных ИЖ для катализа ассиметричного гидрирования различных субстратов, в том числе в среде сверхкритического CO_2 .

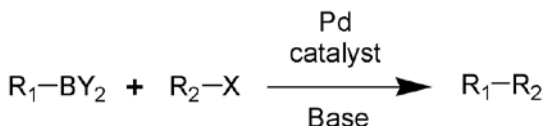
6.3.4. Реакции изомеризации и олигомеризации

Изомеризация и олигомеризация олефинов с использованием нанесенных каталитически активных кислотных ИЖ достаточно подробно изучены в работах [91–93]. Lin с сотр. первыми применили в этих процессах катализаторы с хлоралюминатами – анионами, обладающими льюисовской кислотностью. Материал носителя, натриевый монтмориллонит, был модифицирован интеркаляцией галогенсодержащей соли ($[\text{HMIIm}][\text{Cl}]$) в его слоистую структуру через реакцию ионного обмена. Это позволило увеличить расстояние между силикатными слоями от 1.2 нм до 3.7–4.1 нм. Затем в композит путем пропитки ввели смесь пиридина гидрохлорида и AlCl_3 . В оптимальных условиях реакции на этом катализаторе достигалось почти количественное превращение эндотетрагидродициклопентадиена в экзотетрагидро-дициклопентадиен с 100 %-й селективностью [92]. В этой каталитической системе ИЖ с льюисовской кислотностью может быть заменена на ИЖ с бренстедовской кислотностью.

Силикагель, с нанесенными функционализированными сульфокислотами ИЖ в сочетании с анионами $[\text{TfO}]$ или $[\text{HSO}_4]$, был использован в реакции олигомеризации изобутена [93]. Нанесение ИЖ с кислотой Бренстеда на носитель проводили путем пропитки подготовленного силикагеля метанольным раствором ИЖ с последующей сушкой под вакуумом. Хотя реакция олигомеризации, проводимая при 100 °C в течение 5 ч, обычно давала 90–100 % конверсии независимо от того, какой катализатор использовался, анион в составе ИЖ оказывал существенное влияние на распределение продуктов. Селективность для продукта C8 составляла 82 %, когда был нанесена ИЖ 1-(4-сульфобутил)-3-метилимидазолий, содержащая $[\text{HSO}_4]$. И только 16 % селективности наблюдалось при образовании C8 в случае, когда использовалась ИЖ с анионом $[\text{TfO}]$.

6.3.5. Реакции сочетания по Сузуки

Один из широко используемых в препаративной органической химии процесс – *сочетание по Сузуки* – получение замещенных бифенилов взаимодействием арилборных кислот с арилгалогенидами [94].



В работе [95] бис(1-*n*-бутил-3-метилимидазолий)тетрахлорникель ($[\text{BMIm}]_2[\text{NiCl}_4]$) в индивидуальном виде и на поверхности силикагеля ($\text{ImmNi}^{2+}\text{---IL}$) использованы как новые катализаторы для реакции кросс-сочетания по Сузуки между арилхлоридами и арилборными кислотами. При этом было показано, что трифенилфосфин, добавленный в реакционную среду, оказывал сильное промотирующее действие. Активность $[\text{BMIm}]_2[\text{NiCl}_4]$ была очень высока, но его отделение от продуктов реакции представляло сложную задачу. В свою очередь, $\text{ImmNi}^{2+}\text{---IL}$ легко рециклировался, но выход продуктов реакции в его присутствии был несколько ниже.

Об использовании Pd-N-гетероциклических карбеновых (Pd-NHC) комплексов в реакциях Сузуки и Хека сообщалось в [96]. Катализатор получали золь-гель методом с использованием иммобилизованной ИЖ в качестве прекурсора. Эти реакции C–C-сочетания проходили с высокими выходами при МВ-облучении, при этом активность катализатора практически не менялась в течение пяти циклов. Для тех же реакций использовали Pd-NHC комплексы, иммобилизованные на наноразмерных частицах силикагеля [97]. Благодаря большой поверхности и малому размеру, такие частицы в различных растворителях образуют взвеси с легкодоступными для реакций каталитическими центрами. Действительно, они оказались вполне эффективными для широкого числа субстратов в различных растворителях, включая воду. В работе [98] были использованы катализаторы, представляющие собой Pd-NHC комплексы, полученные в результате реакции $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с нанесенным на силикагель хлоридом имидазолия. Гетерогенные комплексы показали высокую активность в реакциях сочетания арилгалогенидов с арилборатами в водной среде.

SBA-16 также был использован как подложка для нанесения Pd-NHC комплексов совместно с ИЖ [99]. Полученный катализатор при загрузке 0.01 % обеспечил быстрое взаимодействие малоактивных бромбензолов, сохраняя активность даже после 10-кратного использования. Его рециклизация проходила существенно проще,

чем в случае катализатора, полученного с использованием аморфного силикагеля. Такая легкость рециклизации могла быть связана с особенностями структуры SBA-16, которая эффективно препятствовала агрегации и агломерации частиц палладия в процессе каталитической реакции, что было доказано с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

О высокоэффективной реакции сочетания по Сузуки – Мияуре между арилгалогенидами и арилборатами в 50 %-м водном этаноле, катализируемой $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, нанесенным на модифицированный N,N-диэтиламинопропилтриметоксисиланом алюмогель в присутствии $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$, сообщалось в [100]. Реакция протекает быстро при комнатной температуре в отсутствие фосфиновых лигандов. Благодаря стабилизации слоя ИЖ нанесенными аминогруппами, такой катализатор удалось использовать до 5 раз при 95 %-м выходе продуктов при большой величине TOF.

В [101] была приготовлена целая серия нанесенных на поверхность силикагеля ИЖ, содержащих ионы металлов. Синтезированный Pd^{2+} -содержащий иммобилизованный катализатор оказался гораздо более активным для реакции кросс-сочетания по Сузуки между фенилборной кислотой и арилгалогенидами в *m*-ксилоле, чем коммерческий Pd-содержащий катализатор. В [102] сообщалось о синтезе высокодисперсного нанесенного Pd-содержащего катализатора, в котором соли палладия были внедрены в модифицированные имидазольными ИЖ каналы пор мезопористого силикагеля SBA-15. Он показал высокую эффективность и рециклизуемость, а также большое значение TOF для реакции сочетания по Сузуки для широкого ряда арилбромидов и дибромаренов с арилборатами при комнатной температуре. Подложка, благодаря своей структуре, удерживала соли палладия во внутренних порах, эффективно препятствуя их агломерации с образованием крупных частиц во время реакции.

Внедрение фосфорилированной ИЖ, одновременно как комплексообразователя и восстанавливающего агента для Pd(II), в ксерогель привело к образованию высокодиспергированных, однородных по размеру Pd-частиц, прочно сидящих на поверхности силикагеля и не встроенных в структуру ксерогеля [103].

MFI-цеолиты с иерархической структурой были применены в качестве носителей для иммобилизации $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -ИЖ матриц в работе [104]. Этот катализатор показал очень высокую активность и устойчивость при взаимодействии ряда арилбромидов с арилборными кислотами.

В качестве носителей, примененных для иммобилизации катализаторов на основе встроенных в ИЖ благородных металлов для реак-

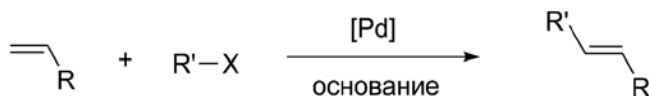
ции сочетания по Сузуки, также использовали жесткие микросферы, состоящие из полипарафенилена, с нанесенными на них ИЖ [105]. В качестве еще одного примера нанокатализатора для реакции Сузуки можно привести систему нековалентно закрепленного $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в ИЖ, нанесенной на наносиликатные дендримеры [106].

Нанесенная на поверхность фаза ИЖ имеет ряд преимуществ, в том числе способность улавливать побочные продукты (соли аммония) в ионогелях и представляет собой удобный готовый к использованию катализатор. Для катализаторов с нанесенной фазой ИЖ, полученных физическим внедрением $[\text{DMIm}][\text{BF}_4]$ и содержащих относительно громоздкий комплекс палладия $[\text{Pd}(\text{P}(\text{o-толил})_3)_2\text{Cl}_2]$, на силикагеле, было показано, что они эффективны в реакции перекрестного сочетания *углерод – углерод* в воде при 80 °C [107]. При использовании этого катализатора разнообразные замещенные арилбромиды были введены в реакции сочетания по Сузуки и по Хеку с различными борными кислотами и акрилатами, соответственно, в результате чего был получен ряд функционализированных биариллов и циннаматов с высокими выходами и отличной стереоселективностью. Кроме того, катализатор был стабилен и легко рециклировался с высокими значениями TON при последующем использовании.

Вместо растворения палладиевого катализатора в микрофазе ИЖ, Karimi с сотр. разработали 4-ступенчатую процедуру с использованием $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ для закрепления активного комплекса палладия на внутренней поверхности поры кремнезема SBA-15 [108, 109]. Полученный катализатор IL@SBA-15-Pd оказался очень эффективным и пригодным для многократного использования в реакции сочетания арилгалогенидов по Сузуки-Мияуре, включая арилхлориды и гетероарилгалогениды, с различными арилборными кислотами в водных условиях без каких-либо органических растворителей. Кроме того, этот катализатор показал свою эффективность в синтезе ароматических нитрилов путем цианирования арилгалогенидов с использованием $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [108].

6.3.6. Реакции сочетания по Хеку

Реакция Хека эффективно протекает в инертной атмосфере в присутствии палладиевых катализаторов с фосфиновыми лигандами, а также основания [110].



Однако широкое применение реакции Хека ограничено целым рядом факторов, в частности низкой стабильностью катализаторов, токсичностью фосфиновых лигандов, а также их чувствительностью к присутствию воды и воздуха. В этой связи катализаторы на основе нанесенных ИЖ представляют собой многообещающую альтернативу для разработки экологически безопасного процесса.

Так, в [111] через *one-pot* синтез с использованием ИЖ были получены диспергированные в сетчатый кремнеземный аэрогель Pd наночастицы размером около 2 нм. Катализатор показал высокую селективность в реакциях сочетания по Хеку йодбензола и бутилакрилата, а также гидрирования коричневого альдегида до спирта.

Ацетат палладия, нанесенный на аморфный кремнезем при помощи $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ [112, 113], также был использован как катализатор для реакции по Хеку для арилгалогенидов. Аналогичные катализаторы на основе $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ получены с использованием ИЖ $[\text{MIm}][\text{Cl}]$ на полиэтиленгликоле [114], пиридиниевой ИЖ на кремнеземе [115].

Бис-силилированные имидазольные прекурсоры были использованы для приготовления гетерогенизированных Pd-NHC комплексов золь-гель методом [116]. Полученный гетерогенный катализатор показал высокую активность в реакции Мизороки – Хека и способность к использованию, по крайней мере, в пяти циклах без утраты каталитических свойств.

Палладиевый катализатор, нанесенный на SBA-15 через катион 1,1,2,2,- тетраметилгуанидиний (TMG) (система SBF-TMG-Pd), показал высокую активность и стабильность в арилировании олефинов арилгалогенидами по Хеку в отсутствие растворителя [117]. Он легко отделялся от реакционной смеси и был использован шесть раз без заметной потери активности.

Об успешной реакции сочетания по Хеку между арилйодидами и активированными арилбромидомидами с акрилатами сообщалось в [118]. Использованный в этом случае рециклизуемый катализатор получали иммобилизацией $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ на модифицированный SBA-15, содержащий в порах ИЖ.

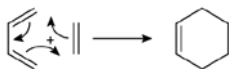
В [119] предложен способ получения катализаторов (для реакции сочетания по Хеку), представляющих собой поперечно сшитый сополимер 1-аминоэтил-3-винилимидазолия бромида и полидивинилбензола, с нанесенными на него наночастицами палладия. Такие Pd-нанокатализаторы проявили очень высокую активность и стабильность при арилировании олефинов различными арилйодидами в отсутствие растворителей, а также способность к легкой рециклизации.

В работе [120] сообщалось о синтезе гибридной органо-неорганической каталитической системы, полученной внедрением паллади-

евых карбоциклов в межслойное пространство в глине. Гомогенные и гетерогенные рециклизуемые катализаторы при микромолярных концентрациях палладия были протестированы в среде аммоний-содержащих ИЖ для реакций Мизороки – Хека и Соногаширы. Для обоих типов катализаторов были установлены высокие значения TON и TOF и незначительные потери металла в ходе реакций.

6.3.7. Реакция Дильса – Альдера

Циклизация Дильса – Альдера (диеновый синтез) в органической химии – реакция [4+2]-циклоприсоединения диенофилов и сопряженных диенов с образованием шестичленного цикла [121].



Авторы [122] синтезировали полимерные хлоралюминаты: поли(1-бутил-4-винилпиридиний) хлоралюминат, поли(1-бутил-3-винилимидазолий)хлоралюминат, поли(1-этил-3-винилимидазолий) хлоралюминат. Эти полимер-закрепленные гетерогенные катализаторы показали активность в реакции Дильса – Альдера, сравнимую с их гомогенными аналогами.

Простой и эффективный метод получения в воде α -диазо- β -гидроксиэфиров путем конденсации альдегидов с этилдиазоацетатом при использовании в качестве гетерогенного катализатора ИЖ, нанесенной на хлорметилированный полистирол, приведен в [123]. Выходы соответствующих α -диазо- β -гидроксиэфиров менялись от умеренных до близких к количественным. Катализаторы отделяли фильтрованием и использовали в пяти последовательных циклах без существенной потери активности.

В [124] имидазолидинон Макмиллана был иммобилизован в поры силикагеля при помощи ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий бис-(трифторметилсульфонил) имида. Это соединение было использовано в качестве катализатора энантиоселективной реакции Дильса – Альдера цикlopентадиена и коричневого альдегида. Такой гетерогенный катализатор в реакции с электронообогатненными диенами был более активен, чем его гомогенные аналоги, и, кроме того, реакция проходила в более мягких условиях.

6.3.8. Реакция гидроформилирования олефинов

В одной из первых работ по применению иммобилизованных ИЖ в гидроформилировании олефинов описано превращение гексена-1 в присутствии нанесенного катализатора на основе ИЖ и комплексов родия [125]. Последний представлял собой нанесенный на силикагель монослой ковалентно закрепленных фрагментов 1-бутил-3-[3-(триэтоксисиланил)пропил]-имидазолия, который на следующем этапе синтеза еще раз обрабатывался ИЖ с целью формирования на поверхности многослойной фазы ИЖ. Она служила реакционной средой, в которой растворялся гомогенный катализатор. Катализатор показывал активность даже большую, чем в аналогичной двухфазной системе, но при больших глубинах превращения значительное количество металла вымывалось в фазу продуктов реакции.

Позже Riisager с сотр. [35, 126] сообщили о селективном сокатализаторе на основе ИЖ при катализе газофазного гидроформилирования пропена в реакторе с неподвижным слоем Rh-катализатора. Сам катализатор, содержащий бифосфиновый лиганд (*sulfoxantphos*), растворенный либо в $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ или $[\text{BMIm}][n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3]$, был нанесен на немодифицированный силикагель. В ранних работах сообщалось, что такая каталитическая система теряла активность после сравнительно непродолжительного использования вне зависимости от типа ИЖ, загрузки и соотношения *лиганд* : *Rh*. Несколько позже авторы сообщили об оптимизации состава катализатора, который не терял существенным образом активности и селективности в течение продолжительного периода времени [127]. Катализатор на основе *Rh-sulfoxantphos* в $[\text{BMIm}][n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3]$ наносили на частично дегидроксилированный силикагель, что существенно повышало его устойчивость.

О существенном повышении активности и селективности в гидроформилировании бутена-1 при использовании аналогичного катализатора в реакторе с неподвижным слоем сообщалось в [128–130]. Для этой реакции была изучена кинетика с варьированием температуры, давления, состава синтез-газа, субстрата и концентрации катализатора.

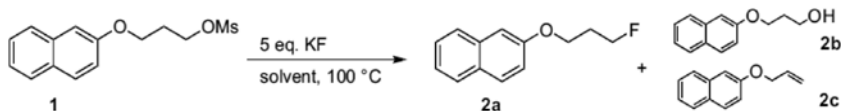
Близкие по составу катализаторы на основе ИЖ для гидроформилирования пропена, этилена и селективного превращения бутенов в н-пентаналь были подробно изучены в [131–134].

В работе [135] каталитические системы с нанесенными ИЖ – $[\text{PMIm}][\text{Ph}_2\text{P}(3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2]$, $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ и $[\text{OMIm}][\text{NTf}_2]$ – использовали в сверхкритическом CO_2 для реакции гидроформилирования октена-1. Катализаторы с различными нагрузками ИЖ показали стабильную работу в течение, по меньшей мере, 40 часов.

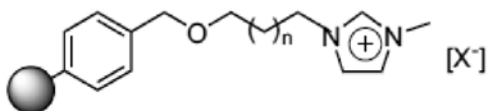
6.3.9. Галогенирование

Первая работа, посвященная каталитическому применению иммобилизованных металлсодержащих ИЖ, связана с реакцией хлоралканов [136]. Для проведения гидродехлорирования CCl_4 авторами был предложен нанесенный на поверхность силикагеля комплекс PdCl_2 -тетрабутиламмонийхлорида в сочетании с хлоридами CoCl_2 и CuCl_2 , позволивший достигнуть конверсии 99.3 %.

В настоящее время иммобилизованные ИЖ нашли применение в качестве катализаторов процессов галогенирования, протекающих как по радикальному, так и по ионному механизму. Особый интерес представляют процессы селективного введения атома фтора в органический субстрат. Для этих целей используют ИЖ как растворители или добавки, позволяющие регулировать полярность среды и нуклеофильные свойства фторирующего агента. Так, показано, что фторирование алкилмезитатов или алкилгалогенидов может быть значительно ускорено при замене органических растворителей на имидазольные ИЖ [137].



В более поздней работе этих же авторов показано, что процесс может быть успешно проведен и в присутствии аналогичных олигомерных ИЖ, иммобилизованных на полистироле (**рис. 6.27**).



- $\text{X} = \text{BF}_4$, $n = 1$: PS[pmim][BF_4]
- $\text{X} = \text{BF}_4$, $n = 4$: PS[hmim][BF_4]
- $\text{X} = \text{BF}_4$, $n = 10$: PS[domim][BF_4]
- $\text{X} = \text{PF}_6$, $n = 4$: PS[hmim][PF_6]
- $\text{X} = \text{SbF}_6$, $n = 4$: PS[hmim][SbF_6]
- $\text{X} = \text{OTf}$, $n = 4$: PS[hmim][OTf]
- $\text{X} = \text{OAc}$, $n = 4$: PS[hmim][OAc]

Рис. 6.27. Примеры ИЖ, закрепленных на полистироле, используемых при фторировании органических субстратов [138]

Так, если фторирование 2-(3-метансульфонилокси)пропокси) нафталина (**1**) в ацетонитриле при 100 °С произошло лишь в незначительной степени даже через 24 часа, то та же самая реакция, проведенная в $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, завершилась за 2 часа. При этом наряду с **2a** (85 %) наблюдалось образование незначительного количества алкена **2c** (10 %), который, однако, мог быть полностью устранен введением в реакционную смесь 5 эквивалентов воды. В результате выход **2c** увеличивался до 92–94 %. Как и в случае с $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$, высокий выход продукта фторирования был получен при использовании $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ (90 %) и $[\text{BMIm}][\text{SbF}_6]$ (93 %), в то время как в $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ выход снизился до 75 %, а в $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ он упал до 35 %.

Иммобилизованные ИЖ в данном случае были применены для решения проблемы выделения высокополярных фторированных соединений из полярной среды ИЖ. Использование полистирола в качестве носителя обусловлено тем, что, в отличие от неорганических носителей, он устойчив к воздействию фторид-анионов и кислот.

Оказалось, что гетерогенные композиции являются высокоэффективными катализаторами нуклеофильного фторирования. В частности, $\text{PS}[\text{HMIm}][\text{BF}_4]$ показал значительно более высокую каталитическую активность в сравнении с индивидуальной ИЖ. Помимо этого, закрепленный катализатор был регенерирован и повторно использован в следующем цикле процесса.

Выделение продуктов и очистка полярных субстратов, которые вследствие высокой растворимости с большим трудом могли быть извлечены из ИЖ, стали существенно проще при нанесении катализаторов на полимер. Изучая зависимость между каталитической активностью и длиной цепи алкильного линкера, природой противоиона и количеством закрепленной на смоле ИЖ, авторы [138] обнаружили, что увеличение длины алкильной цепи приводило к росту активности катализатора. Этот эффект, по их мнению, связан с увеличением расстояния между поверхностью полистирола и активным фрагментом ИЖ [139]. Как и в случае индивидуальной ИЖ, система PSIL с анионом BF_4^- показала лучшие каталитические свойства по сравнению с другими образцами. Авторы также сообщили о синергическом эффекте при совместном использовании PSIL в качестве катализатора и трет-амилового спирта как неполярного протонного растворителя, при нуклеофильном фторировании с использованием различных фторидов металлов (CsF , RbF или KF).

Система $\text{PS}[\text{HMIm}][\text{BF}_4]$ / *третичный спирт* не только значительно повысила реакционную способность фторидов металлов, но существенно снизила вклад побочных реакций, которые приводили, в зависимости от природы взятых исходных субстратов, либо к образо-

ванию продуктов сдвигания – простых эфиров, либо алкенов. Такой результат объяснялся возникновением слабой водородной связи F–H, которая поддерживала собственно нуклеофильность и снижала основность фториданиона. Другие практические преимущества этого способа проведения реакции (для случая PS[HMIm][BF₄]) по сравнению с «традиционными» методами – использование третичного спирта как единственного растворителя или только системы PSIL – представляют собой возможность легкой очистки самого катализатора, его рециркуляцию и повторное использование без какой-либо потери каталитической активности в течение 10 циклов. На основании этих результатов был проведен синтез функционализированных ИЖ, содержащих третично-спиртовой фрагмент (**рис. 6.28**), которые затем использовались как в качестве растворителя, так и как катализаторы в реакции нуклеофильного замещения фтора [140].

Эти ИЖ обеспечили повышенные конверсию и селективность по сравнению с обычными ИЖ; максимальный выход был получен в случае [MIm-^tOH][OMs]. Такой синергический эффект ИЖ, содержащих в себе функцию третичного спирта, показал возможность направленного «конструирования» растворителя для проведения конкретной реакции. Кроме того, после нанесения такой функционализированной ИЖ на подложку полистирола происходило формирование полимер-закрепленной протонсодержащей ИЖ, удобной для проведения реакции нуклеофильного замещения [141]. Смола, содержащая третично-спиртовой фрагмент, показала превосходную реакционную способность и хемоселективность по сравнению с нефункционализированной PSIL, что может быть объяснено синергизмом действия имидазольной соли и третично-спиртовой гидроксильной группы. При проведении фторирования мезилата **1** в MeCN с использованием CsF и PS[MIm-^tOH][OMs] уже в качестве катализатора была достигнута высокая конверсия практически без образования побочных продуктов.

Каталитический синтез галогенпроизводных, с использованием полигалогенметанов в качестве источника галогена, является

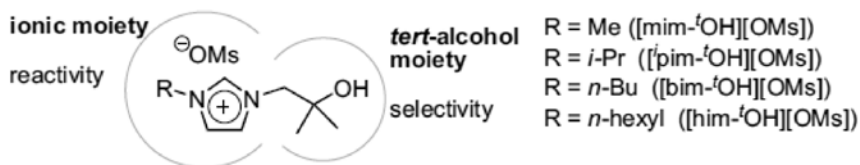
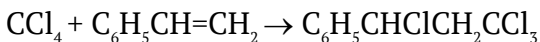


Рис. 6.28. Функционализированные ИЖ, содержащие фрагмент третичного спирта [140]

еще одними ярким примером применения иммобилизованных ИЖ. Впервые галогенирование олефинов по реакции Хараша на иммобилизованных ИЖ было выполнено японскими авторами [142, 143, 83, 84]. Присоединение CCl_4 по двойной связи было показано на модельной реакции со стиолом; в качестве катализаторов использовали хлоридные анионные комплексы меди, никеля, железа и платины, связанные с иммобилизованными на аэросиле катионами алкилимидазолия.



Другим направлением использования полигалогенметанов в качестве источника галогена является близкая по механизму реакция алифатического галогенирования [58, 59, 144]:



В отличие от реакции присоединения, этот радикальный процесс проходит в существенно более жестких условиях. Так, в случае участия CCl_4 в хлорировании алканов реакционная смесь выдерживалась при температуре 170–200 °С, тогда как для реакции Хараша достаточно 100 °С.

Очевидно, следствием этого обстоятельства было ужесточение требований к выбору применяемых ИЖ. Так, при проведении реакции в присутствии не нанесенных хлоркупратных комплексов с аммониевыми катионами, содержащими алкильные цепи C_{5+} , наблюдались осмоление ИЖ как результат хлорирования алкильных заместителей, и дезактивация катализатора [145]. Поскольку иммобилизация ИЖ на минеральных носителях в большинстве случаев повышает стабильность каталитических композиций, в работах [58, 59] использовали нанесенные производные имидазолия, причем ковалентно закрепленные ИЖ оказались более эффективными в катализе, чем адсорбция (табл. 6.2). По мнению авторов, такое различие связано с различной термической стабильностью композиций, полученных разными методами (рис. 6.26).

Аналогичная реакция бромирования декана с использованием CBr_4 исследована в работе [144]. В качестве катализаторов были использованы ковалентно закрепленные на КСК бромкупраты тетраалкиламмония и этилпропилимидазолия. На основании сопоставления состава продуктов в обеих реакциях, а также высокой активности в бромировании катализаторов, которые ранее использовались в реакции декана с CCl_4 , сделан вывод, что бромирование протекает по схожему с реакцией хлорирования механизму. Сходство также про-

Таблица 6.2. Выход хлордеканов на катализаторах на основе хлоркупратных ИЖ, полученных различными методами, при проведении последовательных циклов (175 °С, 5 ч, [Cu] = 1.5 мол. %) [58]

Катион ИЖ	Способ получения образца на силикагеле КСК	Выход (%) хлордеканов в последовательных циклах				
		1	2	3	4	5
(хлорэтил)триэтиламмоний	физическая адсорбция	52	38	34	31	23
пропилтриэтиламмоний	ковалентное связывание	59	55	58	57	-
пропилэтилимидазолий	ковалентное связывание	52	51	53	52	-

явилось в том, что наибольшую активность показали катализаторы на основе триэтилпропиламмония; однако их устойчивость оказалась невысока, что связано с частичным бромированием органического катиона в ходе каталитической реакции. Катализатор на основе этилпропилимидазолия показал себя более стабильным: при относительно невысокой температуре (130 °С) он проявил активность, сравнимую с установленной ранее для хлорсодержащих катализаторов радикально-цепного взаимодействия алканов с CCl_4 при 180–190 °С. За 3 часа при мольном соотношении декана к CBr_4 10 : 1 реакция проходила селективно: основными продуктами были монозамещенные бромалканы.

В работе удалось достичь существенного увеличения выхода целевого продукта (с 35 до 60 %) при внесении в реакционную среду донорных добавок, таких как EtOH или *n*-PrOH. Положительный эффект связан с тем, что молекулы спирта, сольватируя органический катион, препятствуют деградации катализатора.

Зависимость выхода продуктов бромирования от температуры имела сложный экстремальный характер: заметное протекание реакции начиналось уже при 130–140 °С; максимальный выход достигался при 150–155 °С; дальнейшее увеличение температуры до 180 °С привело к снижению выхода монобромдеканов. Это падение выхода продуктов связано, по мнению авторов, с постепенной деградацией катализатора (в частности, бромированием лигандов каталитического комплекса), а также дегидробромированием бромдеканов с участием компонентов катализатора. Об этом свидетельствовали образование бромистого водорода и осмоление катализатора по окончании высокотемпературной реакции.

В [146] сообщается об использовании кислотной ионной жидкости на основе гидросульфата *N*-пропил-2-пирролидония, иммобилизованной на наночастицах магнетита с покрытием из оксида кремния (Fe_3O_4 @ SiLnP), в качестве эффективного гетерогенного катализатора.

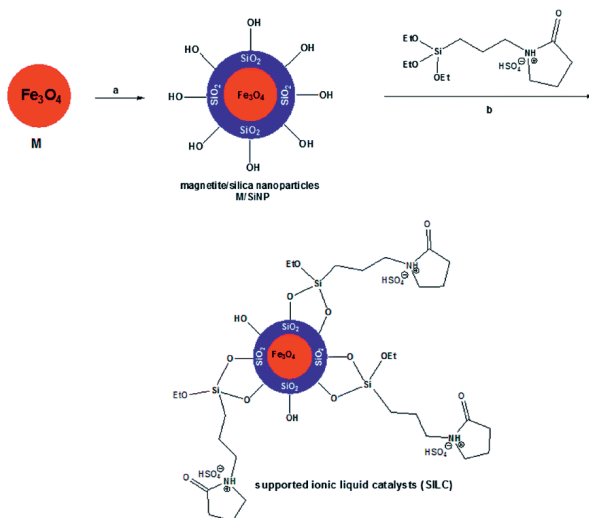


Рис. 6.28. Схема получения иммобилизованной ИЖ на магнетите [146]

ра для реакции диазотирования-иодирования различных ароматических аминов при комнатной температуре без растворителей.

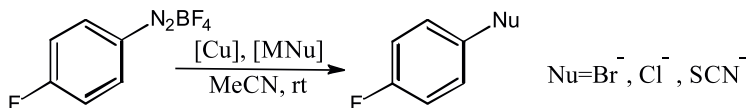
Образующиеся в ходе **one-pot** реакции соли диазония стабильны при комнатной температуре и быстро реагируют с иодидом натрия с образованием арилйодидов с высоким выходом. Этот метод имеет такие преимущества, как низкий выход побочных продуктов, быстрый доступ к целевым продуктам и простое отделение катализатора от реакционной смеси.

6.3.10. Реакция Зандмейера

Реакция Зандмейера представляет собой конверсию анилинов в арилгалогениды или арил-псевдогалогениды, а также дает возможность введения в ароматическое кольцо более сложных радикалов, таких как CF_3 -, CF_3S - и CF_3Se -групп [147–150]. В классическом варианте реакция требует участие в качестве катализаторов значительных количеств меди или ее солей. Интерес к реакции Зандмейера не ослабевает, особенно после успешных попыток осуществить ее в мягких условиях в присутствии каталитических количеств солей меди и целого ряда переходных металлов [151]. Некоторое время назад было обнаружено, что ионные жидкости являются удобной средой для эффективного проведения реакции Зандмейера [148]. Однако коли-

чество меди, необходимое для эффективного катализа, составляло не менее 5–10 мол. %.

Уменьшить расход металла и провести реакцию в мягких условиях позволило использование катализаторов на основе CuCl и иммобилизованных на силохроме ИЖ –хлоридов этилпропилимидазолия и триэтилпропиламмония [152]. Эти композиции показали высокую эффективность в приведенной ниже реакции при очень низких концентрациях меди (10^{-2} – 10^{-3} мол. %).



Еще одним преимуществом этой гетерогенной каталитической системы является возможность ее рециркуляции без заметного изменения активности в течение нескольких последовательных циклов.

Наибольшую эффективность в модельной реакции с LiCl в качестве нуклеофила при 20°C и $2.5 \cdot 10^{-2}$ мол. % Cu проявили катализаторы, в которых, как показал анализ методом РФС, одновременно присутствовала медь в обеих степенях окисления.

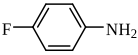
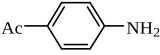
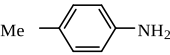
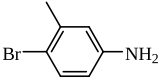
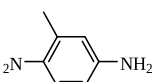
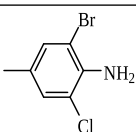
При этом катализатор на основе тетраалкиламмония с соотношением $\text{Cu (I)} / \text{Cu (II)}$, близким к $1/3$, показал более высокую активность и большую устойчивость, чем катализатор с величиной соотношения $1/9$, полученный на основе имидазолия. Композиции, в которых медь находилась лишь в одной степени окисления (только Cu (I) или Cu (II)), вне зависимости от природы ИЖ практически не проявляли каталитической активности.

Максимальные выходы при получении бром-, хлор- и роданид-замещенных арилов в присутствии наиболее эффективного катализатора на основе имидазолия достигались при использовании растворимых в ацетонитриле солей, таких как LiBr , Et_3BnNCl и KSCN , соответственно.

В работе проведен также **one-pot** синтез галогензамещенных арилов, то есть **in situ** диазотирование анилинов с последующим их дediaзотированием. В результате был получен ряд арилгалогенидов с высокими выходами (от 80 % до 96 %) (табл. 6.3).

Важно отметить, что при этом стерический фактор не оказывал значительного эффекта на выходы продуктов даже для случая 2,6-замещенных анилинов, в то время как присутствие метоксигруппы (например, в пара-положении) приводило к снижению количества образовавшегося галогенида.

Таблица. 6.3. Синтез $ArHal$ из анилинов в **one-pot** процессеУсловия реакции: 20 °C, $2.5 \cdot 10^{-2}$ mol% Cu, 1 ч

$ArNH_2$	Выход, %	
	ArCl	ArBr
	98	82
	93	95
	77	80
	90	88
	96	94
	92	96

Таким образом, анализ литературы показывает, что композиции на основе иммобилизованных ИЖ, содержащих комплексы или наночастицы металлов, сочетают преимущества гомогенного и гетерогенного катализа и обладают большим потенциалом в химии каталитических процессов. Мы проанализировали лишь небольшую часть работ по применению ИЖ, иммобилизованных на носителях различной природы, в катализе реакций органического синтеза, оставив за скобками многочисленные публикации, посвященные другим областям катализа, в частности нефтехимическим процессам, окислению спиртов, сероорганических соединений и других субстратов. Обзор литературы по этому вопросу заслуживает отдельного рассмотрения и выходит за рамки настоящей главы. Очевидно, что предлагаемый подход открывает широкие возможности для направленного дизайна и синтеза новых типов нанесенных металлсодержащих катализаторов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Supported Ionic Liquids. Fundamental and Applications (Eds. R. Fehrmann, A. Riisager and M. Haumann). Weinheim: Wiley-VCH, 2014. – 789 p.
2. Lou L.-L., Dong Y., Yu K., Jiang S., Song Y., Cao S., Liu S. Chiral Ru complex immobilized on mesoporous materials by ionic liquids as heterogeneous catalysts for hydrogenation of aromatic ketones // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – Vol. 333. №1. – P. 20–27.
3. Романовский Б. В., Тарханова И. Г. Имобилизованные ионные жидкости в катализе // *Успехи химии.* – 2017. – Т. 86. № 5. – С. 444–458.
4. Scoda-Foldes R. The Use of supported acidic ionic liquids in organic synthesis // *Molecules* – 2014. – Vol. 19. №7. – P. 8840–8884.
5. Jyothi T. M., Kaliya M. L., Landau M. V. A lewis acid catalyst anchored on silica grafted with quaternary alkylammonium chloride moieties // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2001. – Vol. 40. № 15. – P. 2881–2884.
6. Jin M.-J. et al. Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. № 3. – P. 309–313.
7. Онищенко М. И. Синтез и свойства Pd-содержащих катализаторов на основе ионных жидкостей, иммобилизованных на мезопористых молекулярных ситах. Дисс. ... канд. хим. наук. – М., 2015. – 108 с.
8. Monge-Marcet A., Pleixats R., Cattoen X., Man M. W. C. Imidazolium-derived organosilicas for catalytic applications // *Catal. Sci. Technol.* – 2011. – Vol. 1. № 9. – P. 1544–1563.
9. Bekmukhamedov G. E., Mukhamed'yarova A. M., Svetlana R. Egorova S. R., Lamberov A. A. Modification by SiO₂ of Alumina Support for Light Alkane Dehydrogenation Catalysts // *Catalysts* – 2016. – Vol. 6. № 10. – P. 162–181.
10. Liu D. et al. Morphology and properties of silica-based coatings with different functionalities for Fe₃O₄, ZnO and Al₂O₃ nanoparticles // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 48094–48103.
11. Rong M.Z. et al. Graft polymerization onto inorganic nanoparticles and its effect on tribological performance improvement of polymer composites// *Tribology Intern.* – 2003. – Vol. 36. № 9. – P. 697–707.
12. Bravaya N. M. et al. Synthesis and properties of hybrid materials obtained by *in situ* copolymerization of ethylene and propylene in the presence of Al₂O₃ nanofibers (NafenTM) on catalytic system rac-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/isobutylalumoxane // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2017. – Vol. 134. № 39. – P. 44678–44686.
13. Rong M. Z., Ji Q. L., Qiu Z. M., Friedrich K. Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles // *European Polym. J.* – 2002. – Vol. 38. № 8. – P. 1573–1582.
14. Valkenberg M. H., DeCastro C., Hölderich W. F. Immobilisation of ionic liquids on solid supports // *Green Chem.* 2002. – Vol. 4. № 2. – P. 88–93.
15. DeCastro C., Sauvage E., Valkenberg M. H., Holderich W. F. Immobilised ionic liquids as lewis acid catalysts for the alkylation of aromatic compounds with dodecene // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 196. № 1. – P. 86–94.
16. Park M. J. et al. Covalent modification of multiwalled carbon nanotubes with imidazolium-based ionic liquids: effect of anions on solubility // *Chem. Mater.* – 2006. – Vol. 18. № 6. – P. 1546–1551.
17. Rodríguez-Pérez L. et al. Supported ionic liquid phase catalysis on functionalized carbon nanotubes // *Chem. Commun.* – 2008. – Vol. 35. – P. 4201–4203.
18. Shin J. Y. et al. Impact of anions on electrocatalytic activity in palladium nanoparticles supported on ionic liquid–carbon nanotube hybrids for the oxygen reduction reaction // *Chem. Asian J.* – 2011. – Vol. 6. № 8. – P. 2016–2021.

19. Polymerized Ionic Liquids (Ed. Ali Eftekhari). – RSC publ. 2018. – 531 p.
20. Kim D. W., Chi D. Y. Polymer-supported ionic liquids: imidazolium salts as catalysts for nucleophilic substitution reactions including fluorinations // *Angew. Chem.* – 2004. – Vol. 43. – P. 483–485.
21. Xie Y. et al. CO(2) cycloaddition reactions catalyzed by an ionic liquid grafted onto a highly cross-linked polymer matrix// *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. № 38. – P. 7255–7258.
22. Wang X. et al. Removal of thiophene and its derivatives from model gasoline using polymer-supported metal chlorides ionic liquid moieties // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2012. – Vol. 51. № 8. – P. 3418–3424.
23. Zhang S., Zhang J., Zhang Y., Deng Y. Nanoconfined ionic liquids // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117. № 10. – P. 6755–6833.
24. Dai S. et al. Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents // *Chem. Commun.* – 2000. – № 3. – P. 243–244.
25. Park H. S. et al. Intermolecular interaction-induced hierarchical transformation in 1D nanohybrids: analysis of conformational changes by 2D correlation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – Vol. 130. № 3. – P. 845–852.
26. Park H. et al. 1D and 3D ionic liquid–aluminum hydroxide hybrids prepared via an ionothermal process // *Adv. Funct. Mater.* – 2007. – Vol. 17. № 14. – P. 2411–2418.
27. Cooper E. R. et al. Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues// *Nature* – 2004. – Vol. 430. № 7003. – P. 1012–1016.
28. Ban Y. J. et al. Confinement of ionic liquids in nanocages: tailoring the molecular sieving properties of ZIF-8 for membrane-based CO₂ capture // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2015. – Vol. 54. № 51. – P. 15483–15487.
29. Zhang J. et al. Host–guest inclusion complexes derived heteroatom-doped porous carbon materials// *Carbon* – 2016. – Vol. 105. – P. 183–190.
30. Bellayer S. et al. Immobilization of ionic liquids in translucent tin dioxide monoliths by sol–gel processing // *Dalton Trans.* – 2009. – P. 1307–1313.
31. Yu Y. H. et al. Ship in a bottle synthesis of ionic liquids in NaY supercages for CO₂ capture // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. № 22. – P. 12756–12762.
32. Khan N. A., Hasan Z., Jung S. H. Ionic liquid@MIL-101 prepared via the ship-in-bottle technique: remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel // *Chem. Commun.* – 2016. – Vol. 52. № 12. – P. 2561–2564.
33. Qiao Z. A. et al. A "ship-in-a-bottle" approach to synthesis of polymer dots@silica or polymer dots@carbon core-shell nanospheres // *Adv. Mater.* – 2012. – Vol. 24. № 45. – P. 6017–6021.
34. Chen S. M. et al. Unravelling the role of the compressed gas on melting point of confined ionic liquid // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2012. – Vol. 3. № 8. – P. 1052–1055.
35. Riisager A. et al. Stability and kinetic studies of supported ionic liquid phase catalysts for hydroformylation of propene // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. № 26. – P. 9853–9859.
36. Ohba T., Chaban V. V., Highly A. A. Highly viscous imidazolium ionic liquid inside carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. B* – 2014. – Vol. 118. № 23. – P. 6234–6240.
37. Chaban V. V., Prezhd O. V. Nanoscale carbon greatly enhances mobility of a highly viscous ionic liquid // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8. № 8. – P. 8190–8197.
38. Ohba T., Hata K., Chaban V. V. Nanocrystallization of imidazolium ionic liquid in carbon nanotubes // *J. Phys. Chem. C*. – 2015. – Vol. 119. № 51. – P. 28424–28429.
39. H. Zhang et al. Acidic polymeric ionic liquids based reduced graphene oxide. An efficient and rewriteable catalyst for oxidative desulfurization // *Chem. Eng. Journ.* – 2018. – Vol. 334. P. 285–295.

40. Neouze M.-A., Litschauer M. Entrapment of an ionic liquid in a metallic silver matrix through precipitation // Aust. J. Chem. – 2008. – Vol. 61. № 5. – P. 329–331.
41. Dos Santos D. J. V. A., Cordeiro M. N. D. S. Mol. simul. effect of replacing [NTf₂] by [PF₆] anion on the. [BMIm][NTf₂] ionic liquid confined by gold // Molecular Simulation – 2015. – Vol. 41. № 5–6. – P. 455–462.
42. Esterle T. F. et al. Evidence for enhanced capacitance and restricted motion of an ionic liquid confined in 2 nm diameter Pt mesopores // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 14. № 11. – P. 872–3881.
43. Guyomard-Lack A., Buchtova N., Humber B., Le Bideau J. Ion segregation in an ionic liquid confined within chitosan based chemical ionogels // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. № 37. – P. 23947–23951.
44. Dez I. et al. Development of new SILP catalysts using chitosan as support // Green Chem. – 2007. – Vol. 9. № 12. – P. 1346–1351.
45. Meynen V., Cool P., Vansant E. F. Verified syntheses of mesoporous materials // Micropor. Mesopor. Mater. – 2009. – Vol. 125. № 3. – P. 170–223.
46. Zhao H. et al. Task-specific basic ionic liquid immobilized on mesoporous silicas: efficient and reusable catalysts for Knoevenagel condensation in aqueous media // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol. 136. № 1–3. – P. 10–17.
47. Wang H., Wang B., Liu C.-L., Dong W.-S. Oxidative carbonylation of methanol over copper ion-containing ionic liquids immobilized on SBA-15 // Micropor. Mesopor. Mater. – 2010. – Vol. 134. № 1–3. – P. 51–57.
48. Романовский Б. В., Онищенко М. И., Тябликов И. А., Князева Е. Е., Яценко А. В. Каталитические свойства Pd-содержащих систем на основе модифицированного имидазольной ионной жидкостью молекулярного сита SBA-15 // Кинетика и катализ – 2013. – Т. 54. № 3. – С. 368–372.
49. Coasne B., Viau L., Viaux A. Loading-controlled stiffening in nanoconfined ionic liquids // J. Phys. Chem. Lett. – 2011. – Vol. 2. № 10. – P. 1150–1154.
50. Iacob C. et al. Enhanced charge transport in nano-confined ionic liquids // Soft Matter. – 2012. – Vol. 8. № 2. – P. 289–293.
51. Fedorov M. V., Kornyshev A. A. Ionic liquids at electrified interfaces // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. № 5. – P. 2978–3036.
52. Beguin F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors // Adv. Mater. – 2014. – Vol. 26. № 14. – P. 2219–2251.
53. Simon P., Gogotsi Y. Capacitive energy storage in nanostructured carbon-electrolyte systems // Acc. Chem. Res. – 2013. – Vol. 46. № 5. – P. 1094–1103.
54. Chaban V. V., Prezhdo O. V. Nanoscale carbon greatly enhances mobility of a highly viscous ionic liquid // ACS Nano – 2014. – Vol. 8. № 8. – P. 8190–8197.
55. Banuelos J. L., Feng G., Fulvio P. F., Li S. The influence of a hierarchical porous carbon network on the coherent dynamics of a nanoconfined room temperature ionic liquid: a neutron spin echo and atomistic simulation investigation // Carbon. – 2014. – Vol. 78. – P. 415–427.
56. Chathoth S. M., Mamontov E., Fulvio P. F., Wang X. An unusual slowdown of fast diffusion in a room temperature ionic liquid confined in mesoporous carbon // Europhysics Letters – 2013. – Vol. 102. № 1. – P. 16004.
57. Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л. Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: Изд-во МГУ. – 2005. – 272 с.
58. Зеликман В. М., Тарханова И. Г., Хомякова Е. В. Катализаторы на основе иммобилизованных комплексов меди с четвертичными аммониевыми основаниями для хлорирования алканов четыреххлористым углеродом // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53. № 2. – С. 232–240.

59. Tarkhanova I. G., Gantman M. G., Zelikman V. M. The complexes of copper with grafted ionic liquids in the environmentally important processes // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 470. № 1. – P. 81–88.
60. Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis // *Chem. Rev.* – 1999. – Vol. 99. – P. 2071–2083.
61. Joni J., Haumann M., Wasserscheid P. Development of a supported ionic liquid phase (SILP) catalyst for slurry-phase Friedel-Crafts alkylations of cumene // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – Vol. 351. № 3. – P. 423–431.
62. Joni J., Haumann M., Wasserscheid P. Continuous gas-phase isopropylation of toluene and cumene using highly acidic supported ionic liquid phase (SILP) // *Catalysts. Appl. Catal., A* – 2010. – Vol. 372. № 1. – P. 8–15.
63. Joni J., Haumann M., Wasserscheid P. Development of a supported ionic liquid phase (SILP) catalyst for slurry-phase Friedel-Crafts alkylations of cumene // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – Vol. 351. № 3. – P. 423–431.
64. Valkenberg M. H., DeCastro C., Holderich W. F. Friedel-Crafts acylation of aromatics catalysed by supported ionic liquids // *Appl. Catal., A*. – 2001. – Vol. 215. № 1–2. – P. 185–190.
65. Han M. *et al.* Efficient confinement of ionic liquids in MIL-100(Fe) Frameworks by the “impregnation-reaction-encapsulation” strategy for biodiesel production // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. – P. 37110–37117.
66. Wan H. *et al.* Encapsulation of heteropolyanion-based ionic liquid within the metal-organic framework MIL-100(Fe) for biodiesel production // *ChemCatChem* – 2015. – Vol. 7. № 3. – P. 441–449.
67. Karimi B., Vafaezadeh M. SBA-15-functionalized sulfonic acid confined acidic ionic liquid: a powerful and water-tolerant catalyst for solvent-free esterifications // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 3327–3329.
68. Mehnert C. P., Mozeleski E. J., Cook R. A. Supported ionic liquid catalysis investigated for hydrogenation reactions // *Chem. Commun.* – 2002. – № 24 – P. 3010–3011.
69. Huang J. *et al.* Pd nanoparticles immobilized on molecular sieves by ionic liquids: heterogeneous catalysts for solvent-free hydrogenation // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. № 11. – P. 1397–1399.
70. Kernchen U., Etzold B., Korth W., Jess A. Solid catalyst with ionic liquid layer (SCILL) – a new concept to improve selectivity illustrated by hydrogenation of cyclooctadiene // *Chem. Eng. Technol.* – 2007. – Vol. 30. № 8. – P. 985–994.
71. Gu Y., Li G. Ionic liquids-based catalysis with solids: state of the art // *Adv. Synth. Catal.* – 2009. – Vol. 351. № 6. – P. 817–847.
72. Weiss E., Dutta B., Kirschning A., Abu-Reziq R. BMIm-PF₆@SiO₂ microcapsules: particulated ionic liquid as a new material for the heterogenization of catalysts // *Chem. Mater.* – 2014. – Vol. 26. № 16. – P. 4781–4787.
73. Peng L. *et al.* The ionic liquid microphase enhances the catalytic activity of Pd nanoparticles supported by a metal-organic framework // *Green Chem.* – 2015. – Vol. 17. – P. 4178–4182.
74. Burgener M., Furrer R., Mallat T., Baiker A. Hydrogenation of citral over Pd/alumina: comparison of “supercritical” CO₂ and conventional solvents in continuous and batch reactors // *Appl. Catal., A: Gen.* – 2004. – Vol. 268. № 1–2. – P. 1–8.
75. MacFarlane D. R., Forsyth S. A., Golding J., Deacon G. B. Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion // *Green chem.* – 2004. – № 5. – P. 448–455.
76. Virtanen P., Karhu H., Kordas K., Mikkola J.-P. The effect of ionic liquid in supported ionic liquid catalysts (SILCA) in the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes // *Chem. Eng. Sci.* – 2007. – Vol. 62. № 14. – P. 3660–3671.

77. Wörz N., Arras J., Claus P. Continuous selective hydrogenation of citral in a trickle-bed reactor using ionic liquid modified catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2011. – Vol. 391. № 1–2. – P. 319–324.
78. Salminen E., Virtanen P., Kordas K., Mikkola J.-P. Alkaline modifiers as performance boosters in citral hydrogenation over supported ionic liquid catalysts (SILCAs) // *Cat. Tod.* – 2012. – Vol. 196. № 1. – P. 126–131.
79. Lou L.-L. et al. Chiral Ru complex immobilized on mesoporous materials by ionic liquids as heterogeneous catalysts for hydrogenation of aromatic ketones // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – Vol. 333. № 1–2. – P. 20–27.
80. Lou L.-L., X. Peng, Yu K., Liu S. Asymmetric hydrogenation of acetophenone catalyzed by chiral Ru complex in mesoporous material supported ionic liquid // *Catal. Comm.* – 2008. – Vol. 9. № 9. – P. 1891–1893.
81. Hintermair U. et al. Continuous enantioselective hydrogenation with a molecular catalyst in supported ionic liquid phase under supercritical CO₂ flow // *ChemCatChem* – 2010. – Vol. 2. № 2. – P. 150–154.
82. Öchsner E. et al. Challenging the scope of continuous, gas-phase reactions with supported ionic liquid phase (SILP) catalysts – Asymmetric hydrogenation of methyl acetate // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2011. – Vol. 399. № 1–2. – P. 35–41.
83. Podolean I. et al. Chiral supported ionic liquid phase (CSILP) catalysts for greener asymmetric hydrogenation processes // *Catal. Today* – 2013. – Vol. 200. – P. 63–73.
84. Gruttadauria M. et al. Supported ionic liquid asymmetric catalysis. a new method for chiral catalysts recycling the case of proline-catalyzed aldol reaction // *Tetrahedron Lett.* – 2004. – Vol. 45. № 36. – P. 6113–6116.
85. Gruttadauria M. et al. Supported ionic liquids. new recyclable materials for the L-proline-catalyzed aldol reaction // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – Vol. 348. № 1–2. – P. 82–92.
86. Lou L. L. et al. An Effective approach for the immobilization of chiral Mn(III) salen complexes through a supported ionic liquid phase // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – Vol. 47. № 37. – P. 6513–6516.
87. Dooos B. M. L., Jacobs P. A. Heterogenisation of dimeric Cr(salen) with supported ionic liquids // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 243. № 1. – P. 217–219.
88. Castillo M. R. et al. Supported ionic-liquid films (SILF) as two-dimensional nanoreactors for enantioselective reactions: surface-mediated selectivity modulation (SMSM) // *Chem. Eur. J.* – 2007. – Vol. 13. № 1. – P. 287–291.
89. Zhang Z. Y., Francio G., Leitner W. Continuous-flow asymmetric hydrogenation of an enol ester by using supercritical carbon dioxide: ionic liquids versus supported ionic liquids as the catalyst matrix // *ChemCatChem* – 2015. – Vol. 7. № 13. – P. 1961–1965.
90. Podolean I. et al. Chiral supported ionic liquid phase (CSILP) catalysts for greener asymmetric hydrogenation processes // *Catal. Today* – 2013. – Vol. 200. – P. 63–73.
91. Liu S. M. et al. Highly efficient trimerization of isobutene over silica supported chloroaluminate ionic liquid using C4 feed // *Catal. Today* – 2013. – Vol. 200. – P. 41–48.
92. Huang M. Y., Wu J. C., Shieu F. S., Lin J. J. Isomerization of endo-tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2010. – Vol. 315. № 1. – P. 69–75.
93. Feher C., Krivan E., Hancsok J., Skoda-Foldes R. Oligomerisation of isobutene with silica supported ionic liquid catalysts // *Green Chem.* – 2012. – Vol. 14. – P. 403–409.
94. Bai L., Wang J.-X. Environmentally friendly suzuki aryl-aryl cross-coupling reaction // *Curr. Org. Chem.* – 2005. – Vol. 9. № 6. – P. 535–553.
95. Zhong C., Sasaki T., Tada M., Iwasawa Y. Ni ion-containing ionic liquid salt and Ni ion-containing immobilized ionic liquid on silica: Application to Suzuki cross-coupling reactions between chloroarenes and arylboronic acids // *J. Catal.* – 2006. – Vol. 242. № 2. – P. 357–364.

96. Polshettiwar V., Varma R. S. Pd-N-heterocyclic carbene (NHC) organic silica: synthesis and application in carbon-carbon coupling reactions // *Tetrahedron* – 2008. – Vol. 64. № 20. – P. 4637–4643.
97. Tandukar S., Sen A. N-heterocyclic carbene-palladium complex immobilized on silica nanoparticles: recyclable catalyst for high yield Suzuki and Heck coupling reactions under mild conditions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2007. – Vol. 268. № 1–2. – P. 112–119.
98. Qiu H., Sarkar S. M., Lee D.-H., Jin M.-J. Highly effective silica gel-supported N-heterocyclic carbene-Pd catalyst for Suzuki-Miyaura coupling reaction // *Green Chem.* – 2008. – Vol. 10. – P. 37–40.
99. Yang H., Han X., Li G., Wang Y. N-Heterocyclic carbene palladium complex supported on ionic liquid-modified SBA-16: an efficient and highly recyclable catalyst for the Suzuki and Heck reactions // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. – P. 1184–1193.
100. Hagiwara H., Ko K. H., Hoshi T., Suzuki T. Supported ionic liquid catalyst (Pd-SILC) for highly efficient and recyclable Suzuki-Miyaura reaction // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 2838–2840.
101. Sasaki T. *et al.* Immobilized metal ion-containing ionic liquids: preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 279. № 2. – P. 200–209.
102. Han P. *et al.* Palladium within ionic liquid functionalized mesoporous silica SBA-15 and its catalytic application in room-temperature Suzuki coupling reaction // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 295. № 1–2. – P. 57–67.
103. Safavi A. *et al.* Highly efficient and stable palladium nanocatalysts supported on an ionic liquid-modified xerogel // *Chem. Commun.* – 2008. – P. 6155–6157.
104. Jin M.-J. *et al.* Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. – P. 309–313.
105. Li S. H., Wang J. H., Kou Y. L., Zhang S. B. Ionic-liquid-grafted rigid poly(p-phenylene) microspheres: efficient heterogeneous media for metal scavenging and catalysis // *Chem. Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. № 6. – P. 1812–1818.
106. Hagiwara H. *et al.* Immobilization of Pd on nanosilica dendrimer as silc: highly active and sustainable cluster catalyst for Suzuki-Miyaura reaction // *Synlett.* – 2010. – Vol. 13. – P. 1990–1996.
107. Ghosh S., Dey R., Ahammed S., Ranu B. C. Palladium supported on silica gel confined ionic liquid as a reusable catalyst for carbon-carbon cross coupling reaction in water // *Clean Technol. Environ. Policy* – 2014. – Vol. 16. № 8. – P. 1767–1771.
108. Karimi B., Zamani A., Mansouri F. Activity enhancement in cyanation of aryl halides through confinement of ionic liquid in the nanopores of SBA-15-supported Pd complex // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 57639–57645.
109. Karimi B., Zamani A. SBA-15-functionalized palladium complex partially confined with ionic liquid: an efficient and reusable catalyst system for aqueous-phase Suzuki reaction // *Org. Biomol. Chem.* – 2012. – Vol. 10. – P. 4531–4536.
110. Polshettiwar V., Molnar A. Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions // *Tetrahedron* – 2007. – Vol. 63. № 30. – P. 6949–6976.
111. Anderson K., Fernández S. C., Hardacre C., Marr P. C. Preparation of nanoparticulate metal catalysts in porous supports using an ionic liquid route; hydrogenation and C–C coupling // *Inorg. Chem. Commun.* – 2004. – Vol. 7. № 1. – P. 73–76.
112. Hagiwara H. *et al.* Immobilization of Pd(OAc)₂ in ionic liquid on silica: application to sustainable Mizoroki-Heck reaction // *Org. Lett.* – 2004. – Vol. 6. № 14. – P. 2325–2328.
113. Hagiwara H., Sugawara Y., Hoshi T., Suzuki T. Sustainable Mizoroki-Heck reaction in water: remarkably high activity of Pd(OAc)₂ immobilized on reversed phase silica gel with the aid of an ionic liquid // *Chem. Commun.* – 2005. – P. 2942–2944.

114. *Bellina F., Chiappe C.* The Heck reaction in ionic liquids: progress and challenges // *Molecules* – 2010. Vol. 15. № 4. – P. 2211–2245.
115. *Polshettiwar V., Hesemann P., Moreau J. J. E.* Palladium containing nanostructured silica functionalized with pyridine sites: a versatile heterogeneous catalyst for Heck, Sonogashira, and cyanation reactions // *Tetrahedron* – 2007. – Vol. 63. № 29. – P. 6784–6790.
116. *Polshettiwar V., Hesemann P., Moreau J. J. E.* Silica hybrid material containing Pd–NHC complex as heterogeneous catalyst for Mizoroki–Heck reactions // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – Vol. 48. № 31. – P. 5363–5366.
117. *Ma X. et al.* Solvent-free Heck reaction catalyzed by a recyclable Pd catalyst supported on SBA-15 via an ionic liquid // *Green. Chem.* – 2008. – Vol. 10. – P. 59–66.
118. *Jung J.-Y. et al.* Heck reaction catalyzed by mesoporous SBA-15-supported ionic liquid-Pd(OAc)₂ // *Synlett* – 2009. Vol. 1. – P. 39–42.
119. *Liu G. et al.* Immobilization of Pd nanoparticles with functional ionic liquid grafted onto cross-linked polymer for solvent-free Heck reaction // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. – P. 65–69.
120. *Singh V., Ratti R., Kaur S.* Synthesis and characterization of recyclable and recoverable MMT-clay exchanged ammonium tagged carbapalladacycle catalyst for Mizoroki–Heck and Sonogashira reactions in ionic liquid media // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2011. – Vol. 334. № 1–2. – P. 13–19.
121. *Palomo J. M.* Diels–Alder cycloaddition in protein chemistry // *Eur. J. Org. Chem.* – 2010. – Vol. 2010. № 33. – P. 6303–6314.
122. *Bae H. W. et al.* Polymer-supported chloroaluminate catalysts for the Diels–Alder reaction of cyclopentadiene with methyl methacrylate // *Appl. Catal., A.* – 2007. – Vol. 331. – P. 34–38.
123. *Likhar P. R. et al.* Aldol-type coupling of aldehydes with ethyl diazoacetate catalyzed by supported ionic liquid // *Catal. Commun.* – 2009. – Vol. 10. № 5. – P. 728–731.
124. *Hagiwara H., Kuroda T., Hoshi T., Suzuki T.* Immobilization of MacMillan imidazolidinone as mac-SILC and its catalytic performance on sustainable enantioselective Diels–Alder cycloaddition // *Adv. Synth. Catal.* – 2010. – Vol. 352. № 5. – P. 909–916.
125. *Mehnert C. P. et al.* Supported ionic liquid catalysis – a new concept for homogeneous hydroformylation catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. № 44. – P. 12932–12933.
126. *Riisager A., Wasserscheid P., Hal R., Fehrmann R.* Continuous fixed-bed gas-phase hydroformylation using supported ionic liquid-phase (SILP) Rh catalysts // *J. Catal.* – 2003. – Vol. 219. № 2. – P. 452–455.
127. *Riisager A. et al.* Very stable and highly regioselective supported ionic-liquid-phase (SILP) catalysis: continuous-flow fixed-bed hydroformylation of propene // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2005. – Vol. 44. № 5. – P. 815–819.
128. *Jakuttis M., Haumann M., Wasserscheid P.* Supported ionic liquid phase (silp) catalysis in gas-phase hydroformylation of 1-butene // *Chem. Ing. Techn.* – 2008. – Vol. 80. № 9. – P. 1258–1259.
129. *Haumann M. et al.* Continuous gas-phase hydroformylation of 1-butene using supported ionic liquid phase (SILP) catalysts // *Adv. Synth. Cat.* – 2007. – Vol. 349. № 3. – P. 425–431.
130. *Haumann M.; Jakuttis M.; Werner S.; Wasserscheid P.* Supported ionic liquid phase (SILP) catalyzed hydroformylation of 1-butene in a gradient-free loop reactor // *J. Catal.* – 2009. – Vol. 263. № 2. – P. 321–327.
131. *Hanna D. G., Shylesh S., Werner S., Bell A. T.* The kinetics of gas-phase propene hydroformylation over a supported ionic liquid-phase (SILP) rhodium catalyst // *J. Catal.* – 2012. – Vol. 292. – P. 166–172.

132. Shylesh S., Hanna D., Werner S., Bell A. T. Factors influencing the activity, selectivity, and stability of rh-based supported ionic liquid phase (SILP) catalysts for hydroformylation of propene // *ACS Catal.* – 2012. – Vol. 2. № 4 – P. 487–493.
133. Ha H. T. et al. Characterization and parametrical study of Rh-TPPTS supported ionic liquid phase (SILP) catalysts for ethylene hydroformylation // *Catal. Commun.* – 2012. – Vol. 25. – P. 136–141.
134. Haumann M., Jakuttis M., Franke R., Schonweiz A., Wasserscheid P. Continuous gas-phase hydroformylation of a highly diluted technical C4 feed using supported ionic liquid phase catalysts // *ChemCatChem* – 2011. – Vol. 3. № 11. – P. 1822–1827.
135. Hintermair U., Zhao G. Y., Santini C. C., Muldoon M. J., Cole-Hamilton D. J. Supported ionic liquid phase catalysis with supercritical flow // *Chem. Commun.* – 2007. – P. 1462–1464.
136. Wu X., Letuchy Y. A., Eyman D. P. Catalytic Hydrodechlorination of CCl₄ over silica-supported PdCl₂-containing molten salt catalysts: the promotional effects of CoCl₂ and CuCl₂ // *J. Catal.* – 1996. – Vol. 161. № 1. – P. 164–177.
137. Kim D. W., Song C. E., Chi D. Y. New method of fluorination using potassium fluoride in ionic liquid: - significantly enhanced reactivity of fluoride and improved selectivity // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. – P. 10278–10279.
138. Kim D. W., Chi D. Y. Polymer-supported ionic liquids: imidazolium salts as catalysts for nucleophilic substitution reactions including fluorinations // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 483–485.
139. Kim D. W., Hong D. J., Jang K. S., Chi D. Y. Structural modification of polymer-supported ionic liquids as catalysts for nucleophilic substitution reactions including fluorination // *Adv. Synth. Catal.* – 2006. – Vol. 348. – P. 1719–1727.
140. Shinde S. S., Lee B. S., Chi D. Y. Synergistic effect of two solvents, tert-alcohol and ionic liquid, in one molecule in nucleophilic fluorination // *Org. Lett.* – 2008. – Vol. 10. – P. 733–735.
141. Shinde S. S.; Lee B. S.; Chi D. Y. Polymer-supported protic functionalized ionic liquids for nucleophilic substitution reactions: superior catalytic activity compared to other ionic resins // *Tetrahedron Lett.* – 2008. – Vol. 49. – P. 4245–4248.
142. Sasaki T., Zhong C., Tada M., Iwasawa Y. Immobilized metal ion-containing ionic liquids: preparation, structure and catalytic performance in Kharasch addition reaction // *Chem. Commun.* – 2005. – № 19. – P. 2506–2508.
143. Sasaki T., Tada M., Zhong C., Kume T., Iwasawa Y. Immobilized metal ion-containing ionic liquids: preparation, structure and catalytic performances in Kharasch addition reaction and Suzuki cross-coupling reactions // *J. of Mol. Catal. A: Chem.* – 2008. – Vol. 279. № 2. – P. 200–209.
144. Zelikman V. M., Tarkhanova I. G., Buryak A. K. Aliphatic bromination with tetrabromomethane on immobilized copper complexes // *J. Mol. Catal A: Chem.* – 2015. – Vol. 407. – P. 60–66.
145. Тарханова И. Г., Смирнов В. В., Кротова И. Н., Зеликман В. М., Шабалин Д. А., Новикова М. Д., Спиридонов В. С. Получение хлороформа из четыреххлористого углерода и метилхлорида // *Химическая промышленность сегодня.* – 2010. – Том 7. – С. 23–30.
146. Isaad J. Acidic ionic liquid supported on silica-coated magnetite nanoparticles as a green catalyst for one-pot diazotization–halogenation of the aromatic amines // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. – P. 49333–49341.
147. Matheis C., Wagner V., Goossen L. J. Sandmeyer-type trifluoromethylthiolation and trifluoromethylselenolation of (hetero)aromatic amines catalyzed by copper // *Chem Eur. J.* – 2016. – Vol. 22.1. – P. 9–82.

148. Hubbard A., Okazaki T., Laali K. K. Halo- and azidodediazoniation of arenediazonium tetrafluoroborates with trimethylsilyl halides and trimethylsilyl azide and sandmeyer-type bromodediazoniation with Cu(I)Br in [BMIm][PF₆] ionic liquid // J. Org. Chem. – 2008. – Vol. 73. № 1. – P. 316–319.
149. Danoun G., Bayarmagnai B., Grunberg M. F., Goossen L. Sandmeyer Trifluoromethylation of Arenediazonium Tetrafluoroborates // Ang. Chem. Int. Ed. – 2013. – Vol. 52. № 31. – P. 7972–7975.
150. Nikolaienko P., Rueping M. Trifluoromethylselenolation of aryldiazonium salts: a mild and convenient copper-catalyzed procedure for the introduction of the SeCF₃ group // Chem Eur. J. 2016. – Vol. 22. № 8. – P. 2620–2623.
151. Mo F., Qiu D., Zhang Y., Wang J. Renaissance of Sandmeyer-Type Reactions: Conversion of Aromatic C–N Bonds into C–X Bonds (X=B, Sn, P, or CF₃) // Acc. Chem. Res. – 2018. – Vol. 51. № 2. – P. 496–506.
152. Tarkhanova I. G., Gantman M. G., Sigeev A. S., Maslakov K. I., Zelikman V. M., Beletskaya I. P. // High-yielding Sandmeyer reaction on immobilized Cu(I)/Cu(II)-based catalysts. Mendeleev Communications. – 2018. – Т. 28. № 3. – P. 261–263.

Глава 7

СООТНОШЕНИЯ СТРУКТУРА – СВОЙСТВО В ТЕРМОДИНАМИКЕ ИСПАРЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Веревкин С. П.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) рассматриваются как новейшие растворители. Они проявляют некоторые уникальные физико-химические свойства, такие как нелетучесть, негорючесть и термическая устойчивость при повышенных температурах. ИЖ могут быть полезны в качестве экологически безопасных растворителей, которые способны заменить летучие органические соединения в промышленности. ИЖ имеют широкие возможности для практических приложений, таких как теплоносители и накопители тепла в солнечных тепловых энергосистемах, а также в других областях (топливные элементы и аккумуляторные батареи). Благодаря химической стабильности и отсутствию летучести в условиях окружающей среды, ИЖ являются перспективными для замены традиционных растворителей в процессах разделения и сохранения энергии, например в абсорбционных тепловых насосах.

Из-за очевидного изменения климата развитие технологий, приводящих к эффективному производству энергии, становится одной из проблем ближайшего будущего. В данном контексте абсорбционные тепловые насосы обеспечивают возможность снижать потребление энергии, поскольку эта технология позволяет использовать возобновляемые источники энергии (например, солнечную или биоводород), а также позволяет возвращать остаточное тепло [1]. Такая технология требует рабочей пары жидкостей, состоящей из хладагента и абсорбента. Различные ИЖ показывают значительное повышение температуры кипения и / или понижение давления пара [2]. Было показано, что ИЖ способны эффективно растворять целлюлозу [3, 4]. Для практических применений ИЖ в качестве рабочей жидкости или

растворяющего вещества требуются обширные знания их термодинамических свойств. Эти данные необходимы для выбора жидкости с оптимальными свойствами для каждой системы.

Наиболее привлекательной особенностью ИЖ является возможность регулирования их физико-химических свойств в соответствии с задачей, благодаря бесконечному числу доступных катионов и анионов. Таким образом, ИЖ могут обладать широкими возможностями для тонкой регулировки их физико-химических свойств за счет соответствующего изменения катионов и анионов. Поэтому ИЖ могут рассматриваться как «designer-solvents» [5]. Для оптимизации применений ИЖ и разработки необходимых ИЖ важны знания о взаимосвязях между физическими и химическими свойствами ИЖ и их структурами. Природа катиона и аниона, а также вариации длины, разветвления и функционализации алкильной цепи, присоединенной к иону, способны значительно влиять на термодинамические свойства ИЖ. Данная глава посвящена исследованиям термодинамики испарения ИЖ, выполненным в г. Ростове за последнее десятилетие.

В главе собраны и критически проанализированы в терминах соотношения *структура – свойство* данные по давлению пара и энтальпиям испарения для ряда ионных жидкостей (ИЖ) на основе производных имидазола, пиридина, пирролидина и алкилфосфинов. Обсуждается неоднозначность процедуры экстраполяции энтальпий испарения к стандартной температуре 298 К. Предложены два простых метода температурной корректировки энтальпий испарения. Энтальпии испарения ИЖ во многих случаях монотонно возрастают с длиной цепи алкила, присоединенного к катиону (для NTf_2 , Cl, Br, I, и B(CN)_4 анионов). Эта закономерность может применяться для контроля согласованности экспериментальных данных по зависимости энтальпий испарения от длины цепи. Однако для ИЖ на основе имидазолия с PF_6 и BF_4 анионами монотонное поведение показывает изменение тенденции, свидетельствующее об особом структурировании жидкой фазы и появлении микродоменов отдельных алкильных цепей и анионов. Энтальпии испарения ИЖ на основе имидазола с NTf_2 анионом и симметричным и асимметричным положениями алкильных групп, присоединенных к азотам имидазольного кольца, также демонстрируют монотонную зависимость с увеличением длины цепи. Удивительно, что энтальпии испарения симметричных и асимметричных ИЖ, содержащих одинаковое число атомов, значительно различаются. Энтальпии испарения симметричных ИЖ систематически на 6–12 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ниже, что указывает на значительное уменьшение кулоновских взаимодействий, влияющих на энергетику испарения.

Чтобы установить влияние аниона на энергетику испарения, были проанализированы данные по ИЖ с общим катионом 1-этил-3-метилимидазолий и различными противоанионами. Выявлены зависимости энтальпий испарения от физико-химических параметров, специфичных для взаимодействий катиона и аниона. Выявлена и предложена для расчета неизвестных ИЖ эмпирическая линейная зависимость между энтальпиями испарения и межмолекулярными колебательными частотами. Энтальпии испарения ИЖ, как правило, подчиняются правилам аддитивности групп, а значения параметров аддитивности для ИЖ не сильно отличаются от значений для молекулярных соединений. Разработаны эмпирические методы и простой метод вкладов групп для прогнозирования энтальпий испарения ИЖ. Против всех ожиданий, было найдено, что энтальпии испарения протонных ионных жидкостей ниже, чем апротонных ионных жидкостей, и это явление объяснялось тем, что значительное количество водородных связей и дисперсионных сил в ионной паре переносится в газовую фазу. Количественное определение кулоновских и дисперсионных сил в ИЖ на основе фосфония было выполнено путем сопоставления с энтальпиями испарения алканов и триалкилфосфинов.

7.1. Термодинамика испарения

7.1.1. Проблематика, методы и температурная коррективировка

Исследование термодинамических свойств ИЖ быстро расширялось в последнее десятилетие. Одной из наиболее привлекательных особенностей ИЖ является пренебрежимо малое давление насыщенного пара при температурах окружающей среды. Тем не менее при повышенных температурах, свойственных многим областям применений ИЖ, давление пара уже не является незначительным, хотя оно и остается небольшим (приблизительно на уровне нескольких Па). Поэтому для химических процессов с участием ИЖ необходимы знания о давлении пара и энтальпиях испарения, $\Delta_f^g H_m^0$. Кроме того, давления пара и энтальпии испарения играют ключевую роль в развитии теорий жидкого состояния, молекулярного динамического моделирования и т. д., а это дополнительная мотивация к пониманию данных свойств ионных жидкостей. Экспериментальные измерения энтальпий испарения особенно сложны вследствие двух основных проблем. Давления насыщенных паров ИЖ при температурах окру-

жающей среды настолько низки, что практически не измеримы, в то время как при высоких температурах, когда давление паров можно измерить, результаты могут быть искажены возможными процессами термического разложения. Как следствие крайне низких давлений пара, ИЖ имеют очень высокие энтальпии испарения.

Фактически, за исключением метода Кнудсена [6], традиционные экспериментальные методы для измерения давления пара не разрабатывались для крайне низколетучих жидкостей, таких как ионные. Это стимулировало развитие новых прямых экспериментальных методов: температурно-программируемая десорбция с использованием масс-спектрометрии LOSMS (line of sight mass spectrometry) [7,8], термогравиметрия (TGA) [9–11], высокотемпературный УФ-спектроскопический метод (UV) [12], кварцевые микровесы (QCM) [13, 14] и быстрая дифференциальная сканирующая калориметрия [15]. Существует также несколько косвенных методов получения энтальпии испарения, основанных на сочетании [7, 8] квантово-химических методов с калориметрией сгорания [16] или растворения [17]. Наиболее новый всесторонний обзор экспериментальных методов, применяемых для термодинамических исследований низколетучих молекулярных и ионных соединений, можно найти в другом источнике [18].

Было установлено, что ионные жидкости испаряются как ионные пары [8, 16]. Данное наблюдение важно для термодинамики испарения ИЖ, поскольку существование контактной ионной пары в газовом состоянии как в конечном состоянии процесса является ключевым для интерпретации данных.

Как правило, исследование испарения ИЖ проводится при температурах между 360 и 600 K [7–14]. Таким образом, стандартные молярные энтальпии испарения, $\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(T_{\text{av}})$, отнесены к средней температурой T_{av} . Для сравнения с результатами, полученными различными методами, а также для понимания соотношения *структура – свойство*, экспериментальные энтальпии испарения $\Delta^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(T_{\text{av}})$ должны быть скорректированы до стандартной температуры $T = 298$ K. Общеизвестно, что для корректировки энтальпий испарения до какой-либо необходимой температуры может применяться уравнение Кирхгофа [19]:

$$\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(298 \text{ K}) = \Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(T_{\text{av}}) + \Delta_{\text{I}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^0 (298 \text{ K} - T_{\text{av}}) \quad (7.1),$$

где $\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0$ – стандартная молярная энтальпия испарения, величина $\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^0$ – разность между молярными изобарическими теплоемкостями газовой $C_{\text{p,m}}^0(\text{g})$ и жидкой $C_{\text{p,m}}^0(\text{l})$ фаз:

$$\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}C_{\text{p,m}}^0 = C_{\text{p,m}}^0(\text{g}) - C_{\text{p,m}}^0(\text{l}) \quad (7.2)$$

Как правило, значения $C_{p,m}^0(l)$ могут быть измерены, например, методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), или оценены по-разному смоделированными эмпирическими методами [20–22]. В отличие от вполне доступных данных $C_{p,m}^0(l)$, включенных в расчеты в соответствии с уравнением 7.2, экспериментальное определение величин $C_{p,m}^0(g)$ для крайне низколетучих ИЖ практически невозможно. Поэтому теплоемкости газовой фазы обычно выводятся из частотного спектра, рассчитанного квантово-химическими методами [19]. Тем не менее качество оценки $C_{p,m}^0(g)$ и (как следствие) величин $\Delta_1^g C_{p,m}^0$, необходимых для температурной корректировки, остается сомнительным [19]. Таким образом, развитие методов достоверной оценки разности теплоемкостей $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ для ионных жидкостей по-прежнему является ключевым при анализе соотношения *структура – свойство*. Для оценки величин $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ уже предложено несколько простых и удобных эмпирических правил, основанных, например, на экспериментальных измерениях $\Delta_f^g H_m^0$ двумя методами при значительно отличающихся средних температурах T_{av} [19], или основанных на объемных данных (плотность, коэффициент теплового расширения, изотермическая сжимаемость и скорость звука), или на молярной теплоемкости жидкой фазы $C_{p,m}^0(l)$ [19, 23]. Последний метод более практичен в том случае, когда объемные данные для ИЖ полностью отсутствуют. Например, в нашей недавней работе по изучению серии 1-алкил-3-метилимидазолийбис(трифторметилсульфонил)имида (или кратко $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$) мы предложили оценивать значения $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ эмпирически [19]. Экспериментальные значения $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ были соотнесены с экспериментальными значениями $C_{p,m}^0(l, 298.15\text{ K})$ с получением эмпирического уравнения:

$$\Delta_1^g C_{p,m}^0 = C_{p,m}^0(l, 298\text{ K}) \times (-0.26 \pm 0.05) + (69 \pm 37) \text{ для класса } [\text{NTf}_2] \text{ [19] (7.3)}$$

Данный вид оценки значений $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ очень привлекателен, так как значения $C_{p,m}^0(l, 298\text{ K})$ легко измеряются или оцениваются эмпирически. Мы проанализировали взаимосвязи между $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ и $C_{p,m}^0(l, 298.15\text{ K})$ для ионных жидкостей на основе имидазола ($[C_n\text{mim}][\text{Anion}]$) и пиридина ($[C_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$) с $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{Cl}]^-$ и $[\text{Br}]^-$ анионами [23–28]. Оказалось, что наибольший вклад в значения $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ дает увеличение длины цепи. Природа катиона и аниона, напротив, влияет на значения $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ только в определенной (но очень умеренной) степени. Например, значения $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ для имидазолиевых ионных жидкостей общей формулой $([C_2\text{mim}][\text{Anion}])$ с $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ почти не отличаются на уровне от -56 до $-74\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ и сопоставимы с $\Delta_1^g C_{p,m}^0 = -61\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ для пиридиниевых ионных жидкостей $[C_2\text{Py}][\text{NTf}_2]$. Эти наблюдения необходимы для общей оценки величин

$\Delta_1^g C_{p,m}^0$ для ИЖ, для которых полностью отсутствуют необходимые экспериментальные данные. Кажется, что эмпирическая корреляция в соответствии с уравнением 7.3 в основном может применяться для имидазолиевых, пиридиниевых и пирролидиниевых ИЖ. Приблизительные оценки $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ в соответствии с уравнением 7.3 могут рассматриваться как достаточные для температурной корректировки $\Delta_1^g H_m^0$ от значений T_{av} до стандартной температуры $T = 298$ К. В любом случае, такие приблизительные оценки $\Delta_1^g C_{p,m}^0$ для ИЖ будут предпочтительнее в сравнении с постоянным значением $\Delta_1^g C_{p,m}^0 = -100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, которое до сих пор часто используется исследователями ИЖ независимо от структуры и длины цепи [29].

В настоящее время, несмотря на значительные экспериментальные усилия, число термодинамических данных, доступных для испарения ионных жидкостей, по-прежнему очень ограничено. Из-за их нехватки можно оценить только некоторые общие качественные и количественные закономерности между структурой ИЖ и их свойствами. Тем не менее даже общие тенденции часто полезны для теоретических и практических применений.

7.1.2. Абсолютное давление пара ионных жидкостей

Абсолютное давление пара ИЖ при температуре применения соответствует возможным потерям ИЖ через газовую фазу, например, в различных каталитических применениях, таких как SILP (Supported Ionic Liquid Phase) [30] или SCILL (Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer) катализ [31]. Непосредственно измеряемая методом QCM величина $(df/dt \cdot T^{1/2})$ рассматривается как относительная мера давления пара и дает информацию для сравнения в гомологических рядах. Вид зависимости значений $\ln(df/dt \cdot T^{1/2})$ для $[C_n \text{mim}][\text{NTf}_2]$ при 380 К представлен на **рис. 7.1** [32]. При $n = 2$ и 4 значения $\ln(df/dt \cdot T^{1/2})$ остаются практически неизменными. Начиная с $n = 6$, наблюдается линейное уменьшение $\ln(df/dt \cdot T^{1/2})$ в зависимости от n .

Данные об абсолютном давлении пара для ИЖ, содержащих катион имидазолий, до сих пор скудны, и интересно провести общее сравнение уровней давления пара в рядах ионных жидкостей $[C_n \text{mim}][\text{Anion}]$ с $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ анионами (см. **рис. 7.2**). Из **рис. 7.2** видно, что давления пара ИЖ с $[\text{NTf}_2]^-$ ионом в 20–30 раз выше, чем для $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{PF}_6]^-$ солей. Величины абсолютного давления пара серий $[\text{PF}_6]^-$ и $[\text{BF}_4]^-$ отличаются незначительно. Давление паров соединений ряда $[C_n \text{mim}][\text{B}(\text{CN})_4]^-$ выше по сравнению с соответствующими ИЖ с $[\text{BF}_4]^-$ ионом (см. **рис. 7.2**). Однако зависимость давления пара от длины цепи для имидазолий-основных ИЖ с $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ показы-

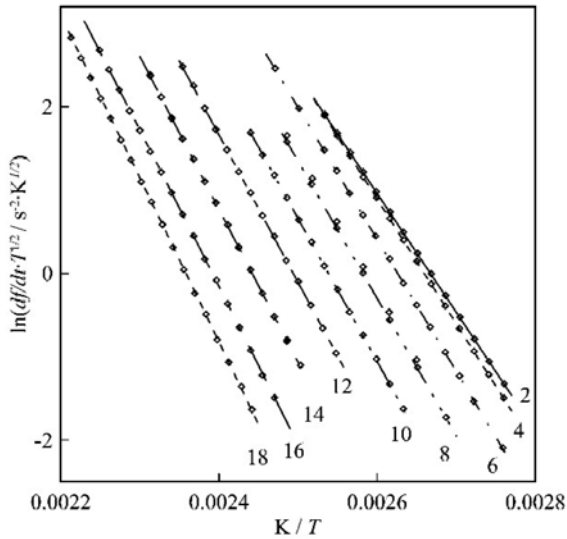


Рис. 7.1. Температурная зависимость $(df/dt \cdot T^{1/2})$ для серии $[C_n \text{mim}][\text{NTf}_2]$, полученная в данной работе. Цифры показывают число атомов углерода n в алкильной цепи [32]

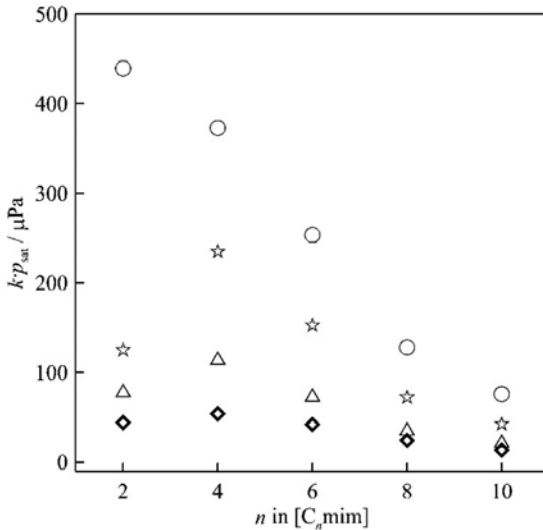


Рис. 7.2. Зависимость абсолютных давлений пара от длины цепи при 423 К [33] для гомологических рядов $(*)-[C_n \text{mim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ [33] ($k = 1$); $(\diamond)-[C_n \text{mim}][\text{PF}_6]$ [28] ($k = 3$), $(\Delta)-[C_n \text{mim}][\text{BF}_4]$ [25] ($k = 3$); $(\circ)-[C_n \text{mim}][\text{NTf}_2]$ [19] ($k = 1/3$)

вает очень схожее поведение. Очевидное уменьшение давления пара для ИЖ с $[C_2mim]$ ионом, по сравнению с $[C_4mim]$ ионом, оказывается общим для данных серий ИЖ, несмотря на тот факт, что причина такого поведения до сих пор не установлена.

7.2. Энтальпии испарения: соотношение структура – свойство

7.2.1. Действительно ли длина алкильной цепи имеет значение?

В отличие от классической соли, ионные жидкости состоят из объемных органических катионов и маленьких или больших анионов. Размер катионов и анионов регулируется, а прикрепленные алкильные цепи необходимой длины могут значительно увеличить молекулу и уменьшить ее летучесть. Надежно установлено, что для *молекулярных* жидкостей энтальпии испарения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) являются линейной функцией числа углеродных атомов алкильной цепи в классах *n*-алканов [34], *n*-спиртов [35], *n*-алифатических эфиров [36], *n*-алифатических нитрилов [37] и 1-хлоралканов [38]. Однако наблюдалось, что, как правило, первые два представителя данных гомологических рядов (метил- и этил-производные) находятся немного за пределами линейной зависимости, что вызвано, например, высоким дипольным моментом эфиров и нитрилов. Ожидаем ли мы схожую линейную зависимость $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) от длины цепи для *ионных* жидкостей? Очевидно, что для гомологических рядов ионных жидкостей энтальпия испарения, наиболее вероятно, будет монотонно увеличиваться в соответствии с увеличением числа CH_2 -групп. Однако характер испарения ИЖ может подвергаться значительному влиянию ван-дер-ваальсовых и кулоновских взаимодействий. Предполагаемое увеличение ван-дер-ваальсовых взаимодействий с длиной цепи (как наблюдалось для чистых *n*-алканов) в определенной степени должно быть подвергнуто влиянию электростатических сил, и энергия, необходимая для переноса контактной ионной пары из жидкого состояния в газообразное (то есть – энтальпия испарения), может стать индивидуальной для каждого представителя ряда ИЖ.

Наиболее широкие исследования зависимости $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) от длины цепи были выполнены в гомологическом ряду $[C_nmim][NTf_2]$ [6, 7, 9, 13, 14, 19, 32, 39]. Данный гомологический ряд, без всякого сомнения, наиболее часто исследуемый класс ИЖ при изучении энтальпий

испарения, благодаря их замечательной термической устойчивости. Они даже могут быть перегнаны без разложения при повышенных температурах от 473 до 573 К [40, 41]. Для измерения энтальпий испарения $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ с различной длиной цепи применялись наиболее известные экспериментальные методы, такие как метод Кнудсена [6], калориметрия [39] и метод LOSMS [7], и опубликованные результаты представлены на **рис. 7.3 а**. Удивительно, что зависимость энтальпии испарения, $\Delta_f^s H_m^0$ (298 К), от длины цепи на **рис. 7.3 а** скорее напоминала «Млечный путь», чем какое-либо рациональное соотношение. Однако могут быть предложены и даже оправданы некоторые определенные закономерности в значениях $\Delta_f^s H_m^0$ (298 К) для $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (см. **рис. 7.3 б**). Например, для этил-, бутил-, гексил-, и октил-производных наблюдалась (см. **рис. 7.3 б**) очень необычная (для гомологического ряда) и заметно нелинейная, и даже «изогнутая» зависимость $\Delta_f^s H_m^0$ от длины алкильной цепи (в катионе имидазолия), установленная методами Кнудсена [6] и LOSMS [7]. Напротив, значения энтальпий испарения [39], измеренные непосредственно калориметрически для того же ряда ИЖ, продемонстрировали предполагаемую (см. **рис. 7.3 б**) линейную зависимость $\Delta_f^s H_m^0$ (298 К) от длины цепи. Однако, что касается калориметрических данных [39], интересным является то, что каждая дополнительная CH_2 группа вносит необычно высокий вклад в энтальпию испарения ($8.9 \pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) [39]. Для сравнения, в алканах инкремент на CH_2 -группу в энтальпию испарения составляет примерно половину от этого значения и равен ($4.95 \pm 0.10 \text{ kJ mol}^{-1}$) [34].

Другая и более сложная зависимость энтальпий испарения была описана с применением эффузионной ячейки Кнудсена, соединенной с кварцевыми микровесами [14]. Для серии ИЖ $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ явно наблюдались два различных отклонения кривой зависимости энтальпии испарения от длины алкильной цепи, с изменением угла наклона, происходящим при $[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (см. **рис. 7.3 б**). Данное поведение объяснялось понятием структурной перколяции, при которой длинные алкильные цепи образуют агрегаты в жидкой фазе, таким образом понижая энтальпию испарения для длинных алкильных цепей [14]. Подобное явление агрегации описывалось в нескольких теоретических [42, 43] и экспериментальных [44] исследованиях, но впервые данное явление было использовано для объяснения [14] отклонений в зависимости энтальпии испарения. Учитывая все эти противоречивые результаты, очевидными вопросами были следующие: а) какова правильная тенденция распределения экспериментальных результатов в пределах «Млечного пути»? б) проявляют ли энтальпии испарения типичное линейное увеличение с увеличением длины цепи, хотя и с большим отклонением, чем алканы? в) или они показывают

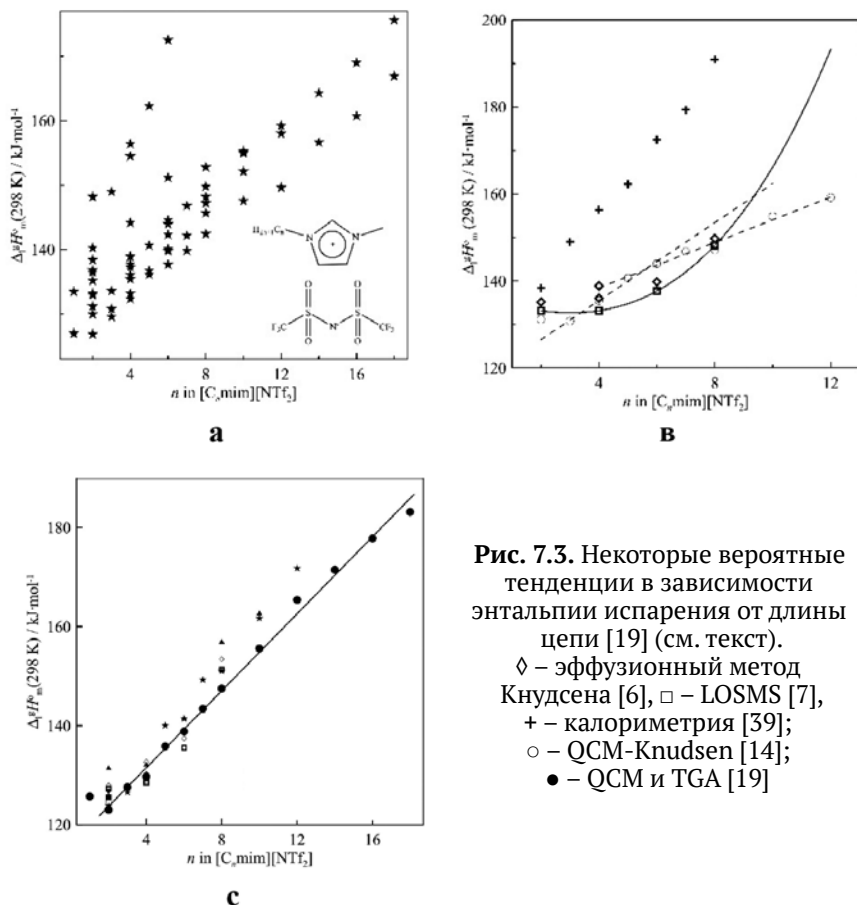


Рис. 7.3. Некоторые вероятные тенденции в зависимости энthalпии испарения от длины цепи [19] (см. текст).

♦ – эффузионный метод Кнудсена [6], □ – LOSMS [7],
 + – калориметрия [39];
 ○ – QCM-Knudsen [14];
 ● – QCM и TGA [19]

«изогнутое» увеличение или движимое агрегатами уменьшение выше определенной длины цепи?

Чтобы разрешить эти противоречия, было проведено измерение энthalпии испарения класса $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ с *нечетной* и *четной* длиной цепи алкил-имидазольного катиона с $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18$ [19]. Применяя два экспериментальных метода (QCM и TGA), работающих в значительно отличающихся температурных интервалах, а также метод молекулярной динамики (MD), удалось разработать два независимых подхода для температурной корректировки энthalпии испарения ИЖ, необходимой для надлежащего сравнения экспериментальных данных. Используя эти подходы для экспериментальных данных QCM и TGA исследований [19], было показано, что зави-

симость энтальпии испарения от длины цепи класса $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (в пределах экспериментальной погрешности и неопределенности моделирования) изображена прямой линией (см. **рис. 7.3 с**) [19]. Более того, оказалось, что большинство литературных экспериментальных данных по энтальпиям испарения для серии $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ высокого качества, а характер рассеяния в виде «Млечного пути» (см. **рис. 7.3 а**) просто является следствием чрезмерно упрощенной корректировки результатов от повышенных экспериментальных температур до температуры сравнения 298 К. Действительно, с помощью уравнения 7.1 экспериментальные результаты $\Delta_f^s H_m^0(T_{\text{ав}})$ для серии $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, измеренные всеми доступными методами, были скорректированы от $T_{\text{ав}}$ до температуры 298 К [19]. Получившийся график представлен на **рис. 7.3 с**. В противоположность «Млечному пути», представленному на **рис. 7.3 а**, теперь совершенно очевидно, что существует простая линейная зависимость энтальпии испарения от длины цепи. Конечно, некоторый разброс данных $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ К})$ всё еще остается, но этот разброс может быть скорее доказательством сложной задачи по измерению давления пара и энтальпии испарения очень крупных, низкотечных ионных жидкостей. Таким образом, правильная корректировка энтальпий испарения до 298 К успешно преобразовала беспорядок экспериментальных точек, имеющихся в литературе (см. **рис. 7.3 а**), в логическую зависимость *структура – свойство*, представленную на **рис. 7.3 с**. В данном контексте также важно отметить, что энтальпии испарения для класса $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ с *нечетной* и *четной* длиной цепи алкил-имидазолиевого катиона соответствуют одной и той же прямой линии [19], и очевидно, что $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ К})$ ИЖ следует той же модели, что и *молекулярные* жидкости, в которых *четно-нечетный* эффект наблюдался для таких термодинамических свойств, как точка плавления, энтальпия плавления или сублимации [45], но не для энтальпии испарения. Результаты MD также демонстрируют монотонное увеличение энтальпии испарения без изменения угла наклона в соответствии с экспериментальными результатами QCM и TGA исследований [19].

Имея согласованные доступные экспериментальные данные для класса $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, было интересно систематически изучить другие имидазолиевые ионные жидкости $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$, $[C_n\text{mim}][\text{B}(\text{CN})_4]$, $[C_n\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$, $[C_n\text{mim}][\text{Cl}]$ и $[C_n\text{mim}][\text{Br}]$ [23–25, 28, 33]. Для всех этих серий $[C_n\text{mim}][\text{Anion}]$ также наблюдалась простая линейная зависимость $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ К})$ от длины цепи (см. **табл. 7.1**). Может быть, линейность характерна только для ИЖ на основе имидазола? Чтобы ответить на этот вопрос, были изучены серии ИЖ на основе пиридиния, пирролидиния, аммония и фосфония, содержащие широко при-

меняемые анионы [23, 26, 27, 46] (см. **табл. 7.1**). Однако, независимо от типа катиона, с увеличением длины цепи было обнаружено линейное увеличение $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K).

Таблица 7.1. Зависимость $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) от длины алкильной цепи (n_c) для исследуемых ионных жидкостей в соответствии с уравнением:

$$\Delta_f^s H_m^0 (298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = Q \times (n_c) + Y$$

Ионная жидкость	n_c -rang ^{*1}	Q	Y	R^2
[C _n mim][NTf ₂]	2–18	3.9	115.7	0.995
[C _n mim][PF ₆]	2–6	2.7	135.0	0.968
[C _n mim][PF ₆]	8–10	3.3	128.9	0.999
[C _n mim][BF ₄]	2–10	3.5	124.3	0.992
[C _n mim][B(CN) ₄]	2–10	3.3	124.1	0.967
[C _n mim][CF ₃ SO ₃]	2–10	3.4	126.2	0.997
[C _n mim][Cl]	2–10	4.2	133.1	0.999
[C _n mim][Br]	2–10	4.1	136.1	0.988
[C _n Py][NTf ₂]	2–6	3.6	123.8	0.997
[C _n Py][BF ₄]	2–6	2.5	140.4	0.997
[C _n Py][Cl]	2–8	3.6	157.1	0.941
[C _n Py][Br]	2–8	4.4	155.7	0.985
[C _{n1} Pyrr][NTf ₂]	3–10	3.6	129.1	0.988
[C _{n1} Pyrr][Cl]	2–8	4.2	96.5	0.991
[C _{n1} Pyrr][Br]	2–8	4.1	101.3	0.983
[N _{nnnm}][NTf ₂]	14–25	3.3	108.4	0.986
[P _{nnnm}][PF ₆]	23–26	3.5	96.7	0.999
[P _{nnnm}][NTf ₂]	11–32	3.1	115.4	0.960

*1 Число С-атомов в алкильных цепях, присоединенных к 1-N-атому имидазольного кольца, N-атому пиридинового или пирролидинового кольца, или все алкильные цепи, присоединенные к N-атому в аммониевых и Р-атому фосфониевых ИЖ.

Коэффициенты зависимости энтальпии испарения от длины цепи для $n_c \geq 2$, выраженной уравнением:

$$\Delta_f^s H_m^0 (298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = Q \times (n_c) + Y \quad (7.4),$$

перечислены в **табл. 7.1** и могут применяться для расчетов энтальпии испарения других длинноцепочечных представителей данных серий ИЖ.

Следует отметить, что энтальпии испарения, коррелированные в **табл. 7.1**, измерялись *напрямую* различными экспериментальными методами (QCM, TGA, LOSMS), должным образом корректировались до $T = 298$ К, и средние значения определялись из доступных до корреляции данных. Кроме того, **табл. 7.1** охватывает большой набор экспериментальных значений $\Delta_l^g H_m^0$ (298 К), включая серии $[C_n \text{mim}][\text{halide}]$, $[C_n \text{Py}][\text{halide}]$ и $[C_{n,1} \text{Pyrr}][\text{halide}]$, которые получены *косвенно* путем сочетания DSC и квантовой химии [23, 25, 26, 47] (см. **рис. 7.4**). Из данного рисунка видно, что линейность энтальпии испарения с ростом длины цепи у катиона, по-видимому, является общей особенностью ионных жидкостей, независимо от структуры катиона и аниона. Однако было замечено, что энтальпия испарения первых представителей ряда ИЖ на основе имидазола (например, $[C_1 \text{mim}][\text{NTf}_2]$ на **рис. 7.3** с или $[C_1 \text{mim}][\text{Br}]$ на **рис. 7.4**) явно отклоняется от установленной линейной корреляции. Выброс $[C_1 \text{mim}][\text{NTf}_2]$ может быть обусловлен конкуренцией соответствующих кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий в сравнительно малой молекуле [19]. Действительно, согласно Köddermann *et al.* [48], энергия кулоновского взаимодействия (при 298 К) уменьшается от $[C_1 \text{mim}][\text{NTf}_2]$ до

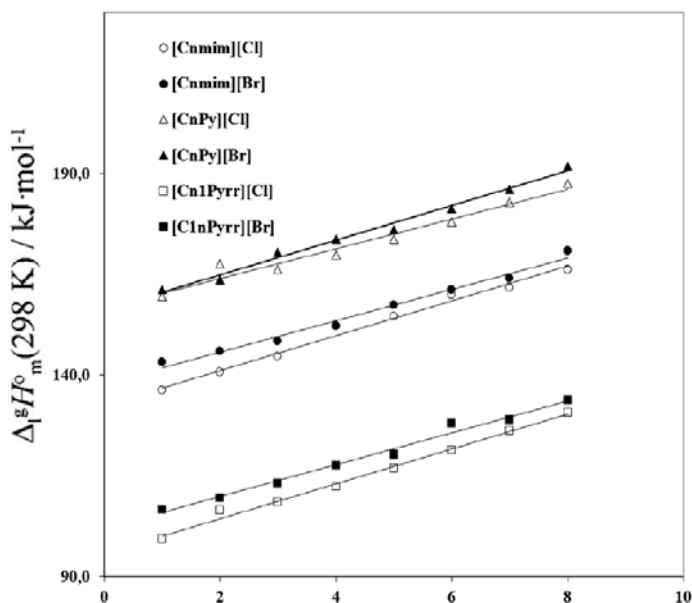


Рис. 7.4. Корреляция энтальпий испарения ИЖ с длинами цепи n в катионе [24]

$[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, но вклад кулоновской энергии остается неизменным по мере увеличения длины алкильных цепей свыше $n = 2$. При этом энергия ван-дер-ваальсовых взаимодействий монотонно увеличивается от $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ до $[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ на $4.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. В соответствии с выводами Köddermann *et al.* [48], мы также обнаружили, что увеличение энтальпии испарения для $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ с увеличением длины цепи полностью происходит из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые являются основной движущей силой процесса испарения [19]. В данном контексте для дальнейшего развития правил аддитивности для ИЖ важно показать, что вышеупомянутая конкуренция кулоновских и ван-дер-ваальсовых взаимодействий в $[C_1\text{mim}][\text{NTf}_2]$, по-видимому, отсутствует для $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, и данное соединение уже может рассматриваться как «стандартный» представитель серии с постоянным вкладом CH_2 .

Тем не менее на пути к дальнейшему развитию правил аддитивности для ИЖ следует рассмотреть другой важный аспект. MD-моделирование для $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ обнаружило явное доказательство наноразмерного упорядочения алкильных «хвостов» [14, 19]. Экспериментальные энтальпии испарения для данного ряда, приведенные Rocha *et al.* [14], выявили изменение наклона зависимости энтальпии испарения от длины цепи, начиная с $[C_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$, из-за изменения наноразмерного упорядочения. Последнее наблюдение не подтвердилось QCM и TGA-исследованиями $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ [19]. Вероятно, энергетические изменения из-за агрегации довольно слабые, и энтальпия испарения может быть недостаточно чувствительной, чтобы отражать эти изменения. Это говорит о том, что по крайней мере для ряда $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, наличие наноразмерного упорядочения не обязательно приводит к незначительному изменению наклона в линейной направленности энтальпии испарения. Тем не менее очевидное образование неполярных областей агрегации для катионов, имеющих наиболее длинные алкильные цепи, открывает новые области для исследования испарения серий ИЖ (предположительно, с меньшим анионом, чем $[\text{NTf}_2]$) с длиной цепи $n > 10$, в которых такая агрегация может возникать и, возможно, влиять на наклон зависимости энтальпии испарения от длины цепи. В соответствии с MD-моделированием, длинноцепочечные ионные жидкости $[P_{n\text{nm}}][\text{Anion}]$ с $n_c > 20$ [46], приведенные в **табл. 7.1**, уже имеют хорошо установленную агрегацию неполярных «хвостов» катионов [49]. Следовательно, линейные уравнения, собранные в **табл. 7.1**, могут надежно применяться для корректной экстраполяции, чтобы оценить энтальпии испарения неизвестных, но схожих по структуре ИЖ.

7.2.2. Существует ли разница между ионными жидкостями и молекулярными жидкостями? CH_2 -инкремент

Для молекулярных жидкостей точно установлена линейная зависимость $\Delta_{\text{I}}^{\text{с}}H_{\text{m}}^0$ (298 К) от длины цепи [34–38]. Линейное увеличение энтальпии испарения с ростом длины цепи отчетливо показано в **табл. 7.1**. Бросается в глаза, что отклонения Q в зависимостях $\Delta_{\text{I}}^{\text{с}}H_{\text{m}}^0$ (298 К) от длины цепи, перечисленные в **табл. 7.1** для различных ИЖ, отличаются незначительно и остаются в пределах $3\text{--}4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Физическое значение коэффициента Q – это вклад в энтальпию испарения CH_2 фрагмента, который монотонно увеличивает алкильную цепь. Насколько отличается вклад CH_2 в ионных и молекулярных жидкостях? Сравнение зависимостей $\Delta_{\text{I}}^{\text{с}}H_{\text{m}}^0$ (298 К) от длины цепи для некоторых молекулярных гомологических рядов и ионных жидкостей $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ представлено на **рис. 7.5**. Из рисунка видно, что отрезки по оси ординат для различных серий абсолютно разные, и необходимо масштабирование для размещения их на одном и том же графике. Но все углы наклона, представленные на **рис. 7.5**, кажутся схожими, что приводит к заключению: вклад CH_2 -группы в энтальпию испарения $\Delta_{\text{I}}^{\text{с}}H_{\text{m}}^0$

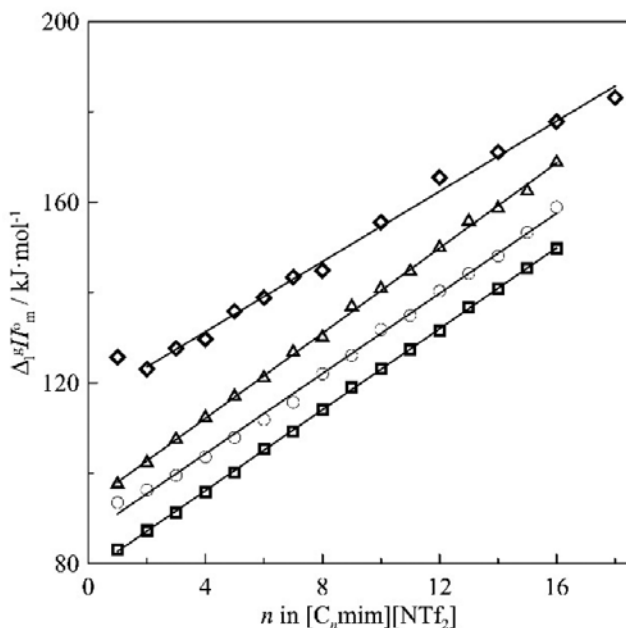


Рис. 7.5. Зависимость $\Delta_{\text{I}}^{\text{с}}H_{\text{m}}^0$ (298 К) от длины цепи [19]: $\diamond$ – $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$; Δ – n -спирты; $\circ$ – n -алкилнитрилы; $\square$ – n -алкилбензолы

(298 К) в молекулярных и ионных жидкостях также отличается незначительно. Соответствующие числа по молекулярным жидкостям для сравнения сведены в табл. 7.2.

Таблица 7.2. Значения инкремента CH_2 -групп в энтальпии испарения $\Delta^\text{g}H_\text{m}^0$ (298 К) для различных классов молекулярных соединений [19]

Соединение	CH_2 инкремент, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CN}$	4.44 ± 0.12
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$	4.71 ± 0.08
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_5$	4.48 ± 0.04
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	4.95 ± 0.22
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	4.97 ± 0.51
$\text{HS}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	4.76 ± 0.60
$\text{Cl}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	4.85 ± 0.15
$\text{Br}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	4.80 ± 0.25
$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2-\text{CH}_3$	5.03 ± 0.34

В соответствии с данными, представленными в табл. 7.2, большинство гомологических рядов показывают вклад CH_2 -группы в энтальпию испарения, очень близкий к $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Однако для n -алкилбензолов и n -алкилнитрилов наблюдается довольно низкий вклад $4.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Это, по-видимому, является следствием высоких диполь-дипольных взаимодействий в данных молекулярных жидкостях. Вероятно, интенсивные кулоновские силы, характерные для ионных жидкостей, также приводят к уменьшению вклада CH_2 -группы в основном до интервала между 3.1 и $4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для ионных жидкостей. Важно отметить, что, несмотря на явно небольшую разницу (около $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) между вкладами CH_2 в n -алканы и в ИЖ, вклад CH_2 был определен очень точно ($\pm 0.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), и эта величина будет в значительной степени способствовать достоверным прогнозам, особенно для длинноцепочечных ИЖ на основе имидазолия, аммония, пиридиния, пирролидиния или фосфония.

Существуют два очевидных исключения, касающихся размера вклада CH_2 , наблюдаемых в табл. 7.1. Вклад $Q = 2.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ и $Q = 2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для $[\text{C}_n\text{Py}][\text{BF}_4]$ явно ниже по сравнению с другими ИЖ. Эти отклонения могут указывать на значительное взаимодействие кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил в короткоцепочечных ИЖ, содержащих небольшие анионы, обуславливающие наблюдаемое уменьшение вклада CH_2 . Однако для подтверждения

этого вывода всё еще необходимы дополнительные исследования ИЖ данного типа с длинными цепями.

7.2.3. Асимметричные и симметричные ИЖ на основе алкилимидазолия

Ионные жидкости на основе имидазолия проявляют интересную структурную особенность, основанную на двух эквивалентных N-атомах, расположенных в 1 и 3 позиции 5-членного имидазольного кольца. В зависимости от структуры исходных молекул для синтеза (прекурсор), оба N-атома способны нести на себе произвольно длинные алкильные цепи. В данном контексте ИЖ на основе имидазола, сведенные в табл. 7.1, могут рассматриваться как *асимметричные* ИЖ (см. рис. 7.6), поскольку эти ИЖ получены из 1-N-метилимидазола в качестве прекурсора. Напротив, используя в качестве прекурсоров другие 1-N-алкилимидазолы, можно синтезировать ионные жидкости с *симметричной* формой (см. рис. 7.6). Стоит ли ожидать какие-либо различия в физико-химических свойствах *асимметричных* и *симметричных* ИЖ, содержащих одинаковый анион и сопоставимую длину цепи? На первый взгляд, большой размер ионных систем и значительное общее количество кулоновских и ван-дер-ваальсовых сил, уже существующих в каждой молекуле, являются слабым основанием для проявления других тонких взаимодействий. Однако Rocha *et al.* [50] наблюдали, что серия ИЖ с симметричным катионом $[C_n C_n im][NTf_2]$ также имеет линейную направленность зависимости $\Delta_f H_m^0$ (298 K) от длины алкильной цепи, но эта тенденция сдвигается по сравнению с наблюдаемой для асимметричных рядов $[C_n mim][NTf_2]$. Данное различие можно рассматривать как доказательство необычного, но измеряемого взаимодействия между ван-дер-ваальсовыми

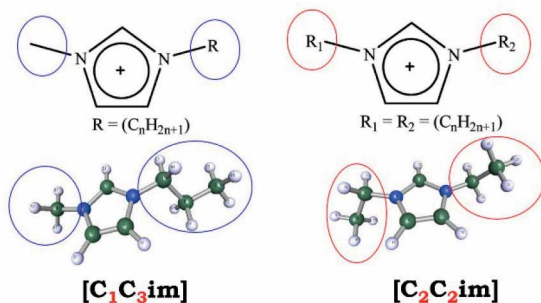


Рис. 7.6. Примеры асимметричных и симметричных катионов

и кулоновскими силами в таких типах симметричных ИЖ. С целью дальнейшей оценки влияния симметрии катиона на термодинамику испарения были изучены ИЖ, содержащие *симметричные* 1,3-алкилированные имидазольные катионы $[C_nC_nIm]^+$ (с длиной цепи $n = 4, 5, 6$ и 8) в паре с Br анионом [51]. Ранее [24, 27] уже сообщалось о зависимости $\Delta_1^s H_m^0$ (298 K) от длины цепи ИЖ с Br анионом и *асимметричным* 1-алкил-3-метилимидазолий катионом $[C_nmim]^+$, необходимым для сравнения (см. **табл. 7.1**).

На **рис. 7.7** представлен график $\Delta_1^s H_m^0$ (298 K) в зависимости от общего количества C-атомов в алкильных цепях (N_c) *асимметричных* $[C_nmim][Br]$ и *симметричных* $[C_nC_nIm][Br]$ ИЖ. Как видно из **рис. 7.7**, обе серии *асимметричных* и *симметричных* бромидов на основе имидазолия проявляют линейную зависимость от длины цепи, но очевидно, что каждая серия демонстрирует собственную линию! Оказалось, что *симметричные* ИЖ ряда $[C_nC_nIm][Br]$ имеют значительно более низкие энтальпии испарения по сравнению с *асимметричными* с соответствующим числом N_c . Например, энтальпия испарения $\Delta_1^s H_m^0$ (298 K) = $161.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для $[C_5C_5Im][Br]$ была на $12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ниже по сравнению с $\Delta_1^s H_m^0$ (298 K) = $174.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для $[C_5mim][Br]$. Такую же (но менее выраженную) тенденцию можно наблюдать при сравнении

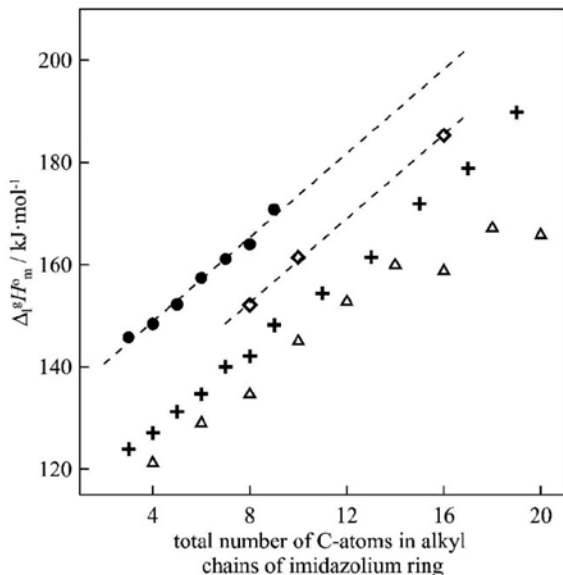


Рис. 7.7. Зависимость $\Delta_1^s H_m^0$ (298 K) от длины цепи [51]: ◇ – $[C_nC_nIm][Br]$; ● – $[C_nmim][Br]$; + – $[C_nmim][NTf_2]$; Δ – $[C_nC_nIm][NTf_2]$

серий *асимметричных* [19] и *симметричных* [50] ионных жидкостей на основе имидазола с [NTf₂]-анионом (см. **рис. 7.7**). Например, энтальпия испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K) = 145.0 kJ·mol⁻¹ для [C₅C₅Im][NTf₂] на 5.7 kJ·mol⁻¹ ниже по сравнению с $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K) = 150.7 kJ·mol⁻¹ для [C₉mim][NTf₂].

Как уже говорилось выше, характер испарения ИЖ в гомологических рядах, очевидно, зависит от взаимодействия ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил. Увеличение ван-дер-ваальсовых взаимодействий с ростом длины цепи катиона имидазолия в определенной степени уравнивается электростатическими силами. Более низкие энтальпии испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K) *симметричных* ИЖ общей формулой [C_nC_nIm][Anion] по сравнению с энтальпиями *асимметричных* ИЖ [C_nmim][Anion], вероятно, свидетельствуют о значительном уменьшении кулоновских взаимодействий в *симметричных* частицах и, как следствие, о меньшей энергии, необходимой для переноса контактной ионной пары в газообразное состояние.

7.2.4. «Эмпирические правила» для быстрой оценки и подтверждения энтальпий испарения

Надо сказать, накопление экспериментальных данных об энтальпиях испарения для ИЖ происходит очень медленно. Эта ситуация препятствует не только правильному пониманию взаимосвязи *структура – свойство* в ИЖ, но и разработке теоретических моделей для прогнозирования свойств. Кроме того, каждый новый экспериментальный или теоретический результат по $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K) вызывает два основных вопроса: 1) соответствует ли это новое значение нашим ожиданиям, 2) согласуется ли оно с другими доступными результатами? По этой причине быстрая оценка и подтверждение появляющихся энтальпий испарения имеет кажущуюся значимость. Несколько «эмпирических правил», представленных в данной главе, могут быть полезными по мере необходимости.

Во-первых, очень удобными могут быть простые линейные зависимости энтальпий испарения ИЖ от длины цепи, сведенные в **табл. 7.1**, для корректной оценки $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K) путем экстраполяции или интерполяции в гомологических рядах. Еще более простой способ проверки согласованности данных (измеренных в каких-либо гомологических рядах) – это оценка вклада CH₂-группы, который, как предполагается, составляет около 4 kJ·mol⁻¹.

Во-вторых, интересный и практически полезный способ быстрой оценки энтальпий испарения был предложен [23–27] из анализа разностей $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K), доступных для рядов, имеющих общий катион

или общий анион (см. **табл. 7.3–7.5**). Как можно видеть из **табл. 7.3**, разности $\Delta_f^\circ H_m^0$ (298 K) для молекулярных жидкостей (алкилбромиды и алкилхлориды), $\Delta_f^\circ H_m^0$ (C_nBr) – $\Delta_f^\circ H_m^0$ (C_nCl), составляют в среднем около $3.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Аналогично для ионных жидкостей $[C_n\text{mim}][\text{halide}]$ разность между $[Br]$ и $[Cl]$ находится в среднем на уровне $3\text{--}4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Несколько большее расхождение в разности для ИЖ по сравнению с молекулярными соединениями является вполне объяснимым, с учетом их экспериментальных погрешностей $\pm 1\text{--}3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24].

Таблица 7.3. Сравнение энтальпий испарения $\Delta_f^\circ H_m^0$ (298 K), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для алкилгалогенидов и ионных жидкостей на основе имидазолия [24]

	$C_n\text{-halide}$					$[C_n\text{mim}][\text{halide}]$				
	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
Br	36.7	41.1	46.1	50.8	55.8	152.2	157.4	161.1	164.0	170.8
Cl	33.5	38.2	42.8	47.7	52.4	152.0	154.5	159.9	161.7	166.1
Δ	3.2	2.9	3.3	3.1	3.4	0.0	2.9	0.2	2.3	3.7

Также и энтальпии испарения $[C_n\text{Py}][\text{halide}]$ и $[C_n\text{mim}][\text{halide}]$ с сопоставимой длиной цепи (см. **табл. 7.4**) отличаются постоянным вкладом около $3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24]. Энтальпии испарения $[C_n\text{Py}][\text{halide}]$ и $[C_{n,n}\text{Pyrr}][\text{halide}]$ с сопоставимой длиной цепи отличаются постоянным вкладом $\Delta \sim 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [24].

Таблица 7.4. Сравнение энтальпий испарения $\Delta_f^\circ H_m^0$ (298 K), $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для ионных жидкостей на основе пиридиния и пирролидиния [24]

	$[C_n\text{Py}][\text{halide}]$					$[C_{n1}\text{Pyrr}][\text{halide}]$				
	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
Br	173.8	176.1	181.2	186.1	191.8	117.6	120.3	128.0	128.9	133.7
Cl	169.7	173.6	178.0	182.9	187.5	112.4	116.9	121.3	126.2	130.8
Δ	4.1	2.5	3.2	3.2	4.3	5.2	3.4	6.7	2.7	2.9

Энтальпии испарения, $\Delta_f^\circ H_m^0$ (298 K), $[C_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$ и $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, имеющих аналогичную форму и сопоставимую длину цепи (см. **табл. 7.5**), отличаются постоянным вкладом $\Delta \sim 7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23]. Разность величин $\Delta_f^\circ H_m^0$ (298.15 K) между тетраалкилфосфониевыми и алкил-имидазольными ИЖ, связанными с $[\text{NTf}_2]$, $[\text{BF}_4]$, Cl^- и Br^- анионами, представлена в **табл. 7.6**.

Эти наблюдения могут быть полезны как «эмпирическое правило» для быстрой оценки величин $\Delta_f^\circ H_m^0$ (298 K) для ИЖ, включающих один и тот же анион (или катион), путем простого прибавления эмпириче-

Таблица 7.5. Сравнение энтальпий испарения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K), $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для $[\text{C}_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ из [23]

ИЖ	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5	n = 6
$[\text{C}_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$	131.4	134.5	138.1	141.7	145.9
$[\text{C}_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$	123.0	127.6	129.7	135.9	138.9
Δ	8.4	6.9	8.4	5.7	7.0

Таблица 7.6. Подтверждение экспериментальных данных $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) путем сравнения тетраалкилфосфониевых $[\text{P}_{nnnm}]$ и алкил-имидазолиевых $[\text{C}_n\text{mim}]$ ионных жидкостей с сопоставимой длиной цепи [46]

Анион	$[\text{PF}_6]^-$	$[\text{NTf}_2]^-$	$[\text{BF}_4]^-$	Cl^-	Br^-
n_c^{*1}	25	26	32	32	24
$[\text{P}_{nnnm}]$	184.7 $\pm$ 3.3	188.3 $\pm$ 5.3	205.7 $\pm$ 6.0	217.7 $\pm$ 6.6	193.0 $\pm$ 5.7
$[\text{C}_n\text{mim}]$	208.1	213.2	232.8	263.3	230.4
Δ^{*2}	-23.4 $\pm$ 3.3	-24.9 $\pm$ 5.3	-27.1 $\pm$ 6.0	-45.6 $\pm$ 6.6	-37.4 $\pm$ 5.7

*1 Общее число C-атомов во всех алкильных цепях, присоединенных к катиону.

*2 Разность между $\Delta_f^s H_m^0$ ($[\text{P}_{nnnm}][\text{Anion}]$) – $\Delta_f^s H_m^0$ ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{Anion}]$) с сопоставимым числом C-атомов в алкильных цепях. Учитывались только неопределенности экспериментальных значений $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K).

ских вкладов Δ , изложенных в **табл. 7.3–7.6**. Данные вклады Δ также могут служить дополнительным доказательством согласованности данных. Кроме того, значения Δ полезны для лучшего понимания энергетики испарения.

Действительно, разность $\Delta = (-23.4 \pm 3.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (см. **табл. 7.6**) ясно показывает, что тетраалкилфосфониевые ИЖ значительно более летучи, чем алкил-имидазолиевые ИЖ с сопоставимой длиной цепи. Удивительно, что разности значений $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) между тетраалкилфосфониевыми и алкил-имидазолиевыми ИЖ с $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$ и $[\text{BF}_4]^-$ анионами трудноразличимы в пределах экспериментальной неопределенности (см. **табл. 7.6**, последняя строка). Значения Δ для тетраалкилфосфониевых и алкилимидазолиевых ИЖ с Cl^- и Br^- анионами, вычисленные в **табл. 7.6**, по величине сопоставимы для обоих галогенидов, но примерно в два раза больше по сравнению с ИЖ с «негалоидными» анионами, описанными в **табл. 7.6**. Результаты, представленные в **табл. 7.6**, показывают, что низкая энергетика испарения тетраалкилфосфониевых ИЖ по сравнению с алкил-имидазо-

лием, по-видимому, является доказательством более слабых межмолекулярных взаимодействий (кулоновских и дисперсионных сил) в жидкой фазе, или того, что дисперсионные силы частично переносятся из жидкой в газовую фазу, например, через взаимное притяжение алкильных «хвостов».

Третий практический способ оценить согласованность экспериментальных или теоретических значений $\Delta_i^s H_m^0$ (298 K) для ИЖ, включающих один и тот же анион, – это взаимная корреляция (см. **рис. 7.8**). Например, энтальпии испарения $[C_n Py][BF_4]$, измеренные QCM, очень хорошо коррелируют с энтальпиями испарения ряда $[C_n Py][NTf_2]$, полученными комбинацией методов QCM и TGA [52]:

$$\begin{aligned} \Delta_i^s H_m^0([C_n Py][BF_4], 298 K) / kJ \cdot mol^{-1} = \\ = 56.6 + 0.68 \times \Delta_i^s H_m^0([C_n Py][NTf_2], 298 K) \quad \text{with } R^2 = 0.999 \end{aligned} \quad (7.5)$$

Уравнение 7.5 показывает очень высокие коэффициенты корреляции R^2 , которые могут рассматриваться как доказательство очень хорошей согласованности экспериментальных данных для двух серий ИЖ на основе пиридина.

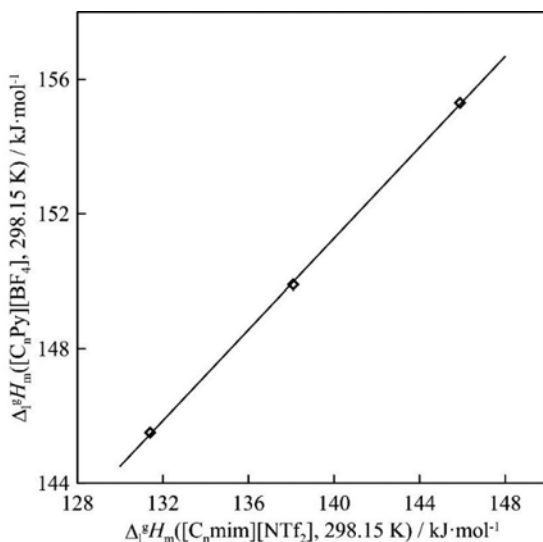


Рис. 7.8. Корреляция между энтальпиями испарения ряда $\Delta_i^s H_m^0([C_n Py][BF_4], 298 K)$ и энтальпией испарения ряда $\Delta_i^s H_m^0([C_n Py][NTf_2], 298 K)$

7.2.5. Существует ли анионная зависимость?

Простые и легко интерпретируемые корреляции *структура – свойство*, наблюдаемые для ионных жидкостей на основе имидазолия, побудили к поиску каких-либо других, кроме описывающих длину цепи, корреляций, связывающих значения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) с рядом физико-химических параметров, которые обычно относятся к полярности ИЖ или свойствам и могут свидетельствовать об интенсивности катион-анионных взаимодействий. С этой целью был выбран набор данных определенных ИЖ, в которых катион $[C_2mim]$ остается постоянным и соединен с наиболее распространенными противоанионами [53]. Энтальпии испарения ИЖ с общей формулой $[C_2mim][Anion]$ сведены в **табл. 7.7**. Постоянный вклад катиона позволяет отследить влияние аниона на величину энтальпии испарения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) и понять взаимоотношения *структура – свойство* в ИЖ на основе имидазолия.

Статическая диэлектрическая постоянная. Статическая относительная диэлектрическая проницаемость растворителя ϵ (или «статическая диэлектрическая постоянная») является одним из ключевых свойств понимания процессов сольватации [54, 55]. Тем не менее вариация аниона показала недостаточно выраженное влияние на ϵ , а некоторые результаты оказались даже нелогичными [54]. Например, диэлектрические постоянные ИЖ с симметричными анионами без постоянных электрических дипольных моментов, такими как $[PF_6]$ или $[BF_4]$, показывают значения ϵ порядка $\epsilon = 12-13$ [54], и очень неожиданно, что диэлектрические постоянные ИЖ с дипольными анионами, такими как $[NTf_2]$, $[SCN]$ или $[CF_3SO_3]$, являются величинами того же порядка [54]. Зависимость энтальпии испарения от статической диэлектрической постоянной ϵ определяется общей тенденцией: низкие энтальпии испарения соответствуют низким значениям ϵ , а высокие значения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) могут быть отнесены к диэлектриче-

Таблица 7.7. Компиляция экспериментальных данных по $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) для $[C_2mim][Anion]$ ионных жидкостей с различными анионами [53]

Substance	Method ^{*1}	T_{av}	$\Delta_f^s H_m^0(T_{av})$	$\Delta_f^s C_{p,m}^0$	$\Delta_f^s H_m^0(298 K)^{*2}$	v_σ^{*3}
		K	$kJ \cdot mol^{-1}$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$kJ \cdot mol^{-1}$	cm^{-1}
1	2	3	4	5	6	7
$[C_2mim][NTf_2]$	QCM	378.0	118.6 ± 1.0	-56	123.1 ± 1.3	84.8
$[C_2mim][C_2SO_4]$	QCM	422.0	143.5 ± 1.0	-56	152.2 ± 2.0	
$[C_2mim][C_2SO_4]$	LOSMS	454.0	137.0 ± 3.0	-73	148.4 ± 3.8	

1	2	3	4	5	6	7
[C ₂ mim][C ₁ SO ₄]	QCM	442.0	135.2 ± 1.0	-65	144.5±2.1	105.3
[C ₂ mim][SCN]	QCM	413.2	142.2 ± 1.0	-62	149.3±1.7	116.3
[C ₂ mim][SCN]	LOSMS	490.0	131.0 ± 2.0	-62	142.9±3.1	
[C ₂ mim][C ₄ SO ₄]	QCM	437.9	144.4 ± 1.0	-83	156.0±2.5	
[C ₂ mim][C ₈ SO ₄]	QCM	447.8	157.0 ± 1.0	-99	171.8±3.1	
[C ₂ mim][CF ₃ CO ₂]	QCM	384.0	120.7 ± 1.0	-67	126.5±1.5	
[C ₂ mim][CF ₃ SO ₃]	QCM	412.8	126.4 ± 1.0	-68	134.2±1.9	89.5
[C ₂ mim][(C ₂ H ₅ O) ₂ PO ₂]	QCM	392.9	136.6 ± 1.0	-81	144.3±1.8	108.0
[C ₂ mim][PF ₆]	QCM	435.2	129.9 ± 1.0	-74	140.0±2.3	
[C ₂ mim][BF ₄]	QCM	431.6	122.2 ± 1.0	-62	130.6±1.9	
[C ₂ mim][B(CN) ₄]	QCM	403.9	125.0 ± 2.2	-37	128.9±2.3	84.2
[C ₂ mim][C(CN) ₃]	QCM	423.2	126.0 ± 1.0	-56	134.8±2.0	97.5
[C ₂ mim][C(CN) ₃]	CC	298.2	138.8 ± 7.0	-56	138.8±7.0	97.5
[C ₂ mim][FAP]	QCM	373.4	118.3 ± 1.0	-108	126.4±1.9	72.4
[C ₂ mim][NO ₃]	CC	298.2	163.7 ± 5.3	-56	163.7±5.3	118.9
[C ₂ mim][N(CN) ₂]	T	462.7	140.0 ± 3.3	-56	151.5±4.0	113.9
[C ₂ mim][Cl]	DSC	298.2		-96	140.7±4.1	
[C ₂ mim][Br]	DSC	298.2		-91	145.8±4.1	
[C ₂ mim][beti]	TGA	503.0	115.3 ± 1.8	-91	133.9±4.1	
[C ₂ mim][TOS]	QCM	460.5	149.8 ± 1.0	-56	161.2±2.5	
[C ₂ mim][CH ₃ SO ₃]	QCM	422.3	133.0 ± 1.0	-68	141.4±2.5	105.1

^{*1} Методы: LOSMS – температурно-программируемая десорбция и line of sight масс-спектрометрия; QCM – кварцевые микровесы; TGA – термогравиметрический анализ; DSC – дифференциальная сканирующая калориметрия; CC – калориметрия сгорания; T – транспирация.

^{*2} Скорректирована до 298 К, с применением значений $\Delta_f^g C_{p,m}^0$ из колонки 5. Окончательные неопределенности энтальпий испарения, скорректированных до стандартной температуры $T = 298$ К, выражаются как расширенные погрешности $U(\Delta_f^g H_m^0)$ со степенью достоверности на уровне 0.95 с $k = 2$. Эти погрешности объединяют экспериментальную погрешность и погрешность температурной корректировки. Погрешность разности теплоемкостей $\Delta_f^g C_{p,m}^0$ оценена в размере ± 20 J·K⁻¹·mol⁻¹.

^{*3} Межмолекулярная частота колебаний, измеренная ИК-спектроскопией (см. раздел 7.3.1)

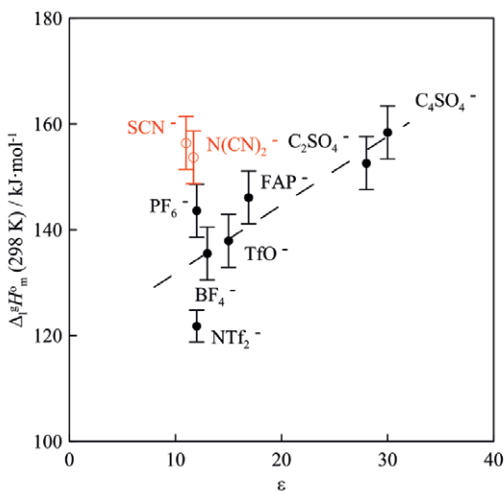


Рис. 7.9. Корреляция энтальпии испарения со статической диэлектрической постоянной ϵ [53]

ским постоянным более высокого порядка (см. **рис. 7.9**). Однако ИЖ с $[\text{N}(\text{CN})_2]$, $[\text{SCN}]$ и $[\text{PF}_6]$ анионами не соответствуют этому предположению.

E_T^N и параметры Камлета – Тафта. Полярность ИЖ часто оценивается по эмпирической шкале полярности растворителей, измеренной с сольватохромными индикаторами, и выражается в терминах E_T^N и параметрах Камлета – Тафта (диполярность / поляризуемость (π^*), кислотность как донор водородных связей (α), основность как акцептор водородных связей (β) [56]. Существенные изменения полярности наблюдались при изменении сочетания аниона и катиона [56–58]. К сожалению, для ионных жидкостей $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Anion}]$ были доступны лишь несколько экспериментальных значений параметров E_T^N и Камлета – Тафта. Исходя из этого ограниченного набора данных, нам не удалось вывести какую-либо приемлемую тенденцию для зависимости энтальпии испарения от этих параметров (см. **рис. 7.10**).

Молекулярные поляризуемости. Молекулярные поляризуемости, так же как и особые дескрипторы кислот и оснований Льюиса, могут применяться для корреляции с энтальпией испарения. Мы использовали поляризуемость катиона, α^+ , поляризуемость аниона, α^- , кислотность водородной связи катиона, A^+ , и основность Льюиса аниона, B^- . Эти параметры недавно были приведены для двенадцати ИЖ, перечисленных в [59]. Параметры для катионов и анионов ионной жидкости $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Anion}]$ рассчитаны на уровне полуэмпирической AM1 теории [59]. Большинство энтальпий испарения $[\text{C}_2\text{mim}]$ показывают

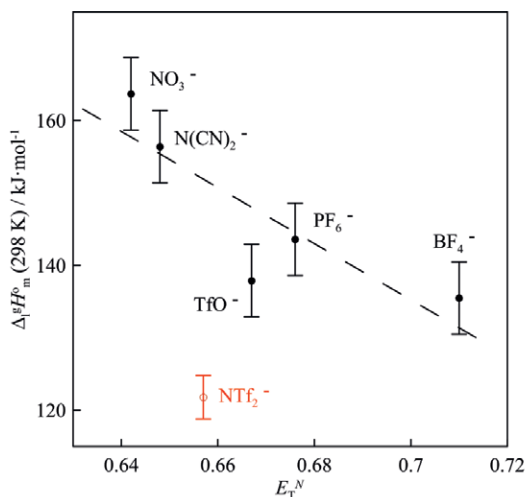


Рис. 7.10. Корреляция энтальпии испарения с полярностью растворителя E_t^n [53]

определенную тенденцию (см. **рис. 7.11**): низкие энтальпии испарения соответствуют низким значениям α^- , а высокие значения $\Delta_i H_m^0$ (298 K) относятся к высоким значениям α^- (см. **рис. 7.11**), за исключением явных выбросов с $[\text{NTf}_2]$, $[\text{FAP}]$ и $[\text{beti}]$ анионами. ИЖ с анионами $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2]$ и $[\text{CF}_3\text{SO}_3]$ также незначительно отклоняются от общей тенденции.

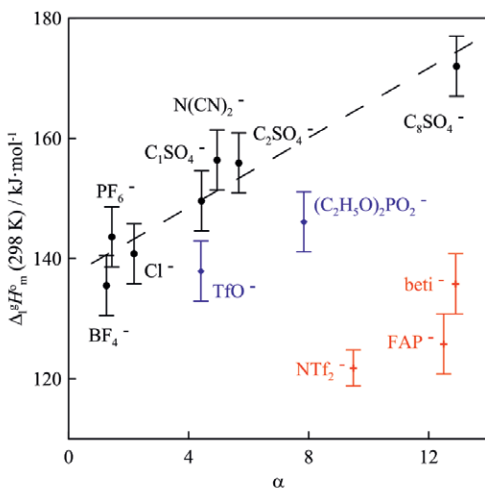


Рис. 7.11. Корреляция энтальпии испарения с поляризуемостью аниона α^- [53]

Термодинамические свойства, полученные из объемных характеристик. Термодинамические свойства, полученные из объемных характеристик (Volume-Based Thermodynamics, VBT), – это область корреляционных методов, которые основываются на величине объема для прогнозирования термодинамических величин. Объем формульной единицы (formula-unit volume), V_m , является одной из наиболее доступных физических величин, поскольку может быть получен дифракционными методами из плотности или с помощью различных методов оценки [60]. Молярный объем, V_{molar} , связан с V_m уравнением $V_m = V_{molar} / L$, где L – постоянная Авогадро. В данной работе мы рассмотрели корреляцию энтальпий испарения с молярным объемом V_{molar} . Экспериментальные плотности ионных жидкостей $[C_2mim][Anion]$ уже показывают удовлетворительную прямолинейную корреляцию с энтальпиями испарения (см. **рис. 7.12**). Однако графическое изображение зависимости энтальпии испарения от молярного объема V_{molar} показывает более сложную взаимосвязь (см. **рис. 7.13**). Значительно ниже по сравнению с общей тенденцией располагаются ионные жидкости с фторированными анионами $[beti]$, $[NTf_2]$, и немного меньше – $[CF_3SO_3]$. В то же время ИЖ с $[N(CN)_2]$ находится заметно выше зависимости. Очень схожее поведение ИЖ с фторированными анионами $[beti]$, $[NTf_2]$ и, кроме того, $[FAP]$ наблюдается при построении графика зависимости энтальпии испарения от молекулярной массы (см. **рис. 7.14**). Следует отметить, что для зависимости энтальпии испарения от молярной массы ионных жидкостей наблюдается лишь

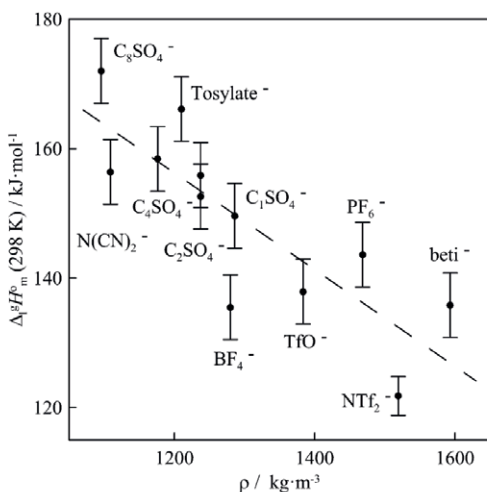


Рис. 7.12. Корреляция энтальпии испарения с плотностью ρ (298 K) [53]

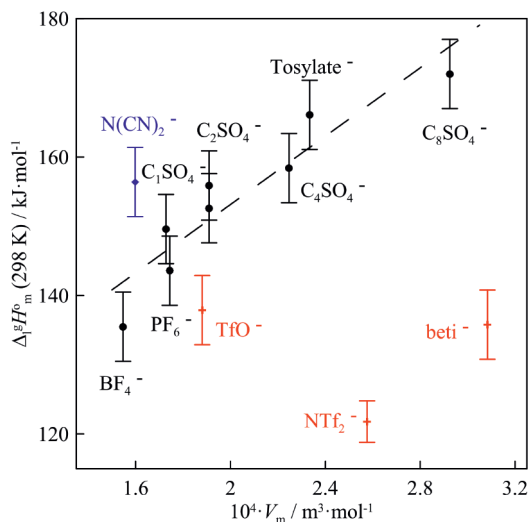


Рис. 7.13. Корреляция энтальпии испарения с молярным объемом V_m [53]

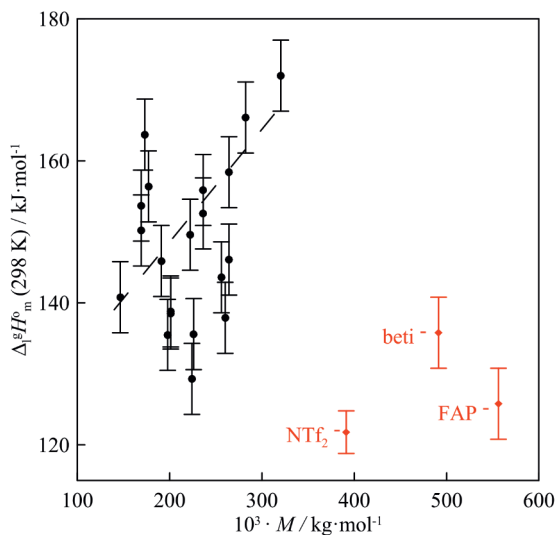


Рис 7.14. Корреляция энтальпии испарения с молярной массой M [53]

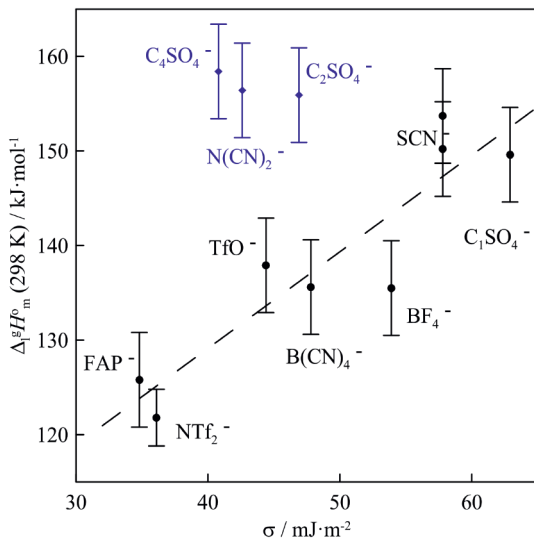


Рис. 7.15. Корреляция энтальпии испарения с поверхностным натяжением σ [53]

слабо выраженная возрастающая тенденция (рис. 7.14) по сравнению с молекулярными жидкостями, для которых линейные зависимости значительно более выражены.

Поверхностное натяжение и парахор. Поверхностное натяжение напрямую связано с энергией когезии и энтальпией испарения. Мы собрали доступные литературные данные для поверхностного натяжения, σ , при 298 К 13 ионных жидкостей [61] и соотнесли [53] энтальпии испарения со значениями σ (см. рис. 7.15). Удивительно, но наблюдалась очень неопределенная тенденция.

Было очевидно, что все ИЖ с алкилсульфат-катионами $[\text{C}_2\text{SO}_4]$, $[\text{C}_4\text{SO}_4]$, так же как и с $[\text{N}(\text{CN})_2]$, находятся значительно выше общего распределения. Одной из возможных причин наблюдаемой простой корреляции является то, что экспериментальные значения σ , полученные различными методами и разными авторами, значительно варьируются [61]. Корреляция энтальпии испарения с поверхностным натяжением может быть лучше при условии, что для сравнения будут применяться более надежные значения σ . Чтобы улучшить корреляцию и увеличить степень детализации, мы дополнительно соотнесли энтальпии испарения с парахором (P_{ch}). Парахор выражает соотношение между молекулярной массой, M , плотностью, ρ , и поверхностным натяжением, σ , согласно уравнению:

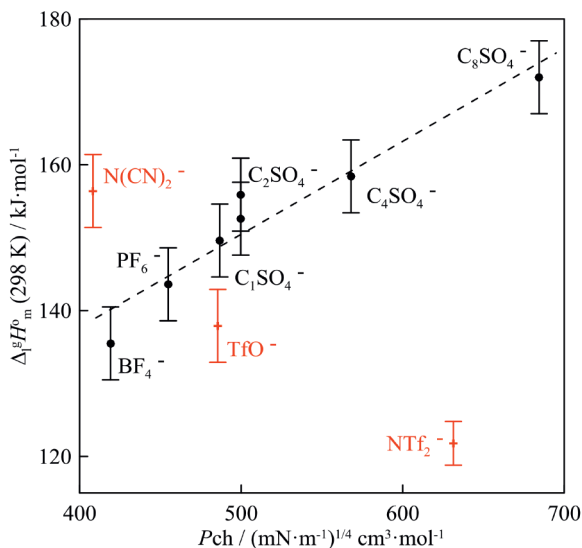


Рис. 7.16. Корреляция энтальпии испарения с парахором P_{ch} [53]

$$P_{ch} = (M \times \sigma^{1/4}) / \rho \quad (7.6)$$

На **рис. 7.16** мы построили график зависимости энтальпии испарения от парахора, и, за исключением $[\text{N(CN)}_2]$, $[\text{NTf}_2]$ и $[\text{CF}_3\text{SO}_3]$, наблюдалась удовлетворительная линейная корреляция.

Итак, взаимосвязи *структура – свойство* для ИЖ на основе имидазолия, связанные с анионной зависимостью, выявили очень многогранное взаимовлияние кулоновских взаимодействий и водородных связей, дисперсионных и индукционных сил, которые в значительной степени вносят вклад в специфические взаимодействия между анионом и катионом. В большинстве случаев наблюдались только качественные зависимости энтальпий испарения от полярности и теплофизических свойств. Вследствие этого, для рационального обоснования влияния аниона на характер испарения ионных жидкостей необходимы дальнейшие расширенные исследования.

7.3. Прогнозирование энтальпий испарения

Большое число возможных комбинаций катиона и аниона для ИЖ допускает большое разнообразие регулируемых свойств и применений. Как правило, экспериментальные возможности всегда ограничены. Таким образом, простые корреляции, основанные на эмпирических физико-химических свойствах или на методологии групповых вкладов, обеспечивают рациональную альтернативу. Общеизвестно, что классические методы прогнозирования, такие как количественное соотношение *структура – активность* (QSAR, Quantitative Structure-Activity Relationship) или метод классической групповой аддитивности (GA), ограничены при применении их к $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) ИЖ, поскольку они требуют расширенных наборов экспериментальных данных для получения корреляций. Из-за отсутствия надежных экспериментальных данных всё более и более популярными становятся компьютерные методы. Эти методы не рассматриваются в данной главе, но несколько методов, наиболее подходящих для ИЖ, достойны упоминания. Например, был разработан [62] удобный способ прогнозирования термодинамических свойств ИЖ в рамках расширенной теории VBT (volume-based thermodynamics) [60]. Также разработана оригинальная методика расчета энтальпий испарения, диссоциации, сольватации и кристаллической решетки на основе модели COSMO (COnductor like Screening MOdel) [63]. Однако по-прежнему требуется тщательное подтверждение обоих теоретических методов достаточным количеством достоверных экспериментальных данных.

7.3.1 Эмпирические методы, основанные на измеряемых физико-химических свойствах

Поверхностное натяжение и молярный объем. В качестве примера простой, но удачной корреляции *структура – свойство* небольшой группы соединений может быть приведен подход на основе уравнения Стефана [6]. В данном методе экспериментальные энтальпии испарения ионных жидкостей $[C_n \text{mim}][\text{NTf}_2]$ (где $n = 2-8$) были соотнесены с поверхностным натяжением (σ) и молярным объемом (V_m) ионных жидкостей. Эмпирическое линейное уравнение для молярной энтальпии испарения выражалось формулой:

$$\Delta_f^s H_m^0(298 \text{ K}) = A(\sigma \cdot V_m^{2/3} \cdot N_A^{1/3}) + B \quad (7.7),$$

где N_A – постоянная Авогадро, а эмпирические параметры корреляции A и B рассчитаны обработкой методом наименьших квадратов [6].

Недавние расширенные исследования серии $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ [19] позволили пересчитать эмпирические параметры корреляций $A = -47.0$ и $B = 1.47 \cdot 10^{-2}$. С помощью новых параметров A и B из уравнения 7.7 молярные энтальпии испарения для серии $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (применяемой для параметризации) могут быть достоверно количественно оценены в пределах $1\text{--}2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, при условии, что доступны объемные данные и данные о поверхностном натяжении.

Удивительно, что уравнение 7.7 становится всё более и более популярным в современной литературе и им часто злоупотребляют для расчета энтальпий испарения, не обращая внимания на структуру ИЖ. Однако следует настоятельно выступать против обобщения уравнения 7.7. Данное уравнение было параметризовано исключительно для серии $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$, и поэтому нереально ожидать каких-либо надежных прогнозов для энтальпий испарения ионных жидкостей, отличных от серии $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$. Для подтверждения данного положения энтальпии испарения серии соединений $[C_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$ (которые представляются перспективными для достоверной оценки, поскольку они имеют, по крайней мере, общий анион) были рассчитаны по уравнению 7.7. Оказалось, что энтальпии испарения серии $[C_n\text{Py}][\text{NTf}_2]$ были оценены с погрешностью $\pm 9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [23]. Очевидно, что для успешного прогнозирования $\Delta_f^s H_m^0(298 \text{ K})$ должны быть разработаны индивидуальные уравнения, подобные уравнению 7.7, отдельно для каждой серии ИЖ, с использованием надежных экспериментальных данных.

Значения поверхностного натяжения (σ) и молярного объема (V_m) – среди наиболее часто упоминаемых термофизических свойств ионных жидкостей. Известно, что процесс испарения непосредственно связан с поверхностным натяжением. Вот почему даже более простая (по сравнению с уравнением Стефана) корреляция может быть выведена только на основе данных для поверхностного натяжения в пределах гомологического ряда. Было показано, что в ряду $[C_n\text{mim}][\text{B}(\text{CN})_4]$ (с длиной цепи $n = 2\text{--}10$) экспериментальные значения $\Delta_f^s H_m^0(298 \text{ K})$ коррелируют с экспериментальными значениями поверхностного натяжения $\sigma(298 \text{ K})$ в соответствии с линейной зависимостью [33]:

$$\Delta_f^s H_m^0(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 223.6 + 1.9 \sigma(298 \text{ K}) \quad (\text{где } R^2 = 0.979) \quad (7.8)$$

Очевидно, что уравнение 7.8 может применяться для интерполяции / экстраполяции и прогнозирования энтальпий испарения неизвестных ИЖ или, по крайней мере, помогает установить внутреннюю согласованность значений $\Delta_f^s H_m^0(298 \text{ K})$ в гомологических рядах (в дополнение к рассмотренной выше зависимости от длины цепи).

Armstrong *et al.* [7] вывели электростатическую модель, связывающую энтальпии испарения с молярными объемами, V_{molar} , ИЖ. Тем не менее, несмотря на тщательно продуманное разделение электростатических и ван-дер-ваальсовых взаимодействий, предложенное в данной работе, эта модель не дает приемлемого прогноза энтальпии испарения ИЖ за счет использования только объема V_{molar} . В той же лаборатории был также разработан более сложный метод прогнозирования энтальпий испарения [64]. Авторы предложили разделение энтальпии испарения на кулоновскую и ван-дер-ваальсовую части. Кулоновские взаимодействия были рассчитаны на основании плотности ИЖ. Ван-дер-ваальсовая часть была рассчитана с применением аддитивного метода, основанного на вкладах молекулярных соединений. Однако приблизительная оценка, например для $[\text{C}_4\text{Py}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_6\text{Py}][\text{NTf}_2]$, в соответствии с предложенным методом показала недопустимо большое отклонение от экспериментальных результатов на уровне $7\text{--}16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23].

Колебательные полосы дальней инфракрасной области (*far infrared*). Низкочастотные колебательные спектры дают важную информацию о меж- и внутримолекулярных взаимодействиях в жидкостях. Систематические спектроскопические измерения в дальней инфракрасной области ИЖ на основе имидазолия в пределах от 30 до 300 cm^{-1} показали, что вклады ниже 150 cm^{-1} могут быть четко отнесены к деформационным и валентным колебаниям, ответственным за межмолекулярные взаимодействия между катионами и анионами [65]. В результате данные инфракрасные собственные колебания, ν_o , являются не только надежной мерой сил взаимодействия *катион – анион*, но также могут использоваться для корреляции с энтальпиями испарения ИЖ. Максимумы инфракрасных полос, ответственных за межмолекулярные взаимодействия, приведены в **табл. 7.7**. Зависимость экспериментальных значений $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) для $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Anion}]$ ионных жидкостей, базирующихся на имидазолиевом катионе (из **табл. 7.7**), от ν_o может быть описана линейным уравнением:

$$\Delta_f^s H_m^0 (298 \text{ K}) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.81 \times \nu_o + 61 \quad (R^2 = 0.848) \quad (7.9)$$

С учетом приведенной линейной корреляции энтальпии испарения от волновых чисел спектра дальнего ИК, энтальпии испарения неизвестных ИЖ могут быть получены с использованием минимального количества экспериментальных данных, измеренных на легкодоступном ИК-оборудовании.

Комбинация калориметрии сгорания и квантовой химии. Энтальпия испарения является частью фундаментального термодинамиче-

ского соотношения и объединяет свойства в жидком и газовом состояниях при температуре 298 К:

$$\Delta_f^s H_m^0 = \Delta_f H_m^0(g) - \Delta_f H_m^0(lq) \quad (7.10),$$

где $\Delta_f H_m^0(lq)$ – молярная энтальпия образования в жидкой фазе (обычно измеряется с помощью высокоточной калориметрии сгорания), и $\Delta_f H_m^0(g)$ – газовая энтальпия образования (в настоящее время точно вычисляется с помощью квантовой химии). Таким образом, разумное сочетание традиционной калориметрии сгорания с современными высокоуровневыми квантово-химическими расчетами может служить независимым источником накопления данных $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ K})$. Такой вариант впервые был опробован [16] на измерениях и расчетах по 1-бутил-3-метилимидазолий дицианамиду $[C_4mim][N(CN)_2]$. Результат $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ K}) = (153.4 \pm 2.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, полученный с применением уравнением 7.10, соответствовал (в пределах экспериментальных погрешностей) $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ K}) = (157.2 \pm 2.2) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, которая была независимо получена из температурной зависимости давления пара, измеренной с использованием метода переноса [16]. Хорошее соответствие между значением, определенным по уравнению 7.10, и экспериментальным транспирационным результатом доказало термодинамическую согласованность экспериментального и теоретического методов. Такой подход [16] открыл новую дорогу к получению термодинамических свойств новых ионных жидкостей.

Тем не менее данный метод не может рассматриваться как панацея для быстрого накопления энтальпий испарения для ИЖ. Ограничения в основном обусловлены сложными и трудоемкими экспериментами по сгоранию, которые должны быть выполнены на высокочистых (99.9 %) образцах ИЖ. Дополнительные ограничения связаны с трудоемким характером высокоуровневых квантово-химических расчетов «относительно» больших молекул с применением составных методов, таких как G3MP2, CBS-QB, или G4 (менее времязатратные DFT-методы не достаточно надежны [6] для расчета газовой энтальпии образования ИЖ). Несмотря на эти ограничения, комбинация калориметрии сгорания с высокоуровневыми квантово-химическими расчетами была успешно использована [8, 66] для получения энтальпий испарения ряда имидазолиевых ионных жидкостей: 1-бутил-1-метилпирролидиний дицианамид $[Pyr_{1,4}][N(CN)_2]$, $[C_nmim][NO_3]$, и $[C_nmim][C(CN)_3]$. Было установлено [8, 67, 68], что эти ИЖ недостаточно устойчивы во время экспериментов по измерению давления пара, поэтому значения $\Delta_f^s H_m^0(298\text{ K})$ можно было получить только в соответствии с уравнением 7.10.

7.3.2. Эмпирические методы, основанные на правилах аддитивности групп

Наиболее простым проявлением правил аддитивности является корреляция каких-либо свойств, например энтальпии испарения, с числом С-атомов. Особый для ИЖ вклад CH_2 , обсуждаемый в разделе 7.2.2, является явным доказательством того, что правила аддитивности обычно справедливы для ИЖ. Но оказывается, что аддитивные вклады для ИЖ отличаются (в некоторой степени) от надежных групповых вкладов, выявленных для молекулярных жидкостей [69, 70]. Недавние исследования определенно установили, что термодинамические свойства, такие как энтальпия испарения и энтальпии образования *ионных жидкостей*, подчиняются правилам аддитивности групп [66]. Эти знания могут упростить точное прогнозирование для ИЖ, если перенос вкладов групп, установленных для молекулярных соединений, к *ионным жидкостям* является допустимым.

Эмпирическая формула и составные элементы. Для быстрой оценки уровня энтальпии испарения [29] был разработан простой прямой аддитивный подход, основанный на эмпирических формулах ИЖ. Экспериментальное значение энтальпии испарения ИЖ было преднамеренно разделено на две части. Основной вклад, как полагали, следует из составных элементов (независимо от их положения в катионе или анионе), а второстепенный вклад (корректировка) был необходим для объяснения некоторых структурных особенностей ИЖ, как указано ниже. Общая формула для расчетов энтальпии испарения ИЖ при 298 К [29]:

$$\Delta_{\text{г}}^{\text{с}} H_{\text{м}}^0(298 \text{ К}, \text{IL}) = \sum n_i \cdot \Delta H_i + \sum n_j \cdot \Delta H_j \quad (7.11),$$

где ΔH_i – вклад i -го элемента; n_i – число элементов i -го вида в ионной жидкости; ΔH_j – вклад j -ой структурной корректировки; n_j – число структурных корректировок i -го вида в ионной жидкости. В простом случае для $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]$ (эмпирическая формула $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}_4$) формула расчета следующая:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{г}}^{\text{с}} H_{\text{м}}^0(298 \text{ К}, [\text{C}_2\text{mim}][\text{EtSO}_4]) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = \\ = 8 \times \Delta H_{(\text{C})} + 2 \times \Delta H_{(\text{N})} + 4 \times \Delta H_{(\text{O})} + 1 \times \Delta H_{(\text{S})} \end{aligned} \quad (7.12)$$

Систематическое сравнение расчетов, полученных согласно уравнению 7.11, с экспериментальными значениями выявило необходимость некоторых простых дополнительных корректировок. Например, энтальпии испарения ИЖ с $[\text{NTf}_2]$ анионом значительно ниже по сравнению с другими ИЖ [29]. Схожее поведение также известно для

молекулярных органических фторсодержащих соединений. Они значительно более летучи по сравнению с их углеводородными аналогами. В данном контексте вклад в энтальпию испарения от CF_3 -группы может рассматриваться как специфический. Поскольку каждая ИЖ из ряда $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ содержит две CF_3 -группы, для согласования эксперимента и расчета предложено введение структурной коррекции $\Delta H_{(\text{CF}_3)}$. Аналогичным образом «кольцевая коррекция» («ring-correction»), $\Delta H_{(\text{ring})}$ была выявлена для ИЖ, содержащих «кольцевой» фрагмент пирролидина. Аддитивные параметры и структурные корректировки, согласно уравнению 7.11, были получены путем обработки набора данных по энтальпиям испарения двенадцати ИЖ методом наименьших квадратов со средним отклонением экспериментальных и рассчитанных энтальпий испарения, не превышающим $1.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [29]. Многообразие структур ИЖ, охваченных в данном исследовании, а также достаточная точность прогнозирования энтальпии испарения, согласно уравнению 7.11, гарантировали, что были приняты во внимание большинство значимых вкладов. Тем не менее для дальнейшего развития данного прямого и простого метода определенно будут необходимы некоторые дополнительные структурные корректировки.

Групповые вклады, аналогичные вкладам Бенсона. Наиболее успешный эмпирический метод для оценки термохимических свойств основан на методологии групповой аддитивности (GA) [71]. Использование аддитивности групп является простым и легким. Оно не требует вычислительных средств, как квантово-химические расчеты. Другим преимуществом применения GA является удобство прогнозирования термодинамических свойств для больших молекул. Группа определяется Бенсоном [71] как «поливалентный атом (валентность ≥ 2) в молекуле вместе со всеми его лигандами». Однако, в частности для ионных жидкостей, корректно уменьшить степень детализации структурных элементов по сравнению с классической формулировкой Бенсона. Действительно, любую ИЖ на основе алкилимидазолия можно рассматривать как комбинацию катиона имидазолия [имидазолий] (см. **табл. 7.8** и **рис. 7.17**) и алкильных цепей, присоединенных к данному катиону в положениях 1 и 3. Такое упрощение метода аддитивности групп оправдано благодаря очень ограниченному набору данных по алкилимидазольным ИЖ (см. **табл. 7.7**), доступному для параметризации.

Аддитивные параметры были получены обработкой энтальпий испарения, собранных в **табл. 7.7**, методом наименьших квадратов [53]. Данные параметры приведены в **табл. 7.8**. Несмотря на то, что аддитивные параметры были получены из ограниченного набо-

ра данных для 21 ионной жидкости, они справедливы для широкого ряда ИЖ, содержащих катион имидазолия и анионы, изученные в данной работе. В дополнение к ИЖ с линейными алкильными цепями энтальпии испарения ИЖ с разветвленными алкильными цепями также могут быть спрогнозированы с помощью инкрементов $\text{CH}-(\text{C})_3$ и $\text{C}-(\text{C})_4$, приведенных в **табл. 7.8**. Такая же методика может быть легко скорректирована для прогнозирования энтальпий испарения любой ИЖ с функционально замещенной (например, OH, CN, и т.д.) алкильной цепью. В этом случае соответствующие аддитивные параметры могут быть получены из молекулярных соединений схожей структуры. Кроме того, в соответствии с различиями энтальпий испарения, наблюдаемыми для симметричных и асимметричных имидазольных ИЖ, обсуждаемых в разделе 7.2.3, метод GA был расширен специальными параметрами (см. **табл. 7.8**), необходимыми для симметричных ИЖ, содержащих [Br] и [NTf₂]. Такая параметризация может быть легко расширена для прогнозирования энтальпий испарения ИЖ на основе пиридиния, пирролидиния, аммония и фосфония.

Параметры групповой аддитивности молекулярные → ионные: переносимы или нет? Пошаговый подход, основанный на энтальпии испарения модельной ИЖ. Энтальпии испарения молекулярных соединений отражают энергетику чистых ван-дер-ваальсовых взаимодействий среди молекул в жидкой фазе (при условии, что в рассматриваемом молекулярном соединении отсутствует водородная связь). Для ионных жидкостей, не считая ван-дер-ваальсовых взаимодействий, значительный вклад в общие взаимодействия молекул в жидкой фазе вносят дополнительные специфические кулоновские силы. Характер испарения ИЖ обусловлен взаимодействием ван-дер-ваальсовых и кулоновских сил. В данном контексте интересно сравнить энтальпии испарения молекулярных и ионных частиц аналогичной формы, чтобы оценить, в какой степени кулоновские силы влияют на энергетику испарения. Основная причина такого интереса заключается в том, чтобы понять, переносимы ли вклады групп, установленные для молекулярных соединений, на ионные жидкости. В качестве весьма подходящей пары для такого сравнения может рассматриваться ряд замещенных фенил-1H-имидазолов [72] (см. **рис. 7.18**) и ряд арил-алкил-ионных жидкостей (ААИЖ) 1–5 (см. **рис. 7.19**) аналогичной формы, которые получены с использованием фенил-1H-имидазолов в качестве прекурсоров [73].

Из **табл. 7.9** видно, что энтальпия испарения 2-метил-фенил-1H-имидазола значительно ниже, чем для 4-метил-фенил-1H-имидазола, и такая же тенденция наблюдается для 2-метокси-фенил-1H-имидазола и 4-метокси-фенил-1H-имидазола. Такое поведение

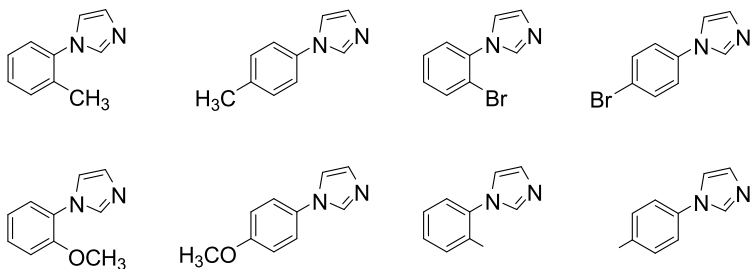


Рис. 7.18. Структуры метил-, метокси- и галоген-функционализированных *N*-фенил-1*H*-имидазолов [72]

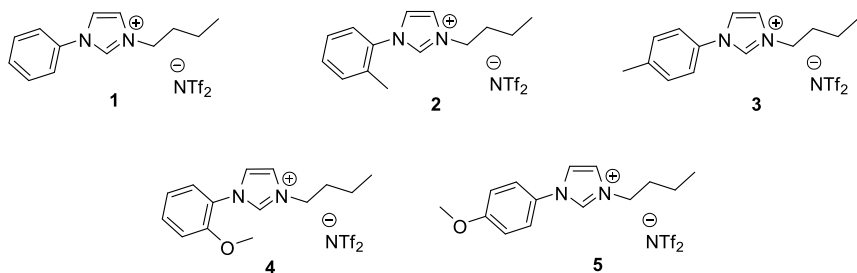


Рис. 7.19. Структуры арил-алкил-ионных жидкостей 1–5, полученных из метил- и метокси-функционализированных *N*-фенил-1*H*-имидазолов [73]

Таблица 7.9. Экспериментальные энтальпии испарения $\Delta^{\circ}H_m^0$ (298 K) замещенных фенил-1*H*-имидазолов (см. **рис. 7.18**) [72]^m и соответствующих арил-алкил-ионных жидкостей (см. **рис. 7.19**) [73]

Молекулярное соединение	$\Delta^{\circ}H_m^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ионная жидкость	$\Delta^{\circ}H_m^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
фенил-1 <i>H</i> -имидазол	74.6±0.5	1	137.9±2.0
2-метил-фенил-1 <i>H</i> -имидазол	73.8±0.6	2	139.3±1.8
4-метил-фенил-1 <i>H</i> -имидазол	78.2±0.5	3	147.7±1.9
2-метокси-фенил-1 <i>H</i> -имидазол	83.1±0.6	4	142.3±2.0
4-метокси-фенил-1 <i>H</i> -имидазол	86.4±0.6	5	148.1±2.2

типично для *орто*- и *пара*-замещенных бензолов [21, 22], поэтому замещенные фенил-1*H*-имидазолы также могут рассматриваться [14] как класс замещенных бензолов. Фактически, причиной более высоких энтальпий испарения *пара*-замещенных бензолов является лучшее структурирование жидкой фазы благодаря симметрии молекул,

и разрыв межмолекулярных взаимодействий требует больше энергии по сравнению с менее структурированными жидкими *орто*-замещенными бензолами.

Такая же тенденция, как для фенил-1*H*-имидазолов, наблюдалась для ИЖ 1–5. Энтальпия испарения 2 также значительно ниже, чем для 3. Энтальпии испарения 4 и 5 следуют той же схеме.

Различия между *орто*- и *пара*-метилзамещенными частицами показаны на **рис. 7.20**, а между *орто*- и *пара*-метоксизамещенными – на **рис. 7.21**. Очевидно, что данные различия между молекулярными

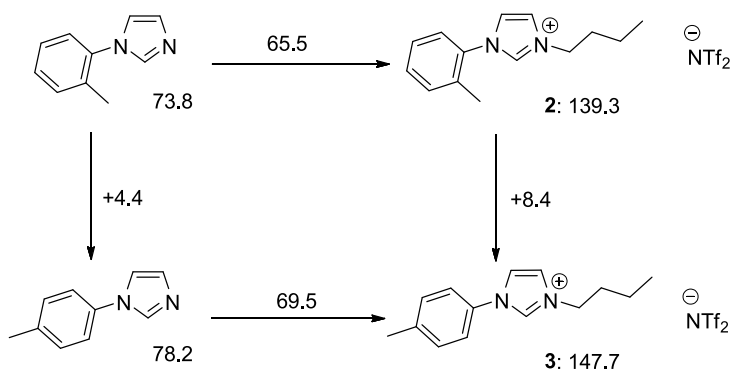


Рис. 7.20. Сравнение энтальпий испарения $\Delta^s H_m^0$ (298 K), в $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (приведены под каждой молекулой), для метилзамещенных 1-фенил-1*H*-имидазолов и ААИЖ 2 и 3 [73]

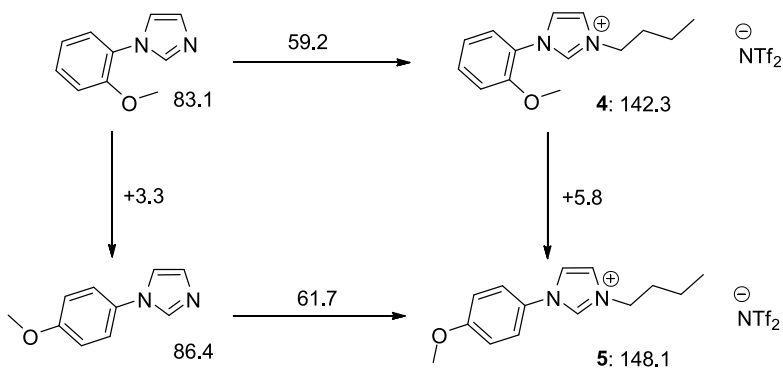


Рис. 7.21. Сравнение энтальпий испарения, $\Delta^s H_m^0$ (298 K), в $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (приведены под каждой молекулой), для метоксизамещенных 1-фенил-1*H*-имидазолов и ААИЖ 4 и 5 [73]

соединениями находятся на уровне 3–4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. В то же время различия между *орто*- и *пара*-замещенными ионными жидкостями больше и для метил-, и для метоксизамещенных соединений в соответствии с тем предположением, что кулоновские взаимодействия вносят значительный вклад в энтальпию испарения.

Также интересно обсудить различия между энтальпиями испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 К) 4-метил-фенил-1*H*-имидазола и энтальпиями испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 К) соответствующей ААИЖ **3**, а также между энтальпиями испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 К) 2-метил-фенил-1*H*-имидазола и энтальпиями испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 К) ААИЖ **2**. В обоих случаях различия на уровне 67 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.20**) и они почти неразличимы (в пределах суммарной экспериментальной погрешности). Подобная тенденция наблюдается на **рис. 7.21** для разницы между 4-метокси-фенил-1*H*-имидазола и соответствующей ААИЖ **5**, а также между 2-метокси-фенил-1*H*-имидазола и ААИЖ **4**. Для данных пар различия составляют 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.21**) и они немного ниже, чем для пар на **рис. 7.20**. Такое хорошее соответствие при сопоставлении между парами молекулярных и ионных соединений может рассматриваться как доказательство того, что оба набора экспериментальных энтальпий испарения обладают внутренней согласованностью, тогда как в других случаях такое хорошее соответствие не может быть достигнуто. Кроме того, тенденции и различия в энтальпиях испарения, наблюдаемые для молекулярных и ионных соединений, очень схожи для сопоставимых структур. Следовательно, специфические энергетические воздействия (например, *орто*- и *пара*- взаимодействия), установленные для жидких молекулярных соединений, по-видимому, переносятся на ионные соединения. Это наблюдение было решающим для развития пошагового подхода к оценке энтальпий испарения *ионных жидкостей*, основанного на аддитивности групп, установленной для молекулярных соединений. Основная идея возникла из пошагового метода, разработанного для замещенных ароматических соединений [74–75]. Такой простой метод основан на исходной молекуле с точно установленной энтальпией испарения. Например, разность между энтальпиями испарения CH_3 -бензола (толуола) и бензола дает инкремент $\Delta H(H \rightarrow \text{CH}_3) = 4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.22**) для замещения атома водорода в бензольном кольце на CH_3 -группу. Разность между энтальпиями испарения CH_3O -бензола (анизола) и бензола дает инкремент $\Delta H(H \rightarrow \text{CH}_3\text{O}) = 12.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.22**) для замещения атома водорода в бензольном кольце на CH_3O -группу. Согласно нашему опыту с галогензамещенными бензолами, нафталинами и антраценами, инкремент $\Delta H(H \rightarrow R)$, выведенный из замещенных бензолов, как правило, является переносимым и может быть

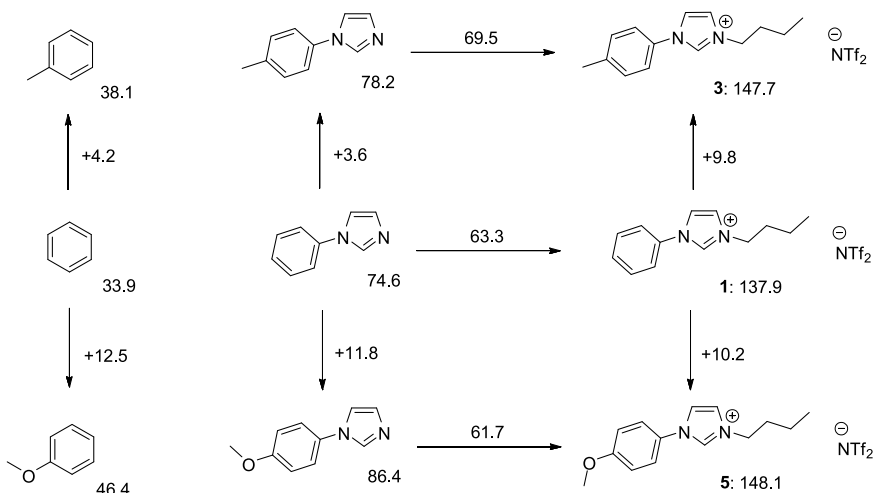


Рис. 7.22. Сравнение энтальпий испарения, ΔH_m^0 (298 K), в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (приведены под каждой молекулой), для производных бензола, *para*-замещенных фенил-1*H*-имидазолов и соответствующих ААИЖ 1, 3 and 5 [73].

использован для расчета энтальпий испарения различных ароматических соединений [74–75]. Для этого раздела рационально использовать фенил-1*H*-имидазол как исходную молекулу для того, чтобы оценить вклады в энтальпии испарения за счет замещения фенил-1*H*-имидазола CH_3 - и CH_3O - заместителями и сравнить эти вклады с вкладом для соответствующих ААИЖ 1–5.

Разработанный пошаговый подход дает возможность ответить на вопрос, могут ли групповые вклады в энтальпии испарения, которые точно установлены для молекулярных соединений, быть перенесены для прогнозирования энтальпий испарения ионных жидкостей. Рассмотрим молекулы, представленные на **рис. 7.22**. Как видно из этого рисунка, вклады при замещении атома водорода в *para*-положении фенил-1*H*-имидазола $\Delta H(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3) = 3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $\Delta H(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}) = 11.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.22**), как и ожидалось, близки к таковым при замещении в бензольном кольце.

Для ионных жидкостей вклад при замещении атома водорода метокси-группой в соединении **1** составляет $\Delta H(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}) = 10.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.22**) и хорошо согласуется с той же величиной для молекулярных соединений. Однако вклад $\Delta H(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3) = 9.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ в **1** (см. **рис. 7.22**), очевидно, несколько больше по сравнению с $\Delta H(\text{H} \rightarrow \text{CH}_3) = 4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для бензола. Тем не менее суммар-

ная погрешность, определенная для инкремента $\Delta H(H \rightarrow CH_3) = 9.8 \pm 2.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ в незамещенной ААИЖ **1**, позволяет рассматривать соответствие как приемлемое. Таким образом, мы можем сделать вывод, что при удовлетворительной точности $2\text{--}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ пошаговый подход [73] может применяться для прогнозирования энтальпий испарения ионных жидкостей с помощью групповых вкладов, переносимых от молекулярных соединений.

Аддитивность групп: основы модульного конструирования. Установив, что групповые вклады, полученные для молекулярных соединений, переносимы для расчетов $\Delta^{\circ}H_m^0$ (298 K) ионных жидкостей, логично сформулировать некоторые основные модульные принципы для надежной оценки энтальпий испарения новых ИЖ. Как показано в разделе 7.3.2, «ядро» структуры задано для исходной молекулы (для молекулярного или ионного соединения). Данное ядро служит каркасом, пригодным к модификации различными структурными единицами (например, заместителями), напрямую присоединенными к «ядру». Основное преимущество такого модульного проектирования состоит в том, что «ядро» уже содержит в себе наибольшую энергетическую часть свойств. Следовательно, дополнения (например, заместители) вносят менее значительный, но точно исчисляемый вклад в свойства (вклады групп точно известны из молекулярных соединений). Пример из раздела 7.3.2, в котором фенил-1*H*-имидазол в качестве исходной молекулы («ядро») модифицирован CH_3 - и CH_3O - заместителями в фенильном кольце, является примером принципов модульного проектирования, применяемых к молекулярным соединениям. Ниже обсуждается пример применения этих принципов для надежного прогнозирования энтальпий испарения новых ионных жидкостей, где эти данные необходимы для практических целей.

Селенозфир-функционализированные ИЖ успешно применяются для синтеза наноматериалов, и знание энтальпий испарения необходимо для оценки растворимости и смешиваемости растворителей и прекурсоров в данных новых ИЖ [76]. Введение гетероэлемента, подобного селену, в алкильную цепь какого-либо молекулярного или ионного соединения может дополнительно оказывать влияние на межмолекулярное взаимодействие в жидкой фазе Se-содержащего соединения, и, следовательно, величина энтальпии испарения должна указывать на степень изменений за счет введенного Se-фрагмента. В данном контексте интересно сравнить энтальпии испарения Se-содержащих ИЖ (см. ИЖ 6–8 на рис. 7.23) с энтальпиями испарения схожих по форме ИЖ, в которых Se-фрагмент заменен на CH_2 фрагмент (см. ИЖ 10–12 на рис. 7.23).

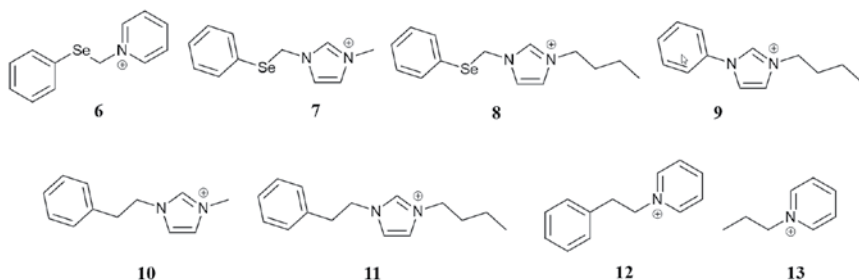


Рис. 7.23. Структуры катионов селеноэфир-функционализированных ИЖ 6–8, арил-содержащих ИЖ 9–12 (взяты для сравнения с селен-содержащими ИЖ) и 3-бутил-1-фенил-имидазолий катиона 9 и *n*-пропилпиридиний катиона 13 (применяется для расчетов аддитивности групп). Катионы 9–13, обсуждаемые в данном разделе, связаны с общим $[\text{NTf}_2]$ -анионом для сравнения с селеноэфир-функционализированными ИЖ 6–8- NTf_2 [76].

Такое сравнение поможет количественно измерить энергетическую составляющую от введения Se-фрагмента в алкильную цепь катиона имидазолия. Экспериментальные энтальпии испарения $\Delta_{\text{m}}^{\text{g}}H_m^0$ (298 K) Se-содержащих ИЖ 6–8 следующие [76]: $132.1 \pm 2.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $143.2 \pm 2.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; и $164.9 \pm 3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, но, к сожалению, экспериментальные энтальпии испарения $\Delta_{\text{m}}^{\text{g}}H_m^0$ (298 K) сопоставимых ИЖ 10–12 отсутствуют в литературе. Тем не менее необходимые значения для ИЖ 10–12 могут быть достоверно получены из доступных данных по ионным жидкостям на основе фенил-1*H*-имидазола (9) и 1-пропил-пиридина (13) с общим анионом $[\text{NTf}_2]$ (см. рис. 7.2.3). Экспериментальные энтальпии испарения $\Delta_{\text{m}}^{\text{g}}H_m^0$ (298 K) для (9) $137.9 \pm 2.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [73] и (13) $134.5 \pm 1.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [23] доступны в литературе. Однако структуры (9) and (13) не точно имитируют заданные структуры ИЖ 10–12, предназначенные для сравнения! Чтобы получить энтальпии испарения ИЖ 10–12, мы объединили экспериментальные энтальпии испарения $\Delta_{\text{m}}^{\text{g}}H_m^0$ (298 K) соединений (9) и (13) с методом аддитивности групп (GA), как изложено ниже. Действительно, в разделе 7.3.2 путем сравнения замещенных ИЖ на основе фенил-1*H*-имидазола и схожих по форме молекулярных соединений (замещенных фенил-1*H*-имидазола) было показано, что параметры групповой аддитивности, четко установленные для прогнозирования энтальпий испарения молекулярных соединений, как правило, переносимы для оценки энтальпий испарения ионных соединений. Теперь это знание помогает объединить экспериментальные энтальпии испарения ионных жидкостей (9) and (13) со значениями вкладов групп, характерными для молекулярных

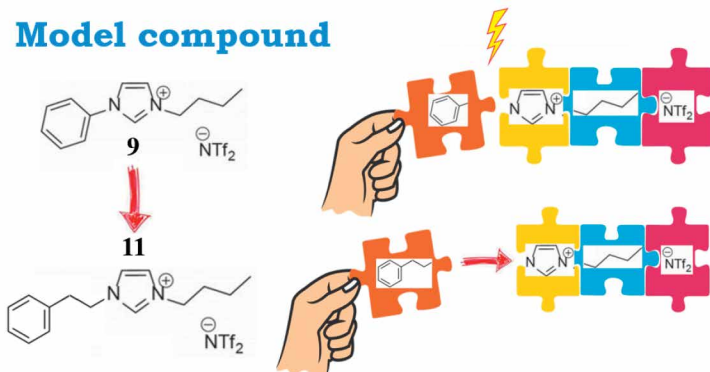


Рис. 7.24. Схема алгоритма расчета значения $\Delta_i H_m^0(298\text{ K})$ для ИЖ (11), начиная с экспериментальной энтальпии испарения модельного соединения 3-бутил-1-фенил-1*H*-имидазолий катиона (9) [76].

жидкостей (например, *n*-алканов и *n*-алкилбензолов), для того чтобы оценить величины $\Delta_i H_m^0(298\text{ K})$ образцов соединений 10–12, выбранных для сравнения с Se-содержащими ИЖ.

Чтобы показать пример, рассмотрим модель соединения (9) с экспериментальным значением $\Delta_i H_m^0(298\text{ K}) = (137.9 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [73]. Чтобы получить энтальпию испарения ИЖ (11), нам необходимо извлечь фенил-заместитель из ИЖ (9) и вставить (см. **рис. 7.24**) в промежуток между двумя группами $\text{CH}_2-(\text{N}, \text{C}) = 3.17 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\text{CH}_2-(\text{C}_b, \text{C}) = 3.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (числовые значения вкладов в энтальпию испарения за счет вставки групп $\text{CH}_2-(\text{N}, \text{C})$ и $\text{CH}_2-(\text{C}_b, \text{C})$ были параметризованы недавно [70]). Полученное значение $\Delta_i H_m^0(298\text{ K}) = (137.9 + 3.17 + 3.78) = (144.8 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для ИЖ (11) теперь может применяться для сравнения с энтальпией испарения Se-содержащей ИЖ (7), как это показано на **рис. 7.25**. Аналогичным образом, начиная с ИЖ (9), при добавлении $\text{CH}_2-(\text{N}, \text{C})$ и $\text{CH}_2-(\text{C}_b, \text{C})$ группы в левой части и вычитании $\text{CH}_2-(\text{N}, \text{C})$ и $2 \times \text{CH}_2-(2\text{C})$ группы в правой части, итоговое значение $\Delta_i H_m^0(298\text{ K}) = (132.5 \pm 2.0) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ было рассчитано для ИЖ (10), и теперь оно может применяться для сравнения с энтальпией испарения Se-содержащей ИЖ (6), как показано на **рис. 7.25**.

Начиная с ИЖ (13) на основе пиридина с $\Delta_i H_m^0(298\text{ K}) = (134.5 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (см. **рис. 7.26**), вычитая вклад $\text{CH}_3-(3\text{C})$ и добавляя вклад фенильного кольца $[5 \times \text{C}_b\text{H}-(2\text{C}_b) + \text{C}_b-(2\text{C}_b, \text{C})]$, выводим итоговое значение $\Delta_i H_m^0(298\text{ K}) = (160.4 \pm 1.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для ИЖ (12) и используем для сравнения (см. **рис. 7.26**) с энтальпией испарения Se-содержащей ИЖ (8).

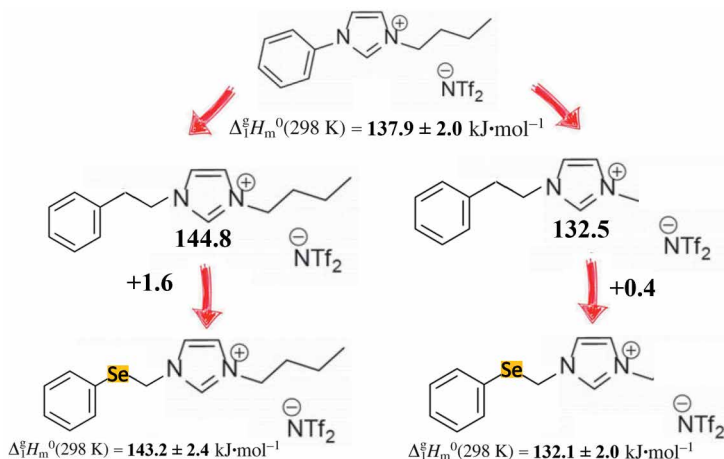


Рис. 7.25. Сравнение энтальпий испарения, $\Delta_f^{\circ} H_m^0$ (298 K), в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (приведены под каждой молекулой), для ИЖ на основе имидазолия (слева – сопоставление 7 и 11, справа – сопоставление 6 и 10) [76].



Рис. 7.26. Сравнение энтальпий испарения, $\Delta_f^{\circ} H_m^0$ (298 K), в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (приведены под каждой молекулой), для ИЖ 8 и 12 на основе пиридиния [76].

Из рис. 7.24 и 7.25 видно, что различия между энтальпией испарения $\Delta_f^{\circ} H_m^0$ (298 K) каждой Se-содержащей ионной жидкости (6–8) и энтальпией испарения $\Delta_f^{\circ} H_m^0$ (298 K) соответствующих схожих CH_2 -содержащих ИЖ (10–12) едва различимы (в пределах экспериментальной погрешности) для всех трех пар, выбранных для сравнения. А что для молекулярных жидкостей? Наблюдается ли та же тенденция? К сожалению, данные по энтальпиям испарения для Se-содержащих молекулярных соединений очень ограничены. Тем не менее сравнение величины $\Delta_f^{\circ} H_m^0$ (298 K), доступной для ди-*n*-бутил-селенида, с энтальпией испарения аналогичного по форме « CH_2 -содержащего» соединения *n*-нонана (см. рис. 7.27) дает понять, что вклад в энтальпию испарения, обусловленный введением Se-частицы в алкильную



$$\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(298\text{ K}) = 47.3 \pm 1.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(298\text{ K}) = 46.4 \pm 0.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Рис. 7.27. Сравнение энтальпий испарения, $\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(298\text{ K})$, в $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (приведены под каждой молекулой), для ди-*n*-бутил-селенида и *n*-нонана [76].

цепь, можно считать равным вкладу CH_2 -группы как для молекулярных, так и для ионных жидкостей. Это наблюдение дает возможность получения надежной оценки $\Delta_{\text{I}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^0(298\text{ K})$ для Se-содержащих ИЖ, основанной на доступных энтальпиях испарения имидазольных, пиридиниевых или пирролидиниевых ИЖ с помощью групповых вкладов, полученных из молекулярных соединений. Энтальпии испарения, как правило, применяются для оценки взаимной растворимости различных молекулярных или ионных соединений, что делает эти данные важными для синтеза материалов, например в ионных жидкостях.

Итог: сформирован простой подход к принципам модульного проектирования, основанный на энтальпии испарения исходной ИЖ и вкладах групп, точно определенных из молекулярных соединений.

7.4. Дисперсия и правила водородной связи в протонных и апротонных ИЖ

7.4.1. Термодинамика испарения этил-аммоний нитрата

ИЖ, как правило, классифицируются как апротонные (АИЖ) и протонные (ПИЖ) ионные жидкости. ПИЖ проявляют все полезные свойства ИЖ, но их преимущество по сравнению с хорошо изученными АИЖ в том, что они дешевле и легче синтезируются. Нитрат этил-аммония (EAN или $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$) является прототипным представителем подгруппы ПИЖ, которые обычно получают за счет переноса протона от кислот к органическим основаниям [77]. ПИЖ являются объектом практического интереса, благодаря перспективам их использования для высокоэффективных Li-ионных ячеек в электро-

мобиллях вместо легковоспламеняющихся карбонатных электролитов, а также электролитов для современных топливных элементов. Замена обычных низкотемпературных топливных ячеек на водной основе электролитами на основе ПИЖ могла бы увеличить их рабочие температуры, приближающиеся к 423 К [78]. Данные перспективы обусловлены хорошими протонпроводящими свойствами, но с важной оговоркой, что ПИЖ обладают допустимо низким давлением пара и летучестью даже при повышенных температурах, приемлемых для их практического применения. В отличие от АИЖ, которые имеют действительно незначительное давление паров до 500 К [16], ПИЖ должны проявлять измеряемое давление пара при повышенных температурах, поскольку, например, EAN имеет температуру кипения около 513 К. Удивительно, но в современной литературе информация о температурной зависимости давления пара для ПИЖ практически отсутствует. Этот факт сильно тормозит дальнейшее развитие процессов применения ПИЖ. Экспериментальное исследование процесса испарения EAN привлекательно не только для практических целей. Существует достаточное количество нерешенных теоретических вопросов об испарении ПИЖ (см. **рис. 7.1**).

Конечно, уже точно установлено, что пары типичной АИЖ (например, $[C_4mim][N(CN)_2]$ на **рис. 7.28**) состоят из отдельных контактных

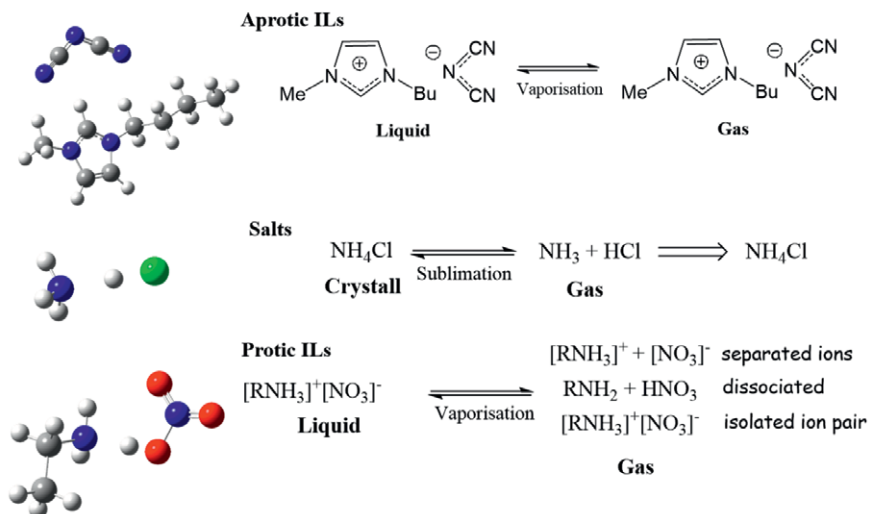
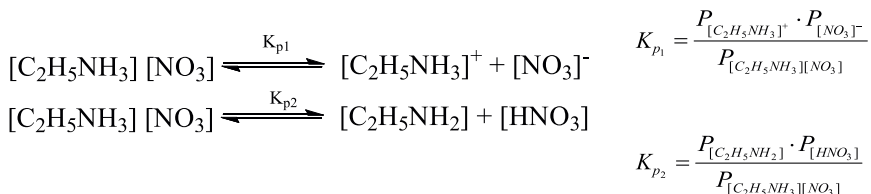


Рис. 7.28. Процессы испарения для типичной АИЖ $[C_4mim][N(CN)_2]$, типичной соли $[NH_4][Cl]$ и типичной протонной ионной жидкости общей формулой $[RNH_3][NO_3]$, где R – алкильная цепь, связанная с азотом [80].

ионных пар [16]. Одна из типичных солей – хлорид аммония $[\text{NH}_4][\text{Cl}]$, способна сублимироваться в газовой фазе при нагревании. Однако данный процесс фактически является декомпозицией до нейтральных прекурсоров $\text{NH}_3(\text{g})$ и $\text{HCl}(\text{g})$. На первом этапе молекула $[\text{NH}_4][\text{Cl}]$ высвобождается из кристаллической структуры на поверхность; на втором этапе данная молекула на поверхности подвергается переносу протона с образованием комплекса, который десорбирует и быстро диссоциирует также до аммония и газообразного хлороводорода [79]. Обратный процесс протекает на холодной поверхности, где кристаллы $[\text{NH}_4][\text{Cl}]$ появляются из газа. Ожидается, что протоносодержащие ионные жидкости проявят характер испарения между этими двумя пограничными примерами, зависящими от температуры. С общей точки зрения, в газовой фазе в процессе испарения EAN ожидаемо появление различных частиц. Во-первых, не может быть полностью исключено образование изолированных ионов в газовой фазе (см. **рис. 7.28**). При пониженных температурах также предположительно ожидаем процесс испарения над отдельными ионными парами. При температурах, близких к температуре кипения, кажется обоснованным увеличение степени диссоциации EAN до амина и кислоты. Очевидно, что при испарении EAN в газовой фазе могут появляться все частицы, упомянутые выше, в различных количествах, сильно зависящих от температуры исследования испарения. Таким образом, предполагая сложный состав газовой фазы при испарении EAN, нами было предложено [80] применять экспериментальные и теоретические методы для получения качественного и количественного представления о распределении газообразных частиц при различных температурах.

Собственно говоря, базовое термодинамическое знание, применяемое вместе с квантово-химическими методами, значительно облегчило подготовку экспериментальной работы. Кроме того, некоторые предварительные термодинамические расчеты вероятного процесса испарения EAN через изолированный ион (реакция 1 с константой равновесия K_{p1}), или через нейтральную частицу (реакция 2 с константой равновесия K_{p2}):



могут быть полезны для оценки сопоставимой возможности существования обеих реакций [16]. Результаты DFT-расчетов ясно показали, что изолированные ионы могут быть исключены из рассмотрения в газовой фазе во время испарения, поскольку равновесие реакции 1 полностью сдвинуто в левую сторону даже при повышенных температурах ($K_{p1} = 1.4 \times 10^{-40}$ при 498 К). В противоположность этому, термодинамически выгодно испарение EAN через этиламин и азотную кислоту (реакция 2) с константой равновесия $K_{p2} = 3.6 \times 10^{-3}$ при 298 К и $K_{p2} = 15.5$ при 498 К. Для подтверждения применяемого DFT-метода мы дополнительно провели расчеты процесса сублимации $[\text{NH}_4][\text{Cl}]$ при 498 К в соответствии с реакциями, аналогичными с реакциями для EAN. Результаты оправдали наши ожидания, поскольку чудовищно малая константа равновесия $K_{p1} = 2.1 \times 10^{-92}$ показывает отсутствие свободных ионов в газовой фазе. В то же время величина $K_{p2} = 1957$ подтверждает сублимацию $[\text{NH}_4][\text{Cl}]$ через аммоний и HCl в соответствии с логикой.

Вооружившись предварительным термодинамическим анализом, мы смоделировали рациональную методику исследования испарения EAN с использованием TGA-ToF-MS в потоке гелия [80]. Данный метод объединил возможность контролировать убыль массы, обусловленную испарением образца, с идентификацией частиц, появляющихся в газовой фазе. Чтобы локализовать температурный интервал, в котором процесс испарения переходит с испарения ионных пар до испарения через молекулярные соединения, мы применили ступенчатое изменение температуры на 20 К от 313 К до 453 К. Каждый шаг длился 60 минут для получения измеримой убыли массы даже при низких температурах. Несмотря на наши ожидания, до 373 К не было зафиксировано измеримой убыли массы. Дальнейшее увеличение температуры до 419 К привело к плавному испарению образца EAN, тем не менее очень чувствительный GC-MS-анализ не смог обнаружить даже следы $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ и HNO_3 в температурном интервале 373–419 К. Первые сигналы продуктов диссоциации наблюдались выше 419 К, а убыль массы значительно возросла в диапазоне 419–453 вместе с повышенной концентрацией этиламина и азотной кислоты, зарегистрированной ToF-MS.

TGA-ToF-MS-исследование термического поведения образца EAN стало решающим при выборе экспериментальных условий измерения абсолютного давления пара с применением метода переноса [16]. Транспирационный эксперимент был выполнен в предварительно подобранном интервале температур 379–409 К, в котором испарение EAN происходит через контактные ионные пары в соответствии с TGA-GC-MS исследованием (см. **рис. 7.29**). К нашему удивлению,

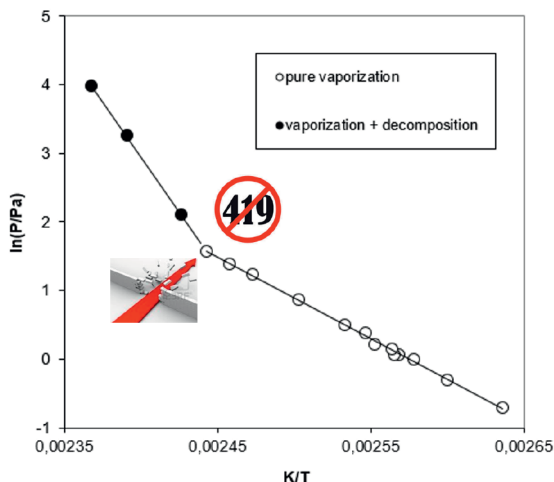


Рис. 7.29. Температурная зависимость давления пара EAN, измеренная методом переноса

измеренные давления паров EAN в данном температурном интервале (до декомпозиции!) были очень низкие (0.5–4.7 Ра), и данный уровень вполне сопоставим (см. **рис. 7.30**) с давлениями для типичных АИЖ (например, 0.2–2.2 Ра в интервале 449–480 К [16] для $[C_4mim]$

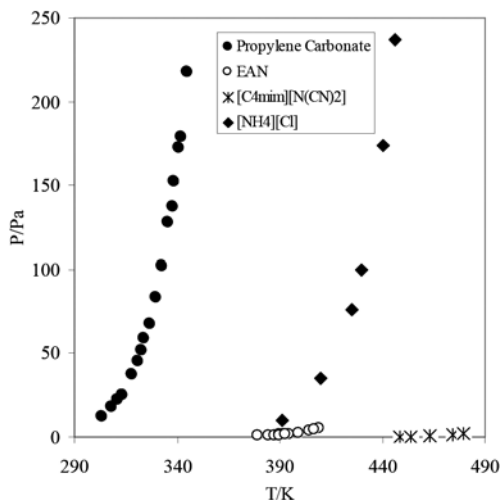


Рис. 7.30. Сравнение давлений паров: пропиленкарбонат, EAN, $[NH_4][Cl]$, $[C_4mim][N(CN)_2]$ при различных температурах [80]

$[N(CN)_2]$). Этот результат имеет решающее значение для современных практических применений ПИЖ в качестве электролита для батарей и топливных элементов. Оказалось, что в отличие от высококипящих карбонатов (например, пропиленкарбонат имеет давление паров 8.5–218 Па в интервале 298–344 К [81], см. **рис. 7.30**), EAN проявляет незначительное давление пара до 419 К, и данная характеристика полностью удовлетворяет требованиям к термическому поведению безопасных электролитов. Также интересно отметить: несмотря на тот факт, что и пропиленкарбонат, и EAN имеют одинаковую температуру кипения 513–515 К, давление паров EAN $p = 0.5$ Па при 379 К (самая низкая температура транспирационного эксперимента) – примерно в 5000 раз меньше, чем давление паров пропиленкарбоната ($p = 2680$ Па) при той же температуре! Более удивительным стало то, что EAN имеет ничтожно малые давления при температурах примерно только на 70 К ниже, чем типичные АИЖ (см. **рис. 7.30**). Сопоставление температурной зависимости давления паров EAN с аналогичной зависимостью для типичной соли $[NH_4][Cl]$ (см. **рис. 7.30**) также очень показательно для термического поведения при повышенных температурах. На **рис. 7.30** можно видеть, что хлористый аммоний показывает ничтожно малое давление паров до 370 К подобно EAN, однако выше этой температуры давление паров увеличивается экспоненциально (4.8–31.5 Па при 379–409 К [82]), так как сублимация через аммоний и HCl термодинамически предпочтительнее. Однако, в отличие от сублимации $[NH_4][Cl]$, испарение EAN сначала протекает через контактные ионные пары, поскольку перенос протона от основания обратно к кислоте в определенном температурном диапазоне термодинамически менее выгоден. Затем увеличение температуры сдвигает равновесное состояние протона в ионной паре, и давление в процессе испарения существенно возрастает за счет образования легколетучих нейтральных молекул [83].

Чтобы подтвердить данное термодинамическое утверждение, были выполнены некоторые квантово-химические расчеты процесса испарения EAN в соответствии с реакцией 2. В нашей предыдущей работе [16] мы предложили рассчитывать степень диссоциации ионной пары α , определенную как:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p / P_{sat}}{1 + K_p / P_{sat}}}.$$

Используя значения K_p для реакции 2, полученные G3MP2 квантово-химическими расчетами, и экспериментальные давления паров EAN, измеренные методом переноса между 379 и 409 К, были рассчи-

таны значения α при каждой экспериментальной температуре. Величина α при каждой экспериментальной температуре близка к нулю, т. е. протонсодержащая ионная жидкость $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ существует исключительно как ионная пара в газовой фазе в рассматриваемом интервале температур. Для подтверждения методики расчета α были выполнены аналогичные вычисления для процесса сублимации $[\text{NH}_4][\text{Cl}]$ через аммоний и HCl в температурном интервале 394–440 К [82]. Величина $\alpha = 0.99$, полученная при каждой экспериментальной температуре, четко показала полную диссоциацию соли в газовой фазе в полном соответствии с экспериментом.

Экспериментальное определение абсолютных давлений пара на уровне нескольких Паскалей является нетривиальной задачей. Несмотря на обширный опыт применения метода переноса для измерений крайне низколетучих АИЖ [16], мы искали дополнительное подтверждение и теоретическое обоснование результатов для EAN, полученных в данной работе. Сочетание калориметрии сгорания с высокоуровневыми квантово-химическими расчетами (CBS-QB3) обеспечивает надежный контроль согласованности данных. В действительности, с точки зрения теории, разность между молярной энтальпией образования газа, $\Delta_f H_m^0(\text{g}) = -263.6 \pm 4.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (рассчитана квантовой химией [80]), и молярной энтальпией образования EAN в жидкой фазе, $\Delta_f H_m^0(\text{liq}) = -372.7 \pm 1.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (измерена классической калориметрией сгорания [80]), дает количественную меру летучести – молярную энтальпию испарения, $\Delta_v H_m^0(298 \text{ K}) = 109.1 \pm 4.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. С точки зрения эксперимента, величина $\Delta_v H_m^0(298 \text{ K}) = 105.3 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ также получена из температурной зависимости измеренного давления паров (все рассмотренные значения энтальпии относятся к температуре $T = 298 \text{ K}$). Соответствие теоретической и экспериментальной энтальпии испарения EAN в пределах суммарных погрешностей представляется хорошим доказательством термодинамических данных, обсуждаемых в данной работе.

7.4.2. Почему энтальпии испарения апротонных ИЖ значительно выше, чем протонных ИЖ?

ПИЖ, как правило, получают по стехиометрической реакции нейтрализации определенных кислот и оснований Бренстеда. Основной особенностью ПИЖ является наличие доступного протона у катиона, способствующего образованию сильных водородных связей у аниона [77]. На первый взгляд, ожидается, что энтальпии испарения ПИЖ будут больше, чем АИЖ. Это кажется логичным, поскольку, кроме

сильного кулоновского взаимодействия, значительного для обеих подгрупп, существенную роль в протонных ионных жидкостях должна играть водородная связь. Общеизвестно, что Н-связи могут вносить до 50 % от общего вклада всех взаимодействий в данных жидких кулоновских системах [84]. Однако хорошо известно, что взаимодействие в ионных жидкостях определяется тонким энергетическим балансом между кулоновскими силами, водородными связями и дисперсионным взаимодействием [85]. Все типы взаимодействий имеют свои особенности: они могут быть сильными и долгосрочными, умеренными и направленными или слабыми от кратковременных до долгосрочных. В молекулярных жидкостях, таких как спирты, энтальпии испарения обусловлены преимущественно сеткой водородных связей, связанной с увеличением дисперсионных взаимодействий вследствие увеличения длин алкильных цепей [34–38]. Легко выделить оба вклада в энтальпии испарения спиртов через сравнение с алканами, при условии, что в газовой фазе преобладают мономерные частицы. Если мы увеличим длину алкильной цепи в *n*-спиртах и *n*-алканах, мы можем отнести разность к наличию Н-связей в *n*-спиртах и увеличению дисперсионных сил с ростом длины алкильной цепи [35]. В ионных жидкостях ситуация более сложная. Большинство результатов показывают, что ионные жидкости испаряются как нейтральные ионные пары или агрегаты ионных пар [16]. Экспериментальные энтальпии испарения АИЖ находятся в ряду от 122 до 163 кДж·моль⁻¹; таким образом, необходимо преодолеть значительную энергию взаимодействия, чтобы получить ионную пару в газовой фазе. Энтальпии испарения ПИЖ практически отсутствуют в литературе, за исключением нитрата этиламмония [80], метилимидазол-нитрата [83], 1-метилимидазол-этаната (ацетата) [86] и нескольких других ПИЖ.

Чтобы прояснить ситуацию и разобраться в тонком балансе энергий взаимодействия в ионных жидкостях, мы объединили результаты экспериментальных и теоретических методов для тщательно подобранного ряда АИЖ и ПИЖ [87]. Мы изучили ряд АИЖ на основе имидазола, содержащих общий катион [C₂mim]: [C₂mim][NTf₂] (I), [C₂mim][CF₃SO₃] (II) и [C₂mim][CH₃SO₃] (III), – а также ряд ПИЖ на основе аммония, содержащих общий катион триэтиламмония: [(C₂H₅)₃NH][NTf₂] (IV), [(C₂H₅)₃NH][CF₃SO₃] (V) и [(C₂H₅)₃NH][CH₃SO₃] (VI). Оба катиона [C₂mim] и [(C₂H₅)₃NH] имеют схожие объемы. Выбор анионов идентичен в обеих сериях, но анионы значительно отличаются по силе взаимодействия. Для ряда апротонных ИЖ (I–III), обсуждаемых в данной главе, мы также применяли значения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 К), перечисленные в табл. 7.1. Энтальпии испарения $\Delta_i^s H_m^0$ (298 К) ПИЖ (IV–VI)

были измерены [87] TGA и DFSC методами: $104.8 \pm 0.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (IV); $104.9 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (V), и $106.4 \pm 1.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (VI). Для обоих рядов ионных жидкостей были сняты инфракрасные спектры в дальней области, а агрегаты ИЖ, включающие до десяти ионных пар, были рассчитаны с применением квантовой химии.

Неожиданным результатом стало то, что, несмотря на сопоставимый размер и идентичность анионов, энтальпии испарения АИЖ на $28\text{--}34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ выше, чем для ПИЖ. Данное наблюдение противоречит общему поведению молекулярных жидкостей, в которых сетка Н-связей (аналогично спиртам) всегда отвечает более высоким энтальпиям испарения. Вероятно, причина может быть найдена в специфических взаимодействиях *катион – анион*, и для решения данного противоречия мы использовали инфракрасные спектры в дальней области (см. **рис. 7.31**) и квантово-химические расчеты.

В разделе 7.3.1 было показано, что энтальпии испарения могут быть умеренно коррелированы с частотами колебаний в дальней области инфракрасных спектров, характеризующими взаимодействие *катион – анион* (см. **рис. 7.32**).

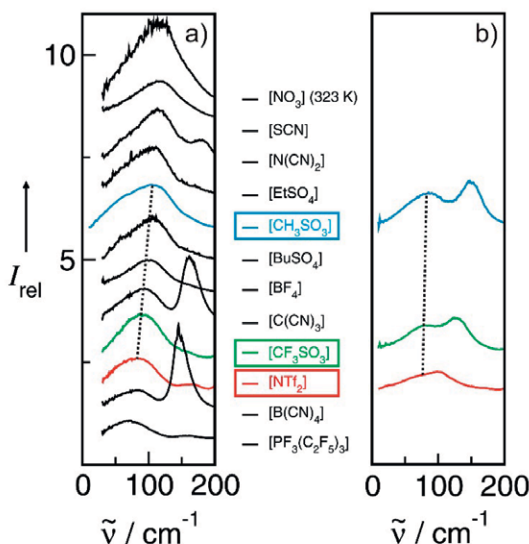


Рис. 7.31. Низкочастотные инфракрасные спектры **а)** АИЖ I–III и **б)** ПИЖ IV–VI (спектры красный, синий и зеленый). Дополнительно показаны ИК-спектры в дальней области АИЖ на основе $[\text{C}_2\text{mim}]^+$, включающих различные анионы $[\text{EtSO}_4]^-$, $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{BuSO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}_3]^-$, and $[\text{SCN}]^-$ [87].

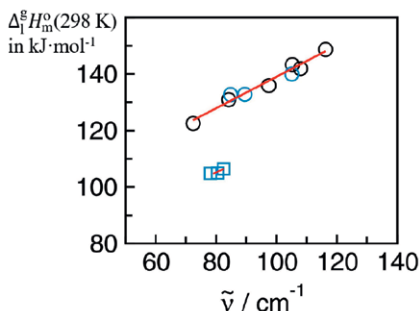


Рис. 7.32. Экспериментальные энтальпии испарения, $\Delta_i H_m^0(298 \text{ K})$, АИЖ I–III (круги) и ПИЖ IV–VI (квадраты), представленные графически в зависимости от соответствующих максимумов частот в дальнем инфракрасном спектре, которые описывают неспецифическое взаимодействие *катион – анион*. Наблюдается линейная зависимость. Набор данных для АИЖ, включая 1-этил-3-метилимидазолий-катион (черные круги), с различными анионами, представлен в **табл. 7.7**.

В соответствии с корреляцией, показанной на **рис. 7.32**, более сильное неспецифическое взаимодействие *катион – анион* логично приводит к более высокой энтальпии испарения. В дальних ИК-спектрах (см. **рис. 7.31**) вклады, характеризующие Н-связи между катионом и анионом и общее взаимодействие *катион – анион*, не могут быть должным образом разделены, поскольку они являются величинами одного порядка. Это отличие от ПИЖ, в которых специфическая и линейная Н-связь N–H ... O между катионом и анионом приводит к отдельному колебанию при значительно высоких частотах [88]. Таким образом, для корреляции с энтальпиями испарения мы должны использовать частоты, характеризующие скорее неспецифическое взаимодействие *катион – анион*, чем направленное взаимодействие, которое также присутствует в газовой фазе (см. **рис. 7.31**). Мы обнаружили сопоставимое поведение для обоих типов ИЖ с изменяющимся потенциалом взаимодействия аниона. Энтальпии испарения АИЖ (I–III), располагающиеся между 132 и 140 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, связаны с частотами, охватывающими интервал между 85 и 105 cm^{-1} , тогда как значения ПИЖ (IV–VI) между 105 и 107 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ отнесены к частотам от 78 до 82 cm^{-1} . Хотя поправки для различных приведенных масс, обусловленные различными анионами, не принимаются во внимание, мы можем сделать вывод о том, что более высокие энтальпии испарения могут быть связаны с более высокими частотами, свидетельствующими о более сильном взаимодействии между катионом и анионом. Тем не менее то, что энтальпии испарения для АИЖ выше на 28–34 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, чем для ПИЖ, остается до сих пор необъясненным.

Для понимания такого поведения, мы рассчитали агрегаты ИЖ в кластерах, включающих до 10 ионных пар ($n = 10$) на уровне теории B3LYP-D3/6-31+G*, с учетом поправки дисперсионного взаимодействия Гримме D3 [89].

На **рис. 7.33 а** показаны рассчитанные полные энергии взаимодействия для АИЖ III и ПИЖ IV. Мы выбрали эти ИЖ, поскольку они включают наименьший анион (метилсульфонат) и поэтому снижают объем вычислительных работ. Кооперативные эффекты с увеличением размера кластера почти насыщены при $n = 8$. Как и ожидалось, полная энергия взаимодействия для кластеров ПИЖ больше, чем для кластеров АИЖ, из-за усиленного взаимодействия катион – анион за счет водородного связывания. Разность составляет приблизительно $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ на ионную пару. Также показано, что наибольшая разность энергий может наблюдаться для простых ионных пар, свидетельствуя о том, что наибольшая разность в полных энергиях взаимодействия заключена в ионных парах.

На следующем этапе рассчитываются полные энергии взаимодействия относительно энергии изолированной ионной пары. Получаем противоположную последовательность энергии, как показано на **рис. 7.33 б**. Теперь кластеры АИЖ ниже по энергии примерно на $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. К сожалению, не удалось рассчитать частоты, а поэтому и энтальпии для наибольших кластеров ($n > 6$). Вот почему мы соотнесли расчетные разности энергии для кластеров различного размера с измеренными энтальпиями испарения. И действительно, для кластеров больших размеров значения, рассчитанные для обеих ИЖ, сходятся к измеренным энтальпиям испарения: $106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для ПИЖ IV и около $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ для АИЖ III. Можно рассчитать, что разность

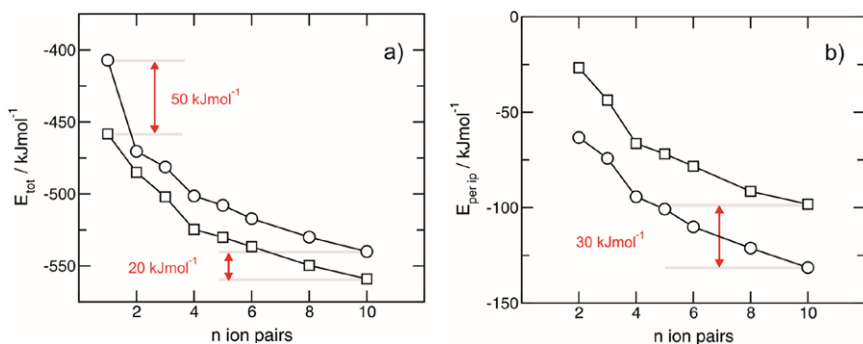


Рис. 7.33. Вычисленные B3LYP-D3/6-31+G* **а)** полные энергии и **б)** энергии кластеров ионных пар АИЖ III (круги) и ПИЖ VI (квадраты), включающих $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ ионных пар [87]

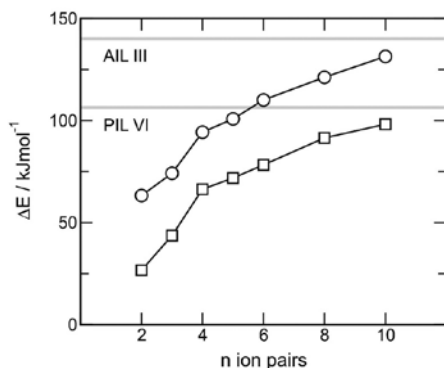


Рис. 7.34. Рассчитанные энтальпии испарения кластеров АИЖ ($[\text{C}_2\text{mim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]_n$) (круги) и ПИЖ ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}][\text{CH}_3\text{SO}_3]_n$) (квадраты), включающих $n = 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10$ ионных пар, рассчитанные при 298 К. Расчеты основаны на предположении, что изолированные ионные пары $[\text{cation}][\text{CH}_3\text{SO}_3]_1$ существуют в газовой фазе. Измеренные для АИЖ и ПИЖ показаны серыми горизонтальными линиями при $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и $105.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, соответственно [87]

энтальпий испарения между АИЖ III и ПИЖ VI составляет примерно $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ и хорошо согласуется с измеренными данными, как показано на **рис. 7.4**. Если рассчитать все кластеры без учета дисперсионных сил, энтальпии испарения для обоих типов ИЖ существенно ниже экспериментальных значений, показывающих, что дисперсионные силы должны быть включены для сравнения с экспериментом. Тем не менее перепад энергии между кластерами АИЖ и ПИЖ по существу остается независимым от дисперсионной поправки. Но почему энтальпии испарения АИЖ выше, чем ПИЖ? Ответ заключается в силе взаимодействия в ионных парах. Расчеты ионных пар и изолированных катионов для обоих типов ИЖ предполагают, что ионные пары ПИЖ не только предпочтительны из-за сильной и направленной Н-связи ($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$), но также из-за дисперсионных сил между этильными группами в $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]$ катионе [84, 85].

Если изолированные катионы, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]$ и $[\text{C}_2\text{mim}]$, рассчитываются с D3-корректировкой и без нее, ПИЖ-катион становится на $18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ более стабильным по сравнению с АИЖ-катионом из-за дисперсии. Таким образом, для ПИЖ прочная Н-связь и энергии дисперсии присутствуют в газообразных частицах и не вносят вклад в энтальпии испарения. Обратное верно для АИЖ. Должна быть преодолена значительная энергия взаимодействия между ионными парами, что приводит к более высоким энтальпиям испарения.

В итоге комбинированными экспериментальными и вычислительными методами для измерения точных энтальпий испарения и для выяснения значимости дисперсионных сил в ИЖ, с дополнительными методами, включая быструю сканирующую калориметрию и TGA, мы смогли измерить взаимосогласованные и достоверные данные энтальпий испарения для ряда термически неустойчивых ПИЖ (IV–VI). Удивительно высокие энтальпии испарения АИЖ отражаются в более сильных сдвигах частот в дальних инфракрасных спектрах этих ИЖ. DFT-расчеты больших кластеров этих ИЖ с учетом и без учета дисперсионных сил позволяют разделять различные типы энергий взаимодействия. То, что энтальпии испарения для ПИЖ ниже, чем для АИЖ, является результатом водородной связи в ионной паре ПИЖ и дисперсионных сил между этильными группами в катионе аммония. Таким образом, значительная энергия взаимодействия включена в газофазные частицы, что приводит к более низким энтальпиям испарения для ПИЖ. В целом, нами представлено доказательство и количественная оценка конкурирующих водородных связей и дисперсионных сил в данном интересном жидкофазном материале. Наш анализ данных основан на предположении, что паровая фаза ИЖ состоит из ионных пар. Это предположение было в основном справедливо для АИЖ [16], а также для протонной ионной жидкости этиламмоний нитрат [80]. Почти идеальное соответствие между экспериментальными и расчетными энтальпиями испарения для обоих рядов АИЖ и ПИЖ означает, что данное предположение так же оправдано для протонных ионных жидкостей на основе аммония, изучаемых в данной работе.

Наконец, почему энтальпии испарения аprotонных ИЖ значительно больше, чем протонных ИЖ? В данный момент ответ прост. Значительное количество водородных связей и дисперсионных сил в ионной паре переносится в газовую фазу, приводя к относительно низким энтальпиям испарения для ПИЖ.

7.4.3. Как количественно определить дисперсионные силы в аprotонных ИЖ?

Общеизвестно, что дисперсионные силы вносят значительный вклад в термодинамическую стабильность молекул [49, 90, 91]. Однако корректное выделение энергий дисперсии из многочисленных меж- и внутримолекулярных взаимодействий затруднительно [90]. Стандартная молярная энтальпия испарения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) ионной жидкости отражает общую величину интенсивности всех присутствующих

в жидкой фазе взаимодействий. Для проведения процесса испарения ИЖ важны два основных предположения. Первое: ионная пара (катион и анион) переносится из жидкой в газовую фазу без разложения. Это предположение выполняется для апротонного типа ИЖ, изучаемых в данной работе [16]. Второе важное допущение: в процессе испарения ассоциация молекул в газовой фазе полностью отсутствует. Это предположение также выполняется вследствие экспериментальных условий QCM и TGA-методов, применяемых в данной работе. Испарение методом QCM выполняется в глубоком вакууме. Испарение методом TGA выполняется в продуваемом потоке газа также в условиях, близких к бесконечному разбавлению. Следовательно, для процессов испарения тетраалкилфосфониевых ИЖ, рассматриваемых в данной работе, измеренное свойство энтальпии испарения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) связано с количественной величиной энергии разорванных межмолекулярных взаимодействий (кулоновских и дисперсионных сил), при условии, что отделившаяся от жидкой фазы ИЖ молекула не несет в себе каких-либо специфических (например, дисперсионных) взаимодействий. Совсем недавно выяснилось, что дисперсионные взаимодействия алкильных цепей в газовой фазе вносят значительный вклад в энергию испарения, особенно для ИЖ с «лохматыми» катионами наподобие ионных жидкостей на основе алкил-аммония [87]. Ранее также было продемонстрировано, что даже для длинноцепочечных алканов слабые дисперсионные взаимодействия между частями цепи отвечают за стабильность очень необычных конформеров наподобие шпильки [92]. Длинноцепочечные тетраалкилфосфониевые ИЖ, изучаемые в данной работе, качественно предопределены для интенсивных дисперсионных взаимодействий между частями цепи. Однако разделение полных энергий взаимодействия и количественное определение дисперсионного взаимодействия особенно сложно для полярных систем ионных жидкостей, которые известны хрупким равновесием между кулоновским взаимодействием и дисперсионными силами.

Эмпирический пошаговый («step by step») подход для количественного определения дисперсионных взаимодействий в длинноцепочечных тетраалкилфосфониевых ИЖ с использованием энергии испарения был предложен лишь недавно [46]. Кроме того, в интерпретацию для сравнения были включены экспериментальные энтальпии испарения $\Delta_f^s H_m^0$ (298 K) *n*-алканов [93,94] $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ и три-*n*-алкилфосфинов [95] $\text{P}(\text{R})_3$ с *R* = *n*-алкил. Расчеты, выполненные по методике «step by step», графически представлены на **рис. 7.35–7.36**. Идея первой стадии состоит в том, чтобы полностью удалить алкильные цепи, поскольку они являются основной причиной существования

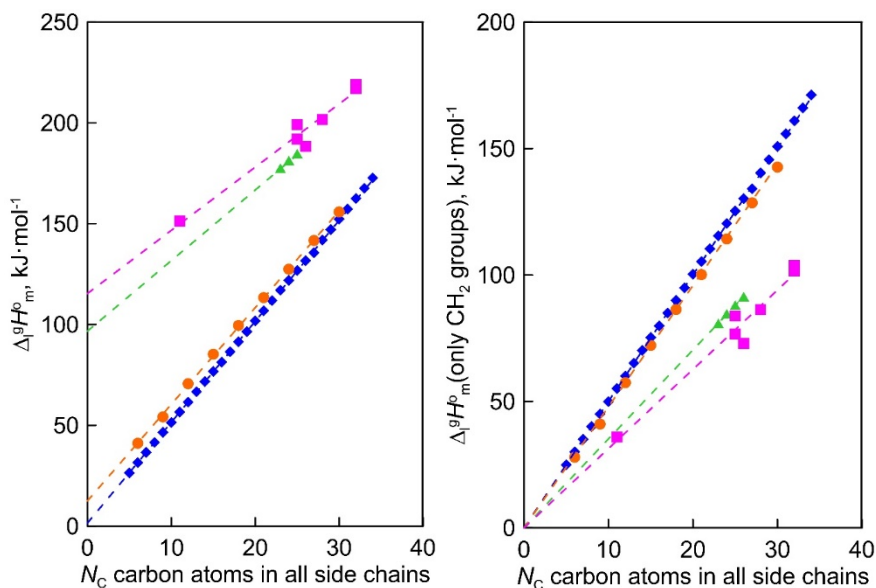


Рис. 7.35. (а) Зависимость энтальпии испарения от длины цепи для n -алканов, C_nH_{2n+2} (ромбы, $\blacklozenge$); триалкилфосфинов, $P(C_nH_{2n+1})_3$ (круги, $\bullet$); фосфоний-основных ИЖ с $[PF_6]^-$ анионом, $[P_{nnnm}][PF_6]$ (треугольники, $\blacktriangle$); фосфоний-основных ИЖ с $[NTf_2]^-$ анионом, $[P_{nnnm}][NTf_2]$ (квадраты, $\blacksquare$). (б) Дисперсионная часть энтальпии испарения, обусловленная алкильными цепями [46].

дисперсионных взаимодействий. Установив линейную зависимость энтальпии испарения от длины цепи $\Delta_1^g H_m^0 (298\text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = Q \times (N_C) + Y$ для серий $[P_{nnnm}][PF_6]$ и $[P_{nnnm}][NTf_2]$ (см. **табл. 1**), логично экстраполировать эти зависимости до виртуального варианта с $N_C = 0$. Графическое объяснение данной стадии для обеих ИЖ, а также для n -алканов и триалкилфосфинов дано на **рис. 7.35а**. Во всех четырех сериях, выбранных для сравнения, отрезок Y (отрезок, отсекаемый по оси ординат) относится к «остаточной» энтальпии испарения, якобы освобожденной от дисперсионных взаимодействий через алкильные цепи. В физическом смысле, величина отрезка Y абсолютно разная для рассматриваемых молекулярных и ионных соединений. В случае ионных жидкостей $[P_{nnnm}][PF_6]$ ($Y = 96.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) и $[P_{nnnm}][NTf_2]$ ($Y = 115.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) отрезок полностью охватывает физический вклад в энтальпию испарения самого аниона ($[PF_6]^-$ или $[NTf_2]^-$), а также общее количество кулоновских взаимодействий между ионными парами в жидком состоянии [46].

Чтобы разделить эти вклады для каждой конкретной серии ИЖ, мы использовали результаты нашего недавнего исследования испарения $[C_n\text{mim}][\text{Anion}]$ ионных жидкостей [53]. В этой работе мы оценили вклады отдельного аниона в энтальпию испарения для $\Delta_f^g H_m^0$ (298 K, $[\text{PF}_6^-]$) = 51.5 kJ·mol⁻¹ и $\Delta_f^g H_m^0$ (298 K, $[\text{NTf}_2^-]$) = 28.2 kJ·mol⁻¹ (см. табл. 7.8). Эти величины в настоящее время могут быть использованы для количественного определения вклада в энтальпию испарения, обусловленного кулоновскими взаимодействиями: в каждой серии просто находится разность ($Y - [\text{Anion}]$). Для серии $[P_{nnnm}][\text{PF}_6]$ была найдена величина кулоновских взаимодействий 96.7 – 51.5 = 45.2 kJ·mol⁻¹, а для серии $[P_{nnnm}][\text{NTf}_2]$ – величина кулоновских взаимодействий 115.4 – 28.2 = 87.2 kJ·mol⁻¹. Насколько мы знаем, это первое экспериментальное количественное определение кулоновских сил в ионных жидкостях. Единственное сравнение может быть сделано с MD-результатами Köddermann *et al.* [48], в которых смоделированные кулоновские взаимодействия для $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ находятся на уровне 78 kJ·mol⁻¹ для ИЖ с $n \geq 4$. Последнее значение вполне сопоставимо с нашим результатом 87.2 kJ·mol⁻¹ для серии $[P_{nnnm}][\text{NTf}_2]$.

Для триалкилфосфинов $P(R)_3$, отрезок $Y = 13.2$ kJ·mol⁻¹, выведенный из зависимости энтальпии испарения от длины цепи, полностью соответствует физическому вкладу в энтальпию испарения от наличия центрального «незамещенного» Р-атома в молекуле. Уже отрицательный знак отрезка Y показывает, что энтальпии испарения Р-содержащих соединений должны быть ниже по сравнению со структурно схожими соединениями, содержащими С-атом или N-атом, как это уже наблюдалось и обсуждалось для $[P_{nnnm}][\text{PF}_6]$ и $[P_{nnnm}][\text{NTf}_2]$ в разделе 2.4.

Для n -алканов $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_3$ отрезок $Y = 1.5$ kJ·mol⁻¹ был получен из зависимости экспериментальных энтальпий испарения от длины цепи. Эту составляющую вряд ли можно отнести к вкладу с каким-либо физическим значением как в случае вклада, обусловленного наличием центрального «незамещенного» Р-атома в молекуле. Но погрешность экспериментальных данных по n -алканам обычно ниже 1 kJ·mol⁻¹, и по этой причине логично рассматривать отрезок $Y = 1.5$ kJ·mol⁻¹ как эмпирический показатель, которым нельзя пренебрегать для дальнейших расчетов.

Имея величину отрезка Y в каждой серии, установленную за счет полного отсечения алкильных цепей от реальных молекул, мы теперь готовы ко второму шагу к количественному определению дисперсионных сил, обусловленных разнообразными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями сегментов алкильных цепей. Кажется очевидным, что вычитание индивидуального вклада Y (характерного, но коли-

чественно определенного выше для каждой серии) из реальной экспериментальной энтальпии испарения $\Delta_1^s H_m^0(\text{exp})$ дает необходимую общую меру дисперсионных сил $\Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n)$, выраженную термином энтальпия испарения:

$$\Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n) = \Delta_1^s H_m^0(\text{exp}) - Y. \quad (7.13)$$

Эти величины $\Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n)$ (см. **рис. 7.35 б**) могут быть непосредственно связаны с дисперсионными взаимодействиями алкильных цепей в жидкой фазе, если в газовой фазе дисперсионные силы совершенно несущественны. Но последнее утверждение кажется некорректным для всех серий, изучаемых в данной работе. Действительно, если дисперсионные силы присутствуют только в жидкой фазе, зависимость от длины цепи, показанная на **рис. 7.35 б**, должна более или менее сливаться вместе для молекулярных и ионных серий, особенно за счет достаточно длинных «хвостов». Из **рис. 7.35 б** видно, что если для молекулярной серии величины $\Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n)$ отличаются незначительно, то для ионной серии отклонения уже ярко выражены.

Величины $\Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n)$ – наивысшие для *n*-алканов. Объяснение может быть найдено за счет вытянутой зигзагообразной структуры *n*-алканов в газовой фазе, где превращение цепи в клубок из-за дисперсионных сил возможно, но неблагоприятно [92]. Таким образом, в *n*-алканах величина дисперсионных сил, действующих в газовой фазе, может рассматриваться как несущественная, и величины $\Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n)$ для этих серий отвечают только за дисперсионные взаимодействия в жидкой фазе. Линия на **рис. 7.35 б**, показанная для триалкилфосфинов, заметно ниже линии для *n*-алканов. Предположительно, это связано с повышенными дисперсионными взаимодействиями алкильных «хвостов» в газовой фазе. Линии на **рис. 7.35 б**, приведенные для тетраалкилфосфониевых ИЖ, значительно ниже линии, изображенной для *n*-алканов. Остаточное дисперсионное взаимодействие между алкильными цепями, переходящее в газовую фазу из жидкой, особенно существенно для ионных соединений. Знание величины дисперсионных взаимодействий, остающихся в газовой фазе, важно для понимания термодинамики испарения ИЖ. Чтобы оценить это количество, мы предлагаем третий шаг для расчета через область дисперсионного взаимодействия между алкильными цепями $E_{\text{disp}}((\text{CH}_2)_n \text{ gas})$ в газовой фазе:

$$E_{\text{disp}}((\text{CH}_2)_n \text{ gas}) = \Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n \text{ in ILs}) - \Delta_1^s H_m^0((\text{CH}_2)_n \text{ in } \text{C}_n \text{H}_{2n+2}) \quad (14)$$

Вычисленные значения приведены на **рис. 7.37**. Из данного графика ясно, что тетра-замещенные фосфоний-ионы в ИЖ $[\text{P}_{nnnn}][\text{PF}_6]$ и

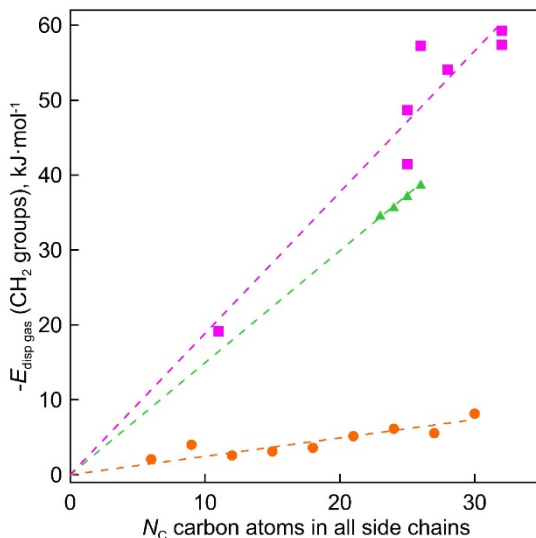


Рис. 7.36. Дисперсионное взаимодействие в газовой фазе между алкильными цепями для триалкилфосфинов, $\text{P}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3$ (круги, ●); ИЖ на основе фосфония с $[\text{PF}_6]^-$ анионом, $[\text{P}_{nnnm}][\text{PF}_6]$ (треугольники, ▲); ИЖ на основе фосфония с $[\text{NTf}_2]^-$ анионом, $[\text{P}_{nnnm}][\text{NTf}_2]$ (квадраты, ■) [46]

$[\text{P}_{nnnm}][\text{NTf}_2]$ переносят большое количество дисперсионных взаимодействий между CH_2 в газовую фазу, до $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ в случае $[\text{P}_{nnnm}][\text{NTf}_2]$. Этот факт может прояснить довольно низкие энтальпии испарения для фосфорсодержащих ИЖ, по сравнению с менее разветвленными имидазолиевыми ИЖ.

Заключение

Взаимосвязи *структура – свойство* в ИЖ проявляют многогранное взаимовлияние кулоновских сил, водородных связей и дисперсионных сил, которые в значительной степени способствуют специфическим взаимодействиям в жидкой и газовой фазах. Принимая во внимание неограниченное число возможных комбинаций катионов и анионов, приводящих к образованию ИЖ, важно развивать прогностические методы для физических свойств неизвестных ИЖ, чтобы облегчать дизайн новых материалов. Основные закономерности взаимосвязей *структура – свойство*, выведенные для термодинамики

испарения ионных жидкостей в данной работе, могут быть полезными для снижения числа экспериментальных усилий.

Благодарность:

Данная работа поддержана Немецким научно-исследовательским обществом (DFG) в рамках программы с высоким приоритетом SPP 1807 "Control of London Dispersion Interactions in Molecular Chemistry", а также SPP 1708 "Material Synthesis Near Room Temperature". Автор также выражает признательность за финансовую поддержку Правительству Российской Федерации (Постановление №220 от 9 апреля 2010), соглашение №14. Z50.31.0038.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Liang S. Q., Chen W., Cheng K. Y., Guo Y. X., Gui X. H.* The Latent Application of Ionic Liquids in Absorption Refrigeration // Applications of Ionic Liquids in Science and Technology. – 2011. September 22nd – P. 467–494. DOI: 10.5772/23953
2. *Heym F., Haber J., Korth W., Etzold B. J. M., Jess A.* Vapor Pressure of Water in Mixtures with Hydrophilic Ionic Liquids – A Contribution to the Design of Processes for Drying of Gases by Absorption in Ionic Liquids // Chemical Engineering & Technology. – 2010. – Oct. – Vol. 33. № 10. – P. 1625–1634.
3. *Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., Rogers R. D.* Dissolution of cellulose with ionic liquids // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – May. – Vol. 124. № 18. – P. 4974–4975.
4. *Payal R. S., Bejagam K. K., Mondal A., Balasubramanian S.* Dissolution of Cellulose in Room Temperature Ionic Liquids: Anion Dependence // Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Jan. – Vol. 119. № 4. – P. 1654–1659.
5. *Feldmann C., Ruck M.* Ionic Liquids – Designer Solvents for the Synthesis of New Compounds and Functional Materials // Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie. – 2017. – Jan. – Vol. 643. № 1. – P. 2–2.
6. *Zaitsau D. H., Kabo G. J., Strechan A. A., Paulechka Y. U., Tschersich A., Verevkin S. P., Heintz A.* Experimental vapor pressures of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imides and a correlation scheme for estimation of vaporization enthalpies of ionic liquids // Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – Jun. – Vol. 110. № 22. – P. 7303–7306.
7. *Armstrong J. P., Hurst C., Jones R. G., Licence P., Lovelock K. R. J., Satterley C. J., Villar-Garcia I. J.* Vapourisation of ionic liquids // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9. № 8. – P. 982–990.
8. *Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A., Corfield J. A., Deyko A., Lovelock K. R. J., Licence P., Jones R. G.* Pyrrolidinium-based ionic liquids. 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium dicyanoamide: Thermochemical measurement, mass spectrometry, and ab initio calculations // Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Sep. – Vol. 112. № 37. – P. 11734–11742.
9. *Luo H. M., Baker G. A., Dai S.* Isothermogravimetric determination of the enthalpies of vaporization of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids // Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Aug. – Vol. 112. № 33. – P. 10077–10081.

10. Heym F., Etzold B. J. M., Kern C., Jess A. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum // *Green Chemistry*. – 2011. – Vol. 13. № 6. – P. 1453–1466.
11. Verevkin S. P., Ralys R. V., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Schick C. Express thermogravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Jun. – Vol. 538. – P. 55–62.
12. Wang C. M., Luo H. M., Li H. R., Dai S. Direct UV-spectroscopic measurement of selected ionic-liquid vapors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2010. – Vol. 12. № 26. – P. 7246–7250.
13. Verevkin S. P., Zaitsau D. H., Emelyanenko V. N., Heintz A. A New Method for the Determination of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids at Low Temperatures // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Nov. – Vol. 115. № 44. – P. 12889–12895.
14. Rocha M. A. A., Lima C., Gomes L. R., Schroder B., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Esperanca J., Rebelo L. P. N., Shimizu K., Lopes J. N. C., Santos L. High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended C(n)C(1)im Ntf(2) Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Sep. – Vol. 115. № 37. – P. 10919–10926.
15. Ahrenberg M., Brinckmann M., Schmelzer J. W. P., Beck M., Schmidt C., Kessler O., Kragl U., Verevkin S. P., Schick C. Determination of volatility of ionic liquids at the nanoscale by means of ultra-fast scanning calorimetry // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16. № 7. – P. 2971–2980.
16. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A. The gaseous enthalpy of formation of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide from combustion calorimetry, vapor pressure measurements, and ab initio calculations // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Apr. – Vol. 129. № 13. – P. 3930–3937.
17. Yermalayeu A. V., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P. Thermochemistry of Ammonium Based Ionic Liquids: Thiocyanates-Experiments and Computations // *Journal of Solution Chemistry*. – 2015. – Apr. – Vol. 44. № 3–4. – P. 754–768.
18. Verevkin S. P., Zaitsau D. H., Schick C., Heym F. Development of direct and indirect methods for determination of vaporization enthalpies of extremely low volatile compounds // *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry – 2nd Ed.* – Vol. 6. Recent Advances, Techniques and Applications. – Elsevier. – 2018. – Pp. 1–46.
19. Verevkin S. P., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Yermalayeu A. V., Schick C., Liu H. J., Maginn E. J., Bulut S., Krossing I., Kalb R. Making Sense of Enthalpy of Vaporization Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear Relationship and Help Reconcile Previous Data // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – May. – Vol. 117. № 21. – P. 6473–6486.
20. Ahmadi A., Haghbakhsh R., Raeissi S., Hemmati V. A simple group contribution correlation for the prediction of ionic liquid heat capacities at different temperatures // *Fluid Phase Equilibria*. – 2015. – Oct. – Vol. 403. – P. 95–103.
21. Farahani N., Gharagheizi F., Mirkhani S. A., Tumba K. A simple correlation for prediction of heat capacities of ionic liquids // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Jan. – Vol. 337. – P. 73–82.
22. Barati-Harooni A., Najafi-Marghmaleki A., Arabloo M., Mohammadi A. H. Chemical structural models for prediction of heat capacities of ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Apr. – Vol. 232. – P. 113–122.
23. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Welz-Biermann U., Schubert T. Structure-property relationships in ILs: A study of the alkyl chain length dependence in vaporisation enthalpies of pyridinium based ionic liquids // *Science China-Chemistry*. – 2012. – Aug. – Vol. 55. № 8. – P. 1525–1531.

24. Verevkin S. P., Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Ralys R. V., Yermalayeu A. V., Schick C. Does alkyl chain length really matter? Structure-property relationships in thermochemistry of ionic liquids // *Thermochimica Acta*. – 2013. – Jun. – Vol. 562. – P. 84–95.
25. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Schubert T. J. S., Verevkin S. P. Alkyl-imidazolium tetrafluoroborates: Vapor pressure, thermodynamics of vaporization, and enthalpies of formation // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Sep. – Vol. 242. – P. 951–957.
26. Verevkin S. P., Ralys R. V., Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Schick C. Thermochemistry of the pyridinium- and pyrrolidinium-based ionic liquids // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2013. – Apr. – Vol. 112. № 1. – P. 353–358.
27. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Emel'yanenko V. N., Heintz A., Verevkin S. P., Schick C., Berdzinski S., Strehmel V. Structure-property relationships in ILs: Vaporization enthalpies of pyrrolidinium based ionic liquids // *Journal of Molecular Liquids*. – 2014. – Apr. – Vol. 192. – P. 171–176.
28. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Emel'yanenko V. N., Butler S., Schubert T., Verevkin S. P. Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing PF₆ Anions // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2016. – Aug. – Vol. 120. № 32. – P. 7949–7957.
29. Verevkin S. P. Predicting enthalpy of vaporization of ionic liquids: A simple rule for a complex property // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2008. – Vol. 47. № 27. – P. 5071–5074.
30. Riisager A., Fehrmann R., Haumann M., Wasserscheid P. Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysis: An innovative concept for homogeneous catalysis in continuous fixed-bed reactors // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2006. – Feb. – № 4. – P. 695–706.
31. Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications / Editors: R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann. – Wiley-VCH Verlag, March 2014. – 496 p.
32. Zaitsau D. H., Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Heintz A. Vaporization Enthalpies of Imidazolium Based Ionic Liquids: Dependence on Alkyl Chain Length // *Chemphyschem*. – 2011. – Dec. – Vol. 12. № 18. – P. 3609–3613.
33. Zaitsau D. H., Pohako-Esko K., Arlt S., Emel'yanenko V. N., Schulz P. S., Wasserscheid P., Schulz A., Verevkin S. P. Thermodynamics of imidazolium based ionic liquids with cyano containing anions // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Dec. – Vol. 248. – P. 86–90.
34. Mansson M., Sellers P., Stridh G., Sunner S. Enthalpies of vaporization of some 1-substituted normal-alkanes // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1977. – Vol. 9. № 1. – P. 91–97.
35. Kulikov D., Verevkin S. P., Heintz A. Enthalpies of vaporization of a series of aliphatic alcohols – Experimental results and values predicted by the ERAS-model // *Fluid Phase Equilibria*. – 2001. – Dec. – Vol. 192. № 1–2. – P. 187–207.
36. Krasnykh E. L., Verevkin S. P., Koutek B., Doubek J. Vapour pressures and enthalpies of vaporization of a series of the linear n-alkyl acetates // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2006. – Jun. – Vol. 38. № 6. – P. 717–723.
37. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Koutek B., Doubek J. Vapour pressures and enthalpies of vapourization of a series of the linear aliphatic nitriles // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2005. – Jan. – Vol. 37. № 1. – P. 73–81.
38. Stridh G., Sunner S. Enthalpies of formation of some 1-chloroalkanes and the CH₂-increment in the 1-chloroalkanes series // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1975. – Vol. 7. – P. 161–168.
39. Santos L., Lopes J. N. C., Coutinho J. A. P., Esperanca J., Gomes L. R., Marrucho I. M., Rebelo L. P. N. Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Jan. – Vol. 129. № 2. – P. 284–285.
40. Earle M. J., Esperanca J., Gilea M. A., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Magee J. W., Seddon K. R., Widegren J. A. The distillation and volatility of ionic liquids // *Nature*. – 2006. – Feb. – Vol. 439. № 7078. – P. 831–834.

41. Widegren J. A., Wang Y. M., Henderson W. A., Magee J. W. Relative volatilities of ionic liquids by vacuum distillation of mixtures // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – Aug. – Vol. 111. № 30. – P. 8959–8964.
42. Lopes J., Padua A. A. H. Nanostructural organization in ionic liquids // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Feb. – Vol. 110. № 7. – P. 3330–3335.
43. Wang Y. T., Voth G. A. Tail aggregation and domain diffusion in ionic liquids // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2006. – Sep. – Vol. 110. № 37. – P. 18601–18608.
44. Triolo A., Russina O., Bleif H. J., Di Cola E. Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2007. – May. – Vol. 111. № 18. – P. 4641–4644.
45. Roux M. V., Temprado M., Chickos J. S. Vaporization, fusion and sublimation enthalpies of the dicarboxylic acids from C-4 to C-14 and C-16 // *Journal of Chemical Thermodynamics.* – 2005. – Sep. – Vol. 37. № 9. – P. 941–953.
46. Zaitsau D. H., Plechkova N., Verevkin S. P. Vaporization thermodynamics of ionic liquids with tetraalkylphosphonium cations // *Journal of Chemical Thermodynamics.* – 2019. – Vol. 130. – 204–212.
47. Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Ralys R. V., Schick C. Ionic Liquids: Differential Scanning Calorimetry as a New Indirect Method for Determination of Vaporization Enthalpies // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2012. – Apr. – Vol. 116. № 14. – P. 4276–4285.
48. Koddermann T., Paschek D., Ludwig R. Ionic liquids: Dissecting the enthalpies of vaporization // *Chemphyschem.* – 2008. – Mar. – Vol. 9. № 4. – P. 549–555.
49. Grimme S., Huenerbein R., Ehrlich S. On the Importance of the Dispersion Energy for the Thermodynamic Stability of Molecules // *Chemphyschem.* – 2011. – May. – Vol. 12. № 7. – P. 1258–1261.
50. Rocha M. A. A., Neves C., Freire M. G., Russina O., Triolo A., Coutinho J. A. P., Santos L. Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2013. – Sep. – Vol. 117. № 37. – P. 10889–10897.
51. Yermalayeu A. V., Zaitsau D. H., Loor M., Schaumann J., Emel'yanenko V. N., Schulz S., Verevkin S. P. Imidazolium Based Ionic Liquids: Impact of the Cation Symmetry and Alkyl Chain Length on the Enthalpy of Vaporization // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* – 2017. – Jan. – Vol. 643. № 1. – P. 81–86.
52. Zaitsau D. H., Yermalayeu A. V., Emel'yanenko V. N., Schulz A., Verevkin S. P. Thermochemistry of Pyridinium Based Ionic Liquids with Tetrafluoroborate Anion // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* – 2017. – Jan. – Vol. 643. № 1. – P. 87–92.
53. Zaitsau D. H., Fumino K., Emel'yanenko V. N., Yermalayeu A. V., Ludwig R., Verevkin S. P. Structure-Property Relationships in Ionic Liquids: A Study of the Anion Dependence in Vaporization Enthalpies of Imidazolium-Based Ionic Liquids // *Chemphyschem.* – 2012. – May. – Vol. 13. № 7. – P. 1868–1876.
54. Huang M. M., Jiang Y. P., Sasisanker P., Driver G. W., Weingartner H. Static Relative Dielectric Permittivities of Ionic Liquids at 25 degrees C // *Journal of Chemical and Engineering Data.* – 2011. – Apr. – Vol. 56. № 4. – P. 1494–1499.
55. Eiden P., Bulut S., Kochner T., Friedrich C., Schubert T., Krossing I. In Silico Predictions of the Temperature-Dependent Viscosities and Electrical Conductivities of Functionalized and Nonfunctionalized Ionic Liquids // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2011. – Jan. – Vol. 115. № 2. – P. 300–309.
56. Reichardt C. Pyridinium N-phenoxide betaine dyes and their application to the determination of solvent polarities part 29 – Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes // *Green Chemistry.* – 2005. – Vol. 7. № 5. – P. 339–351.

57. Chiappe C., Pomelli C. S., Rajamani S. Influence of Structural Variations in Cationic and Anionic Moieties on the Polarity of Ionic Liquids // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2011. – Aug. – Vol. 115. № 31. – P. 9653–9661.
58. Ab Rani M. A., Brant A., Crowhurst L., Dolan A., Lui M., Hassan N. H., Hallett J. P., Hunt P. A., Niedermeyer H., Perez-Arlandis J. M., Schrems M., Welton T., Wilding R. Understanding the polarity of ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2011. – Vol. 13. № 37. – P. 16831–16840.
59. Oliferenko A. A., Oliferenko P. V., Seddon K. R., Torrecilla J. S. Prediction of gas solubilities in ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2011. – Vol. 13. № 38. – P. 17262–17272.
60. Glasser L., Jenkins H. D. B. Volume-Based Thermodynamics: A Prescription for Its Application and Usage in Approximation and Prediction of Thermodynamic Data // *Journal of Chemical and Engineering Data.* – 2011. – Apr. – Vol. 56. № 4. – P. 874–880.
61. Tariq M., Freire M. G., Saramago B., Coutinho J. A. P., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions // *Chemical Society Reviews.* – 2012. – Vol. 41. № 2. – P. 829–868.
62. Preiss U., Verevkin S. P., Koslowski T., Krossing I. Going Full Circle: Phase-Transition Thermodynamics of Ionic Liquids // *Chemistry-a European Journal.* – 2011. – May. – Vol. 17. № 23. – P. 6508–6517.
63. Schroder B., Coutinho J. A. P. Predicting enthalpies of vaporization of aprotic ionic liquids with COSMO-RS // *Fluid Phase Equilibria.* – 2014. – May. – Vol. 370. – P. 24–33.
64. Deyko A., Lovelock K. R. J., Corfield J. A., Taylor A. W., Gooden P. N., Villar-Garcia I. J., Licence P., Jones R. G., Krasovskiy V. G., Chernikova E. A., Kustov L. M. Measuring and predicting Delta H-vap(298) values of ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2009. – Vol. 11. № 38. – P. 8544–8555.
65. Fumino K., Wulf A., Verevkin S. P., Heintz A., Ludwig R. Estimating Enthalpies of Vaporization of Imidazolium-Based Ionic Liquids from Far-Infrared Measurements // *Chemp-hyschem.* – 2010. – Jun. – Vol. 11. № 8. – P. 1623–1626.
66. Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Heintz A., Muzny C. D., Frenkel M. Thermochemistry of imidazolium-based ionic liquids: experiment and first-principles calculations // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2010. – Vol. 12. № 45. – P. 14994–15000.
67. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A., Schick C. Ionic liquids. Combination of combustion calorimetry with high-level quantum chemical calculations for deriving vaporization enthalpies // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2008. – Jul. – Vol. 112. № 27. – P. 8095–8098.
68. Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Verevkin S. P., Heintz A., Voss K., Schulz A. Vaporization and Formation Enthalpies of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tricyanomethanides // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2011. – Oct. – Vol. 115. № 40. – P. 11712–11717.
69. Roganov G. N., Pisarev P. N., Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P. Measurement and prediction of thermochemical properties. Improved Benson-type increments for the estimation of enthalpies of vaporization and standard enthalpies of formation of aliphatic alcohols // *Journal of Chemical and Engineering Data.* – 2005. – Jul-Aug. – Vol. 50. № 4. – P. 1114–1124.
70. Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Diky V., Muzny C. D., Chirico R. D., Frenkel M. New Group-Contribution Approach to Thermochemical Properties of Organic Compounds: Hydrocarbons and Oxygen-Containing Compounds // *Journal of Physical and Chemical Reference Data.* – 2013. – Sep. – Vol. 42. № 3. – P. 033102.
71. Benson S.W. Thermochemical Kinetics: 2-nd Ed. – New York- London-Sydney – Toronto: John Wiley & Sons, 1976. – 320 p.
72. Emel'yanenko V. N., Kaliner M., Strassner T., Verevkin S. P. Thermochemical properties of different 1-(R-phenyl)-1H-imidazoles // *Fluid Phase Equilibria.* – 2017. – Feb. – Vol. 433. – P. 40–49.

73. Zaitsau D. H., Kaliner M., Lerch S., Strassner T., Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P. Thermochemical Properties of Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) based on Phenyl-1H-imidazoles // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* – 2017. – Jan. – Vol. 643. № 1. – P. 114–119.
74. Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N., Varfolomeev M. A., Solomonov B. N., Zherikova K. V., Melkhanova S. V. Thermochemistry of Dihalogen-Substituted Benzenes: Data Evaluation Using Experimental and Quantum Chemical Methods // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2014. – Dec. – Vol. 118. № 49. – P. 14479–14492.
75. Verevkin S. P., Sazonova A. Y., Emel'yanenko V. N., Zaitsau D. H., Varfolomeev M. A., Solomonov B. N., Zherikova K. V. Thermochemistry of Halogen-Substituted Methylbenzenes // *Journal of Chemical and Engineering Data.* – 2015. – Jan. – Vol. 60. № 1. – P. 89–103.
76. Klauke K., Zaitsau D. H., Bulow M., He L., Klopotoski M., Knedel T. O., Barthel J., Held C., Verevkin S. P., Janiak C. Thermodynamic properties of selenoether-functionalized ionic liquids and their use for the synthesis of zinc selenide nanoparticles // *Dalton Transactions.* – 2018. – Apr. – Vol. 47. № 14. – P. 5083–5097.
77. Greaves T. L., Drummond C. J. Protic ionic liquids: Properties and applications // *Chemical Reviews.* – 2008. – Jan. – Vol. 108. № 1. – P. 206–237.
78. Luo H. M., Baker G. A., Lee J. S., Pagni R. M., Dai S. Ultrastable Superbase-Derived Protic Ionic Liquids // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – Apr. – Vol. 113. № 13. – P. 4181–4185.
79. Zhu R. S., Wang J. H., Lin M. C. Sublimation of ammonium salts: A mechanism revealed by a first-principles study of the NH₄Cl system // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2007. – Sep. – Vol. 111. № 37. – P. 13831–13838.
80. Emel'yanenko V. N., Boeck G., Verevkin S. P., Ludwig R. Volatile Times for the Very First Ionic Liquid: Understanding the Vapor Pressures and Enthalpies of Vaporization of Ethylammonium Nitrate // *Chemistry-a European Journal.* – 2014. – Sep. – Vol. 20. № 37. – P. 11640–11645.
81. Verevkin S. P., Toktonov A. V., Chernyak Y., Schaffner B., Borner A. Vapour pressure and enthalpy of vaporization of cyclic alkylene carbonates // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Jun. – Vol. 268. № 1–2. – P. 1–6.
82. Spingler H. Die Kinetik der Verdampfung von Ammoniumchlorid // *Zeitschrift für Physikalische Chemie.* – 1942. – Vol. 52. – P. 90–116.
83. Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P., Heintz A., Voss K., Schulz A. Imidazolium-Based Ionic Liquids. 1-Methyl Imidazolium Nitrate: Thermochemical Measurements and Ab Initio Calculations // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – Jul. – Vol. 113. № 29. – P. 9871–9876.
84. Fumino K., Reichert E., Wittler K., Hempelmann R., Ludwig R. Low-Frequency Vibrational Modes of Protic Molten Salts and Ionic Liquids: Detecting and Quantifying Hydrogen Bonds // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2012. – Vol. 51. № 25. – P. 6236–6240.
85. Fumino K., Reimann S., Ludwig R. Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014. – Oct. – Vol. 16. № 40. – P. 21903–21929.
86. Vitorino J., Bernardes C. E. S., da Piedade M. E. M. A general strategy for the experimental study of the thermochemistry of protic ionic liquids: enthalpy of formation and vaporisation of 1-methylimidazolium ethanoate // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2012. – Vol. 14. № 13. – P. 4440–4446.
87. Zaitsau D. H., Emel'yanenko V. N., Stange P., Schick C., Verevkin S. P., Ludwig R. Dispersion and Hydrogen Bonding Rule: Why the Vaporization Enthalpies of Aprotic Ionic Liquids Are Significantly Larger than those of Protic Ionic liquids // *Angewandte Chemie-International Edition.* – 2016. – Sep. – Vol. 55. № 38. – P. 11682–11686.

88. *Fumino K., Fossog V., Wittler K., Hempelmann R., Ludwig R.* Dissecting Anion-Cation Interaction Energies in Protic Ionic Liquids // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – Vol. 52. № 8. – P. 2368–2372.
89. *Grimme S., Hansen A., Brandenburg J. G., Bannwarth C.* Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods // *Chemical Reviews*. – 2016. – May. – Vol. 116. № 9. – P. 5105–5154.
90. *Grimme S., Djukic J. P.* Cation-Cation "Attraction": When London Dispersion Attraction Wins over Coulomb Repulsion // *Inorganic Chemistry*. – 2011. – Mar. – Vol. 50. № 6. – P. 2619–2628.
91. *Fokin A. A., Chernish L. V., Gunchenko P. A., Tikhonchuk E. Y., Hausmann H., Serafin M., Dahl J. E. P., Carlson R. M. K., Schreiner P. R.* Stable Alkanes Containing Very Long Carbon-Carbon Bonds // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – Aug. – Vol. 134. № 33. – P. 13641–13650.
92. *Luttschwager N. O. B., Wassermann T. N., Mata R. A., Suhm M. A.* The Last Globally Stable Extended Alkane // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2013. – Vol. 52. № 1. – P. 463–466.
93. *Ruzicka K., Majer V.* Simultaneous treatment of vapor-pressures and related thermal data between the triple and normal boiling temperatures for n-alkanes C5-C20 // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 1994. – Jan-Feb. – Vol. 23. № 1. – P. 1–39.
94. *Chickos J. S., Hanshaw W.* Vapor pressures and vaporization enthalpies of the n-alkanes from C-31 to C-38 at T = 298.15 K by correlation gas chromatography // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2004. – May-Jun. – Vol. 49. № 3. – P. 620–630.
95. *Ovchinnikov V. V., Khazieva L. R., Lapteva L. I., Konovalov A. I.* Thermochemistry of heteroatomic compounds 17. Theoretical calculations of vaporization enthalpies for alkylphosphines and alkyl(aryl)phosphines // *Russian Chemical Bulletin*. – 2000. – Jan. – Vol. 49. № 1. – P. 33–38.

Глава 8

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

*А. С. Шаплов, Д. О. Понкратов, С. М. Морозова,
Я. С. Выгодский*

Введение

Одной из областей использования ионных жидкостей (ИЖ) является химия высокомолекулярных соединений [1]. В ряду активно развиваемых направлений находятся синтез полимеров в ионных средах и полимерные аналоги ИЖ. Предпосылками успешного применения ИЖ в полимерном синтезе являются их каталитический эффект во многих химических процессах, высокая растворяющая способность по отношению к мономерам и образующимся полимерам, а также возможность их повторного использования.

Введение структурных фрагментов ИЖ в макромолекулы привело к созданию нового типа полиэлектролитов – полиионных жидкостей (ПИЖ), в которых способность к образованию покрытий, гелей, пленок и мембран сочетается с уникальными свойствами, присущими ИЖ. Систематизированы различные способы синтеза ПИЖ. Особое внимание обращается на влияние химического строения ПИЖ на их физико-химические свойства. Использование ИЖ в качестве наполнителей для незаряженных и ионных полимеров также позволяет варьировать их свойства. Возможность направленного регулирования свойств полимеров изменением природы ионных центров обусловила широкое использование новых полиэлектролитов и композитов на основе ИЖ в различных высоких технологиях.

8.1. ИЖ как растворители в синтезе полимеров

Впервые ИЖ в качестве реакционной среды в синтезе полимеров апробированы в 1990 г. Carlin и соотр., осуществившими полимеризацию этилена в смеси AlCl_3 /1-этил-3-метилимидазолия хлорида ($[\text{EMIM}]\text{Cl}$) в присутствии смеси $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)/\text{TiCl}_4$ [2] и бис(η -циклопентадиенил) дихлорида $\text{Ti(IV)/Al}_2\text{Cl}_3(\text{CH}_3)_3$ [3]. Несмотря

на то, что полимеры были получены с невысокими выходами, эта работа являлась новаторской и вдохновила многочисленных исследователей на использование ИЖ в качестве реакционных сред для различных типов полимеризации и поликонденсации. Ниже рассмотрены примеры применения ИЖ в упомянутых процессах.

8.1.1. Полимеризация в ИЖ

На данный момент известны примеры проведения практически всех типов полимеризационных процессов в ИЖ: свободнорадикальной [1, 4–26]; псевдоживой [27–44]; ионной [45–55]; полимеризации, катализируемой соединениями переходных металлов [56–64]; полимеризации с раскрытием цикла [65–70] и электрохимической полимеризации [71–82].

Свободнорадикальная полимеризация

Свободнорадикальная полимеризация является одним из наиболее широко применяемых методов получения полимеров благодаря возможности использования мономеров, содержащих разнообразные функциональные группы. Hong и др. установили, что при свободнорадикальной полимеризации метилметакриалата (ММА) в ИЖ 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторофосфате ([BMIM]PF₆) имеет место увеличение скорости полимеризации и образование более высокомолекулярных полимеров по сравнению с реакцией, проводимой в аналогичных условиях в бензоле [4].

Для объяснения этих эффектов, которые связывали с уменьшением скорости обрыва цепи в вязких средах, был предложен механизм «диффузионного обрыва цепи». Снижение скорости обрыва наряду с увеличением скорости полимеризации приводит к тому, что полимеры, синтезированные в ИЖ, по молекулярной массе превосходят полимеры, полученные в бензоле или в отсутствие растворителя [5]. Эти результаты были подтверждены другими группами исследователей на примере полимеризации различных метакрилатов в [BMIM]PF₆ [8]. Harrison и др. [9, 10] проводили импульсную лазерную полимеризацию (ИЛП) ММА в [BMIM]PF₆. Ими было обнаружено, что ИЖ влияет на скорости роста и обрыва цепи, K_p и K_o соответственно. Увеличение скорости роста цепи объясняется высокой полярностью раствора ИЖ, что приводит к снижению энергии активации роста цепи за счет электрических взаимодействий. Снижение скорости обрыва обусловлено повышенной вязкостью среды. Как увеличение K_p , так и уменьшение K_o в совокупности объясняют повышение общей скоро-

сти полимеризации. Последующие исследования ИЛП [11, 12] показали, что K_o уменьшается на порядок, а K_p увеличивается в 4 раза при свободнорадикальной полимеризации в ИЖ.

Polenz и др., исследуя полимеризацию ММА в присутствии иминовых оснований в качестве соинициаторов, обнаружили, что реакция протекала значительно быстрее даже при незначительном количестве ИЖ [13]. Они продемонстрировали, что полимеризация протекает по свободнорадикальному механизму, добавление ИЖ способствует уменьшению энергии активации и увеличению скорости полимеризации, благодаря взаимодействию ИЖ с иминовыми основаниями. Cheng и коллеги [14] изучали свободнорадикальную полимеризацию акрилонитрила в $[BMIM]PF_6$ с использованием в качестве инициатора азобисизобутиронитрила (AIBN). Образование высокомолекулярного полиакрилонитрила объясняли низкими константами переноса цепи в ИЖ и их способностью стабилизировать растущие радикальные цепочки. Puttick и др. [15] использовали ЯМР-спектроскопию для изучения наноразмерных доменов, образующихся в диалкилимидазолиевых ИЖ. При полимеризации ММА в данном типе ИЖ было продемонстрировано, что исходные реагенты и интермедиаты имеют различную аффинность для нанодоменов, которые образуются внутри ИЖ. Сегрегация различного типа в этих областях объясняет необычно высокие скорости полимеризации и высокую молекулярную массу образующихся полимеров.

В качестве ИЖ в радикальной полимеризации сначала чаще использовали $[BMIM]PF_6$ из-за коммерческой доступности и относительной простоты синтеза. Однако эта ИЖ склонна к гидролизу с выделением HF, которая может негативно влиять на полимеризацию. С появлением новых, более стабильных гидрофобных анионов, таких как бис(трифтометансульфонил)амид, трифторметансульфонат, трифторацетат, тетрацианоборат, появилась возможность оценки влияния природы ИЖ на радикальную полимеризацию [6, 20]. На примере полимеризации ММА в ИЖ с различными анионами было установлено, что наиболее высокомолекулярные полимеры образуются при использовании ИЖ с BF_4^- -анионом, а полимер с наименьшим молекулярным весом образуется при синтезе в ИЖ с анионами SbF_6^- и PF_6^- [5].

Установлено, что полимеризация винилфторида в присутствии солей лития в алкилимидазолиевой ИЖ, содержащей фторированные анионы, позволяет достичь высоких выходов и высокой молекулярной массы продукта при низких давлениях [21]. Zhang и коллеги [16] изучали вязкость и полярность различных ИЖ, содержащих широкий набор анионов и катионов, и пытались сопоставить физи-

ческие свойства с влиянием на радикальную полимеризацию стирола и ММА. Это исследование, в котором также учитывалась конверсия полимера, не обнаружило зависимости между вязкостью или полярностью ИЖ и скоростью полимеризации или молекулярной массой полимера. Strehmel и сотр. [17] изучали радикальную полимеризацию *n*-бутилметакрилата в различных ИЖ, содержащих имидазольные, пиридиниевые и алкиламмониевые катионы. Было показано, что полимеры, получаемые в ИЖ, по молекулярной массе превосходят аналогичные полимеры, синтезируемые в массе. Было обнаружено, что использование ИЖ приводит к увеличению T_g полимеров (в отличие от предыдущих исследований) и улучшению термической стабильности, но не влияет на микроструктуру (тактичность) полимерных образцов. Было продемонстрировано, что получению более высокомолекулярных полимеров способствует использование высоковязких ИЖ на основе имидазола или проведение полимеризации при температуре, близкой к температуре плавления ИЖ [15]. Была изучена сополимеризация неполярных и цвиттер-ионных метакрилатов в ИЖ [18], а также полимеризация *n*-бутилметакрилата и стирола в тозилатах 1-алкил-3-метилимидазолия, которые характеризовались образованием высокомолекулярных полимеров с высокими выходами [19].

Использование ИЖ в радикальной фотополимеризации исследовали Dietlin и сотр. [22]. Были рассмотрены четыре различных типа фотоинициаторов; три из них показали большую эффективность при добавлении ИЖ, однако в одном из случаев наблюдалось значительное снижение скорости реакции. Было установлено [23], что добавление литийсодержащей соли, а именно $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, к 1-винилимидазолу приводит к увеличению конверсии мономера и скорости фотополимеризации, вероятно, из-за координации между имидазолом и Li^+ катионом. Влияние природы ИЖ на скорости роста и обрыва цепи при фотополимеризации метакрилата, содержащего фрагмент ПЭГ, оценивали в $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ и $[\text{EMIM}]\text{CF}_3\text{COO}$ [24]. При использовании $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ имело место более сильное увеличение K_p из-за сильных кулоновских ионных взаимодействий и меньшей способности BF_4^- аниона образовывать водородные связи. Как и в предыдущих работах, уменьшение K_o было обусловлено высокой вязкостью исследуемых ИЖ [9–12].

Нерастворимость некоторых полимеров в ИЖ создает возможность получения диблок-сополимеров простым последовательным введением мономеров. Zhang и др. [25] синтезировали диблок-сополимер полимеризацией стирола с последующим добавлением в реакционную систему ММА в $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ и использованием в качестве иници-

атора перекиси бензоила (БПО). Из-за плохой растворимости полимера в ИЖ первый полистирольный блок при достижении 50 %-й конверсии постепенно выпадал в осадок. Выпавший в осадок ПС обволакивал макрорадикалы, приводя к увеличению времени жизни последних из-за уменьшения скорости обрыва. После добавления ММА диблок-сополимер формировался при комнатной температуре. При обратном порядке добавления мономеров диблок-сополимер не образовывался, единственным продуктом полимеризации был гомо-ПММА [25]. Установлено [26], что реакционные способности ПС и ММА в радикальной сополимеризации в ИЖ и бензоле различаются.

Псевдоживая радикальная полимеризация

Псевдоживая радикальная полимеризация позволяет получать полимеры с заданными молекулярными массами, а также синтезировать блок-сополимеры. Основными видами псевдоживой радикальной полимеризации являются полимеризация с участием алкоксиаминов (ТЕМПО), полимеризация с переносом атомов (ATRP) и с обратимой передачей цепи (ОПЦ).

Seddon с сопр. [27] проводили ATRP-полимеризацию ММА с использованием инициатора этил-2-бромизобутирата и катализатора CuBr/N -пропил-2-пиридилметинамина в $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$. Было обнаружено, что реакция протекает быстрее в ИЖ, чем в традиционных органических растворителях. При этом получаемые полимеры отличаются узким молекулярно-массовым распределением (ММР) 1.30–1.43, что, по мнению авторов, обусловлено высокой полярностью ИЖ, поскольку аналогичное увеличение скорости полимеризации наблюдалось с другими полярными / координирующими растворителями. Хорошая растворимость медьсодержащего катализатора в ИЖ и несмешиваемость последней с некоторыми неионными органическими растворителями позволяет экстрагировать полимер толуолом до содержания меди $3.4 \cdot 10^{-3} \%$ (согласно данным спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП)), а также рециклировать катализатор.

Biedron и Kubisa [28, 29] изучали полимеризацию ATRP алкилакрилатов (метил, бутил, гексил и додецил) в $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$. В зависимости от длины алкильного заместителя менялась растворимость полимеров в ИЖ. В гетерогенных системах алкилакрилаты находились в верхней фазе, в то время как катализатор CuBr / пентаметилдиэтилентриамин (PMDETA) оставался в нижней ИЖ-фазе. Метилакрилат (МА) и полиметилакрилат (ПМА) смешиваются с $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ с образованием гомогенной реакционной смеси. Для трех других акрилатов растущие

макромолекулярные цепи реагируют с мономером на границе раздела фаз, но преимущественно во время полимеризации находятся в фазе мономера [28]. По сравнению с полимеризацией в массе при двухфазной ATRP становится возможным отделение образующегося полиакрилата от фазы ИЖ и уменьшение загрязнения полимера медным катализатором. Эта же группа авторов обнаружила, что при использовании хиральной ИЖ (1-(R-(+)-2'-метилбутил)-3-метилимидазолий гексафторфосфат) можно варьировать стереотактичность полимера [30]. Полимер, полученный в массе, был атактическим. При использовании хиральной ИЖ возрастала доля изотактической фракции до 30 % (согласно данным ^{13}C ЯМР).

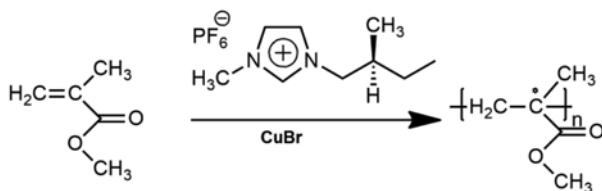


Рис. 8.1. Схема синтеза ПММА в оптически активной ИЖ

Sarbu и Matyjaszewski [31] использовали катализаторы на основе галогенидов железа и галогенидов меди в ATRP MMA в 1-бутил-3-метилимидазолиевых ИЖ. При использовании железосодержащего катализатора не было необходимости в добавлении других лигандов, хотя скорость инициирования полимеризации была весьма низкой. Системы без органических лигандов оказались эффективными только во фосфорсодержащих ИЖ с использованием медьсодержащего катализатора. Органический лиганд также был необходим при использовании ИЖ с галогенид- или карбонат-анионами. ATRP в ИЖ характеризуется низкой эффективностью инициирования, что, возможно, связано с высокой концентрацией катализатора в фазе ИЖ, приводящей к высокой концентрации свободных радикалов, склонных к рекомбинации. Эффективность инициатора возрастает при использовании макроинициаторов, диффузия которых в ИЖ существенно осложнена. Преимущество этих систем заключается в том, что катализатор может быть легко регенерирован по окончании полимеризации. Растворимость органотеллуrowых соединений в ИЖ обеспечила их эффективность в псевдоживой радикальной полимеризации различных мономеров [34].

Описан способ синтеза блок-сополимеров ПБА-б-ПМА и ПМА-б-ПБА (где ПБА – полибутилакрилат) с варьированием последовательностями введения мономеров в реакцию в $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ по ATRP меха-

низму [35]. При конверсии первого мономера (МА) выше 70 %, кроме диблочного сополимера, в значительном количестве получался также гомо-ПМА. Однако при добавлении МА к «живому» ПБА образуется диблок-сополимер, не содержащий гомополимера.

Nguyen и Shimm [36] сообщили о самосборке диблочных сополимеров поли-этиленгликоля-полистирола (ПЭГ-ПС) при синтезе в [BMIM]PF₆ по механизму ATRP. На основе ИЖ была разработана реакционная система, позволяющая термически контролировать распределение катализатора между мономерной и ИЖ-фазами, что обеспечивало возможность эффективного восстановления катализатора и его повторного использования без значительной потери активности. Эта же группа [37] провела синтез нанокомпозитов поли(2-гидроксиэтилметакрилата-блок-метил-метацилата)/Fe₃O₄ с поверхностно-инициируемой ATRP в [BMIM]PF₆.

Wang и др. [38] изучали фотоинициируемую ATRP-полимеризацию MMA в ИЖ с использованием 2-бромизобутиратного инициатора, смеси CuBr₂/пентаметилдиэтилентриамина в качестве катализатора и TiO₂ как фотокатализатора. Полученный ПММА характеризуется узким ММР. Полимеризацию контролировали включением / выключением света. Davis, Hadleton и соотр. изучали фотоиндуцированную ATRP акрилатов в различных ИЖ [39]. Было показано, что полимеризация заканчивается за 30 мин, приводя к получению полимеров с заданной ММ и узким ММР. При этом полимеризация протекала намного быстрее в ИЖ, чем в аналогичных условиях в ДМСО.

В нитроксил-активирующей полимеризации в ИЖ Zhang и др. [40] использовали в полимеризации MMA и стирола как бензоилпероксид (БПО) и 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), так и универсальную систему инициаторов [2,2,5-триметил-3-(1-фенокси)-4-фенил-3-азагексан (ТМРРАН)]. При этом полимеризация не была контролируемой, возможно, из-за низкой скорости диффузии промежуточных радикалов и / или медленного разложения ТЕМПО при повышенных температурах в присутствии [BMIM]PF₆. Ryan и др. [41] продемонстрировали первый пример контролируемой нитроксил-катализируемой полимеризации МА в [HMIM]PF₆, инициированной смесью AIBN с 4-оксо-ТЕМПО при более высокой температуре (150 °С). Скорость полимеризации в ИЖ выше, чем в аналогичных условиях в анизоле. В обоих исследованиях термическая полимеризация эффективно протекала при 140–155 °С [41, 42]. Позднее Brusseau с коллегами провели нитроксил-катализируемую полимеризацию MMA в ИЖ при 90 °С с более высоким уровнем контроля и большей скоростью полимеризации и конверсией [42].

Была изучена ОПЦ-полимеризация ММА в различных ИЖ: $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ и $[\text{DMIM}]\text{BF}_4$ (1-додецил-3-метилимидазолийтетрафторборат) [32, 33]. Известна ATRP-полимеризация ММА в $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ при иницировании смесью $\text{AIBN}/\text{CuCl}_2/2,2'$ -бипиридил. При использовании высоковязких ИЖ может проявляться так называемый эффект «клетки», вызывающий рекомбинацию радикалов, образующихся при разложении AIBN , до того, как они смогут иницировать полимеризацию. Это предположение подтверждается низкой эффективностью иницирования [32]. Учитывая, что медьсодержащий катализатор растворим в ИЖ, возможно использование меньших количеств катализатора, чем при полимеризации в неионных реакционных средах.

Singha и др. [43] синтезировали сополифурфурилметакрилат ОПЦ-полимеризацией в ИЖ. Реакция протекала с очень высокой скоростью, с образованием регулярных функциональных полимеров, способных к обратимому сшиванию с помощью малеимид-функционализированного POSS в прямой и обратной реакциях Дильса – Альдера. Наноструктурированный блок-сополимер синтезирован и дисперсионной ОПЦ-полимеризации в ИЖ [44].

Ионная полимеризация

Живая анионная полимеризация обычно позволяет получать полимеры с более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с полимерами, получаемыми псевдоживой или свободно-радикальной полимеризаций. При этом необходимы очень чистые реагенты и тщательное соблюдение условий синтеза [45].

На сегодняшний день существует немного примеров живой анионной полимеризации в ИЖ. Biedron и Kubisa [46] впервые описали анионную полимеризацию ММА в $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ при 0°C с использованием $n\text{-BuLi}$ в качестве инициатора. Были синтезированы низкомолекулярные полимеры с концевыми имидазолиевыми группами с широким *MMP*. Kokubo и Watanabe [47] исследовали полимеризацию ММА в $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ при 0°C в присутствии $n\text{-BuLi}$ и 1,1-дифенилгексилития в качестве инициаторов. Как и в предыдущей работе, были получены полимеры с широким *MMP*. При изучении анионной полимеризации стирола в гидрофобных ИЖ [48] было также установлено образование полимеров с широким *MMP*, что свидетельствует о «неживом» характере процесса. Diaz de Leon и Cordova [49] проводили анионную полимеризацию бутадиена в циклогексане с различным соотношением ИЖ (8–20 мол. изб. по отношению к инициатору $n\text{-BuLi}$), позволяющую получать полимеры с узким *MMP* ($M_w/M_n = 1.25$).

Vijayaghavan и MacFarlane [50] впервые провели катионную полимеризацию стирола в ИЖ [N-бутил-N-метилпирролидинбис(трифторметилсульфонил)амид] при 60 °C в присутствии бис(оксалат) борной кислоты в качестве инициатора ($M_n = 1300\text{--}1700$ КДа ГПХ, $M_w/M_n = 1.3\text{--}1.5$). Biedron и Kubisa [51] также изучали катионную полимеризацию стирола в [BMIM]PF₆ с использованием 1-фенэтилхлорида/TiCl₄ как инициатора. Однако контроля над молекулярным весом полимеров не наблюдалось, полученные продукты отличались широкой полидисперсностью. Nan и др. [52] изучили катионную полимеризацию в [BMIM]PF₆ с использованием кумилхлорида (инициатор) с различными соинициаторами. Полимеризация в ИЖ протекала в более мягких условиях (-15 °C) и с большей конверсией, чем в CH₂Cl₂ [52]. Катионная полимеризация *n*-метилстирола в различных ИЖ с использованием инициатора CumOH/BF₃Et₂O при -25 °C в присутствии 2,6-ди-трет-бутилпиридина также не приводила к образованию высокомолекулярных полимеров [53].

Описана катионная полимеризация изобутилвинилового эфира в ИЖ [54–56]. Wu и сотр. [54] изучали полимеризацию в [OMIM]BF₄ с добавлением различных соинициаторов. Хотя полимеризация протекала быстрее, чем в незаряженном растворителе в аналогичных условиях, что приводило к более высоким молекулярным массам и конверсиям, тем не менее реакция в [OMIM]BF₄ не была хорошо контролируема из-за элиминации бета-протона. Yoshimitsu и др. [55] изучали катионную полимеризацию изобутилвинилового эфира в ИЖ с различными анионами в присутствии 1-(изобутокс)этилацетат/TiCl₄ в качестве инициатора и 2,6-ди-трет-бутилпиридина как акцептора протонов. Показано, что полимеризация протекает быстрее, чем в хлористом метиле. Эта же группа исследователей изучала влияние природы противоиона ИЖ на конверсию и молекулярную массу образующихся полимеров [55]. Обнаружено, что наиболее высокомолекулярный полиизобутилвиниловый эфир образуется в ИЖ с (CF₃SO₂)₂N и PF₆⁻ анионами, в то время как использование ИЖ с Br- и BF₄⁻ анионом не приводило к образованию полимера.

Полимеризация, катализируемая соединениями переходных металлов

Известно, что некоторые ИЖ, например хлоралюминатные, способны действовать как катализаторы и растворители в полимеризации олефинов [56]. В попытках оптимизации условий реакции были проведены исследования совместимости катализатора с рядом полимеризационных систем.

Полимеризация на катализаторах Циглера – Натта. Поскольку каталитические системы Циглера – Натта, являющиеся соединениями переходных металлов, используют в сочетании с соединениями алкилалюминия, добавление к ним ИЖ хлоралюмината (III), особенно протонсодержащих, может повлиять на полимеризацию.

Carlin с сотр. проводили полимеризацию этилена на катализаторах Циглера – Натта в $[\text{EMIM}]\text{AlCl}_4$, в присутствии TiCl_4 и EtAlCl_2 при 120–130 °С [2]. Полиэтилен образуется с очень низким выходом, демонстрируя лишь принципиальную возможность полимеризации на таких системах в ИЖ. При использовании смеси бис(η-циклопентадиенил)титана (IV) с $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ удалось повысить выход полимера [3], однако каталитическая активность систем с ИЖ была ниже, чем с другими системами. Это может быть обусловлено низкой растворимостью этилена в ИЖ или в присутствии примесей алкилимидазола, которые координируют и блокируют активные центры титана [58, 59]. Замена металла на цирконий и гафний ($[\text{Zr}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Hf}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$) не привела к улучшению каталитической активности в полимеризации этилена как в кислотных, так и в основных ИЖ [59].

Полимеризация на других катализаторах. Всплеск разработок катализаторов полимеризации на поздних переходных металлах был связан с необходимостью создания систем, которые могут эффективно сополимеризовать в мягких условиях этилен и близкие с ним по структуре мономеры с полярными мономерами. Поздние переходные металлы имеют более низкую оксофильность, чем ранние переходные металлы, и, следовательно, более высокую толерантность к функциональным группам (например, к $-\text{COOR}$ и $-\text{COOH}$) [60]. Известно [61] использование никелевого комплекса **1** (рис. 8.2) при полимеризации этилена в ИЖ.

Полимеризацию проводили в двухфазных системах; образующийся полиэтилен легко выделяли из реакционной смеси декантацией верхнего толуольного слоя, в то время как катализатор оставался в нижнем слое ИЖ и мог быть рециркулирован ($M_w = 280\text{--}388$ КДа). Повторное использование раствора катализатора / ИЖ также влияет на свойства полимера. После рециклирования уменьшается степень кристалличности образующегося полиэтилена [61]. Известно применение влаго- и кислородостойких ИЖ $[\text{RMIM}]\text{PF}_6$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_{2n+1}$, $n = 4\text{--}10$) в качестве растворителей при олигомеризации этилена до более высоких α-олефинов [62]. Катионный комплекс никеля **2** (рис. 8.2) был апробирован в двухфазных условиях для получения олигомеров с лучшей селективностью и реакционной способностью, чем в обычных органических растворителях. Описаны также катализаторы на

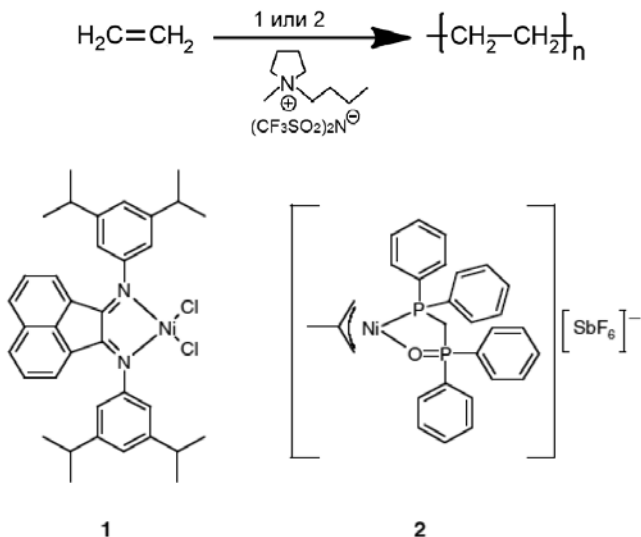


Рис. 8.2. Катализаторы олигомеризации этилена в ИЖ (1 – [60], 2 – [61])

основе родия [63] и палладия [64]. При полимеризации фенилацетилена в ИЖ с различной природой катиона и $[(\text{диен})\text{RhCl}_2]$ в качестве катализатора [63] был получен полифенилацетилен с молекулярной массой 55–200 КДа. Описана также полимеризация стирола с CO в присутствии палладиевого катализатора [64].

Полимеризация с раскрытием цикла

Особенность полимеризации циклических соединений заключается в том, что превращение цикла в цепь имеет место без возникновения новых типов связей. Выбор катализатора сильно зависит от химического строения мономера.

Исследована полимеризация функционализированных норборненов в имидазолиевых и фосфониевых ИЖ с различной природой аниона [65].

Показаны совместимость используемых ИЖ с рутениевыми катализаторами и возможность рециклирования последних и продемонстрирована возможность синтеза высокомолекулярных полимеров на основе 7-оксанонборнен-5-ен-2,3-дикарбоксиангидрида, полимеризация которого в неионных органических растворителях практически не протекает. Данная работа также отличается тем, что является первым из немногочисленных примеров полимеризации ионных мономеров в ИЖ [65].



ИЖ использовали при полимеризации ϵ -капролактона под действием микроволнового излучения [68]. Фосфониевые ИЖ с различными анионами применяли для модификации слоистых двойных гидроксидов (СДГ) с последующим микроволновым облучением. СДГ с интеркалированными ИЖ-анионами отслаивались из-за полимеризации капролактона в течение 3 минут. Описана [69] полимеризация ϵ -капролактама в присутствии имидазолиевой ИЖ с HSO_4^- анионом в качестве катализатора (M_n до 5700 Да). Сополимеризацию ϵ -капролактона проводили в присутствии имидазолиевых ИЖ с OH-группами в качестве инициаторов [70].

Электрополимеризация

Электрохимическая полимеризация – один из основных методов синтеза проводящих полимеров. При их получении проблемами являются низкая молекулярная масса, загрязнение продукта остатками катализатора и растворителя, слабая электрохимическая устойчивость растворителя и нерегулярность молекулярной упаковки. Частично эти проблемы удается решить, используя ИЖ в качестве растворителей. Известны примеры синтеза в ИЖ различных сопряженных полимеров, например производных политиофена [71–77], полипиррола [78, 79] поли-*p*-фенилена [80–82], полифлуорена [83]. Naudin и др. [71] использовали ИЖ в электрохимической полимеризации поли-3-(4-фторфенил)тиофена. По электрохимическому поведению указанный образец аналогичен полимеру, получаемому в традиционных растворителях. ИЖ использовали в качестве реакционной среды при электрохимическом синтезе поли-3-октилтиофена, что позволяло достичь высокого выхода продукта – 99 % [72].

Описана окислительная дегидрополиконденсация бензола в кислой ИЖ $[\text{BPy}]\text{AlCl}_4$ с CuCl_2 в качестве катализатора [80, 81]. Полученный поли-*n*-фенилен по молекулярной массе значительно превосходит идентичный полимер, синтезированный в обычных органических растворителях. Высокие ММ обусловлены лучшей растворимостью поли-*n*-фенилена в ИЖ, что позволяло достичь более высокой степени полимеризации перед разделением фаз. Полимер получали в виде гибких, прозрачных пленок с высокими молекулярными массами и степенью полимеризации до 200 [82].

Электрохимическое окисление флуорена в ИЖ $[\text{EMIM}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ позволяет получить полифлуореновые пленки, которые по стабильности превосходят их аналоги, синтезированные в ацетонитриле. Основные ИЖ нельзя использовать из-за более легкого окисления хлорид-ионов по сравнению с флуореном [83, 84]. Ряд ароматических соединений, содержащих гетероатомы, например пиррол и тиофен, также могут быть окислены электрохимически в хлоралюминатных (III) ИЖ с образованием полимерных пленок [77].

8.1.2. Поликонденсация в ИЖ

Такие полимеры, как полиимиды (ПИ) и полиамиды (ПА), представляют собой важные материалы для высоких технологий благодаря исключительным термическим, прочностным, электрическим и другим эксплуатационным свойствам, и их получение является востребованным. Реакции поликонденсации обычно проводят при

повышенных температурах для достижения высоких конверсий и *ММ*. Поиск растворителя, позволяющего проводить синтез в более мягких условиях и способствующего ускорению реакции, является важной задачей.

Использование ИЖ в качестве растворителей для поликонденсации было впервые предложено в 2001 году [85]. Изучена полициклоконденсация диангидрида нафталин-1,4,5,8-тетракарбоновой кислоты с ароматическим диамином – анилинфталеином в разных ИЖ. Найдено, что наиболее высокая *ММ* ПИ достигается при поликонденсации в бромидных имидазолиевых ИЖ с симметричным разветвленным строением катиона. Установлено, что растворимость полимера существенно зависит от природы аниона ИЖ. В гидрофобных ИЖ с фторированными анионами и делокализованным зарядом (BF_4 , PF_6 , SiF_6 и TFSI) образующийся ПИ выпадает из реакционной среды в осадок, что приводит к формированию низкомолекулярного полимера. Напротив, гомогенное протекание реакции в гидрофильной бромидной ИЖ сопровождается ростом *ММ* ПИ. Показано, что использование ИЖ с катионом имидазолия позволяет получать ПИ с большей *ММ*, чем при синтезе в ИЖ с хинолиновым и пиридиновым катионами. Это дало основание полагать, что ИЖ сами способны активировать процесс образования ПИ: 1) бромидные ИЖ действуют как дегидратирующие агенты, способствуя удалению низкомолекулярного продукта реакции; 2) в имидазолиевых солях атом водорода C2(H) является подвижным и кислым, что, как и при одностадийной полициклизации в присутствии кислотных катализаторов, может играть существенную роль; 3) благодаря межмолекулярным водородным связям, ИЖ образуют надмолекулярные структуры, сохраняющиеся в расплавах таких солей и при растворении мономеров, причем последние могут встраиваться в эти структуры [86–89].

Преимуществом ИЖ оказалась способность к растворению ароматических диаминов с SO_3H -группами в отсутствие оснований. Взаимодействием таких диаминов с диангидридами различных тетракарбоновых кислот получают высокомолекулярные пленкообразующие ПИ, причем синтез в ионном растворителе протекает быстрее, чем в традиционных реакционных средах и идет эффективно без добавления катализаторов [86].

На примере взаимодействия дигидрида терефталевой кислоты и 4,4'-оксидибензойной кислоты изучена [90] прямая поликонденсация в ИЖ (**рис. 8.4**).

Поликонденсацию проводили в $[\text{MPIM}]\text{Br}$ в присутствии трифенилфосфита (ТФФ). Показана возможность получения высокомолекулярных полигидразидов в ионной среде в отсутствие солей металлов

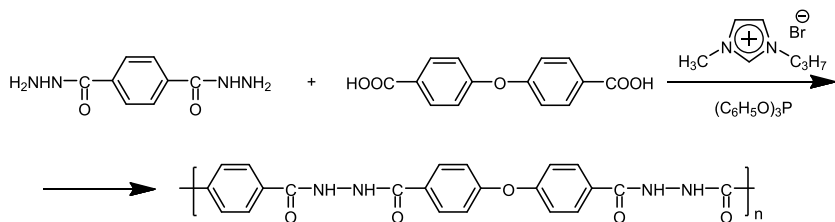


Рис. 8.4. Получение полигидразидов в ИЖ [90]

(LiCl, CaCl₂) и / или оснований (например, пиридина), непреременных компонентов прямой поликонденсации в молекулярных органических растворителях. Совместное активирующее действие ТФФ и ИЖ в реакции полиамидирования без добавления солей металлов и оснований обусловлено специфическим взаимодействием ИЖ с ТФФ. Доказательством взаимодействия ИЖ с ТФФ является образование редкой моноклинной формы кристаллов ТФФ при сокристаллизации с ИЖ [85, 90].

Изучено влияние длины алкильного заместителя и природы катиона (имидазол, фосфоний) ИЖ на молекулярную массу ароматических поли-1,3,4-оксадиазолов (ПОД). Реакцию проводили в среде ИЖ/ТФФ в одну и две стадии. Полимер с наибольшей ММ был получен в тетраоктилфосфонийбромиде. Синтезированные в [PMIM]Br ПОД отличаются высокими ММ, несмотря на гетерогенный характер синтеза (полимеры на стадии полициклизации выпадают в осадок). Показано, что использование ИЖ в качестве растворителей в синтезе функционализированных ПОД с фосфорнокислыми группами позволяет значительно снизить температуру (с 300–350 до 210 °С) и время полициклодегидратации (с 15–20 до 3–5 ч) [91].

Показано, что ИЖ являются эффективными растворителями и катализаторами для получения многих конденсационных полимеров, в том числе полиамидов [92, 93], полиамидомидов [90, 98, 99], полиэфиров [94, 95], полиэфиркетонов [96] и полиуретанов [97].

8.1.3. Другие области применения ИЖ в полимерном синтезе

Одним из весьма востребованных направлений, связанных с применением ИЖ в полимерном синтезе, является создание сшитых полимерных систем, наполненных ИЖ. Интересные комбинации физико-химических свойств многих ИЖ, такие как незначительное давление паров, электропроводность и электрохимическая стабиль-

ность, их температуры плавления и стеклования, позволяют использовать ИЖ в качестве добавок к полимерам. Наполнение полимерных систем ИЖ приводит к повышению термостойкости, проводимости и др. [98]. Существует три основных способа приготовления полимерных гелей на основе ИЖ: гелеобразование полимера в ИЖ, *in situ* полимеризация мономера в ИЖ и полимеризация ИЖ с полимеризуемой группой (см. след. раздел) [99–101].

Первый способ, гелеобразование полимера в ИЖ, является довольно простым и хорошо изученным для ряда полимеров. Одним из первых полимеров, наполненных ИЖ, был сополимер поливинилиденфторида и гексафторпропилена (ПВДФ-ГФП). Carlin и др. [102,103] впервые сообщили о получении гелей ИЖ/ПВДФ-ГФП, содержащих ИЖ в форме 1-этил-3-метилимидазолиевых солей трифлатного (CF_3SO_3) и тетрафторборатного аниона (BF_4). Гели с ИЖ представляли собой гибкие прочные пленки с электропроводностью 1.1–5.8 мСм/см (25 °C). Известно множество комбинаций полимер-ИЖ, полученных таким способом: например, сополимер N-винилпирролидона с винилацетатом/[EMIM](CF_3SO_2)N [104], полиметилметакрилат/[EMIM](CF_3SO_2)N [105], полистирол/[BMIM]PF₆ и др. Однако использование данного метода связано со сложностью подбора совместимой пары ИЖ – полимер. Так, ПВДФ-ГФП ограниченно совместим с ИЖ, что приводит к расслоению композита при высоких содержаниях ИЖ и ее неоднородному распределению [98].

Наиболее распространенным способом является второй, а именно *in situ* полимеризация мономера в ИЖ. Благодаря хорошей растворимости широкого круга виниловых мономеров в ИЖ, прямое образование ионных гелей полимеризацией *in situ* различных мономеров в присутствии ИЖ и их сшивка позволяют осуществлять контроль физико-химических свойств таких гелей варьированием содержания ИЖ и степени сшивки. Noda и Watanabe проводили радикальную полимеризацию 2-гидроксиэтилметакрилата *in situ* в 1-бутилпиридинийтетрафторборате [BPy]BF₄ [106]. Получен прозрачный, механически прочный, высокопроводящий полимерный электролит (1 мСм/см, 25 °C). Li и сотр. исследовали полимеризацию *in situ* ММА в [BMIM]PF₆ [107]. Синтезированные полимерные гели обладали отличной термостойкостью до 260 °C. По данным ИК-спектроскопии, в них имеются водородные связи между [BMIM]PF₆ (C(2)N имидазол) и ПММА (C=O). Другие примеры полимерных гелей можно найти в работе [108]. Третий способ, а именно полимеризация ИЖ, содержащих полимеризуемые группы, подробно рассмотрен в разделе, посвященном применению полимерных аналогов ионных жидкостей (ПИЖ).

Помимо применения ИЖ как наполнителей для сшитых полимерных систем, их можно также использовать как растворители для включения биологических фрагментов [108], как порогены в сшитых полимерных системах [108], активаторы самоорганизации полимеров [109] и др.

8.2. Полиионные жидкости

Определение и классификация. Методы получения

Логическим развитием химии ИЖ стало создание их полимерных аналогов – полиионных жидкостей, или полимерных аналогов ИЖ (ПИЖ). Последние представляют собой высокомолекулярные соединения, содержащие ковалентно связанные с полимерной цепью фрагменты, аналогичные ионам распространенных низкомолекулярных ИЖ [110–112]. Среди многочисленных типов классификации ПИЖ наиболее распространенным является способ, предложенный Ohno [113], заключающийся в разделении ПИЖ по заряду основной цепи на анионные (рис. 8.5 а), катионные (рис. 8.5 б), цвиттер-ионные (рис. 8.5 в), ионные сополимеры (рис. 8.5 г) и полиионные комплексы (рис. 8.5 д).

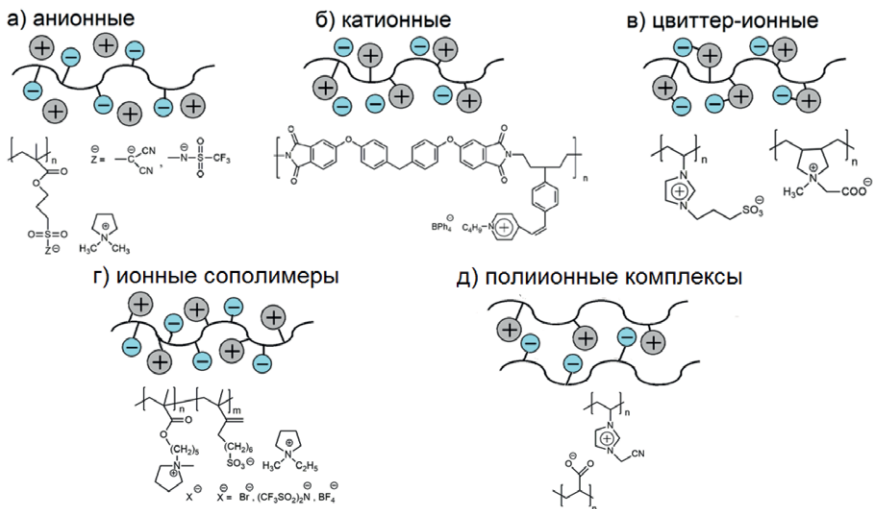


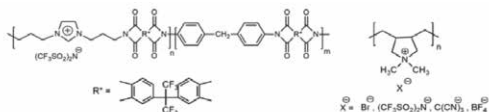
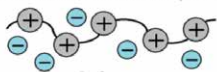
Рис. 8.5. Классификация ПИЖ по заряду основной цепи

Ионные ПИЖ характеризуются наличием соответствующих свободных ионов, катионов или анионов, в то время как в цвиттер-ионных производных заряды обоих видов ковалентно связаны с полимерной цепью.

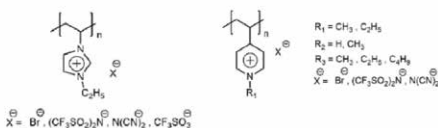
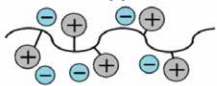
Известна также классификация ПИЖ по расположению ионной части: в основной полимерной цепи (**рис. 8.6 а**); в боковых фрагментах, соединенных с основной полимерной цепью как непосредственно (**рис. 8.6 б**), так и через спейсер (**рис. 8.6 в**), или в концевых группах (**рис. 8.6 г**) [112].

Деление ПИЖ по типу основной цепи и молекулярной архитектуры совпадает с общеизвестной классификацией неионных высокомолекулярных соединений, и поэтому не будет подробно рассматриваться в данной главе. Тем не менее для лучшего понимания раздела, связанного с синтезом ПИЖ, необходимо упомянуть разделение на карбо- и гетероцепные производные (**рис. 8.7**). Первые из них в основном представлены полимерами, синтезируемыми полимеризацией ионных мономеров: акриловых (**рис. 8.7. Ia**) [113–116], метакриловых (**рис. 8.7. Ib**) [117–121] или виниловых (**рис. 8.7. Iv**) [122–124]; реже – гетероцепными, например, полидиаллилдиметиламмоний с различными противоионами, получаемый метатезисной полимеризацией (**рис. 8.7. Ir**) [65, 125, 126]. Типичные представители второго типа ПИЖ – конденсационные полимеры, содержащие в своем составе

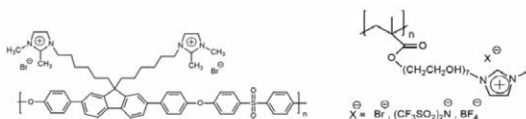
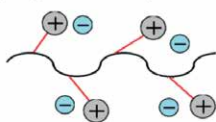
а) в основной полимерной цепи



б) в боковом фрагменте



в) через спейсер



г) концевые группы

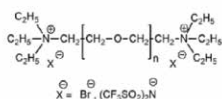


Рис. 8.6. Классификация ПИЖ по расположению ионной части

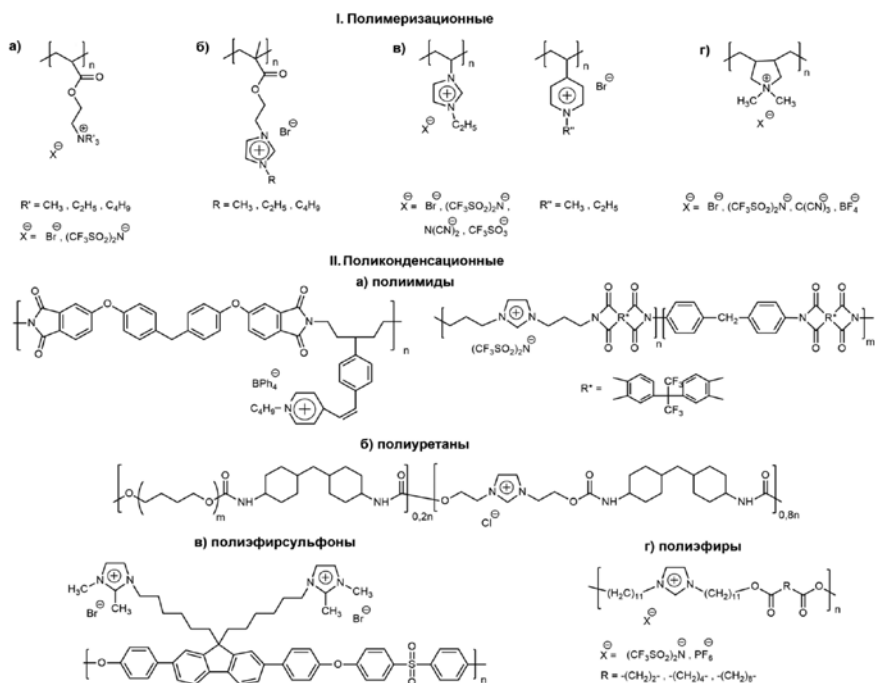


Рис. 8.7. Примеры полимеризационных и поликонденсационных ПИЖ

ве фрагменты ИЖ, например ионные полиимиды (**рис. 8.7. Па**) [127, 128], полиуретаны (**рис. 8.7. Пб**) [129], полиэфиры (**рис. 8.7. Пв, г**) [130, 131] и т. п.

Как правило, мономеры, способные полимеризоваться, представляют собой соединения, содержащие кратные двойные или тройные СС связи. Мономеры, вступающие в реакцию поликонденсации, содержат разнообразные функциональные группы ($-\text{C}(\text{O})\text{R}$, $-\text{F}$, $-\text{NCO}$ и др). Поэтому особенности синтеза мономеров для полимеризации и поликонденсации, а также полимеров на их основе в дальнейшем будут рассматриваться отдельно.

8.2.1. Методы получения ПИЖ

Синтез ПИЖ возможен тремя принципиально различными способами: модификацией незаряженных полимерных прекурсоров, полимеризацией / поликонденсацией мономерных ИЖ и поликонденсацией незаряженных соединений, которые в процессе взаимодействия образуют ионные фрагменты.

Полимеризация / поликонденсация ионных мономеров

Достоинством полимеризации или поликонденсации ионных мономеров (МИЖ) является возможность получения чистых полимеров, не содержащих немодифицированные звенья прекурсора; сополимеров ионных мономеров с другими ионными или неионными сомономерами, в том числе сшитых; а также синтез полимерных материалов непосредственно в форме [112].

Синтез мономеров для полимеризации. Основными реакциями получения мономеров для полимеризации являются: а) кватернизация мономеров, содержащих amino-, фосфиногруппы или гетероциклы, аликилированием или протонированием (**рис. 8.8 а**); б) взаимодействие мономеров, содержащих алкилгалогенидную группу, с amino-, фосфиногруппами или гетероциклами (**рис. 8.8 б**); в) реакции присоединения ионного фрагмента, содержащего функциональную группу (**рис. 8.8 в**); г) модификация мономеров ионным обменом с солями серебра, щелочных металлов или аммония с кислотами или ионообменными смолами (**рис. 8.8 г**):

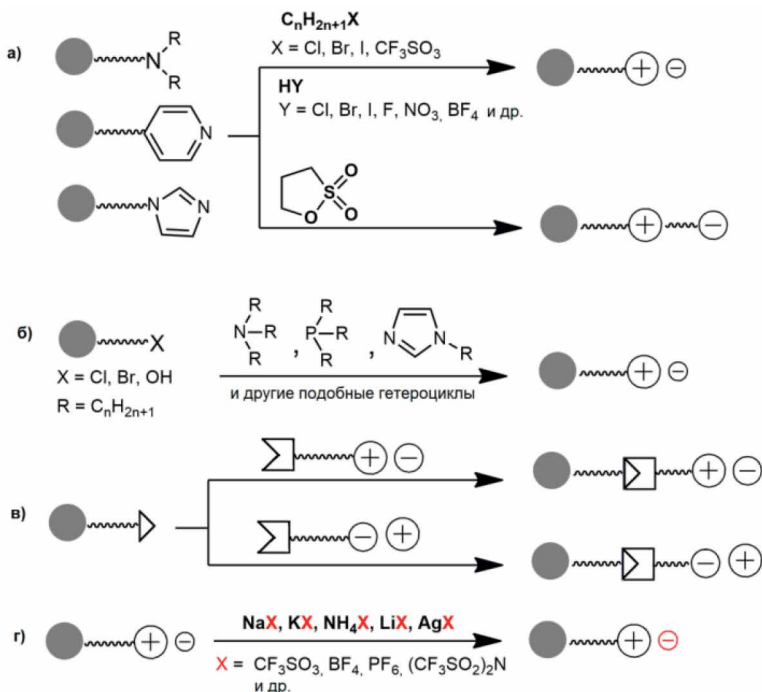


Рис. 8.8. Способы получения ионных мономеров для полимеризации

Кватернизация и протонирование мономеров, содержащих амино-, фосфиногруппы или гетероциклы. Наиболее изучены ионные мономеры на основе винилимидазола (рис. 8.9) [122–124]. При его кватернизации алкилгалогенидами образуются галогенидные МИЖ с апротонными катионами. Взаимодействием винилимидазола с соответствующими кислотами получают МИЖ с заданным анионом без дополнительной стадии ионного обмена [123]. Следует отметить, что при кватернизации 2- и 4-вилпиридина алкилгалогенидами протекает ионная полимеризация и образуется ПИЖ с галоген-анионом, а не ионный мономер (рис. 8.9 а).

Помимо N-винильных МИЖ, известны N-аллильные и N-пропаргильные мономеры. Синтез солей N,N-диаллил- [125,126] и N,N-дипропаргиламмония [132] проводят в две стадии (рис. 8.9 б). На первой соответствующий вторичный амин алкилируют пропаргил- или аллилбромидом, а на второй – кватернизируют полученный

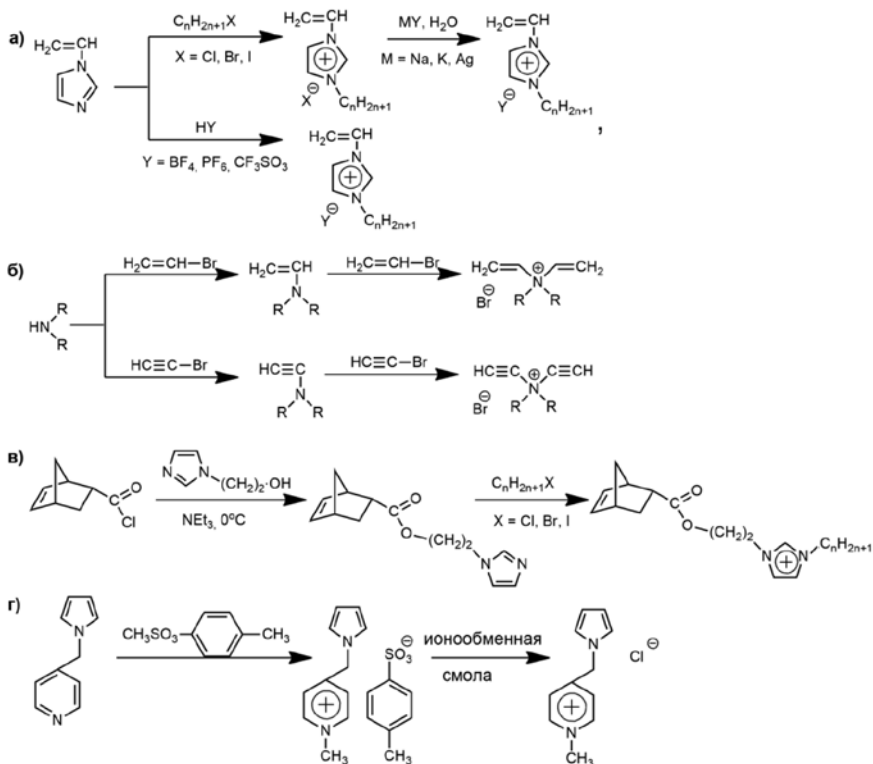


Рис. 8.9. Синтез МИЖ: а) на основе винилимидазола; б) на основе вторичных аминов; в) на основе норборнена; г) на основе пиррола

продукт пропаргил- или аллилбромидом. Мономеры с (мет)акрилатными [117–121] и норборненовыми [65] реакционными группами получают кватернизацией неионных функционализированных соединений. Для этого первоначально реакцией метакрилоилхлорида или *exo,endo*-5-норборнен-2-карбонилхлорида с 3-имидазолилпропиламином или 2-имидазолилэтанолам синтезируют мономеры, содержащие имидазольные группы. На второй стадии проводят кватернизацию таких гетероциклов галогеналкилами.

Данным способом также получают ионные мономеры с производными пиррола, тиофена, 3,3'-метилден-2,2-бифтиофена и 3,4-этилендиокситиофена, способные к химической или электрополимеризации. Для этого на первой стадии, например, в пиррольное или тиофеновое кольцо вводят третичную аминогруппу или гетероцикл. Затем полученное соединение кватернизируют галогеналкилами, метилтрифторметансульфонатом или метил-4-метилбензолсульфонатом [112].

Образование ионных мономеров, содержащих алкилгалогенидную группу, алкилированием или протонированием аминов, фосфинов и гетероциклов (рис. 8.10). Этот способ синтеза МИЖ относится к числу наиболее распространенных [120]. Типичный пример – реакция с 4-винилбензилгалогенидами: в качестве кватернизирующих агентов часто выступают галогенсодержащие эфиры (мет)акриловой

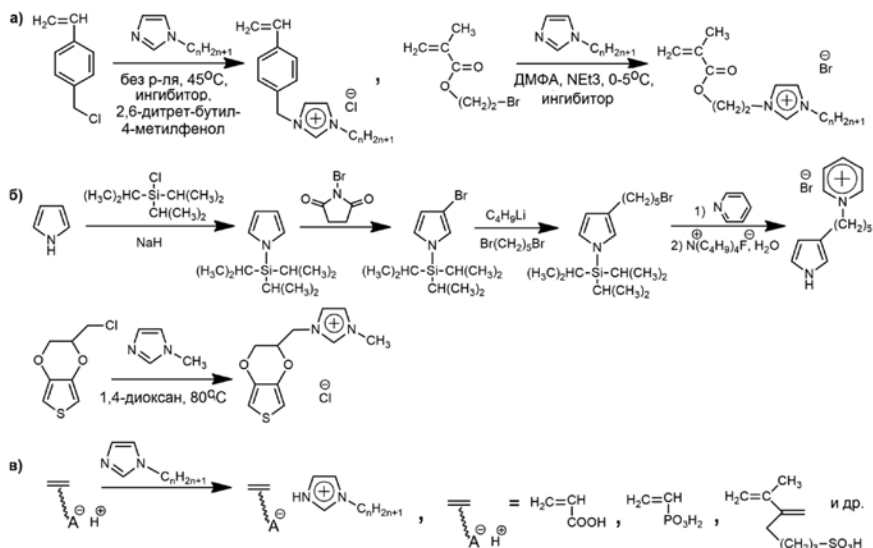


Рис. 8.10. Синтез ионных мономеров на основе: а) бромид- и хлоридсодержащих соединений; б) гетероциклов, способных к электрополимеризации; в) кислот

кислоты, которые получают взаимодействием (мет)акрилоилхлорида с галогенспиртами в присутствии триэтиламина [133]. Так как кватернизация с участием бромидов экзотермична, ее обычно проводят при охлаждении в апротонных растворителях. Напротив, при использовании хлоридных соединений необходима повышенная температура реакции. Во избежание преждевременной полимеризации МИЖ на стадии кватернизации добавляют небольшое количество ингибитора. Кватернизирующими соединениями служат и другие галогенсодержащие соединения, в том числе циклоокт-4-ен-1-ил-2-хлорацетат [112]. В этом случае ингибитор не требуется, реакционную смесь можно нагревать до 80 °С.

Аналогично получают МИЖ, содержащие гетероциклы, такие как пиррол, тиофен, 3,3'-метилен-2,2'-бифиофен, или 3,4-этилендиокситиофен [134]. Принимая во внимание способность пиррола реагировать с алкилгалогенидами, перед введением галогенсодержащего заместителя требуется защита атома азота кольца. Анионные мономеры с протонированным катионом синтезируют взаимодействием N-содержащих гетероциклов, третичных аминов или фосфинов с винилсодержащими карбоновыми, сульфо- или фосфоновыми кислотами [135, 136]. Подобные кислоты получают, в частности, взаимодействием соответствующих солей с кислыми ионообменными смолами.

Реакция замещения или присоединения между функционализированной ИЖ и соединениями, содержащими реакционноспособные группы (винильные, метакрилатные и др.). В отдельных случаях для синтеза МИЖ со специфическими катионами или во избежание преждевременной полимеризации целесообразно получать на первых стадиях функционализированные ИЖ и только затем вводить в молекулу способные к полимеризации метакрилатные или винильные группы. Перспективно выглядит идея применения модульных реакций «клик-химии» для синтеза МИЖ (рис. 8.11) [137].

На первой стадии тиолоновым присоединением 3-меркаптопропионовой кислоты или 2-меркаптоэтанола к хлориду N,N-диаллил-N,N-диметиламмония получают ИЖ с COOH- или OH-группами, соответственно. На второй стадии проводят кватернизацию солей с производными метакриловой кислоты: гидроксиэтилметакрилатом или 4-[2-(метакрилоилокси)этокси]-4-оксобутановой кислотой. Известно, что ацилирование высших α -галоген- ω -спиртов затруднено и приводит к образованию сложно разделимой смеси продукта реакции и исходного соединения [136]. Ввиду этого для синтеза метакрилатных МИЖ с длинными или сложными спейсерами на первой стадии получают соответствующую функционализированную ИЖ, а ацилирование проводят на заключительной стадии (рис. 8.11 б).

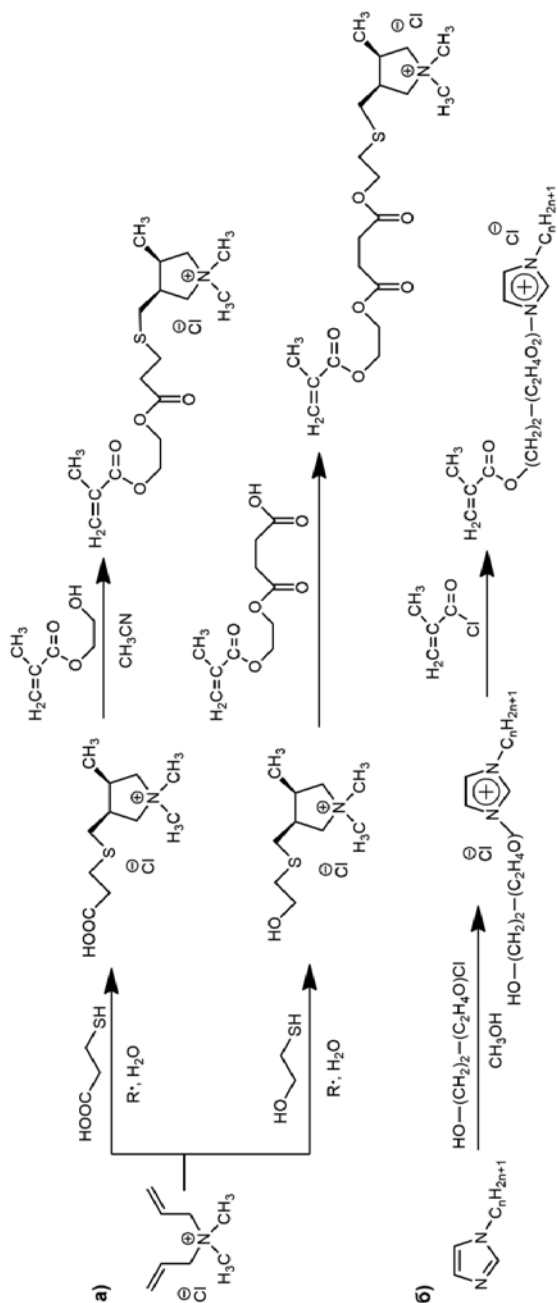


Рис. 8.11. Синтез МИЖ: а) применение реакций «клик-химии»;
б) синтез метакрилатных ПИЖ присоединением ионного фрагмента

Модификация мономеров ионным обменом с солями серебра, щелочных металлов или аммония, кислотами или ионообменными смолами. При получении гидрофобных мономеров ионный обмен (метатезис) проводят в воде взаимодействием между гидрофильными хлоридными или бромидными мономерами и солями калия, лития или аммония. Данная методика применима для синтеза как катионных, так и анионных МИЖ [120].

При синтезе водорастворимых МИЖ реакцией ионного обмена для достижения количественного выхода и высокой чистоты продуктов используют соли серебра [112]. Еще одним способом для сдвига равновесия является подбор растворителя, в котором один из продуктов

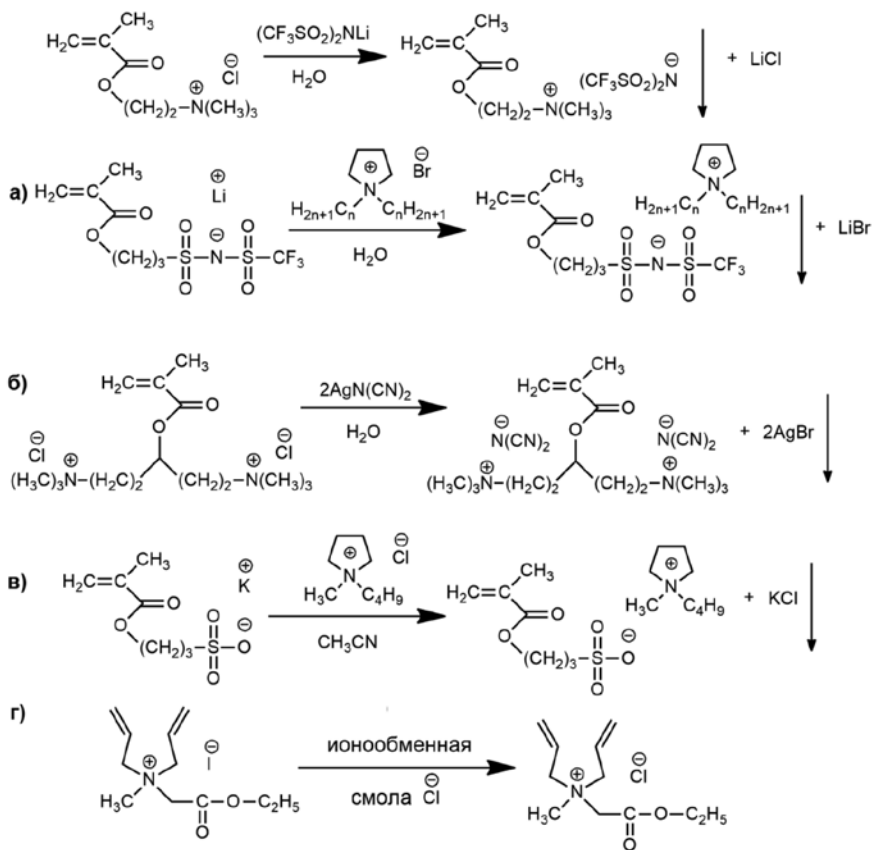


Рис. 8.12. Ионный обмен а) в воде (для гидрофобных МИЖ); б) в воде (для гидрофильных МИЖ); в) в органических растворителях; г) с ионообменными смолами

нерастворим. Например, для синтеза пирролидиниевых и имидазольных 3-сульфо-пропилметакрилатов из 3-сульфопропилметакрилата калия и соответствующих ИЖ можно использовать абсолютный ацетонитрил, в котором нерастворим хлорид калия [135]. Применяется также метод, основанный на взаимодействии растворов МИЖ с ионнообменными смолами (рис. 8.12) [112].

Полимеризация ионных мономеров

Свободнорадикальная полимеризация (рис. 8.13)

Изучены закономерности полимеризации различных метакрилатов катионного и анионного типов [120]. Исследовано влияние природы растворителя, концентрации мономера, природы и концентрации инициатора, продолжительности и температуры реакции на молекулярную массу и выход полимеров. Установлено, что оптимальные результаты достигаются при нагревании катионных метакрилатов при 60 °C в растворе ИЖ [EMIM](CF₃SO₂)₂N, при концентрации мономера 50 масс.% в присутствии AIBN или дициклогексилпероксидикарбоната в качестве инициатора. Напротив, полимеризация анионных МИЖ в среде ИЖ сопровождается образованием нерастворимых полиэлектролитов. При полимеризации МИЖ необходимо учитывать, что из-за электростатического отталкивания ионов достижение высоких молекулярных масс и конверсии мономера может быть затруднено. При этом с увеличением плотности заряда в мономере уменьшается его активность в полимеризации [138]. Например, полимеризация в воде дихлорида бис-1,3(N,N,N-триметиламмоний)-2-пропилметакрилата, содержащего два катиона на одну молекулу мономера, приводит к образованию ПИЖ с выходом, не превышающим 70 % и $M_n \sim 20$ КДа:

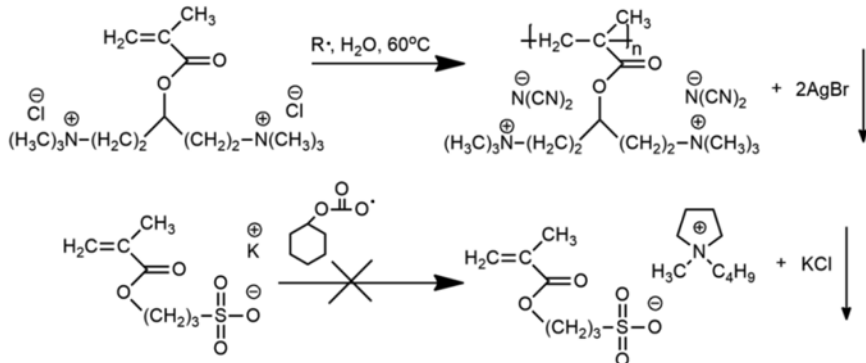


Рис. 8.13. Примеры получения ПИЖ свободнорадикальной полимеризацией

При изучении сополимеризации ионных мономеров сходного строения с одним и двумя катионами в молекуле было обнаружено, что реакционная активность последнего ниже активности мономера, содержащего только один катион [139]. Показано, что замена хлора на дицианамидный анион приводит к увеличению реакционной способности мономера и соответственно к более высокому выходу и молекулярной массе полимеров. Напротив, дикатионные мономеры с объемным и делокализованным бис-(трифторметансульфонил)имидным анионом не проявляют способности к гомополимеризации даже при использовании высокотемпературных пероксидных инициаторов [120]. Аналогично переход от трифторметансульфоната к бис(трифторметилсульфонил)имиду 1-винил-3-этилимидазолия сопровождался существенным понижением M_n полимера от 1800 до 58 КДа [140].

Как и при полимеризации незаряженных мономеров, в случае дикатионного мономера переход от метакрилатной реакционной группы к акрилатной приводит к значительному повышению реакционной активности [138]. По мнению авторов, метакрилатная группа в таких мономерах позволяет формировать ассоциаты в водных растворах, обуславливая наряду с электростатическим отталкиванием существенную зависимость степени полимеризации полимера от концентрации мономера. Возможны побочные реакции между МИЖ и инициаторами. Так, радикальная полимеризация 3-сульфопропил-метакрилата 1-метил-3-этилимидазолия протекает в присутствии диазоинициатора AIBN с образованием полимера с M_w до 1200 КДа, но не идет с пероксидным инициатором – дициклогексилпероксидкарбонатом [135].

В большинстве случаев для синтеза ПИЖ применимы распространенные инициаторы радикальной полимеризации: AIBN [135, 136], дициклогексилпероксидкарбонат [141], 2,2'-азобис-(2-метилпропионамид)дигидрохлорид [138], 4,4'-азо-бис-4-циановалериановая кислота [142], 2,2'-азо-бис-[2-метил-N-(2-гидроксипропионил)пропионамид] [143] и т. д. Следует отметить сложность оценки конверсии МИЖ. Установлено [144, 145], что максимальная конверсия бис-(трифторметилсульфонил)имида 1-винил-3-этилимидазолия в радикальной полимеризации не превышает 60 %.

Фотополимеризация (рис. 8.14). Синтез ПИЖ возможен и под действием излучения [146]. Nakashima и Kawai проводили полимеризацию ионных акрилатов и производных стирола при облучении видимым светом в присутствии полупроводниковых нанокристаллов CdTe с со-инициатором – гексафторфосфатом дифенилийодония (рис. 8.14).

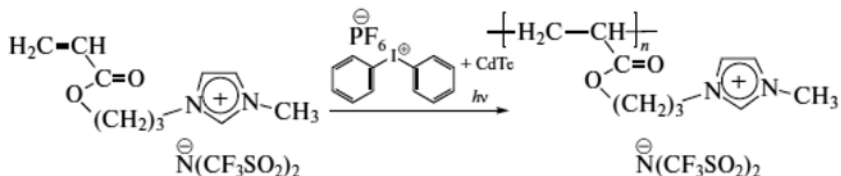


Рис. 8.14. Получение ПИЖ фотополимеризацией

При этом конверсия мономеров до 90 % достигалась менее чем за 1.5 мин облучения [146]. Описана также фотоиндуцированная полимеризация ионных мономеров, например 1-[8-(акроилоилокси)октил]-3-метилимидазолия, в отсутствие фотоинициатора [112].

Радикальная полимеризация с переносом атома. Исследование радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) тетрафторбората 1-бутил-3-(2-(метакрилоилокси)этил)имидазолия в ацетонитриле при 60 °С показало, что природа катализатора существенно влияет на скорость полимеризации. Под действием CuBr полимеризация протекает с высокой скоростью, но плохо регулируема, в то время как в присутствии CuCl процесс хорошо контролируем и протекает с высокой конверсией мономера [147] (рис. 8.15).

Наибольшая скорость реакции наблюдалась при использовании катализаторов CuBr/1,1,4,7,10,10-гексаметилтриэтилентетрамин и CuBr/2,2'-бипиридин, в присутствии этил-2-бромизобутирата как инициатора. Полимеризация ионных метакрилатов может протекать спонтанно в растворителе без использования каких-либо инициаторов, облучения и нагревания [148]. Известно, что самопроизвольная полимеризация имеет место и в процессе синтеза ионных мономеров кватернизацией 2- и 4-винилпиридина алкилгалогенидами или сильными кислотами [120].

Радикальная полимеризация с обратной передачей цепи по механизму присоединение – фрагментация (ОПЦ) (рис. 8.16). Помимо метода радикальной полимеризации с переносом атома ПИЖ синтезируют также псевдоживой радикальной полимеризацией с обра-

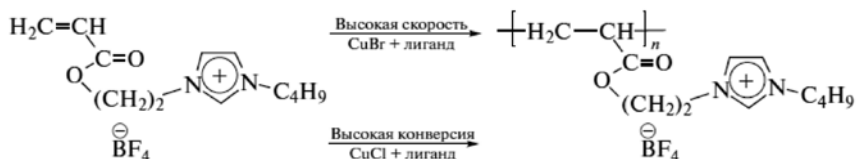


Рис. 8.15. Получение ПИЖ псевдоживой полимеризацией по механизму ATRP

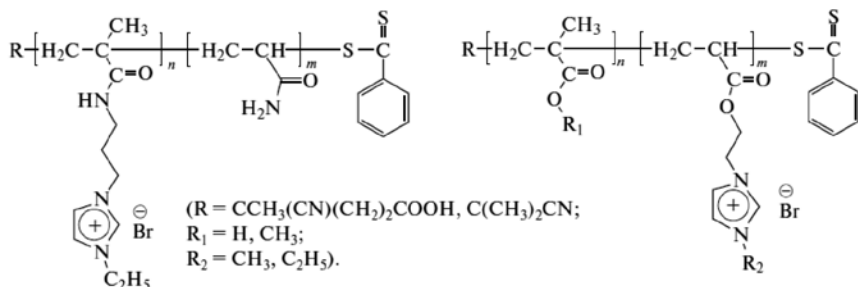


Рис. 8.16. Получение ПИЖ ОПЦ-полимеризацией

тимой передачей цепи по механизму *присоединения – фрагментации* (RAFT) [142]. Бромиды 3-(1-этилимидазолий-3-ил)пропилметакриламида, 2-(1-метилимидазолий-3-ил)- и 2-(1-этилимидазолий-3-ил)пропилметакрилата полимеризовали в метаноле при 70 °С с применением в качестве агента передачи цепи 2-цианопропил 2-дитиобензоата или 4-дитиобензоата 4-цианопентановой кислоты и AIBN или 4,4'-азо-бис-4-циановалериановой кислоты в качестве инициатора. Получены как ионные гомо-, так и блок-сополимеры ионных мономеров с метакриловой кислотой и акриламидом [142].

Циклополимеризацию ионных мономеров изучали на примере диаллилдиметиламмонийхлорида и его производных [149]. Доказано, что полихлорид диаллилдиметиламмония состоит исключительно из пятичленных циклов, соединенных этиленовыми мостиками в 3,4-положении. Природа растворителя (вода, ацетон, ДМФА, N-метилпирролидон, тетраметилмочевина), механизм инициирования (различные радикальные и анионные инициаторы) и температура реакции не влияют на размер образующихся циклов и соотношение их цис- и транс-изомеров (6:1) [112]. Циклополимеризацию солей N,N-диалкил-N,N-дипропаргиламмония проводили на различных каталитических системах, в том числе и катализаторах Шрока и Граббса [150].

Показано, что полимеризация бис-(трифторметансульфонил)имидов N,N-диалкил-N,N-дипропаргиламмония под влиянием рутениевых катализаторов протекает с конверсией 25–40 % с образованием полимеров, содержащих более 95 % пятичленных циклов (**рис. 8.17**). В то же время при полимеризации с катализаторами Шрока с количественным выходом получают полимеры, состоящие из пяти- и шестичленных циклов [149].

Циклополимеризация бромидов и тетрафенилборатов N,N-диалкил-N,N-дипропаргиламмония под действием катализаторов

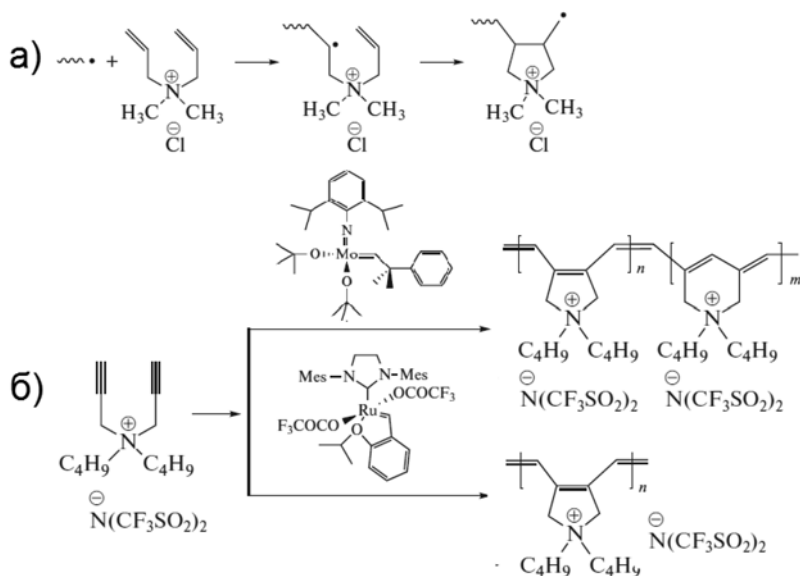


Рис. 8.17. Получение ПИЖ циклополимеризацией

Шрока на основе MoCl_5 и WCl_6 приводит к формированию в основном шестичленных циклических фрагментов [125].

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла. Изучены реакции метатезисной полимеризации (ROMP) с раскрытием цикла норборненовых [65] и циклооктеновых [151] ионных мономеров. Полимеризацией норборненов в среде ИЖ получали ПИЖ с количественным выходом и M_w до 44 КДа (рис. 8.18) [65]. Недостатком этого метода является невозможность контроля степени полимеризации. Напротив, ионные циклооктены полимеризуются в ИЖ контролиру-

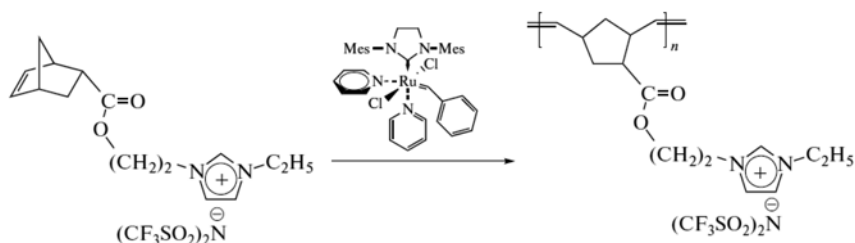


Рис. 8.18. Получение ПИЖ метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла

емо с образованием полимеров с $M_w = 8\text{--}44$ КДа и полидисперсностью 1.36–1.40 [151]. Авторами [65, 152] была также продемонстрирована способность ионных норборненов к метатезисной сополимеризации с раскрытием цикла с другими нейтральными мономерами.

Другие виды полимеризации. Полимеризация ионных анилинов, тиофенов и пирролов [112] часто протекает так же, как и в случае нейонных мономеров, за исключением того, что боковые ионные группы значительно улучшают растворимость получаемых ПИЖ в органических растворителях. Показано, что хлорид поли-3-(1-Н-пирролил)метил)-1-метилпиридиния можно получить как окислительной полимеризацией хлорида 3-[1-Н-пирролилметил]-1-метилпиридиния под действием хлорида железа (III) [153], так и электрохимической полимеризацией того же самого мономера на стекле, покрытом проводящим слоем оксида индия-олова.

В целом, следует отметить, что ионные мономеры, как правило, полимеризуются аналогично незаряженным. Особенности полимеризации связаны с ионным характером соединений и могут приводить к проблемам растворимости мономеров и полимеров в растворителях, взаимодействиям с реакционной средой или инициатором и проблемам синтеза высокомолекулярных полимеров из-за электростатического отталкивания мономера и растущей полимерной цепи.

Мономеры для поликонденсации

Синтезу МИЖ для поликонденсации посвящено меньшее количество работ, чем ионным мономерам для полимеризации [112], что обусловлено высокими требованиями к чистоте соответствующих мономеров и сложностью их синтеза, заключающейся в побочных реакциях функциональных групп с ионными фрагментами. Следует отметить, что, за исключением защиты некоторых функциональных групп, основные методы получения конденсационных МИЖ аналогичны полимеризационным. Ввиду особенностей строения поликонденсационных мономеров их синтез изложен не по реакциям получения ионных частей, а по типам функциональных групп, необходимых для поликонденсации (диамины, диолы, эпоксиды и т. д.).

Дигалогензамещенные производные бензолов, пирролов и тиофенов. Синтез мономеров из-за низкой реакционной способности галогенов, связанных с (гетеро)циклом, проводят без защиты данной группы (**рис. 8.19**).

Известны примеры как катионных, так и анионных ПИЖ, некоторые схемы их получения представлены на **рис. 8.19**. В соответствующий (гетеро)цикл с 2 атомами галогена вводят галогеналкильную группу и полученным соединением проводят кватернизацию

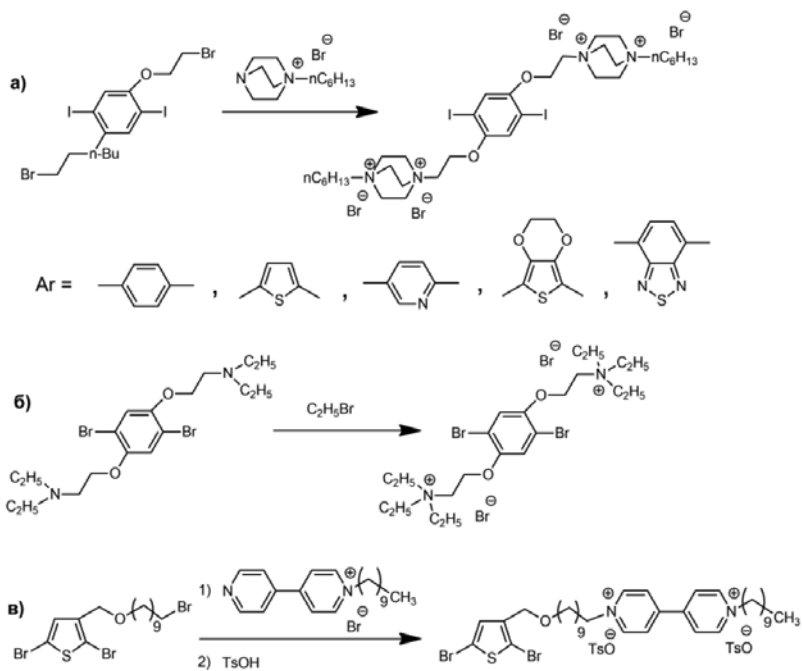
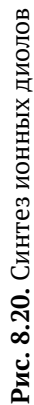


Рис. 8.19. Получение ионных дигалогенпроизводных бензолов и тиофенов

третичных аминов (**рис. 8.19 а**) [154, 156]. Методика, изложенная в [157], несколько отлична: к 1,4-дибром-2,5-гидроксибензолу присоединяли уже ионный амин, содержащий галогеналкильную группу (**рис. 8.19 б**). На основе данных мономеров получают поли(гетеро)арилены (см. след. раздел).

Ионные диолы получают алкилированием N-замещенных производных имидазола галогеналкилами.

Описаны два способа получения диолов с имидазолиевым катионом: двух- и одностадийный (**рис. 8.20 а, б**, соответственно). Одностадийный способ заключался в алкилировании имидазола α -галоген- ω -спиртом в присутствии этилата натрия в качестве депротонирующего агента. Несмотря на кажущуюся простоту, метод обладает существенным недостатком, а именно сложностью очистки продукта и его относительно невысоким выходом. Двухстадийный метод синтеза позволяет получать мономер с высокой степенью чистоты [131, 171]; таким способом также можно получать диолы с различными катионами [158, 159] (**рис. 8.20 в–д**). Ионный мономер с OH-группой при ароматиче-



ском фрагменте (**рис. 8.20 е**) синтезировали по следующей методике: к производному флуорена, содержащему галогеналкильные заместители и фенольные фрагменты, добавляли моно-N-замещенное производное имидазола, получая дикатионный ароматический диол [130]. Ионный диол с пиридиниевым катионом (**рис. 8.20 ж**) был получен в следующие 4 стадии: защита гидроксильных групп бензольной группой, формилирование бензольного кольца, конденсация полученного производного с 1-бутил-4-метилпирролидиний бромидом, снятие защиты и ионный обмен [130]. На основе ионных диолов получены полиуретаны, полиэфиры и полиимиды (см. след. раздел).

Ионные диамины. Известны ионные диамины, содержащие имидазолиевый [128], пиридиниевый [127, 128, 160, 161] и хинуклидиниевый катионы [162].

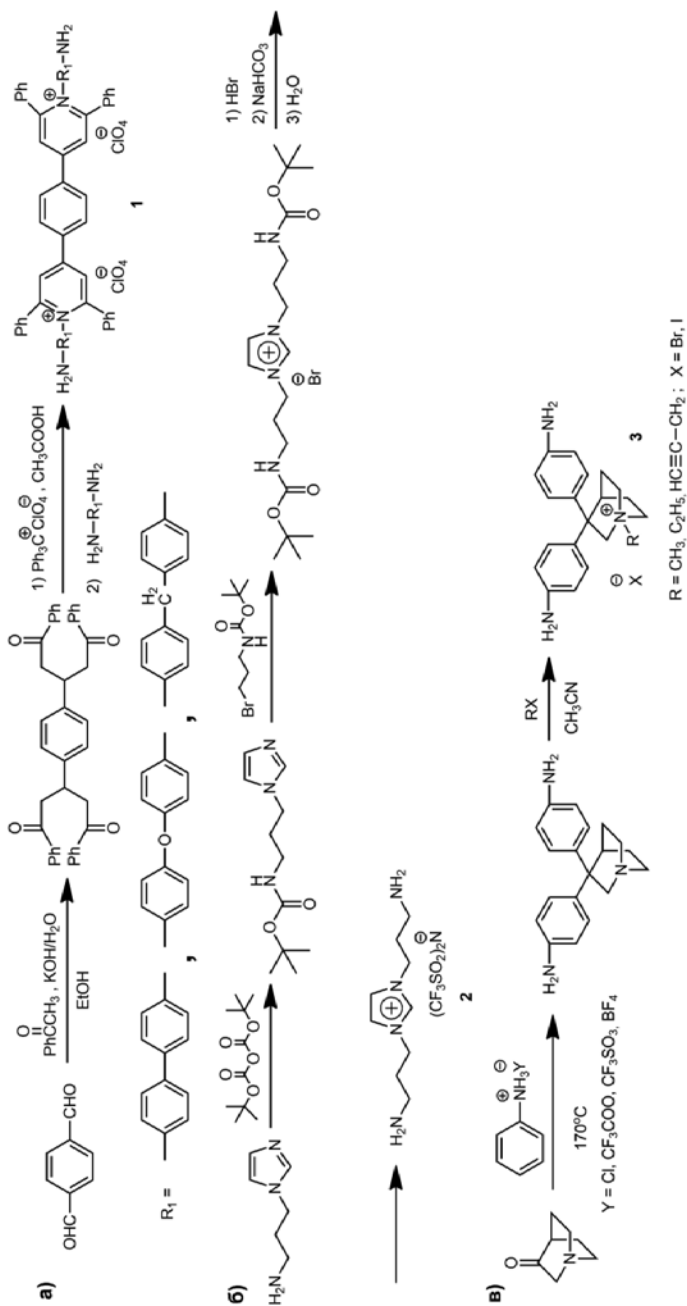
Диамины с пирролидиниевыми катионами получают реакцией 4-формилбензальдегида с ацетофеноном с последующей конденсацией полученного производного с диамином, приводящей к образованию кватернизованного пиридинового цикла (**рис. 8.21 а**) [160]. Мономеры с имидазолиевым катионом получают в 3 стадии: производное имидазола, с концевой аминогруппой с трет-бутилкосикарбонильной защитой, алкилируют α -бромалканом, содержащим концевую аминогруппу с трет-бутилоксикарбонильной защитой, затем проводят снятие защитной группы и ионный обмен (**рис. 8.21 б**) [128]. Диамин с хинуклидиниевым катионом синтезируют сплавлением соли анилина и хинуклидона-3, а затем кватернизуют метилйодидом. Установлено, что, вследствие существенного различия в основности третичной аминогруппы хинуклидинового цикла ($pK_a = 10.81$) и первичных ароматических аминогрупп ($pK_a = 4.23$ и 3.44), реакция протекает с выходом до 90 % исключительно по аминогруппе хинуклидинового фрагмента (**рис. 8.21 в**) [162].

Ионные дикарбоновые кислоты. Авторами [163] была получена дикарбоновая кислота в 4 стадии. На первой стадии взаимодействием 4-толуолсульфамида и бензолсульфохлоридом получали производное с $-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2$ -группой, легко превращаемое в ионную форму (**рис. 8.22**).

Затем, после окисления Me-группы до карбоновой кислоты, к полученному соединению добавляли 1,3-ацетилметокси-5-аминобезол, с помощью щелочи удаляли защитную группу с карбоновой кислоты и протон при азоте сульфогрупп [163].

Ионные эпоксиды (рис. 8.23). Известны как анионные, так и катионные эпоксидные МИЖ [164–167].

Анионные мономеры получали в 2 стадии: а) к хлорангидриду 3-хлорпропансульфоокислоты добавляли амид трифторметансуль-



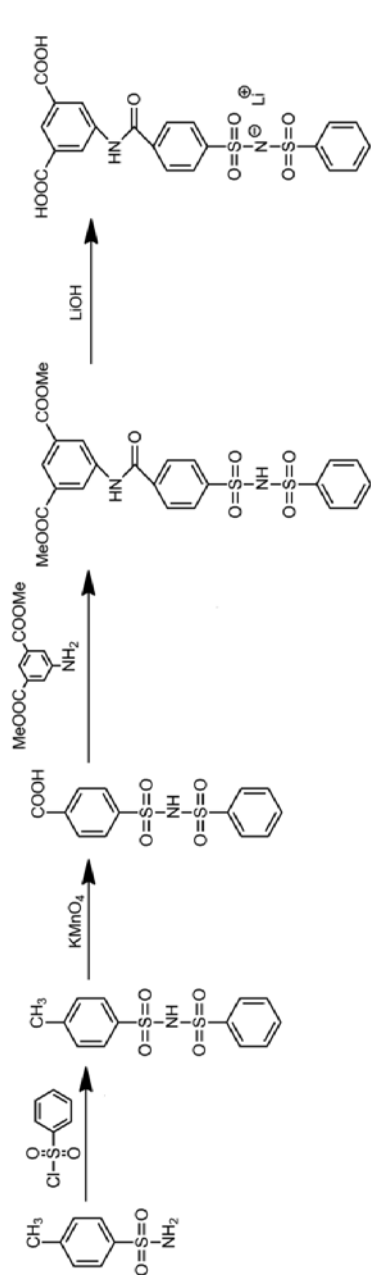


Рис. 8.22. Получение МИЖ на основе дикарбоновых кислот

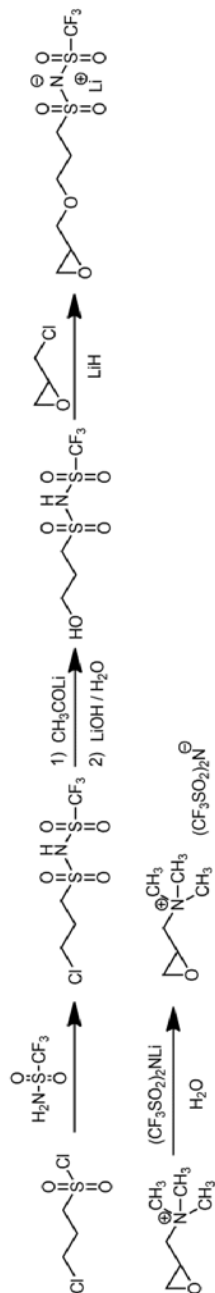


Рис. 8.23. Получение МИЖ на основе эпоскидов

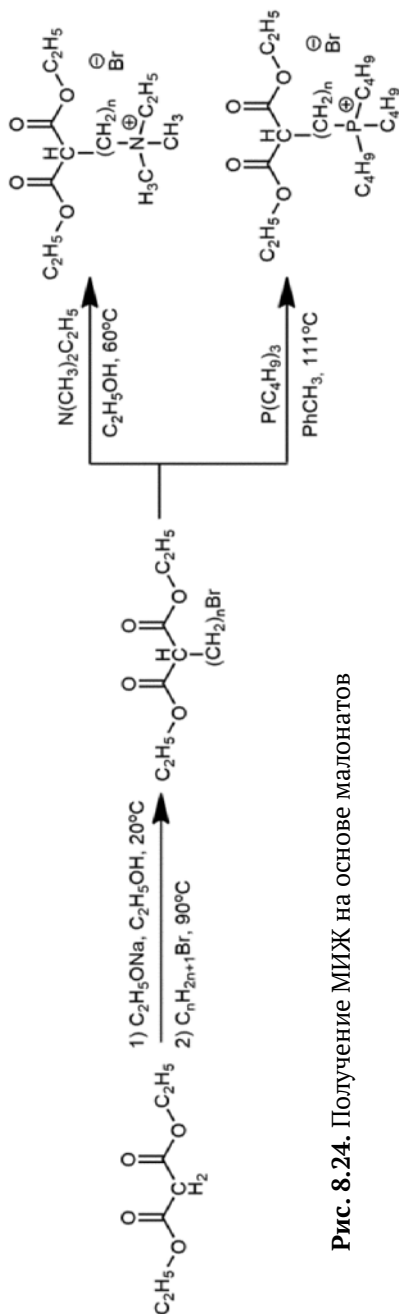


Рис. 8.24. Получение ИИЖ на основе малонатов

фонокислоты; б) взаимодействием полученного соединения с эпихлоргидрином в присутствии гидрида лития присоединяли эпоксидную группу и переводили мономер в ионную форму. В синтезе катионного эпоксида использовали ионный обмен между хлоридом N,N,N-триметил-N-оксираниламмония и бис-(трифторметансульфонил) имидом лития (рис. 8.23).

Ионные малонаты. Двустадийный метод синтеза ионных малонатов был разработан Raumann с сотр. (рис. 8.24) [168].

На первой стадии диэтилмалонат депротонировали этанолятом натрия в этаноле с последующим алкилированием α,ω -дибромалканом. Образующийся бромалкилмалонат использовали для кватернизации аммониевых или фосфониевых оснований.

Кремнийорганические ионные мономеры. Известны кремнийорганические ионные мономеры [169, 170].

Lianos и Orel [170] синтезировали кремниевые ИИЖ (рис. 8.25), в которых катион имидазолия ковалентно связан с триметоксисилоном. Для этого 3-йодопропилтриметоксисилоном кватернизовали 1-алкилимидазол.

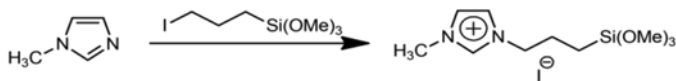


Рис. 8.25. Получение кремнийорганических МИЖ

Поликонденсация ионных мономеров

Ионные полиарилены и полигетероарилены. Ионные 1,4-дигалогенбензолы, 2,5-дигалогенпирролы и 2,5-дигалогентиофены использовали в кросс-сочетании Сузуки [154–156] и реакции Соногаширы [157] с эквимольными количествами неионных сомономеров в присутствии палладиевых катализаторов (рис. 8.26).

Полимеры, синтезированные по реакции Соногаширы, имели $[\eta]$ 0.29–3.85 дл/г (0.1 М LiBr в ДМСО), что свидетельствует о высокой степени поликонденсации.

Ионные полиэфиры. Поликонденсацией имидазолиевых диолов с хлорангидридами дикарбоновых кислот в диглиме при 150 °С получены ионные сложные полиэфиры с M_n до 33 КДа [171].

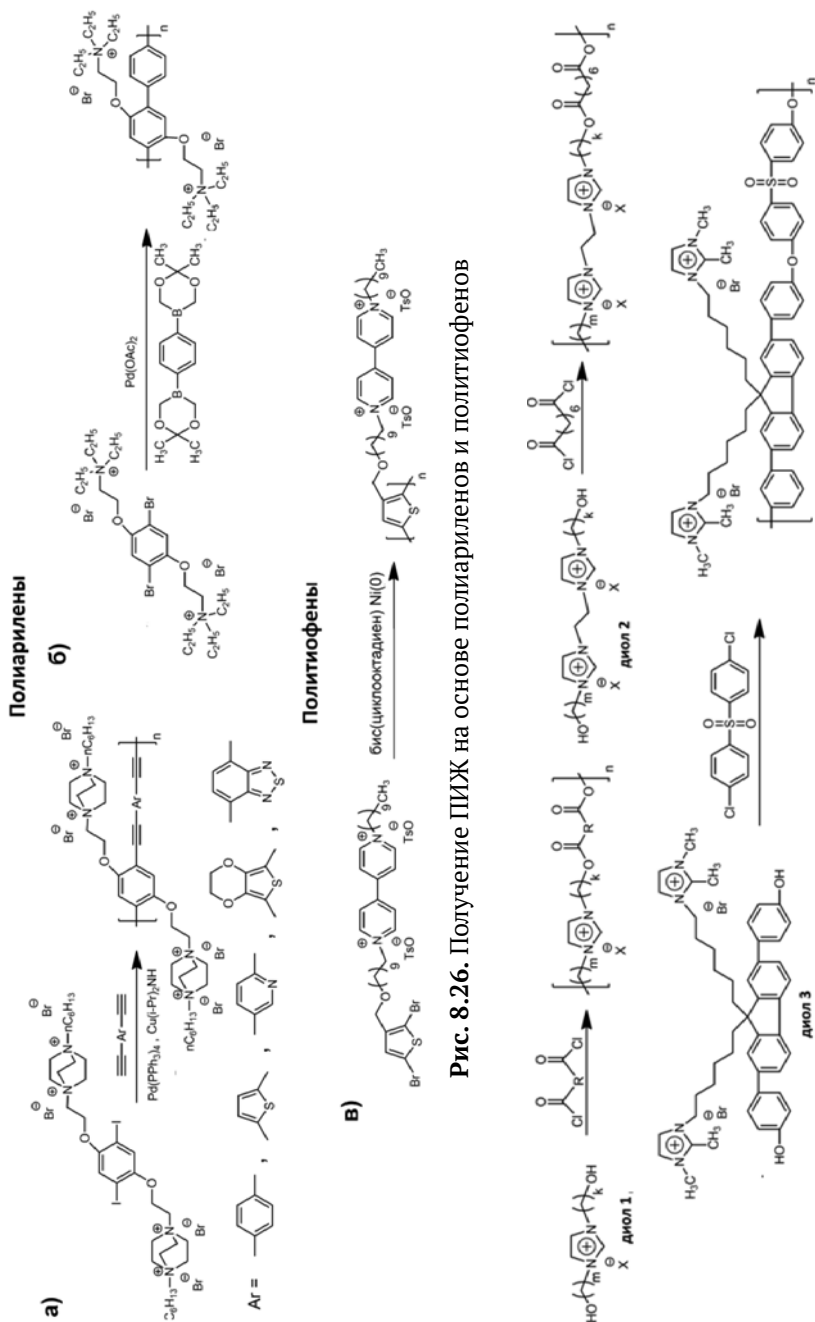
Ароматические простые полиэфиры были получены поликонденсацией диола 3 с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в присутствии Cs_2CO_3 в качестве депротонирующего агента (рис. 8.27 б) [130].

Поликонденсацией в расплаве ионных малонатов, содержащих аммониевые и фосфониевые ионные центры с мезогенным диолом в присутствии титанового катализатора, синтезированы жидкокристаллические ионные сложные полиэфиры [168]. Установлено, что в некоторых случаях указанный процесс сопровождается гелеобразованием.

Ионные полиуретаны. Известны примеры синтеза ионных ПУ с различными катионами (рис. 8.28).

Long с сотр. [129] получили пленкообразующие ионные сополиуретаны реакцией ионного имидазолсодержащего диола с диизоцианатами и политетраметиленгликолем в присутствии оловосодержащего катализатора (рис. 8.28 а).

Ионные ПУ с различными гидрофильными, гидрофобными и металлсодержащими анионами получали с $M_w = 20\text{--}80$ КДа взаимодействием ионных диолов и диизоцианатов [158, 159] в ДМСО при 60 °С. Показано, что способность ионных ПУ к образованию прочных пленок (σ до 29.7 МПа, ϵ до 600 %) зависит не столько от молекулярной массы полимера, сколько от его химического строения (рис. 8.28 б). С использованием хинуклидиниевого дикатионного диола получены ПУ с различными анионами (рис. 8.28 в).



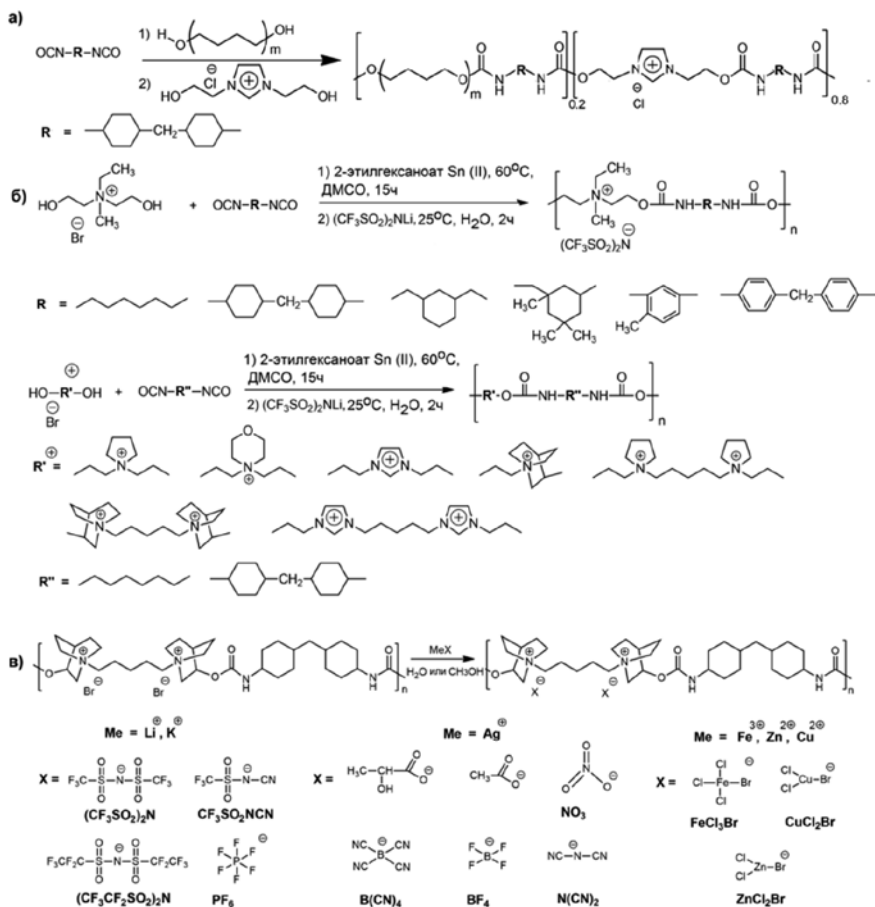


Рис. 8.28. Синтез ионных полиуретанов

Ионные полиимиды. Большинство ионных полиимидов получали поликонденсацией ионных диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот (рис. 8.29 б–д). Реакцию полициклоконденсации можно проводить в одну [162] или две стадии [130, 160, 161]. При сравнении ММ полимеров, синтезированных разными способами, найдено, что одностадийный метод позволяет получить более высокомолекулярные ПИ ($\eta_{\text{лог}}$ до 1.17 дл/г [162]), чем двухстадийный ($\eta_{\text{лог}}$ до 0.49 [160] и 0.57 дл/г [161]).

Альтернативный способ синтеза полиимидов заключается во взаимодействии ионного диола и низкомолекулярного имида (рис. 8.29 а) [127]. Нами [172, 173] был получен ионный полиимид, с боковой трой-

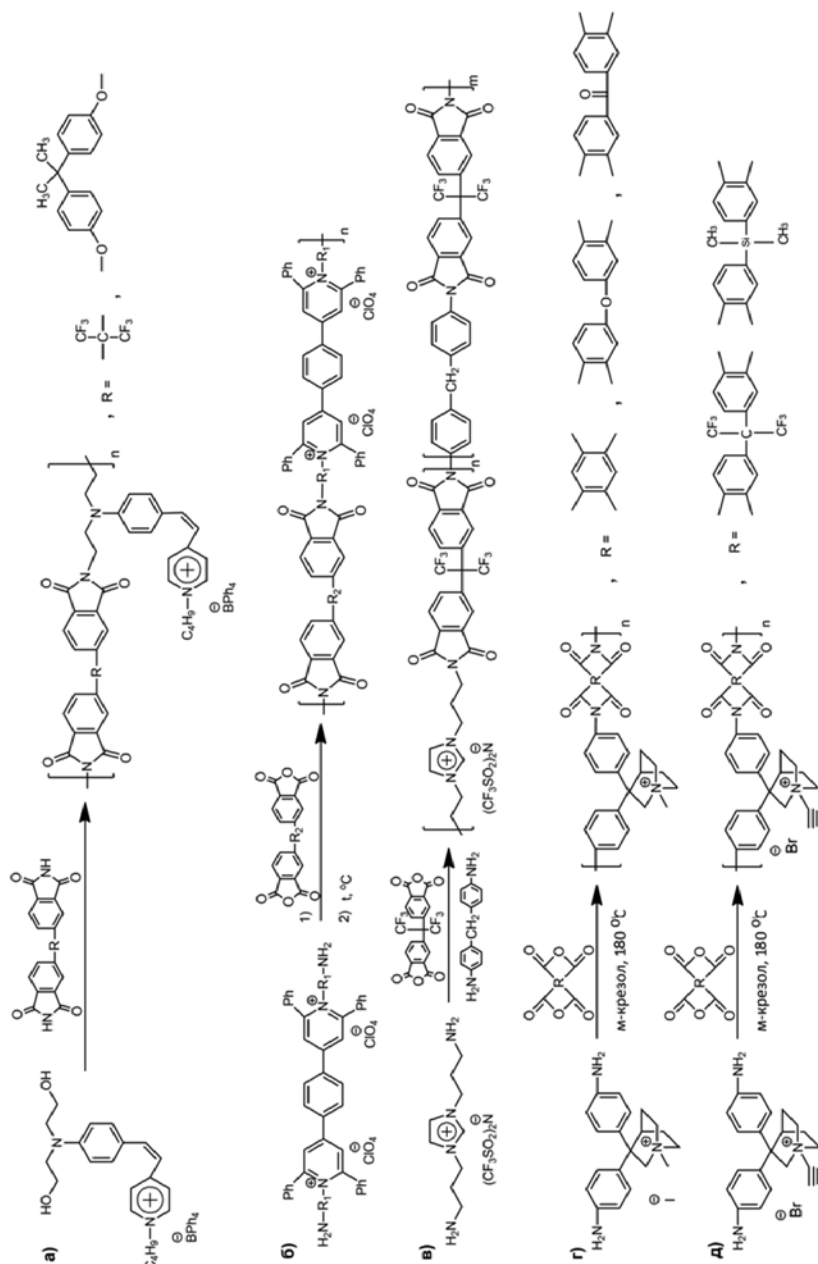


Рис. 8.29. Получение ионных полиимидов

ной $C\equiv C$ связью, по которой возможны дальнейшие химические превращения полимера (рис. 8.29 д).

Ионные полиамиды (рис. 8.30). В отличие от большинства конденсационных ПИЖ, в ряду ионных ПА известны как катионные, так и анионные производные. Несмотря на то, что, как было показано выше, известны примеры ионных диаминов, такие классы ПИЖ, как полиамиды и полимочевины, практически неизвестны. Ионные полиамиды широко представлены в виде анионных полиэлектролитов, содержащих сульфатную группу, однако ввиду того, что противоионом в данных примерах является щелочной металл или водород, такие полимеры не попадают под определение ПИЖ.

Одними из немногих примеров полиамидов, которые относятся к ПИЖ, являются полимеры, полученные на основе ионной дикарбоновой кислоты [163], а также с использованием ионного диамин

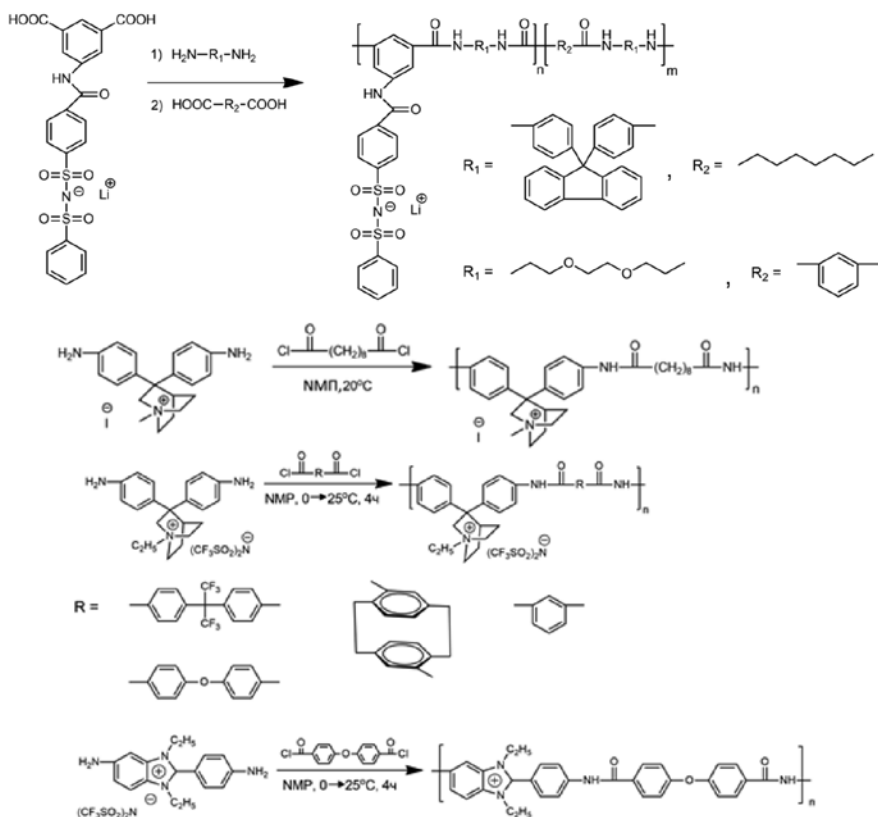


Рис. 8.30. Получение ионных полиамидов

[162]. Из ПА, содержащих бензимидазольный и хинуклидиниевый фрагменты и имевших $\eta_{\text{лог}} = 0.18\text{--}0.87$ дл/г (0.5M $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ в ДФМА), были отлиты прочные пленки ($\sigma = 51\text{--}55$ МПа, $\varepsilon = 5\text{--}7\%$) [162].

Ионные кремнийорганические полимеры (рис. 8.31). Гидролитической поликонденсацией йодида 1-метил-3-(3-(триметиоксисил)пропил)-1Н-имидазолия в подкисленной воде Lianos и Orel [169] синтезировали сшитый лестничный полисилсесквиоксан:

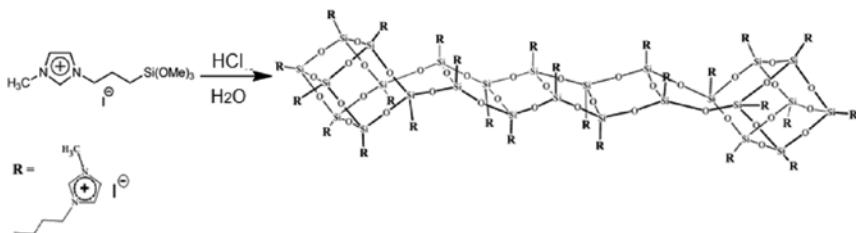


Рис. 8.31. Получение ионных кремнийорганических полимеров

Ионные эпоксиды. Matsumoto с сотр. [164–167] получали сшитые эпоксиды на основе ионных мономеров, используя 4,7,10-триокса-1,13-тридекан диамин в качестве отвердителя (рис. 8.32).

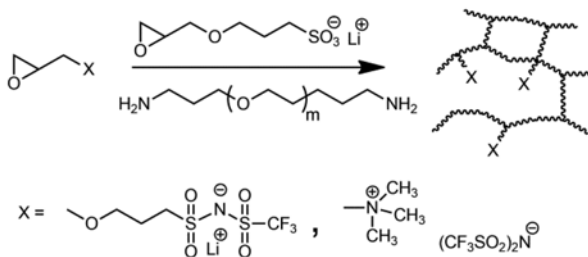


Рис. 8.32. Получение ионных эпоксидов

Поликонденсация незаряженных соединений

Известен способ получения ПИЖ с образованием ионного фрагмента при поликонденсации. Однако такой метод синтеза ограничен определенными типами получаемых полимеров и ионных групп.

Авторами работы [174] были синтезированы полиимидазолы (рис. 8.33).

Полимер был получен по реакции Раджишевского и отличался высокими молекулярными массами (M_w до 44 КДа).

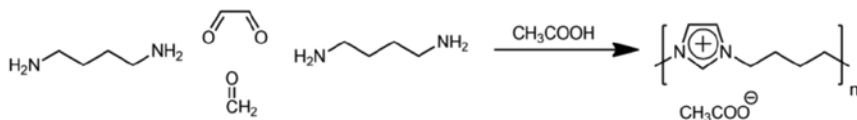


Рис. 8.33. Схема синтеза ионного полиимидазола

Ионный политриазол был синтезирован с выходом 70 % и M_n 11 КДа, в присутствии метил-бис(трифторметилсульфонил)имида, выступающего в качестве катализатора реакции, растворителя и алкилирующего агента одновременно (рис. 8.34) [175]:

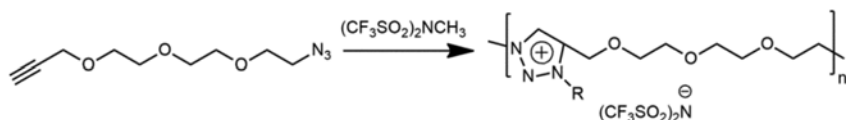


Рис. 8.34. Схема синтеза ионного политриазола

Альтернативный путь синтеза заключался в кватернизации соединения, содержащего две терминальные третичные аминогруппы и образованием полиаммониевых производных, называемых также «ионенами» [176–179]:

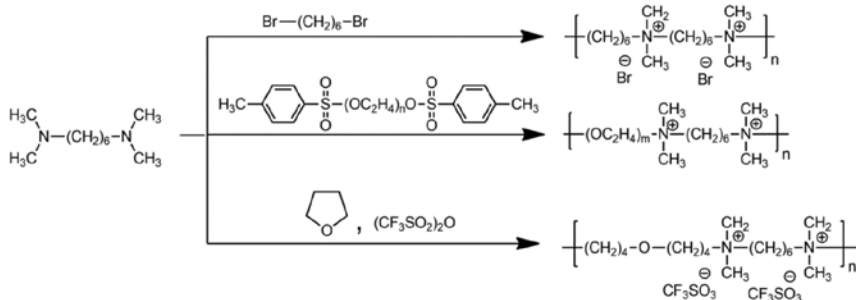


Рис. 8.35. Схема синтеза полиаммониевых производных

Реакцию проводили при 0–25 °С в различных растворителях (метанол, бензол, ДМСО, ДМФА, ДМФА+Н₂О и др.). Молекулярная масса полученных ПИЖ достигала 10–35 КДа, а выход обычно был выше 90 %. При замене α,ω-дибромалканов на α,ω-ди-хлор- или α,ω-дитозилалтканы температура реакции была 50 °С и выше [180]. Возможно получение ионенов из диаминов и по реакции с раскрытием цикла ТГФ под действием ангидрида трифторметансульфокислоты (рис. 8.35) [181].

Эффективность поликонденсации во многом определяется чистотой ионных мономеров. В тех случаях, когда поликонденсация не затрагивает ионные группы исходных веществ, а ионные фрагменты не снижают их реакционную способность, возможно образование линейных высокомолекулярных ПИЖ. В противном случае поликонденсация с участием ионных групп может приводить к сшитым [180, 181] или низкомолекулярным полимерам [112].

Модификация полимеров (рис. 8.36)

Модификация нейтральных полимеров представляет собой еще один распространенный подход к синтезу ПИЖ [112]. Его преимуществом является возможность использования коммерчески доступных, хорошо охарактеризованных полимеров и исходных нейтральных полимеров с желаемыми свойствами, в частности с заданными ММ и полидисперсностью. Кроме того, метод модификации полимерных прекурсоров удобен, когда полимеризация МИЖ невозможна, например, если инициатор или катализатор чувствительны к ионным группам [120]. Однако у данного метода есть и свои ограничения, связанные с реакцией на высокомолекулярном соединении, а именно: стерической затрудненностью атаки на реакционную группу, эффектами соседних функциональных групп, влиянием конформационных изменений полимерной цепи по ходу реакции, а также электростатическим отталкиванием модифицированных групп [182]. Всё это усложняет достижение количественной степени замещения и требует иногда более жестких условий реакций.

Кватернизация или протонирование полимеров, содержащих гетероциклы, третичные amino- или фосфиногруппы.

Полимеры с гетероциклами, третичными аминами или фосфинами в боковой цепи могут быть преобразованы в ПИЖ взаимодействием с алкилгалогенидами [183–185], метилтрифторметансульфонатом [186], диметилсульфатом [187] или N-метил-бис-[(трифторметил)сульфонил]имидом [188].

Обычно такие реакции проводят в ацетонитриле или амидных растворителях (ДМФА, N-метилпирролидон). Для высоких конверсий требуется большая продолжительность (от 10 до 72 ч) и высокая температура реакции (до 110 °С). При этом степень замещения варьируется от 0.30 до 0.95 и зависит от условий реакции, природы полимера и стерической доступности третичного атома азота или фосфора. Важным фактором, влияющим на процесс модификации, является природа агента алкилирования / кватернизации. Как правило, алкилгалогениды с различными атомами галогена в соответствии с реакционной способностью при алкилировании могут быть размещены в

следующем порядке $I > Br > Cl$. Например, реакция йодистого метила с поли-4-винилпиридином приводит к количественному превращению полимера в соответствующую ПИЖ [112], в то время как степень алкилирования полиэтиленimina этил- или бутилбромидом не превышает 50 %. Алкилирующая активность трифторметансульфоната из-за электроноакцепторной группы выше, чем у диметилсульфата. Так, реакция полихинолина с избытком диметилсульфата протекает лишь на 80 %. В то же время алкилирование полимера, синтезированного циклополимеризацией н-гексилдипропаргиламина трифторметансульфонатом в более мягких условиях, способствует образованию трифлата полидипропаргил-N-гексил-N-метиламмония с конверсией 92 % [184].

Недавно появилось сообщение о способе модификации полиимидов (**рис. 8.37**), содержащих бензимидазолиевый и хинуклидиновые циклы [185]. В ДМФА при 80 °C были получены высокомолекулярные (M_n до 80 КДа) плёнкообразующие полиимиды.

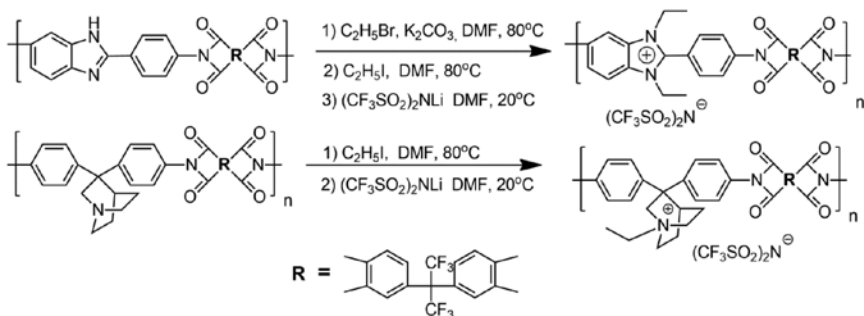


Рис. 8.37. Модификация полиимидов

Модификация галогенсодержащих полимеров. Полимеры с атомами брома или хлора в боковых группах / на концах цепи легко превращаются в ПИЖ реакцией с третичными аминами, фосфинами или соответствующими гетероциклическими соединениями. Реакцию проводят в различных органических растворителях, таких как метанол, этанол, хлороформ, толуол, ацетонитрил, ДМФА или НМП. Преимуществом синтеза в толуоле или хлороформе является высокая чистота получаемого продукта и легкость его выделения из-за выпадения образующейся ПИЖ в осадок. Однако степень замещения в этом случае не превышает 60 %. При использовании других упомянутых выше растворителей образующийся полиэлектrolит остается в растворе, что позволяет достичь степени замещения, близкой

к количественной. Природа растворителя влияет также на кинетику алкилирования, ускоряя или замедляя реакцию [189, 190].

Известны примеры получения ионных полиэфиров (рис. 8.38).

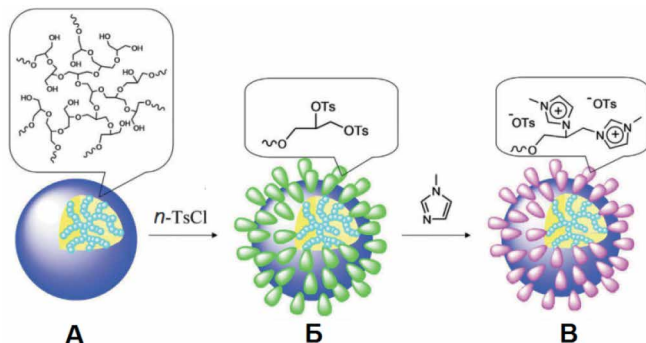


Рис. 8.38. Схема получения сверхразветвленных ионных полиэфиров [191]

На первой стадии OH-группы переводят в тозилатные с образованием полимера Б. Вторая стадия заключалась в N-алкилировании 1-метилимидазола $-\text{CHR-OTs}$ и $-\text{CH}_2\text{-OTs}$ группами полимера Б. Согласно данным ^1H ЯМР, степень замещения для полимера Б достигает 85 %, а для полимера В – 89 %, что является весьма высокой величиной для реакций модификации высокомолекулярных соединений.

Модификация ПИЖ реакцией ионного обмена

Модификацию полиэлектролитов проводят с использованием хорошо известных реакций ионного обмена с солями или сильными кислотами [112] (рис. 8.39). Для количественного ионного обмена на высокомолекулярных соединениях, как и других полимераналогичных реакций, требуется большая продолжительность процесса и избыток низкомолекулярного реагента [192, 193]. Обмен протекает эффективнее под действием солей серебра, ионообменных смол или при использовании технологии диализа.

Наиболее часто в ионном обмене используют соль серебра, содержащую целевой анион [194]. Если последняя недоступна, например, с анионами на основе аминокислот, реакцию проводят в две стадии: замена аниона в полиэлектролите на гидроксид-ион под действием Ag_2O [194] или основной ионообменной смолы [195] и последующая обработка соответствующей кислотой.

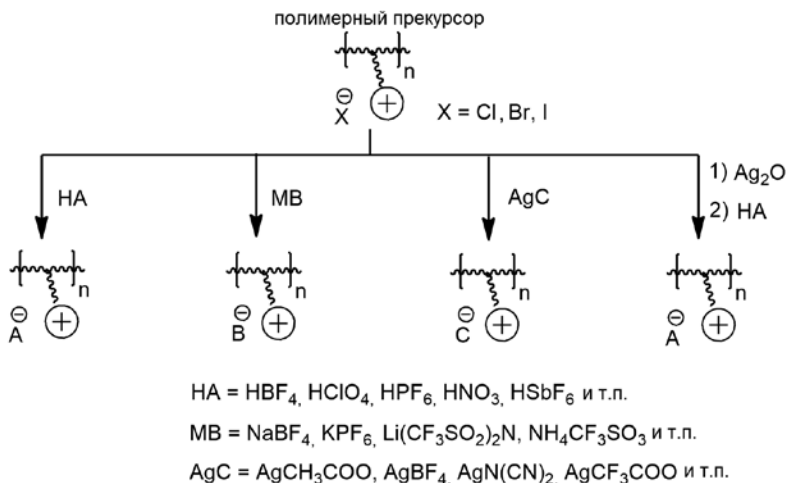


Рис. 8.39. Схема модификации ПИЖ реакцией ионного обмена

8.2.2. Свойства ПИЖ

Поскольку ПИЖ изначально создавались для объединения специфических свойств ИЖ (высокая ионная проводимость, CO_2 сорбция, электрохимическая стабильность и др.) со способностью полимеров образовывать пленки, покрытия, мембраны и др., важным представляется сохранение особенностей обоих классов соединений. В данном разделе рассмотрены различные физико-химические характеристики ПИЖ, такие как растворимость, *ММ*, тепло- и термостойкость в зависимости от строения ионной части.

Растворимость. Одной из важнейших характеристик полимеров, определяющей возможность их анализа и практического использования, является растворимость в органических растворителях. К настоящему времени синтезировано большое количество ПИЖ, отличающихся строением катиона, природой аниона, наличием ионных центров в основной или боковой цепи полимера. Обобщая полученные данные, можно сделать вывод, что для большинства ПИЖ характерна растворимость в апротонных диполярных растворителях, таких как ДМФА, ДМСО и НМП, а также в некоторых перфторированных растворителях, например гексафторизопропанол. Необходимо также отметить, что на растворимость строение аниона влияет существеннее, чем тип катиона и природа спейсера [86]. Так, ПИЖ с галоген-анионами растворимы в воде и в спиртах, тогда как введение аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ в любой поликатион придает последнему гидро-

фобность. Аналогичное заключение справедливо и для полианионов, у которых замена гидрофильной группы на фрагмент $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ приводит к полной утрате растворимости полимера в воде и спиртах.

На растворимость также влияет природа основной цепи. Сравнение метакрилатной ПИЖ и полиэлектролита на основе ионного норборнена указывает на ухудшение растворимости последнего в амидных растворителях. Среди ионных полиуретанов с гидрофильными анионами (Br^- , CH_3COO^-), водорастворимыми являются ПУ на основе алифатических диизоцианатов, в то время как ароматические аналоги не растворяются в воде. Для улучшения растворимости в спиртах в ПИЖ вводят боковые объемные диэтоксифосфорильные группы [112]. Важна регулярность строения полимера (ПТАЗ, содержащие как 1,3,4-, так и 1,3,5-замещенные циклы, растворимы в метаноле, в отличие от ПТАЗ, состоящих лишь из 1,3,4-циклов). При сопоставлении растворимости ионных полимеров и их незаряженных аналогов видно, что растворимость первых намного выше. Так, даже для такого класса полимеров, как ПИ, большинство которых плохо растворимы в органических растворителях, перевод в ионную форму придает им растворимость в спиртах и кетонах [185].

Температура стеклования. При практическом использовании ПИЖ важной характеристикой является теплостойкость. Известно, что ионная проводимость полиэлектролитов в высокоэластическом состоянии на несколько порядков выше, чем в стеклообразном [112]. Температура стеклования ПИЖ варьируется в широком интервале от -63 до 320 °C и зависит от ряда факторов: жесткости полимерной цепи, расположения ионных центров и их природы [135]. Так, у полимеров с кватернизованным гетероциклом в основной цепи или непосредственно связанным с ней наблюдаются более высокие T_c по сравнению с полиэлектролитами, в которых катион размещен на конце гибкой боковой цепи [112]. Метакрилатные поликатионы характеризуются более высокой T_c , чем соответствующие ПИЖ на основе норборненовых мономеров [65]. Увеличение длины заместителя при атоме азота аммониевых ПИЖ и особенно введение в заместитель оксиэтиленовых фрагментов приводит к резкому уменьшению T_c [101]. Общая тенденция состоит в снижении T_c полиэлектролита при делокализации отрицательного заряда и уменьшении размера аниона. Как правило, наиболее низкой теплостойкостью характеризуются ПИЖ с такими анионами, как $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ и $\text{N}^-(\text{CN})_2$. В связи с особенностями основной цепи у поликонденсационных ПИЖ температуры стеклования может быть свыше 300 °C [185], что не встречается у полимеризационных аналогов.

Термостойкость. Многие области применения полимеров предполагают эксплуатацию при высоких температурах, поэтому важным представляется такое свойство ПИЖ, как термическая стойкость. Важным фактором, определяющим температуру начала разложения ПИЖ, является природа основной полимерной цепи [110, 111]. Большое разнообразие структур ионных полимеров обуславливает широкий интервал их термостойкости (от 150 °С до 410 °С). Ионные ароматические полимеры, такие как полиимиды и другие полигетероарилены, имеют значительно более высокие температуры начала разложения, чем алифатические карбоцепные полиэлектролиты. На $T_{\text{разл}}$ ПИЖ влияет химическое строение анионов. Так, в большинстве случаев термостойкость катионных ПИЖ с различными анионами возрастает в ряду [112]: $\text{Br}^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^- < (\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$. Строение катионов также влияет на термостойкость ПИЖ. Например, аммониевые поликатионы демонстрируют наименьшую термостойкость по сравнению с пирролидиниевыми и имидизолиевыми. Аналогично у имидазолиевых анионных ПИЖ температуры разложения выше, чем у пирролидиниевых. В целом, термостойкость ПИЖ возрастает с увеличением длины заместителя в катионе. При удлинении алкильного спейсера между полимерной цепью и ионной группой термостойкость ПИЖ становится выше [112].

Молекулярная масса. Молекулярная масса ПИЖ варьируется в широких пределах 5-2500 КДа, их логарифмическая вязкость колеблется в интервале 0.10–6.50 дл/г. Установлено, что ММ при формировании виниловых ПИЖ определяется в основном природой аниона [196]. При сравнении ПИЖ, получаемых метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, циклополимеризацией и радикальной полимеризацией, видно, что для последних характерна более высокая молекулярная масса [112]. Обнаружено, что при полимеризации МИЖ метакрилатного типа ММ формирующихся поликатионов выше, чем у соответствующих полианионов [120]. Наконец, ММ конденсационных ПИЖ обычно не превышает 80 КДа. Необходимо отметить, что при оценке молекулярной массы, логарифмической вязкости и т. п. ионных полимеров следует принимать во внимание, что ПИЖ, являясь подклассом полиэлектролитов, демонстрируют в растворах полиэлектролитный эффект. Подавление последнего возможно введением в раствор полиэлектролита низкомолекулярных солей, что приводит к экранированию зарядов на полимерной цепи и уменьшению электростатического отталкивания между ними и, следовательно, снижению степени разворачивания полииона [86].

Механические свойства пленок. Далеко не все из известных ПИЖ способны образовывать механически прочные пленки. Тем не менее

для многих областей применения пленкообразующие свойства представляют большой интерес. С одной стороны, многие ПИЖ, особенно полимеризационные, были синтезированы с целью получения ионнопроводящих покрытий. В связи с тем, что ионная проводимость полимеров тем выше, чем ниже их температура стеклования, наиболее проводящие метакрилатные ПИЖ при комнатной температуре представляют собой жидкие высоковязкие массы [112]. С другой стороны, особенно в случае поликонденсационных ПИЖ, образование хрупких пленок может свидетельствовать об их невысокой молекулярной массе. Тем не менее большинство полимеров, способных образовывать прочные пленки, были получены реакциями поликонденсации (σ до 81 МПа, ε до 12 % [185]). Показано также [122], что на механические свойства влияет природа аниона. Как правило, полимеры с фторированными гидрофобными анионами способны образовывать более прочные пленки, чем полимеры с галоген- или циансодержащими анионами.

Другие свойства. Востребованными свойствами ПИЖ являются их ионная проводимость, способность сорбировать и растворять CO_2 , электрохимическая стабильность и др. Эти специфические свойства подробнее рассмотрены в следующем разделе, посвященном применению ПИЖ.

8.3. Применение ПИЖ

8.3.1. Электролиты электрохимических устройств

Благодаря высокой проводимости, широкому окну электрохимической устойчивости, высокой термо- и хемостойкости ПИЖ применяют в качестве твердых электролитов в различных электрохимических устройствах. Обнаружено, что увеличение расстояния между основной полимерной цепью и ионным центром способствует понижению T_g и повышению ионной проводимости как поликатионов, так и полианионов; при одинаковых длине мостиковой группы и структуре ионов проводимость полианионов выше, а T_g ниже, чем у поликатионов; в полианионах для повышения ионной проводимости предпочтительными являются наименьшая по размеру цианосульфонилимидная группа, ковалентно связанная с макромолекулой, и противоион – катион 1,3-диалкилимидазолия. На примере поли-1-[2-(метакрилоилокси)пропил]-3-метилимидазолий бис-(трифторметансульфонил)имида было также установлено, что проводи-

мость понижается с ростом молекулярной массы ПИЖ и перестает меняться при $M_n > 400$ КДа.

Проводимость ПИЖ повышают наполнением ИЖ или солями. В зависимости от степени наполнения, полученные материалы могут представлять собой пленки или гели с проводимостью до 10^{-3} См/см при 25 °С [122]. Более широкое применение в качестве твердых полимерных электролитов находят сшитые ПИЖ (см., например, [197]), ионные полу- и взаимопроникающие полимерные сетки (полу-ВПС и ВПС) [136]. Особенностью таких систем является то, что сетчатые сополимеры нерастворимы и не переходят в вязкотекучее состояние, сохраняя форму пленок при температурах выше T_g и при наполнении ИЖ.

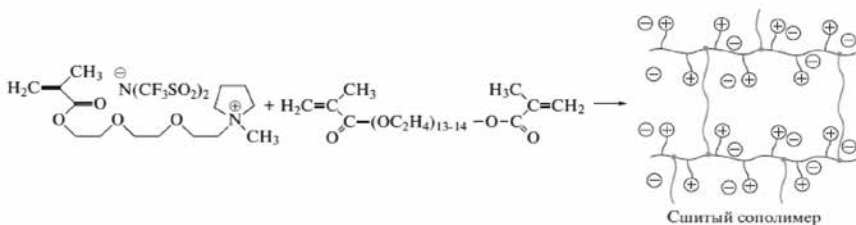


Рис. 8.40. Получение ионных ВПС

Для синтеза ВПС (рис. 8.40) проводят параллельно / последовательно реакции образования химически не взаимодействующих друг с другом взаимно переплетенных сетчатых полимеров. Примером могут служить одновременно осуществляемые радикальная полимеризация метакрилатных мономеров и отверждение эпоксидного олигомера: ионные полу- и ВПС сочетают в себе не только высокую ионную проводимость, но и хорошие деформационно-прочностные свойства пленок [135].

Li-батареи. Твердый полимерный электролит в химических источниках тока – важное приложение ПИЖ как ион-проводящих полимеров. В таких устройствах ионный полимер непосредственно контактирует с литием, поэтому важна его электрохимическая устойчивость и высокая чистота. Нежелательные примеси, в том числе следы влаги, могут окислять анод и выводить аккумулятор из строя. При использовании наиболее распространенных катионных ПИЖ в качестве сепараторов в литиевых батареях основной проблемой является отсутствие подвижных ионов лития, необходимых для переноса заряда. Ввиду этого ПИЖ катионного типа наполняют солями лития или растворами солей лития в ИЖ. Впервые трехкомпонентные ион-проводящие пленки, состоящие из ПИЖ [поли(диаллилдиметиламмоний)-

бис(трифторосульфонилимид)], ИЖ и литиевой соли в качестве твердого электролита литиевых батарей предложил использовать Meserreyes с сотр. [110]. Собранные Li/LiFePO₄-аккумуляторы отличаются высокой удельной емкостью (140 мА·ч/г) при скорости разряда C/10. Понизить рабочую температуру ячейки до 40 °С при высоких показателях емкости (160 мА ч/г) и скорости заряда (C/10) удалось, используя дикатионную ПИЖ с (CF₃SO₂)₂N анионом [110].

В отличие от катионных, анионные ПИЖ сами могут служить источником положительно заряженных ионов лития и быть использованы в качестве полимерного электролита без добавления солей лития [200]. Так, ионная проводимость анионных блок-сополимеров, синтезированных полимеризацией 4-стиролсульфонил(трифторметилсульфонил)имида лития в присутствии макроинициатора на основе полиэтиленоксида, достигала $1.3 \cdot 10^{-5}$ См/см при 60 °С [201]. Это позволило применить их для создания Li/LiFePO₄-аккумуляторов, работающих в диапазоне температур 60–80 °С с емкостью до 160 мА ч/г.

В целом, можно заключить, что, по сравнению с промышленно используемым электролитом на основе смеси *полиэтиленоксид / литиевая соль*, применение ПИЖ в аккумуляторах обеспечивает следующие преимущества: снижение рабочей температуры от 80 до 40 °С; подавление кристаллизации полимерной матрицы; увеличение скорости заряда, выхода по току и количества циклов *заряд / разряд* за счет повышения проводимости полимерной матрицы.

В **топливных элементах** протонпроводящая мембрана может быть сформирована на основе ПИЖ. В отличие от используемого полимера Nafion®, ПИЖ с сульфогруппами характеризуются не только протонной, но и ионной проводимостью при невысоких температурах, что позволило успешно использовать их в качестве мембран при сборке водородных и метанольных топливных элементов [202]. Переход к более дешевым катализаторам на основе серебра, железа, кобальта или никеля был невозможен без изменения технологии и применения гидроксилпроводящих мембран. Появление катионных ПИЖ с анионами OH⁻, устойчивых к щелочной среде при температурах до 80 °С, позволило перейти к созданию новых более дешевых топливных элементов [203]. С целью повышения проводимости гидроксилпроводящих мембран были синтезированы различные сополимеры (**рис. 8.41**) на основе ионных и нейтральных мономеров (мембраны с проводимостью порядка 10^{-2} См/см при 25 °С, стабильно функционирующие в щелочной среде при 60 °С) [203].

Солнечные элементы. Синтез высокопроводящих ПИЖ позволил использовать их в гретцелевских ячейках без добавления растворителей и сконструировать гибкие прочные батареи, не требующие тща-

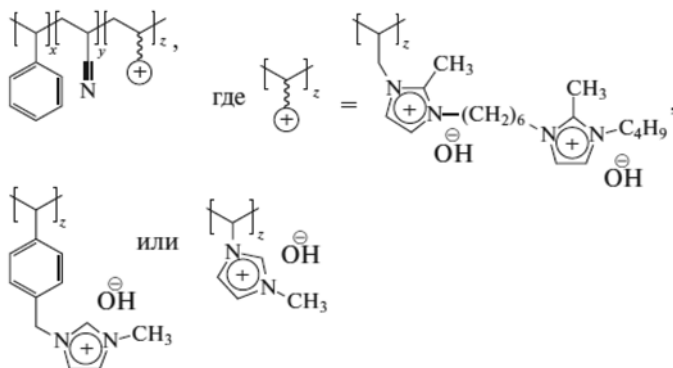


Рис. 8.41. Катионные ПИЖ с анионами OH

тельной герметизации [205]. Как правило, ПИЖ выступали не только в качестве полимерного связующего, наполненного различными компонентами, но и проводящей матрицей и дополнительным источником анионов I^-/I_3^- для переноса энергии. В целом, эффективность преобразования энергии при интенсивности облучения 100 мВт/см^2 для ячеек Гретцеля на основе ПИЖ варьировалась в пределах 4–6 % [203]. Используя комбинированный электролит на основе ПИЖ и поли-3,4-этилендиокситиофена, удалось повысить эффективность ячеек до 8 % [206].

Суперконденсаторы. Высокая ионная проводимость и электрохимическая стабильность ПИЖ послужили основой их использования в качестве связующих для электрода и / или электролитов при создании твердотельных ионисторов (суперконденсаторов) [112]. Trigueiro с сотр. [112] применили ПИЖ для модификации графеновых электродов. Нанесение ионного полимера на поверхность электродов дало возможность улучшить контакт между электролитом на основе ИЖ (1-метил-1-пропилпирролидиний бистрифторметансульфонилимид) и углеродом, а также облегчило диффузию ионов в электрод, что привело к увеличению удельной емкости суперконденсатора на 130 % (до 75 Ф/г) по сравнению с ионистором на немодифицированных электродах.

Электрохромные устройства. Аналогично Li-аккумуляторам ПИЖ использованы в качестве электролита и при создании твердотельных электрохромных устройств, так называемых «умных окон», в которых прозрачность меняется под действием электрического тока. Была синтезирована ПИЖ с высокой ионной проводимостью ($6.9 \cdot 10^{-5} \text{ См/см}$ при 25°C), что позволило создать полностью твердотельные полимерные электрохромные устройства без добавления

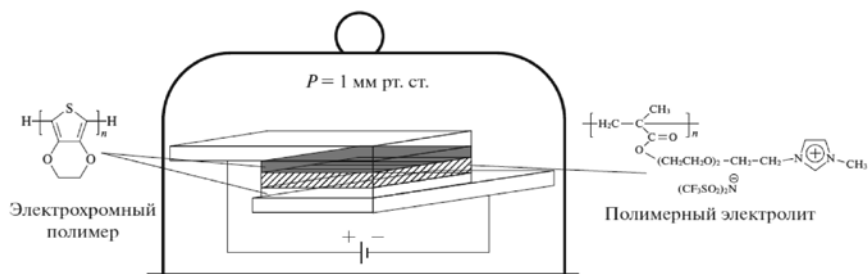


Рис. 8.42. Схема устройства «умного» стекла

ИЖ (рис. 8.42). Такие «смарт-стекла» отличаются быстрым переключением (3.0–4.5 с), высоким коэффициентом эффективности окрашивания (390–430 см²/Кл) и способностью работать в вакууме [120].

Искусственные мышцы. В 2012 году Long и др. [207, 208] создали искусственные мышцы на основе двухкомпонентного электролита ПИЖ / ИЖ. Пленки из ионных сополимеров покрывали с обеих сторон электропроводящим композитом и погружали в ИЖ, с боков наносили золотое покрытие, играющее роль токосъемников. При подключении к источнику тока такие искусственные мышцы в виде пленок отклоняются до 0.34 мм⁻¹ за 20 с [209]. Искусственные мышцы с ПИЖ характеризуются хорошими деформационно-прочностными свойствами и возможностью работы с низким рабочим напряжением (> 4 В).

Органические светодиоды. Полиэлектролиты в твердотельных органических диодах должны выполнять не только роль связующей и проводящей матрицы, но и служить источником анионов для переключения состояния люминесцентных полимеров, представляющих собой активный слой. Marcilla с сотр. [210] использовали катионные ПИЖ при создании органических светодиодов со структурой ИТО-стекло (анод) / композитный слой ПИЖ – электропроводящий полимер / алюминий (катод). Было обнаружено, что добавление поли-1-винил-3-этилимидазолий бис-(трифторметансульфонил)имида в активный слой светоизлучающего диода с люминесцентным полимером приводит к увеличению максимальной яркости с 10–20 до 2000–4000 кд/м² и снижению рабочего напряжения с 7 до 3.6–4.0 В по сравнению с полимерным светодиодом без ПИЖ [210].

Транзисторы. При использовании ПИЖ Namedi и др. [211] удалось усовершенствовать полимерные транзисторы, применяемые для создания электронной ткани (е-ткани). Обычно транзисторы для е-тканей представляют собой четырехслойные структуры из электропроводящих полимерных волокон, нанесенных на ткань. Среди недо-

статков такой конструкции называют высокие рабочие напряжения, необходимость в изолировании узлов пересечения проводящих полимерных волокон и нестабильность при механическом воздействии. Для улучшения технологических характеристик было предложено покрыть композитные полимерные волокна, состоящие в основном из поли-3-гексилтиофена, смесью имидазолиевой ПИЖ и ИЖ. Созданные таким способом тканевые транзисторы отличались работой при малых напряжениях (< 1 В) и высоких частотах (до 330 Гц).

8.3.2. Сорбция и разделение газов

Благодаря открытой в 2000-х гг. высокой растворимости углекислого газа в ИЖ и использованию последних для сорбции CO_2 [212] в дальнейшем появился интерес и к применению ПИЖ как высокомолекулярных аналогов органических солей в процессах сорбции и разделения газов.

Сорбция углекислого газа. Показано, что на сорбцию CO_2 полиэлектролитом влияют следующие параметры: природа катиона и аниона ПИЖ, структура основной полимерной цепи, строение спейсера, ММ полиэлектролита и его способность к поглощению атмосферной влаги [212]. Сравнение свойств ряда ПИЖ (рис. 8.43) приводит к заключению, что захватывание наибольшего количества углекислого газа (1–22 мг CO_2 /г полимера) при одинаковых температуре и давлении (25 °С и 0.7–1.0 атм.) достигается при использовании хинуклидиниевых катионов и фторированных анионов (в основном тетрафторборатного и гексафторфосфатного) [158].

При этом наилучшие результаты получены при переходе от линейных ПИЖ к их сшитым аналогам, причем ММ полиэлектролита лишь

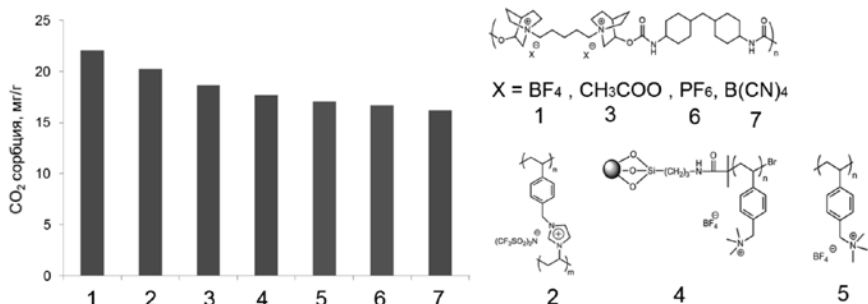


Рис. 8.43. ПИЖ, обладающие самой высокой CO_2 сорбцией (25 °С и 0.7–1.0 атм.)

незначительно влияет на способность полимера улавливать CO_2 [212]. Основными преимуществами ПИЖ оказались: способность к удерживанию довольно больших количеств CO_2 ; легкость синтеза; селективность, высокая стабильность к многократному использованию и безопасность для окружающей среды. Однако по объему захватывания углекислого газа ПИЖ всё еще значительно уступают таким материалам, как цеолиты, силикагели и уголь, предоставляя исследователям широкие возможности для дальнейшей модификации структуры и улучшения свойств [212].

Разделение смесей газов с CO_2 . Одной из основных проблем мембранного газоразделения является поиск полимеров с оптимальным соотношением транспортных параметров (селективности и проницаемости). Селективность по CO_2 в ионных полимерах превышает селективность наполненных ИЖ мембран (при одинаковом строении пары катион / анион для ПИЖ и ИЖ) [213–215]. Показано, что на газотранспортные характеристики пленок ПИЖ сильно влияют тип полимерной цепи, структура катиона и аниона, длина и природа заместителя при кватернизованном атоме азота [216]. Наиболее эффективными для разделения CO_2 при сохранении высоких значений проницаемости оказались полимеры с дицианамидным, тетрацианоборатным или бис-(трифторметансульфонил)имидным анионами. Marrucho с сотр. показали [216], что при одинаковом анионе аммониевые ПИЖ превосходят полимеры с кватернизованными гетероциклами по селективности, в то время как пиридиниевые полиэлектролиты демонстрируют наибольший коэффициент проницаемости по CO_2 . При наполнении ПИЖ структурно близкими ИЖ проницаемость композитных мембран углекислым газом значительно улучшается, однако по сравнению с пленками ионных полимеров селективность по CO_2 становится ниже. На примере мембран полидиаллилдиметиламмоний бис-(трифторметансульфонил)имида было показано, что концентрация ИЖ, при которой достигается оптимальное сочетание высоких $P(\text{CO}_2) = 105.5$ селективности ($\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 18.7$ и $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 30.3$) и проницаемости (Баррер) составляет 40 масс.% [215]. Пленки большинства полимеризационных ПИЖ характеризуются низкой T_g и невысокими прочностными свойствами. В отличие от них, пленки ионных конденсационных полимеров, например полиимидов, характеризуются большими прочностью и теплостойкостью. Мембраны из этих полимеров выдерживают давление до 20 атм и селективно отделяют углекислый газ от азота или метана, показывая $P(\text{CO}_2) = 4.59$ Баррер, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 19.6$ и $\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4) = 13.1$ для наполненных ионных полибензимидазолов [185] и $P(\text{CO}_2)$ до 85 Баррер, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$ до 33.9 и

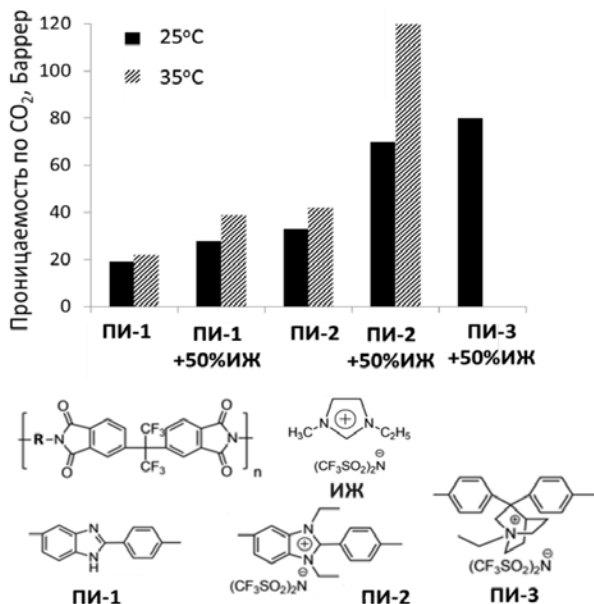


Рис. 8.44. Газопроницаемость по CO_2 ионных ПИ при различных температурах

$\alpha(\text{CO}_2/\text{CH}_4)$ до 24.6 при 20 °С для наполненных ионных полиимидов, соответственно (**рис. 8.44**).

К настоящему времени наилучшие результаты по газопроницаемости достигнуты для наполненных мембран, состоящих из поли-1-винил-3-бутилимидазолий дицианамида и (1-этил-3-метилимидазолий)дицианамида ($P(\text{CO}_2) = 254$ Баррер, $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2) = 51$) [216].

Разделение смеси газов этан – этилен. ПИЖ находят применение и в качестве разделительных мембран для смесей *этан – этилен*. Благодаря ионной природе ПИЖ могут смешиваться не только с ИЖ, но и с различными солями металлов, что сделало возможным синтез тройных композитов состава *ПИЖ – ИЖ – соль серебра*. Пленки такого состава способны селективно выделять алкены из их смесей с алканами [112]. Показано, что с увеличением содержания ИЖ в полимерной матрице улучшается проницаемость, а при повышении концентрации серебряной соли – селективность разделения смеси *этан – этилен*. При этом мембраны характеризуются оптимальным сочетанием высокой газопроницаемости ($P(\text{C}_2\text{H}_4) = 13.1$ Баррер) и селективности ($\alpha(\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6) = 7.24$). Стабильность работы мембран в темноте в течение длительного времени, а также простота их формирования откры-

вают широкие возможности для реализации таких процессов в промышленном масштабе и, соответственно, удешевления производства алкенов за счет многократного рецикла алканов.

8.3.3. Жидкофазная сорбция

Микроэкстракция

Учитывая высокую сорбционную способность ПИЖ к различным соединениям, было предложено их использование в качестве адсорбентов для твердофазной микроэкстракции (solid-phase microextraction – SPME) [217]. Суть метода заключается в следующем: ПИЖ в виде тонкой пленки наносят на поверхность пористой иглы, которую затем погружают в исследуемый образец, где происходит избирательная сорбция химических веществ ионным полимером; затем игла вынимается и помещается в нагретый инжектор газового хроматографа, в котором за счет разницы температур протекает десорбция и анализ выделившихся веществ. Твердотельная микроэкстракция легко автоматизируема и может быть использована для контроля качества продуктов питания, например, содержания летучих веществ в сырах и различных компонентов в пиве [218]. Этот метод применим для контроля качества воды и селективного обнаружения таких растворенных веществ, как сложные эфиры, полициклические ароматические углеводороды и CO_2 [219]. По сравнению с ранее используемыми в микроэкстракции ИЖ среди преимуществ ПИЖ можно выделить а) образование прочных пленок на поверхности иглы, что предотвращает попадание сорбента в газовый хроматограф, а также в исследуемые образцы; б) высокую термостойкость покрытий, что позволяет повысить температуру инжектора и, соответственно, улучшить десорбцию и качество анализа; в) широкие возможности по подбору структуры ПИЖ для избирательной сорбции отдельных соединений; г) возможность многократного использования иглы с полимерным покрытием.

Хроматография. Известны исследования в области синтеза пористых сшитых ПИЖ и их использования в качестве сорбентов в различных видах хроматографии [220]. Наполнители на основе ПИЖ отличаются ионной природой и высокой полярностью, что позволяет успешно разделять различные вещества, например, белки при создании лекарств [220].

8.3.4. Химические сенсоры

Хорошая совместимость полиэлектролитов с углеродными материалами, высокая ионная проводимость и легкость синтеза наночастиц металлов в матрице ионного полимера предопределили применение ПИЖ и композитных материалов на их основе в селективных электродах и датчиках [112].

Селективные электроды. ПИЖ используют для приготовления композитных электрохимических сенсоров, чувствительных к пероксидам [221]. Полимеризацией бромида 1-винил-3-этилимидазолия на поверхности мезопористого углерода получают ПИЖ, в которой ион брома замещают на анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. При нагревании такой ПИЖ в СВЧ-печи анион разлагается с образованием наночастиц Pt диаметром до 1.9 нм. Полученные электроды со структурой *Pt / ПИЖ / мезопористый углерод* демонстрируют высокую чувствительность (24.43 мкА/ммоль) и низкий предел обнаружения H_2O_2 (0.08 мкмоль) [221]. Аналогично синтезируют наночастицы Pt и в матрице ПИЖ, нанесенной на углеродные нанотрубки [222]. Полученный полимерный композит наполняют ферментом (глюкозооксидазой) и используют для создания биосенсоров на глюкозу. Электроды характеризуются высокой чувствительностью (28.28 мкА/моль см^2), широким интервалом определения (10 мкмоль – 12 ммоль) и могут быть использованы для анализа глюкозы в человеческой крови без дополнительной подготовки.

Датчики. Известны датчики углекислого газа на основе полупроводниковых одностенных углеродных нанотрубок, покрытых полиэтиленмином и крахмалом. При этом в присутствии CO_2 электрическое сопротивление таких сенсоров значительно понижается. Активный материал сенсоров усовершенствован с использованием в качестве оболочки нанотрубок гидрофобного поли[1-(4-винилбензил)-3-мети-лимидазолий] тетрафторбората [223], что позволило устранить влияние влажности воздуха на погрешность анализа содержания CO_2 . Такие сенсоры на основе ПИЖ позволяют селективно, почти количественно, определять CO_2 в воздухе с низким пределом обнаружения (0.05 %) [223].

Принципиально иной тип датчиков CO_2 был предложен в работе [224]. На пластину кварцевого резонатора наносили пленку ПИЖ, способную селективно поглощать углекислый газ. В атмосфере, содержащей CO_2 , масса полимерного слоя обратимо увеличивалась за счет сорбции газа, что соответственно изменяло резонансную частоту прибора.

8.3.5. Катализ

Было проанализировано три различных подхода. Первый предполагал использование линейных или шитых ПИЖ с наиболее распространенными анионами, например, галогенидными или трифторметансульфатным [225]. Такие полимеры проявили каталитический эффект в гетерогенной переэтерификации трипальмитина метанолом и циклоприсоединении CO_2 к эпоксидам [225]. Второй подход состоял в обмене галогенидных анионов ПИЖ на специфические анионы, известные своей каталитической активностью: $\text{Se}(\text{OCH}_3)$ [226]. Полученные таким образом полимерные катализаторы использовали для гидроксирования бензола пероксидом водорода, получения дигидропиримидинов по методу Biginelli и карбонилирования анилина [112]. Третий подход заключался в депротонировании имидазольного катиона ПИЖ и получении поли-N-гетероциклических карбенов, которые за счет неподеленной пары электронов катализировали реакции переэтерификации, конденсации бензоина и кросс-сочетания по Сузуки [112].

8.3.6. Другие области применения

Известны и другие примеры апробирования ПИЖ для решения ряда специфических задач. Предложено использовать ПИЖ для получения углеродных материалов, в том числе и легированных азотом. С этой целью различные ПИЖ подвергали пиролизу при 900–1000 °C. Было установлено, что морфология получаемого углеродного материала зависит от природы полиэлектrolита [227].

С 2011 г. ПИЖ начали применять для создания люминесцентных материалов. Синтез их осуществляли двумя способами: сополимеризацией МИЖ с мономерами, содержащими люминесцентные группы, или введением в боковую цепь ПИЖ фрагментов, способных к специфической координации с лантанидами, например, комплексами $\text{Eu}(\text{III})$ [228]. Введением азобензольных фрагментов в состав аниона ПИЖ получали жидкокристаллические полиэлектrolиты, демонстрирующие двойное лучепреломление при облучении [229]. ПИЖ нашли применение и в биологии для невирусной доставки генов, а также в качестве антибактериальных покрытий [229].

Мессереуес с сотр. [230] впервые применили ПИЖ в качестве материалов электродов для Li-батарей. Благодаря способности имидных циклов обратимо принимать электрон с помощью карбонильной группы (енолизация), ионные ПИ в смеси с активированным углем способны заменить дорогостоящие катодные материалы в

Li-батареях. Полученные аккумуляторы с литиевым анодом демонстрировали среднюю удельную емкость 75 мА×ч/г в течение 100 циклов перезарядки при скорости заряд / разряд С/5.

Заключение

К настоящему моменту ИЖ в качестве растворителя опробованы практически во всех основных процессах полимеризации и поликонденсации. Несмотря на то, что первоначально интерес к ИЖ заключался в замене легковоспламеняемых, летучих органических растворителей, было обнаружено влияние ИЖ на фундаментальные химические реакции. Использование ИЖ в качестве растворителя для радикальной полимеризации позволяет получать более высокомолекулярные полимеры, чем в неионных органических растворителях, вследствие увеличения скорости роста и уменьшения скорости обрыва цепи. Применение ИЖ в псевдоживой полимеризации облегчает очистку полимера от катализатора и обеспечивает возможность его многократного использования. Для ионной и фотополимеризации, а также реакций поликонденсации ИЖ за счет специфических взаимодействий с мономерами, макрорадикалами или инициаторами могут также выступать катализатором или соинициатором процесса. ИЖ, благодаря растворяющей способности, позволяют включать биологические фрагменты (белки, ферменты и т. д.) в полимерные системы в неденатурирующей среде.

Однако ИЖ в роли растворителей имеют и свои недостатки. Одним из них является высокая вязкость, осложняющая переработку полимеров. Можно также отметить и весьма высокую стоимость ИЖ и наличие в них примесей. Присутствие остаточных ионов галогенидов или металлов может стимулировать побочные процессы, а также влиять на электрохимические свойства полимера.

В литературе известно немного примеров применения ИЖ в полимеризации с раскрытием цикла, ионной полимеризации и поликонденсации. По-прежнему актуальна проблема синтеза новых ИЖ со специфическими заданными свойствами, способных решить проблемы их высокой вязкости и контроля взаимодействия с катализаторами / инициаторами для различных синтетических полимерных процессов.

Дальнейшее внедрение ИЖ в полимерную химию привело к созданию полимеров, содержащих фрагменты ИЖ. ПИЖ сочетают способность к формированию пленок, мембран, покрытий и волокон со

свойствами ИЖ (высокая ионная проводимость, электрохимическая стабильность и т. д.). Подбором ионных пар ПИЖ можно в широких пределах регулировать растворимость полиэлектролита, его гидрофильность, ионную проводимость, тепло- и термостойкость. Однако, несмотря на то, что к настоящему времени синтезированы разнообразные ПИЖ, отличающиеся строением катиона, природой аниона, наличием ионных центров в основной или боковой цепи полимера, для дальнейшего практического использования таких полимеров необходимо повышение их ионной проводимости, улучшение газотранспортных характеристик и других свойств, а также более глубокое изучение зависимости между их структурой и свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 03-03-33176_а, 10-03-00391_а, 13-03-00343_а, 14-29-04039_офи_м, 14-03-31953_мол_а, 16-03-00768_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Выгодский Я. С., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Ионные жидкости – новые перспективные среды для органического и полимерного синтеза // Высокомолек. соед. С. – 2001. – Т. 43. – С. 2350–2368.
2. Carlin R. T., Osteryoung R. A., Wilkes J. S., Rovang J. Studies of titanium (IV) chloride in a strongly Lewis acidic molten salt: electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy // Inorg. Chem. – 1990. – Vol. 29. № 16. – P. 3003–3009.
3. Carlin R. T., Wilkes J. S. Complexation of metallocene dichloride (Cp_2MCl_2) in a chloroaluminate molten salt: Relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis // J. Mol. Catal. – 1990. – Vol. 63. № 2. – P. 125–129.
4. Hong K., Zhang H., Mays J. W., Visser A. E., Brazel C. S., Holbrey J. D., Reichert W. M., Rogers R. D. Conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids: a green approach to commodity polymers with practical advantages // Chem. Commun. – 2002. – № 13. – P. 1368–1369.
5. Выгодский Я. С., Мельник О. А., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Радикальная полимеризация метилметакрилата в ионных жидкостях // Высокомолек. соед. А. – 2004. – Т. 46. № 4. – С. 598–603.
6. Выгодский Я. С., Мельник О. А., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Радикальная полимеризация и сополимеризация акрилонитрила в ионных жидкостях // Высокомолек. соед. Б. – 2005. – Т. 47. № 4. – С. 704–709.
7. Zhang H., Bu I., Li M., Hong K., Visser A. E., Rogers R. D., Mays J. W. Ionic liquids industrial application for green chemistry, ed. R.D. Rogers and K.R. Seddon // ACS Symposium. – Michigan university – 2001. – P. 818.
8. Scott M. P., Brazel C. S., Benton M. G., Mays J. W., Holbrey J., Rogers R. Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate) // Chem. Commun. – 2002. – № 13. – P. 1370–1371.
9. Harrison S., Mackenzie S. R., Haddleton D. M. Unprecedented solvent-induced acceleration of free-radical propagation of methyl methacrylate in ionic liquids // Chem. Commun. – 2002. – № 23. – P. 2850–2851.

10. *Harrisson S., Mackenzie S. R., Haddleton D. M.* Pulsed laser polymerization in an ionic liquid: strong solvent effects on propagation and termination of methyl methacrylate // *Macromolecules*. – 2003. – Vol. 36. № 14. – P. 5072–5075.
11. *Barth J., Buback M., Schmidt-Naake G., Woecht I.* Termination kinetics of free-radical polymerization in ionic liquids // *Polymer*. – 2009. – Vol. 50. № 24. – P. 5708–5712.
12. *Beuerman S.* Solvent Influence on Propagation Kinetics in Radical Polymerizations Studied by Pulsed Laser Initiated Polymerizations // *Macromol. Rapid Commun.* – 2009. – Vol. 30. – P. 1066–1088.
13. *Polenz I., Tehernook I., Friedrich J., Schmidt F. G., Spange S.* Kinetic Study on the Catalytic Effect of Ionic Liquids on the Polymerization of Methyl Methacrylate Co-initiated by Imine Bases // *Macromol. Chem. and Phys.* – 2015. – Vol. 216. № 4. – P. 386–394.
14. *Cheng L., Zhang Y., Zhao T., Wang H.* Free Radical Polymerization of Acrylonitrile in Green Ionic Liquids // *Macromol. Symp.* – 2004 – Vol. 216. № 1. – P. 9–16.
15. *Puttick S., Davis A. L., Butter K., Lambert L., Harfi J. El., Irvine D. J., Whitaker A. K., Thurecht K. J., Licence P.* NMR as a probe of nanostructured domains in ionic liquids: Does domain segregation explain increased performance of free radical polymerisation? // *Chem. Sci.* – 2011. – Vol. 2. – P. 1810–1816.
16. *Zhang H., Hong K., Mays J. W.* Ionic Liquids in Polymer Systems: solvents, additives, and novel applications, ed. *Rogers and C. S. Brazel* // *ACS Symposium series 913*, ACS Press, Washington, dc, 2005. – P. 206.
17. *Strehmel V., Laschewsky A., Wetzel H., Gornitz E.* Free Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate in Ionic Liquids // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. № 3. – P. 923–930.
18. *Strehmel V.* Selection of Ionic Liquids for Free Radical Polymerization Processes // *Macromol. Symp.* – 2007. – Vol. 254. № 1. – P. 25–33.
19. *Strehmel V., Reynaud E., Wetzel H., Gornitz E., Laschewsky A.* Aspects of Free Radical Polymerization of Styrene and n-Butylmethacrylate in Imidazolium Tosylates // *Macromol. Symp.* – 2008. – Vol. 275. – P. 242–249.
20. *Vygodskii Y. S., Sapozhnikov D. A., Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Ignat'ev N. V., Schulte M., Vlasov P. S., Malysheva I. A.* New ionic liquids with hydrolytically stable anions as alternative to hexafluorophosphate and tetrafluoroborate salts in free radical polymerization and in the preparation of ion conducting composites // *Polymer J.* – 2011. – Vol. 43. № 2. – P. 126–135.
21. *Mather B. D., Reinartz N. M., Shiflett N. M. B.* Polymerization of Vinyl Fluoride in Ionic Liquid and Ionic Solutions // *Polymer*. – 2016. – Vol. 82. – P. 295–304.
22. *Dietlin C., Podgorska-Golubska M., Andrzejewska E.* The efficiency of photoinitiators in ionic liquids // *J. Photochem. Photobiol. A*. – 2014. – Vol. 281. – P. 8–17.
23. *Whitley J. W., Home W. J., Danielsen S. P. O., Shannon M. S., Marshall J. E., Hayward S. H., Gaddins C. J., Bara J. E.* Enhanced Photopolymerization Rate & Conversion of 1-vinylimidazole in the Presence of Lithium Bistriflimide // *Eur. Polym. J.* – 2014. – Vol. 60. – P. 92–97.
24. *Andrzejewska E., Dembna A. D.* // Photopolymerization kinetics and molecular interactions in methacrylate-imidazolium based ionic liquid systems // *Polimery*. – 2014. – Vol. 59. – P. 459–465.
25. *Zhang H., Hong K., Mays J. W.* Synthesis of Block Copolymers of Styrene and Methyl Methacrylate by Conventional Free Radical Polymerization in Room Temperature Ionic Liquids // *Macromolecules*. – 2002. – Vol. 35. № 6. – P. 5378–5741.
26. *Zhang H., Hong K., Jablonsky M., Mays J. W.* Statistical radical copolymerization of styrene and methyl methacrylate in a room temperature ionic liquid // *Chem. Commun.* – 2003. – Vol. 12. – P. 1356–1357.
27. *Biedron T., Kubisa P.* Atom transfer radical polymerization of acrylates in an ionic liquid: Synthesis of block copolymers // *Polym. Chem.* – 2002. – Vol. 40. № 16. – P. 2799–2809.

28. Carmichael A. J., Haddleton D. M., Bon S. A. F., Seddon K. R. Copper (I) mediated living radical polymerisation in an ionic liquid // Chem. Commun. – 2000. – № 14. – P. 1237–1238.
29. Biedron T., Kubisa P. Atom-Transfer Radical Polymerization of Acrylates in an Ionic Liquid // Macromol. Rapid Commun. – 2001. – Vol. 22. № 15. – P. 1237–1242.
30. Biedron T., Kubisa P. Ionic liquids as reaction media for polymerization processes: atom transfer radical polymerization (ATRP) of acrylates in ionic liquids // Polym. Int. – 2003. – Vol. 52. – P. 1584–1588.
31. Sarbu T., Matyjaszewski K. ATRP of methyl methacrylate in the presence of ionic liquids with ferrous and cuprous anions // Chem. Phys. – 2001. – Vol. 202. – P. 3379–3391.
32. Ma H., Wan X., Chen X., Zhai Q. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in room-temperature ionic liquids // J. Polym. Sci., A: Polym. Chem. – 2003. – Vol. 41. № 1. – P. 143–151.
33. Ma H., Wan X., Chen X., Zhai Q. Reverse atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate in imidazolium ionic liquids // Polymer. – 2003. – Vol. 44. № 18. – P. 5311–5316.
34. Feng S., Xu W. J., Nakanishi K., Yamago S. Highly Controlled Organotellurium-Mediated Living Radical Polymerization (TERP) in Ionic Liquids (ILs). A New Role of ILs in Radical Reaction // ACS Macro Lett. – 2012. – Vol. 1. – P. 146–149.
35. Rocha N., Mendonca P., Mendes J. P., Simoes P. N., Popov A. V., Gualiashvili T., Serra A. C., Coelho J. F. Facile Synthesis of Well-Defined Telechelic Alkyne-Terminated Polystyrene in Polar Media Using ATRP With Mixed Fe/Cu Transition Metal Catalyst // Macromol. Chem. Phys. – 2012. – Vol. 214. № 1. – P. 76–84.
36. Nguyen V. H., Shimm J. J. Ionic liquid-mediated synthesis and self-assembly of poly(ethylene glycol)-block-polystyrene copolymer by ATRP method // Colloid Polym. Sci. – 2015. – Vol. 293. № 2 – P. 617–623.
37. Tran V. C., Nguyen V. N., Tuma D., Shimm J. J. Ionic liquid mediated synthesis of poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-block-methyl methacrylate)/Fe₃O₄ core-shell structured nanocomposite by ATRP method // Colloid Polym. Sci. – 2016. – Vol. 294. № 4. – P. 777–785.
38. Wang G. X., Lu M., Hou Z. H., Yang C. A., Liang E. X., Liu L. C., Wu H., Li X. L., Xu Y. X. Photo-induced atom transfer radical polymerization in ionic liquid // J. Polym. Res. – 2015. – Vol. 22. № 4. – P. 60.
39. Anastasaki A., Nikolaou V., Nurumbetov G., Truong N. P., Pappas G. S., Engeli N. G., Quinn J. F., Whittaker M. R., Davis T. P., Hadleton D. M. Synthesis of well-defined poly(acrylates) in ionic liquids via Copper (II)-mediated photoinduced living radical polymerization // Macromolecules. – 2015. – Vol. 48. № 15. – P. 5140–5147.
40. Zhang H., Hong K., Mays J. W. First report of nitroxide mediated polymerization in an ionic liquid // Polymer Bull. – 2004. – Vol. 52. № 1. – P. 9–16.
41. Ryan J., Aldabbagh F., Zetterlund P. B., Yamada B. First Nitroxide-Mediated Controlled/Living Free Radical Polymerization in an Ionic Liquid // Macromol. Rapid Commun. – 2004. – Vol. 25. № 9. – P. 930–934.
42. Brusseau S., Boyron O., Schikaneder S., Santini C. C., Charleux B. Nitroxide-Mediated Controlled/Living Radical Copolymerization of Methyl Methacrylate with a Low Amount of Styrene in Ionic Liquid // Macromolecules. – 2011. – Vol. 44. № 2. – P. 215–220.
43. Singha N. K., Pramanik N. B., Behera P. K., Chakrabarty A., Mays J. W. Tailor-made thermoreversible functional polymer via RAFT polymerization in an ionic liquid: a remarkably fast polymerization process // Green Chem. – 2016. – Vol. 18. – P. 6115–6122.
44. Zhou H., Liu C. G., Gao C. Q., Qu Y. Q., Shi K. Y., Zhang W. Q. Polymerization-induced self-assembly of block copolymer through dispersion RAFT polymerization in ionic liquid // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 2016. – Vol. 54. – P. 1517–1525.

45. *Uhring D., Mays J. W.* Experimental techniques in high-vacuum anionic polymerization // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2005. – Vol. 43. № 24. – P. 6179–6222.
46. *Biedron T., Kubisa P.* Chain transfer to ionic liquid in an anionic polymerization of methyl methacrylate // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2007. – Vol. 43. – P. 4168–4172.
47. *Kokubo H., Watanabe M.* Anionic polymerization of methyl methacrylate in an ionic liquid // *Polym. Adv. Technol.* – 2008. – Vol. 19. № 10. – P. 1441–1444.
48. *Vijayaraghavan R., Pringle J. M., McFarlane D. R.* Anionic polymerization of styrene in ionic liquids // *Eur. Polym. J.* – 2008. – Vol. 44. № 6. – P. 1758–1762.
49. *Diaz de Leon R., Cordova M. T. A.* Polymerization of 1,3-Butadiene with Several Catalytic Systems Based on Neodymium or Lithium in Presence of Ionic Liquids // *Macromol. Symp.* – 2013. – Vol. 325–326. – P. 194–202.
50. *Vijayaraghavan R., McFarlane D. R.* Living cationic polymerisation of styrene in an ionic liquid // *Chem. Commun.* – 2004. – № 6. – P. 700–701.
51. *Biedron T., Kubisa P.* Cationic polymerization of styrene in a neutral ionic liquid // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2004. – Vol. 42. № 13. – P. 3230–3235.
52. *Han L., Wu Y. B., Dan Y., Wang H., Zhang X. Q., Wei X. L., Guo W. L., Li S. X.* Characteristics and mechanism of styrene cationic polymerization in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid // *RSC Adv.* – 2016. – № 6. – P. 105322–105330.
53. *Zhang Q. Y., Guo W. L., Wu Y. B., Gong L. F., Li W., Li S. X., Shang Y. W., Yan D., Wang H.* Cationic polymerization of p-methylstyrene in selected ionic liquids and polymerization mechanism // *Polym. Chem.* – 2016. – № 7. – P. 5099–5112.
54. *Wu Y. B., Han L., Zhang X. Q., Mao J., Gong L. F., Guo W. L., Gu K., Li S. X.* Cationic polymerization of isobutyl vinyl ether in an imidazole-based ionic liquid: characteristics and mechanism // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 2560–2568.
55. *Yoshimitsu H., Kanazawa A., Kanaoka S., Aoshima S.* Cationic polymerization of vinyl ethers with alkyl or ionic side groups in ionic liquids // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 54. № 12. – P. 1774–1784.
56. *Forestiere A., Olivier-Bourbigou H., Saussine L.* Oligomerization of Monoolefines by homogeneous Catalysts. // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.* – 2009. – Vol. 64. № 6. – P. 649.
57. *Vijayaraghavan R., Macfarlane D. R.* Group transfer polymerisation in hydrophobic ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2005. – № 9. – P. 1149–1151.
58. *Fannin A. A., Floreani D. A., King L. A., Landers J. S., Piersma B. J., Stech D. J., Vaughn R. L., Wilkes J. S., Williams J. L.* Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities // *J. Phys. Chem.* – 1984. – Vol. 88. – P. 2614–2621.
59. *Carmichael A. J., Haddleton D. M.* Ionic Liquids in Synthesis. (Eds) *Wasserscheid P., Welton T.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2002. – P. 380.
60. *Ittel S. D., Johnson L. K., Brookhart M.* Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization // *Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 100. № 4. – P. 1169–1203.
61. *Pinheiro M. F., Mauler R. S., de Souza R. F.* Biphasic Ethylene Polymerization with a Diiminonickel Catalyst // *Macromol. Rapid Commun.* – 2001. – Vol. 22. № 6. – P. 425–428.
62. *Wasserscheid P., Gordon C. M., Hilgers C., Muldoon J. M., Dunkin I. R.* Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the firstbiphasic oligomerisation of ethene to higher α -olefins with cationic Ni complexes // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* – 2001. № 13. – P. 1186–1187.
63. *Mastroilli P., Nobile C. F., Gallo V., Suranna G. P., Farinola G.* Rhodium(I) catalyzed polymerization of phenylacetylene in ionic liquid // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – 2002. – Vol. 184. № 1–2. – P. 73–78.

64. *Klingshirn M. A., Broker G. A., Holbrey J. D., Shughnessy K. H., Rogers R. D.* Polar, Non-coordinating Ionic Liquids as Solvents for the Alternating Copolymerization of Styrene and CO by Cationic Palladium Catalysts // *Chem. Commun.* – 2002. № 13. – P. 1394–1395.
65. *Vygodskii Y. S., Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Filippov O. A., Shubina E. S., Bandar R., Buchmeiser M. R.* Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) in ionic liquids: Scope and limitations // *Macromolecules.* – 2006. – Vol. 39. № 23. – P. 7821–7830.
66. *Biedron T., Bednarek M., Kubisa P.,* Cationic Polymerization of 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetane in an Ionic Liquid // *Macromol. Rapid Commun.* – 2004. – Vol. 25. № 8. – P. 878–881.
67. *Kadokawa J., Iwasaki Y., Tagaya H.* Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate Catalyzed with Ionic Liquids: Imidazolium Chloroaluminate and Chlorostannate Melts // *Macromol. Rapid Commun.* – 2002. – Vol. 23. – P. 757–760.
68. *Kredatusova J., Benes H., Livi S., Pop-Georgievski O., Ecorchard P., Abbrent S., Pavlova E., Bogdal D.* Influence of ionic liquid-modified LDH on microwave-assisted polymerization of ϵ -caprolactone // *Polymer.* – 2016. – Vol. 100. – P. 86–94.
69. *S.-Sanchez A., Basterretxea A., Mantione D., Etxeberria A., Elizetxea C., de la Calle A., G.-Arrieta S., Sardon H., Mecerreyes D.* Organic-acid mediated bulk polymerization of ϵ -caprolactam and its copolymerization with ϵ -caprolactone // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 54. – P. 2394–2402.
70. *Choi U. H., Mittal A., Price T. L., Colby R. H., Gibson H. W.* Imidazolium-Based Ionic Liquids as Initiators in Ring Opening Polymerization: Ionic Conduction and Dielectric Response of End-Functional Polycaprolactones and Their Block Copolymers // *Macromol. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 217. № 11. – P. 1270–1281.
71. *Naudin E., Ho H. A., Branchaud S., Bresu L., Belanger D.* Electrochemical polymerization and characterization of poly(3-(4-fluorophenyl)thiophene) in pure ionic liquids. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – Vol. 106. – P. 10585–10593.
72. *Park T. J., Kim Y. S., Kan E., Lee S. H.* Influence of ionic liquids as solvents for the chemical synthesis of poly(3-octylthiophene) with FeCl_3 // *RSC Adv.* – 2015. – Vol. 5. – P. 25590–25593.
73. *Sekiguchi K., Atobe M., Fuchigami T.* Electrooxidative polymerization of aromatic compounds in 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate room-temperature ionic liquid // *J. Electroanal. Chem.* – 2003. – Vol. 557. – P. 1–7.
74. *Pringle J. M., Efthimiadis J., Howlett P. C., MacFarlane R., Chaplin A. B., Hall S. B., Officer D. L., Wallace G. G., Forsyth M.* Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids // *Polymer.* – 2004. – Vol. 45. – P. 1447–1453.
75. *Arjomandi J., Nematollahi D., Amani A.* Enhanced Electrical Conductivity of Polyindole Prepared by Electrochemical Polymerization of Indole in Ionic Liquids // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2014. – Vol. 131. – P. 40094 (1–5).
76. *Lagoutte S., Aubert P. H., Pinault M., Francois. V., Mayne-L'Hermite M., Chevrot C.* Poly(3-methylthiophene)/Vertically Aligned Multi-walled Carbon Nanotubes: Electrochemical Synthesis, Characterizations and Electrochemical Storage Properties in Ionic Liquids // *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 130. – P. 754–765.
77. *Lu B. Y., Zhang S. M., Qin L. Q., Chen S., Zhen S. J., Xu J. K.* Electrosynthesis of poly(3,4-ethylenedithiathienophene) in an ionic liquid and its electrochemistry and electrochromic properties // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 106. – P. 201–208.
78. *Dalmolin C., Biaggio S. R., Bocchi N., Rocha R. C.* Changes of electrochemical properties of polypyrrole when synthesized in a room-temperature ionic liquid // *Mater. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 147. – P. 99–104.
79. *Frank A. J., Honda K.* Visible-light-induced water cleavage and stabilization of n-type cadmium sulfide to photocorrosion with surface-attached polypyrrole-catalyst coating // *J. Phys. Chem.* – 1982. – Vol. 86. – P. 1933–1935.

80. Kobryanskii V. M., Arnautov S. A. Chemical synthesis of polyphenylene in an ionic liquid: The possibility of relative molecular mass regulation // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – P. 727–728.
81. Kobryanskii V. M., Arnautov S. A. Synthesis of poly(p-phenylene) in ionic liquid // Synth. Met. – 1993. – Vol. 55. – P. 1371–1376.
82. Arnautov S. A., Kobryanskii V. M. Study of new modifications of poly (p-phenylene) synthesis via oxidative polycondensation // Macromol. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 201. – P. 809–814.
83. Janiszewska L., Osteryoung R. A. Formation and electrochemistry of polyfluorene in ambient temperature ionic liquids // J. Electrochem. Soc. – 1988. – Vol. 135. – P. 116–122.
84. Pickup P. G., Osteryoung R. A. Electrochemical polymerization of pyrrole and electrochemistry of polypyrrole films in ambient temperature molten salts // J. Am. Chem. Soc. – 1984. – Vol. 106. – P. 2294–2299.
85. Выгодский Я. С., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. Синтез полимеров в ионных жидкостях – новых реакционных средах // Докл. АН. – 2001. – Т. 381. – С. 634–636.
86. Шаплов А. С. Синтез конденсационных полимеров в ионных жидкостях. Дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.06. – М.: ИХЭОС РАН, 2013. – 411 с.
87. Golovanov D. G., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. Cocrystal of an Ionic Liquid with Organic Molecules as a Mimic of Ionic Liquid Solution // Cryst. Growth Des. – 2005. – Vol. 5. № 1. – P. 337–340.
88. Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Lyssenko K. A., Antipin M. Yu., Urman Ya. G. Implementation of Ionic Liquids as green reaction and activating media for polycondensation processes // Polymer. – 2004. – Vol. 45. № 15. – P. 5031–5045.
89. Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Vygodskii Y. S. Direct polycondensation in Ionic Liquids // Eur. Polym. J. – 2004. – Vol. 40. № 9. – P. 2065–2075.
90. Vygodskii Y. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. Ionic liquids as novel reaction media for condensation polymers synthesis // Macromol. Rapid. Commun. – 2002. – Vol. 23. – P. 676–680.
91. Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Odinets I. L., Lyssenko K. A., Kurtova S. A., Timofeeva G. I., Iojoiu C., Sanchez J.-Y., Abadie M. J. M., Voytekunas V. Yu., Vygodskii Y. S. Novel phosphonated poly(1,3,4-oxadiazole)s: synthesis in ionic liquid and characterization // React. Func. Polym. 2008. – Vol. 68. № 1. – P. 208–224.
92. Taghavi M., Ghaemy M., Nasab S. M. A., Hassanzadeh M. Influence of ionic liquid on selective polycondensation of a new diamine-bisphenol: Synthesis and properties of polyamides and their composites with modified nanosilica // Polymer. – 2013. – Vol. 54. – P. 3828–3840.
93. Taghavi M., Alizadeh R., Ghaemy M. Preparation and properties of magnetic Fe₃O₄/poly(pyrimidine-amide) nanocomposites: Selective polyamidation of a bis(amino-pyrimidine-diol) compound in an ionic liquid // RSC Adv. – 2015. – Vol. 5. – P. 9581–9590.
94. Zhang S. D., Feret A., Lefebvre H., Tessier M., Fredet A. Poly(oxyalkylene) synthesis in Brønsted Acid Ionic Liquids // Chem. Commun. – 2011. – Vol. 47. – P. 11092–11094.
95. Gunaratne H. Q. N., Langrick C. R., Puga A. V., Seddon K. R., Whiston K. Production of polyetheretherketone in ionic liquid media // Green Chem. – 2013. – Vol. 15. – P. 1166–1172.
96. Kanetaka Y., Yamazaki Y., Kimura K. Preparation of Poly(ether ketone)s Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid by Polymerization in Ionic Liquid // Macromolecules. – 2016. – Vol. 49. – P. 1252–1258.
97. Rafiemanzelat F., Abdollahi E. Rapid Synthesis of New Block Copolyurethanes Derived from L-leucine-PEG in Ionic Liquids Under Microwave Irradiation // J. Appl. Polym. Sci. – 2012. – Vol. 123. – P. 1015–1023.

98. Lu J., Yan F., *Texter J.* Advanced applications of ionic liquids in polymer science // *Progress in Polym. Sci.* – 2009. – Vol. 34. – P. 431–438.
99. He Y. Y., Boswell P. G., Buhlmann P., Lodge T. P. Ion gels by self-assembly of a triblock copolymer in an ionic liquid // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111. № 18. – P. 4645–4652.
100. Bideau J. Le, Viau L., Vioux A. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials // *Chemical Society Reviews.* – 2011. – Vol. 40. № 2. – P. 907–925.
101. Tiyyapiboonthaiya C., Pringle G. M., MacFarlane D. R., Forsyth M., Sun J. Z. Polyelectrolyte-in-Ionic-Liquid Electrolytes // *Macromol. Chem. and Physics.* – 2003. – Vol. 204. – P. 2147–2154.
102. Fuller J., Breda A. C., Carlin R. T. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids // *J. Electroanal. Chem.* – 1998. – Vol. 459. – P. 29–34.
103. Carlin R. T., Fuller J. Ionic liquid-polymer gel catalytic membrane // *Chem. Commun.* – 1997. – P. 1345–1346.
104. Tiyyapiboonthaiya C., Macfarlane D. R., Sun J., Forsyth M. Polymer-in-ionic-liquid electrolytes // *Macromol. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 203. – P. 1906–1911.
105. Kawauchi T., Kumaki J., Okoshi K., Yashima E. Stereocomplex formation of isotactic and syndiotactic poly(methyl methacrylate)s in ionic liquids leading to thermoreversible ion gels // *Macromolecules.* – 2005. – Vol. 38. – P. 9155–9160.
106. Noda A., Watanabe M. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts // *Electrochim. Acta.* – 2000. – Vol. 45. – P. 1265–1270.
107. Li Z., Jiang J., Lei G., Gao D. Gel polymer electrolyte prepared by in situ polymerization of MMA monomers in room temperature ionic liquid // *Polym. Adv. Technol.* – 2006. – Vol. 17. – P. 604–607.
108. Eftekhari A., Saito T. Synthesis and Properties of polymerized ionic liquids // *European Polym. J.* – 2017. – Vol. 90. – P. 245–272.
109. Zhang S., Zhang J., Zhang Y., Deng Y. Nanoconfined ionic liquids // *Chemical reviews.* – 2016. – Vol. 117. № 10. – P. 6755–6833.
110. Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M. Poly(ionic Liquid)s: An Update // *Prog. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 38. № 7. – P. 1009–1036.
111. Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Vygodskii Y. S. // *Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids; Chapter 9: Polymer Ionic Liquids: Synthesis, Design and Application in Electrochemistry as Ion Conducting Materials.* eds. A. A. J. Torriero and M. J. A. Shiddiky – Nova Science, New York. – 2011. – P. 203–298.
112. Шаплов А. С., Понкратов Д. О., Выгодский Я. С. Полимерные аналоги ионных жидкостей: синтез, свойства, применение // *Высокомолек. соед. Б.* – 2016. – Т. 58. № 2. С. 63–135.
113. Ohno H. Design of Ion Conductive Polymers Based on Ionic Liquids // *Macromol Symp.* – 2007. – Vol. 249–250. – P. 551–556.
114. Jangu C., Long T. E. Phosphonium cation-containing polymers: From ionic liquids to polyelectrolytes // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55. – P. 3298–3304.
115. Ogihara W., Washiro S., Nakajima H., Ohno H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. № 13. – P. 2614–2619.
116. Sood R., Obadia M. M., Mudraboyina B. P., Zhang B., Serghei A., Bernard J., Drockenmuller E. 1, 2, 3-Triazolium-based poly (acrylate ionic liquid)s // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55. – P. 3314–3319.
117. Chen H., Choi J.-H., S.-de-la-Cruz D., Winey K. I., Elabd Y. A. Polymerized ionic liquids: the effect of random copolymer composition on ion conduction // *Macromolecules.* – 2009. – V. 42. – P. 4809–4816.

118. Nykaza J. R., Ye Y., Nelson R. L., Jackson A. C., Beyer F. L., Davis E. M., Page K., Sharick S., Winey K. I., Elabd Y. A. Polymerized Ionic Liquid Diblock Copolymers: Impact of Water/Ion Clustering on Ion Conductivity // *Soft Matter* – 2016. – Vol. 12. – P. 1133–1144.
119. Porcarelli L., Ali A. M., Rubatat L., Nair J. R., Shaplov A. S., Gerbaldi C., Mecerreyes D. Single-ion triblock copolymer electrolytes based on poly(ethylene oxide) and methacrylic sulfonamide blocks for lithium metal batteries // *J. Power Sources*. – 2017. – Vol. 364. – P. 191–199.
120. Понкратов Д. О. Полимерные ионные жидкости. Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.06. – М.: ИНЭОС РАН, 2014. – 196 с.
121. Shaplov A. S., Vlasov P. S., Lozinskaya E. I., Ponkratov D. O., Malyschkina I. A., Vidal F., Okatova O. V., Pavlov G. M., Wandrey C., Bhide A., Schönhoff M., Vygodskii Y. S. Polymeric ionic liquids: comparison of polycations and polyanions // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – P. 9792–9803.
122. Vygodskii Y. S., Mel'nik O. A., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Lyssenko A. K., Antipin M. Y., Golovanov D. G., Korlykov A. A., Ignat'ev N., Welz-Biermann U. The influence of ionic liquid's nature on free radical polymerization of vinyl monomers and ionic conductivity of the obtained polymeric materials // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – Vol. 18. – P. 50–63.
123. Hirao M., Ito K., Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts; N-alkylimidazolium salt derivatives // *Electrochim. Acta*. – 2000. – Vol. 45. – P. 1291–1294.
124. Marcilla R., Alcaide F., Sardon H., Pomposo J. A., Cristina P. G., Mecerreyes D. Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices // *Electrochem. Commun.* – 2006. – Vol. 8. – P. 482–488.
125. Kim S. H., Choi S. J., Park J. W., Cho H. N., Choi S. K. A New Class of Conjugated Ionic Polyacetylene. 2. Cyclopolymerization of Dihexyldipropargylammonium Salt by Metathesis Catalysts // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27. № 8. – P. 2339–2341.
126. Vygodskii Y. S., Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Vlasov P. S., Malyschkina I. A., Gavrilo-va N. D., Kumar S., Buchmeiser M. R. Cyclopolymerization of *N,N*-Dipropargylamines and *N,N*-Dipropargyl Ammonium Salts // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. № 6. – P. 1919–1928.
127. Yoon C.-B., Shim H.-K. Facile synthesis of new NLO-functionalized polyimides via Mitsunobu reaction // *J. Mat. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 2339–2344.
128. Li P., Zhao Q., Anderson J. L., Varanasi S., Coleman M. R. Synthesis of copolyimides based on room temperature ionic liquid diamines // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2010. – Vol. 48. № 18. – P. 4036–4046.
129. Gao R., Zhang M., Wang S.-W., Moore R. B., Colby R. H., Long T. E. Polyurethanes Containing an Imidazolium Diol-Based Ionic-Liquid Chain Extender for Incorporation of Ionic-Liquid Electrolytes // *Macromol. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 214. № 9. – P. 1027–1036.
130. Lin B., Qiu L., Qiu B., Peng Y., Yan F. A Soluble and Conductive Polyfluorene Ionomer with Pendant Imidazolium Groups for Alkaline Fuel Cell Applications // *Macromolecules*. – 2011. – Vol. 44. – P. 9642–9649.
131. Морозова С. М., Шаплов А. С., Лозинская Е. И., Мессерейес Д., Сардон Н., Власов П. С., Suárez-García F., Выгодский Я. С. Ионные полиуретаны и полимочевины: синтез, свойства и CO₂ сорбция // 7-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2017». – Москва, Россия. – 2017. – С. 46.
132. Wandrey C., Hernandez-Barajas J., Hunker D. Radical Polymerisation Polyelectrolytes // Ed. By H.-H. Kausch, K.-S. Lee. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, *Adv. Polym. Sci.* – 1999. – V. 145. – P. 123.
133. Tang J., Tang H., Sun W., Radosz M., Shen Y. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* – 2005. – Vol. 43. № 22. – P. 5477–5489.
134. Shaplov A. S., Ponkratov D. O., Vlasov P. S., Lozinskaya E. I., Komarova L. I., Malyschkina I. A., Vidal F., Nguyen G. T. M., Armand M., Wandrey C., Vygodskii Y. S. Synthesis and

- properties of polymeric analogs of ionic liquids // *Polymer Science B.* – 2013. – Vol. 55. – № 3–4. – P. 122–138.
135. *Shaplov A. S., Ponkratov D. O., Vlasov P. S., Lozinskaya E. I., Malyshkina I. A., Vidal F., Aubert P.-H., Armand M., Vygodskii Y. S.* Solid-state electrolytes based on ionic network polymers // *Polymer Science B.* – 2014. – Vol. 56. № 1–2. – P. 164–177.
 136. *Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Ponkratov D. O., Malyshkina I. A., Vidal F., Aubert P. H., Okatova O. V., Pavlov G. M., Komarova L. I., Wandrey C., Vygodskii Y. S.* Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide based “polymeric ionic liquids”: Synthesis, purification and peculiarities of structure–properties relationships // *Electrochim. Acta.* – 2011. – Vol. 57. – P. 74–90.
 137. *Shaplov A. S., Vlasov P. S., Lozinskaya E. I., Shishkan O. A., Ponkratov D. O., Malyshkina I. A., Vidal F., Wandrey C., Godovikov I. A., Vygodskii Y. S.* Thiol-Ene Click Chemistry as a Tool for a Novel Family of Polymeric Ionic Liquids // *Macromol. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 213. – P. 1359–1369.
 138. *Losada R., Wandrey C.* Non-Ideal Polymerization Kinetics of a Cationic Double Charged Acryl Monomer and Solution Behavior of the Resulting Polyelectrolytes // *Macromol. Rapid Commun.* – 2008. – Vol. 29. № 3. – P. 252–257.
 139. *Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Losada R., Wandrey C., Zdvizhkov A. T., Korlyukov A. A., Lyssenko K. A., Malyshkina I. A., Vygodskii Y. S.* Polymerization of the new double-charged monomer bis-1,3(N,N,N-trimethylammonium dicyanamide)-2-propylmethacrylate and ionic conductivity of the novel polyelectrolytes // *Polym. Adv. Techn.* – 2011. – Vol. 22. № 4. – P. 448–457.
 140. *Vygodskii Y. S., Mel'nik O. A., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Malyshkina I. A., Gavrilova N. D.* Synthesis and ionic conductivity of polymer ionic liquids // *J. Polym. Sci.: A.* – 2007. – Vol. 49. № 3. – P. 256–261.
 141. *Shaplov A. S., Goujon L., Vidal F., Lozinskaya E. I., Meyer F., Malyshkina I. A., Chevrot C., Teyssie D., Odinet I. L., Vygodskii Y. S.* Ionic IPNs as novel candidates for highly conductive solid polymer electrolytes // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* – 2009. – V. 47. – P. 4245–4266.
 142. *Vijayakrishna K., Jewrajka S. K., Ruiz A., Marcilla R., Pomposo J. A., Mecerreyes D.* Synthesis by RAFT and Ionic Responsiveness of Double Hydrophilic Block Copolymers Based on Ionic Liquid Monomer Units // *Macromolecules.* – 2008. – Vol. 41. № 17. – P. 6299–6308.
 143. *Favresse P., Laschewsky A.* New poly(carbobetaine)s made from zwitterionic diallylammonium monomers // *Macromol. Chem. Phys.* – 1999. – Vol. 200. № 4. – P. 887–895.
 144. *Cardoso J., Manrique R., Albores-Velasco M., Huanosta A.* Synthesis, characterization, and thermal and dielectric properties of three different methacrylate polymers with zwitterionic pendant groups // *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* – 1997. – Vol. 35. № 3. – P. 479–488.
 145. *Yan F., Texter J.* Solvent-Reversible Poration in Ionic Liquid Copolymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 2440–2495.
 146. *Nakashima T., Sakashita M., Nonoguchi Y., Kawai T.* Sensitized Photopolymerization of an Ionic Liquid-Based Monomer by Using CdTe Nanocrystals // *Macromolecules.* – 2007. – Vol. 40. – № 18. – P. 6540–6544.
 147. *Tang H., Ding S., Tang J., Radosz M., Shen Y.* Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl)ethyl methacrylate // *Conf. Proc. “AIChE Annual Meeting”.* Austin – 2004. – P. 10075–10085.
 148. *Tang H., Tang J., Ding S., Radosz M., Shen Y.* Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* – 2005. – Vol. 43. – P. 1432–1443.
 149. *Pont A. L., Marcilla R., Meatza I., Grande H., Mecerreyes D.* Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes // *J. Power Sources.* – 2009. – Vol. 188. № 2. – P. 558–563.

150. Kang K. L., Kim S. H., Cho H. N., Choi K. Y., Choi S. K. A new class of conjugated ionic polyacetylene. Cyclopolymerization of dihexyldipropargylammonium salts by metathesis catalysts // *Macromolecules*. – 1993. – Vol. 26. № 17. – P. 4539–4543.
151. Han H., Chen F., Yu J., Dang J., Ma Z., Zhang Y., Xie M. Ring-opening metathesis polymerization of functionalized cyclooctene by a ruthenium-based catalyst in ionic liquid // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* – 2007. – Vol. 45. № 17. – P. 3986–3993.
152. Suga T., Sakata M., Aoki K., Nishide H. Synthesis of Pendant Radical- and Ion-Containing Block Copolymers via Ring-Opening Metathesis Polymerization for Organic Resistive Memory // *ACS Macro Lett.* – 2014. – Vol. 3. – P. 703–707.
153. Lyoda T., Aiba M., Saika T., Hondat K., Shimidzu T. Cationic polypyrrole composites with anionic functional molecules // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. № 11. – P. 1765–1769.
154. Balanda P. B., Ramey M. B., Reynolds J. R. Water-soluble and Blue luminescent cationic polyelectrolytes based on poly(p-phenylene) // *Macromolecules*. – 1999. – Vol. 32. – P. 3970–3978.
155. Harrison B. S., Ramey M. B., Reynolds J. R., Svanhe K. S. Amplified Fluorescence Quenching in a Poly(p-phenylene)-Based Cationic Polyelectrolyte // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – Vol. 122. – P. 8561–8562.
156. Bondarev D., Zednjl J., Sloufova I., Sharf A., Prochazka M., Pfleger J., Vohlidal J. synthesis and Properties of Cationic Polyelectrolyte with Regioregular Polyalkylthiophene Backbone and Ionic-Liquid Like Side Groups // *J. Pol. Sci. A*. – 2010. – Vol. 48. – P. 3073–3081.
157. Zhao X., Pinto M. R., Hardison L. M., Mwaura J., Muller J., Jiang H., Witker D., Kleiman V. D., Reynolds J. R., Schanze K. S. Variable Band Gap Poly(arylene ethynylene) Conjugated Polyelectrolytes // *Macromolecules*. – 2006. – Vol. 39. – P. 6355–6366.
158. Morozova S. M., Shaplov A. S., Lozinskaya E. I., Mecerreyes D., Sardon H., Zulfiqar S., Suárez-García F., Vygodskii Ya. S. Ionic polyurethanes as new family of poly(ionic liquid)s for efficient CO₂ capture // *Macromolecules*. – 2017. – Vol. 50. № 7. – P. 2814–2824.
159. Morozova S. M., Shaplov A. S., Vlasov P. S., Lozinskaya E. I., Mecerreyes D., Sardon H., Vygodskii Y. S. Poly(ionic liquid)-based polyurethanes having imidazolium, ammonium, morpholinium or pyrrolidinium cations // *High Perform. Polym.* – 2017. – Vol. 29. № 6. – P. 691–703.
160. Sun X., Yang Y.-K., Lu F. Novel polyimide ionene: synthesis and characterization of polyamidescontaining aromatic bipyridinium salt // *Polymer*. – 1997. – Vol. 38. № 18. – P. 4737–4741.
161. Sun X., Yang Y.-K., Lu F. Synthesis and Properties of Ionic, Rigid-Rod, and Thermally Stable Polyimides Containing Bipyridinium Triflates // *Macromolecules*. – 1998. – Vol. 31. – P. 4291–4296.
162. Vygodskii Y. S., Churochkina N. A., Panova T. A., Fedotov Y. A. Novel condensation functional polymers having highly basic groups // *Reac. Func. Polym.* – 1996. – Vol. 30. – P. 241–250.
163. Li J., Cai W., Zhang Y., Cheng H. Rigid-Flexible Hybrid Proton-Exchange Membranes with Improved Water-Retention Properties and High Stability for Fuel Cells // *Energy Technol.* – 2014. – Vol. 2. – P. 685–691.
164. Matsumoto K., Endo T. Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers // *React. Func. Pol.* – 2013. – Vol. 73. – P. 278–282.
165. Matsumoto K., Endo T. Synthesis of Networked Polymers with Lithium Counter Cations from a Difunctional Epoxide Containing Poly(ethylene glycol) and an Epoxide Monomer Carrying a Lithium Sulfonate Salt Moiety // *J. Pol. Sci. A*. – 2010. – Vol. 48. № 14. – P. 3113–3118.
166. Matsumoto K., Endo T. Synthesis of Networked Polymers by Copolymerization of Monoepoxy-Substituted Lithium Sulfonylimide and Diepoxy-Substituted Poly(ethylene glycol), and Their Properties // *J. Pol. Sci. A*. – 2011. – Vol. 49. № 8. – P. 1874–1880.

167. *Matsumoto K., Endo T.* Preparation and Properties of Ionic-Liquid-Containing Poly(ethyleneglycol)-Based Networked Polymer Films Having Lithium Salt Structures // *J. Pol. Sci. A.* – 2011. – Vol. 49. № 16. – P. 3582–3587.
168. *Paumann M., Zentel R. L. C.* Ionomers with Phosphonate Groups and Their Multilayer Build-Up // *Macromol. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 203. № 2. – P. 363–374.
169. *Stathatos E., Jovanovski V., Orel B., Jerman I., Lianos P.* Dye-Sensitized Solar Cells Made by Using a Polysilsesquioxane Polymeric Ionic Fluid as Redox Electrolyte // *J. Phys. Chem.* – 2007. – Vol. 111. – P. 6528–6532.
170. *Jovanovski V., Orel B., Jese R., Vuk A. S., Mali G., Hocevar S. B., Grdadolnik J., Stathatos E., Lianos P.* Novel Polysilsesquioxane-I-/13- Ionic Electrolyte for Dye-Sensitized Photo-electrochemical Cells // *J. Phys. Chem.* – 2005. – Vol. 109. – P. 14387–14395.
171. *Lee M., Choi U. H., S.-Cruz D., Mittal A., Winey K. I., Colby R. H., Gibson H. W.* Imidazolium Polyesters: Structure–Property Relationships in Thermal Behavior, Ionic Conductivity, and Morphology // *Adv. Func. Mat.* – 2011. – Vol. 21. – P. 708–717.
172. *Shaplov A. S., Morozova S. M., Lozinskaya E. I., Flachard D., Vidal F., Vygodskii Ya. S., Drockenmuller E.* Grafting of 1,2,3-triazolium-based poly(ionic liquids) on ionic polyimide as an approach for conductive and flexible films // *Polycondensation 2016.* – Moscow and St. Petersburg, Russia. – 2016. – PSP 24.
173. *Морозова С. М., Шанлов А. С., Лозинская Е. И., Мексерейес Д., Томе Л. С., Марручо И. М., Выгодский Я. С.* Ионные полиимиды и полиамиды для высоких технологий // 7-я Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» – Москва, Россия. – 2017. – С. 443.
174. *Lindner J.-P.* Imidazolium-based polymers via the poly-Radziszewski reaction // *Macromolecules.* – 2016. – Vol. 49. № 6. – P. 2046–2053.
175. *Obadia M. M., Mudraboyina B. P., Allaoua I., Haddane A., Montarnal D., Serghei A., Drockenmuller E.* Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of 1,2,3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquids) // *Macromol. Rapid Commun.* – 2014. – Vol. 35. – P. 794–800.
176. *Rembaum A., Baumgartner W., Eisenberg A.* Aliphatic ionenes // *Polym. Lett.* – 1968. – Vol. 6. – P. 159–171.
177. *Haesook H., Vantine P., Nedeltchev A., Bhowmik P.* Main-chain ionene polymers based on trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene exhibiting both thermotropic liquid-crystalline and light-emitting properties // *J. Polym. Sci., A. Polym. Chem.* – 2006. – Vol. 44. – P. 1541–1554.
178. *Kohjiya S., Hashimoto T., Yamashita S., Irie M.* Synthesis and photochromic behavior of elastomeric ionene containing viologen units // *Chem. Lett.* – 1985. – Vol. 14. № 10. – P. 1497–1500.
179. *Chen H., Elabd Y. A.* Polymerized Ionic Liquids: Solution Properties and Electrospinning // *Macromolecules.* – 2009. – Vol. 42. № 9. – P. 3368–3373.
180. *Borgerding E. M.* Master's Thesis. Blacksburg, Virginia.: Virginia Polytechnic Institute and State University, 2007. – 109 c.
181. *Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Vercelli B.* Electrostatically Self-assembled Multilayers of Novel Symmetrical Rigid-Rod Polyanionic and Polycationic Polythiophenes on ITO/Glass and Gold Electrodes // *Chem. Mater.* – 2004. – Vol. 16. – P. 2091–2100.
182. *Coleman B. D., Fuoss R. M.* Quaternization Kinetics. I. Some Pyridine Derivatives in Tetramethylene Sulfone // *J. Am. Chem. Soc.* – 1955. – Vol. 77. – P. 5472–5476.
183. *Li M., Feng S., Fang S., Xiao X., Li X., Zhou X., Lin Y.* The use of poly(vinylpyridine-co-acrylonitrile) in polymer electrolytes for quasi-solid dye-sensitized solar cells // *Electrochim. Acta.* – 2007. – Vol. 52. № 14. – P. 4858–4863.
184. *Jaeger W., Wendler U., Lieske A., Bohrisch J., Wandrey C.* Novel polyelectrolytes with regular structure synthesis, properties and applications // *Macromol. Symp.* – 2000. – Vol. 161. – P. 87–96.

185. Shaplov A. S., Morozova S. M., Lozinskaya E. I., Vlasov P. S., Gouveia A. S. L., Tomé L. C., Marrucho I. M., Vygodskii Y. S. Turning into polymeric ionic liquids as a tool for polyimide modification: synthesis, characterization and CO₂ separation properties // *Polym. Chem.* – 2016. – Vol. 7. – P. 580–591.
186. Zhang N., Wu R., Li Q., Pakbaz K., Yoon C. O., Wudl F. Synthesis and Properties of an n-Self-Doped Conducting Polymer // *Chem. Mater.* – 1993. – Vol. 5. – P. 1598–1599.
187. *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: a Practical Approach* // Ed. by P. Chandrasekhar. Norwell: Kluwer Acad. Publ. – 1999. – P. 719.
188. Obadia M. M., Mudraboyina B. P., Allaoua I., Haddane A., Montarnal D., Serghei A., Drockenmuller E. Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of 1,2,3-Triazolium-Based Poly(Ionic Liquid)s // *Macromol. Rapid Commun.* – 2014. – Vol. 35. – P. 794–800.
189. Choi U. H., Middleton L. R., Soccio M., Buitrago C. F., Aitken B. S., Masser H., Wagener K. B., Winey K. I., Runt J. Dynamics of Precise Ethylene Ionomers Containing Ionic Liquid Functionality // *Macromolecules.* – 2015. – Vol. 48. – P. 410–420.
190. Edman L., Pauchard M., Liu B., Bazan G., Moses D., Heeger A. J. Single-component light-emitting electrochemical cell with improved stability // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 82. – P. 3961–3963.
191. Tamaki M., Tagushi T., Kitajo Y., Takanashi K., Sakai R., Kakuchi T., Saton T. LCST-type liquid–liquid and liquid–solid phase transition behaviors of hyperbranched polyglycerol bearing imidazolium salt // *J. Polym. Sci.: A.* – 2009. – Vol. 47. – P. 7032–7042.
192. Colliat-Dangus G., Obadia M. M., Vygodskii Y. S., Serghei A., Shaplov A. S., Drockenmuller E. Unconventional poly(ionic liquid)s combining motionless main chain 1,2,3-triazolium cations and high ionic conductivity // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 4299–4308.
193. Sanjay V. M. *Ionic Liquids in Organic Synthesis* // Ed. by P. Sanjay V. M. Amer Chemical Society, 2007. – Vol. 950. – P. 305.
194. Dominquez L., Meyer W. H., Wegner G. Solid polyelectrolytes: Single crystalline ionenes // *Makromol. Chem., Rapid Commun.* – 1987. – Vol. 8. № 3. – P. 151–157.
195. Gregor H. P., Gold D. H. Viscosity and electrical conductivity of salts of poly-N-vinylmethylimidazolium hydroxide // *J. Phys. Chem.* – 1957. – Vol. 61. – P. 1347–1352.
196. Díaz M., Ortiz A., Vilas M., Tojo E., Ortiz I. Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2014. – Vol. 39. – P. 3970–3977.
197. Vygodskii Y. S., Mel'nik O. A., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S., Malyshkina I. A., Gavrilova N. D., Lyssenko K. A., Antipin M. Y., Golovanov D. G., Korlyukov A. A., Ignat'ev N., Welz-Biermann U. The influence of ionic liquid's nature on free radical polymerization of vinyl monomers and ionic conductivity of the obtained polymeric materials // *Polym. Adv. Technol.* – 2007. – Vol. 18. – P. 50–63.
198. Li M. Y., Feng S. J., Fang S. B., Xiao X. R., Li X. P., Zhou X. W., Lin Y. Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on pyridine or imidazole containing copolymer chemically crosslinked gel electrolytes // *Chin. Sci. Bull.* – 2007. – Vol. 52. № 17. – P. 2320–2325.
199. Sato T., Morinaga T., Marukane S., Narutomi T., Igarashi T., Kawano Y., Ohno K., Fukuda T., Tsujii Y. Novel Solid-State Polymer Electrolyte of Colloidal Crystal Decorated with Ionic-Liquid Polymer Brush // *Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 23. – P. 4868–4872.
200. Feng S., Shi D., Liu F., Zheng L., Nie J., Feng W., Huang X., Armand M., Zhou Z. Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly[(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide] anions // *Electrochimica Acta.* – 2013. – Vol. 93. – P. 254–263.
201. Bouchet R., Maria S., Meziane R., Aboulaich A., Lienafa L., Bonnet J.-P., Phan T. N. T., Bertin D., Gimes D., Devaux D., Denoyel R., Armand M. Single-ion BAB triblock copolymers as highly efficient electrolytes for lithium-metal batteries // *Nature Materials.* – 2013. – Vol. 12. – P. 452–457.

202. Cavicchi K. A. Synthesis and polymerization of substituted ammonium sulfonate monomers for advanced materials applications // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – Vol. 4. – P. 518–526.
203. Deavin O. I., Murphy S., Ong A. L., Poynton S. D., Zeng R., Herman H., Varcoe J. R. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells: comparison of pendent benzyltrimethylammonium- and benzylmethylimidazolium-head-groups // *Energy Environ. Sci.* – 2012. – Vol. 5. – P. 8584–8597.
204. Rong Y. G., Ku Z. L., Xu M., Liu L. F., Hu M., Yang Y., Chen J. Z., Mei A. Y., Liu T. F., Han H. W. Monolithic quasi-solid-state dye-sensitized solar cells based on graphene modified mesoscopic carbon counter electrodes // *RSC Adv.* – 2014. – Vol. 4. № 18. – P. 9271–9274.
205. Chen X., Zhao J., Zhang J., Qiu L., Xu D., Zhang H., Han X., Sun B., Fu G., Zhang Y., Yan F. Bis-imidazolium based poly(ionic liquid) electrolytes for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 18018–18024.
206. Jeon N., Hwang D. K., Kang Y. S., Im S. S., Kim D.-W. Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells assembled with polymeric ionic liquid and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode // *Electrochem. Commun.* – 2013. – Vol. 34. – P. 1–4.
207. Green M. D., Wang D., Hemp S. T., Choi J.-H., Winey K. I., Heflin J. R., Long T. E. Synthesis of imidazolium ABA triblock copolymers for electromechanical transducers // *Polymer*. – 2012. – Vol. 53. – P. 3677–3686.
208. Gao R., Wang D., Heflin J. R., Long T. E. Imidazolium sulfonate-containing pentablock copolymer–ionic liquid membranes for electroactive actuators // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 13473–13476.
209. Wu T., Wang D., Zhang M., Heflin J. R., Moore R. B., Long T. E. RAFT Synthesis of ABA Triblock Copolymers as Ionic Liquid-Containing Electroactive Membranes // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2012. – Vol. 4. – P. 6552–6559.
210. Marcilla R., Mecerreyes D., Winroth G., Brovelli S., Rodriguez M., Cacialli F. Light emitting electrochemical cells using polymeric ionic liquid/polyfluorene blends as luminescent material // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96. – P. 043308 (1–3).
211. Hamed M., Herlogsson L., Crispin X., Marcilla R., Berggren M., Inganäs O. Fiberembedded electrolyte-gated field-effect transistors for etextiles // *Adv. Mater.* – 2009. – Vol. 21. – P. 573–577.
212. Zulfiqar S., Sarwar M. I., Mecerreyes D. Polymeric ionic liquids for CO₂ capture and separation: potential, progress and challenges // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. – P. 6435–6451.
213. Tome L. C., Mecerreyes D., Freire C. S. R., Rebelo L. P. N., Marrucho I. M. Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquid materials: new perspectives for CO₂ separation membranes // *J. Membr. Sci.* – 2013. – Vol. 428. – P. 260–266.
214. Tomé L. C., Aboudzadeh M. A., Rebelo L. P. N., Freire C. S. R., Mecerreyes D., Marrucho I. M. Polymeric ionic liquids with mixtures of counter-anions: a new straightforward strategy for designing pyrrolidinium-based CO₂ separation membranes // *J. Mater. Chem. A*. – 2013. – Vol. 1. – P. 10403–10411.
215. Tomé L. C., Isik M., Freire C. S. R., Mecerreyes D., Marrucho I. M. Novel pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids with cyano counter-anions: HIGH performance membrane materials for post-combustion CO₂ separation // *J. Membr. Sci.* – 2015. – Vol. 483. – P. 155–165.
216. Tomé L. C., Marrucho I. M. Ionic liquid-based materials: a platform to design engineered CO₂ separation membranes // *Chem. Soc. Rev.* – 2016. – Vol. 45. – P. 2785–2824.
217. González-Álvarez J., Blanco-Gomisa D., Arias-Abrodo P., Pello-Palma P., Ríos-Lombardí N., Busto E., Gotor-Fernández N., Gutiérrez-Álvarez M. D. Analysis of beer volatiles by polymeric imidazolium-solid phase microextraction coatings: Synthesis and

- characterization of polymeric imidazolium ionic liquids // *J. Chromatogr. A.* – 2013. – Vol. 1305. – P. 35–40.
218. Zhao F., Meng Y., Anderson J. L. Polymeric ionic liquids as selective coatings for the extraction of esters using solid-phase microextraction // *J. Chromatogr. A.* – 2008. – Vol. 1208. – P. 1–9.
219. Lopez-Darias J., Pino V., Meng Y., Anderson J. L., Afonso A. M. Utilization of benzyl functionalized polymeric ionic liquid for the sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons; parabens and alkylphenols in waters using solid-phase microextraction coupled to gas chromatography-flame ionization detection. // *J. Chromatogr. A.* – 2010. – Vol. 1217. – P. 7189–7197.
220. Wanigasekara E., Perera S., Crank J., Sidisky L., Shirey R., Berthod A., Armstrong D. W. Bonded ionic liquid polymeric material for solidphase microextraction GC analysis // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2010. – Vol. 396. – P. 511–524.
221. Bo X., Bai J., Qi B., Guo L. Ultra-fine Pt nanoparticles supported on ionic liquid polymer-functionalized ordered mesoporous carbons for nonenzymatic hydrogen peroxide detection // *Biosens. Bioelectron.* – 2011. – Vol. 28. – P. 77–83.
222. Lee S., Ringstrand B. S., Stone D. A., Firestone M. A. Electrochemical activity of glucose oxidase on a poly(ionic liquid) – Au nanoparticle composite // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2012. – Vol. 4. – P. 2311–2317.
223. Li Y., Li G., Wang X., Zhu Z., Ma H., Zhang T., Jin J. Poly(ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO₂ // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 8222–8224.
224. Jeon E. H., Nguyen M. D., Chung C. I., Kim Y. J., Kim H. S., Cheong M., Lee J. S. Polymer-supported methylselenite for the oxidative carbonylation of aniline // *Appl. Catal. A.* – 2007. – Vol. 332. – P. 65–69.
225. Pinaud J., Vignolle J., Gnanou Y., Taton D. Poly(N-heterocycliccarbene)s and their CO₂ adducts as recyclable polymer-supported organocatalysts for benzoin condensation and transesterification reactions // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44. № 7. – P. 1900–1908.
226. Pan C., Qiu L., Peng Y., Yan F. Facile synthesis of nitrogen-doped carbon-Pt nanoparticle hybrids via carbonization of poly([Bvim][Br]-co-acrylonitrile) for electrocatalytic oxidation of methanol // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 13578–13584.
227. Kohno Y., Saita S., Men Y., Yuan J., Ohno H. Thermoresponsive polyelectrolytes derived from ionic liquids // *Polym. Chem.* – 2015. – Vol. 6. № 12. – P. 2163–2178.
228. Zhang Q., Bazuin C. G., Barrett C. J. Simple spacer-free dye-polyelectrolyte ionic complex: side-chain liquid crystal order with high and stable photoinduced birefringence // *Chem. Mater.* – 2008. – Vol. 20. – P. 29–31.
229. Anderson E. B., Long T. E. Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications // *Polymer.* – 2010. – Vol. 51. № 12. – P. 2447–2454.
230. Hernandez G., Morozova S. M., Lozinskaya E. I., Vygodskii Y. S., Shaplov A. S. Polyimides as cathodic materials in lithium batteries: Effect of the chemical structure of the diamine monomer // *J. Pol. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2018. – V. 56. № 7. – P. 714–723.

Глава 9

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ЭКСТРАКЦИИ

С. В. Смирнова, Т. О. Самарина, И. В. Плетнев

Введение

Начнем с определений и основных понятий.

Термин «экстракция» используют для обозначения процесса распределения веществ в разнообразных гетерогенных системах как минимум с одной флюидной фазой: *жидкость – жидкость*, *жидкость – газ* и *газ – жидкость*¹, *твердое вещество – жидкость* – и др.

Часто возникает путаница, даже если к слову экстракция прилагается уточнение. Так, газовой экстракцией разные авторы называют 1) извлечение в газовую фазу из жидкостей, 2) извлечение в газовую фазу из твердых тел и, наконец, 3) извлечение в сверхкритический флюид из конденсированных фаз. Путаница усиливается из-за повсеместного двуязычия научного дискурса, в котором английский – *lingua franca* наших дней, не родной для большинства авторов язык – занимает неминуемо более сильную позицию, чем любой другой. По-английски просто экстракцией, *extraction*, называют извлечение в жидкость как из жидких, так и из твердых (или многофазных, вроде растительного материала) сред. По-русски же второй процесс полагается называть экстрагированием, или выщелачиванием; однако многие – чем дальше, тем чаще – следуют англоязычному варианту и по-русски.

В этой главе термин экстракция будет использоваться исключительно в смысле «извлечение и распределение компонентов раствора путем их перевода из одной жидкой фазы (х) в другую (у), содержащую экстрагент ... при контакте обеих фаз» [1].

Экстракция чрезвычайно важна для аналитической химии, где используется для концентрирования веществ и элементов (эта область наиболее близка авторам, к ней будет относиться и большинство примеров); для технологии, в том числе гидрометаллургии и

¹ Разница здесь в том, какая фаза служит приемником (она упоминается второй в паре).

@ Все обозначения и сокращения, используемые в тексте, приведены в конце главы.

нефтехимии; для пищевого производства; для задач охраны окружающей среды, например, в связи с очисткой вод от загрязнений радиоактивными элементами или органическими токсикантами; для множества других приложений.

В соответствии с предметом книги подразумевается, что одна из жидких фаз при экстракции – ионная жидкость (ИЖ) или смесь ИЖ (более точно следовало бы сказать – «жидкая фаза, для образования которой необходимо присутствие ИЖ или вообще ионного соединения», см. ниже). Вторая жидкая фаза, если не оговорено особо, – вода.

Термин «ионная жидкость», как и «экстракция», довольно широк. По общепринятому сегодня определению, к ионным жидкостям относят все (почти исключительно органические²) соли, жидкие при температуре меньше 100 °C [3]³. По понятным причинам особо выделяют ИЖ, жидкие при комнатной температуре, ИЖКТ (room-temperature ionic liquids, RTIL).

Конечно, именно ИЖКТ прежде всего и используют в экстракции. Однако и тут есть нюансы. Даже твердые при комнатной температуре соли – ИЖ, не являющиеся ИЖКТ – могут «разжижаться» в присутствии примесей воды и становиться пригодными для экстракционных применений. Так, изучавшийся нами салицилат триоктилметиламмония, TOMAS, в чистом виде плавится при 33 °C [4]. При насыщении же водой он превращается в ИЖКТ, не замерзающую как минимум до -18 °C. Существует еще ряд примеров, из которых наиболее яркий – бромид тетрагексилламмония, THABr. Это твердое кристаллическое вещество плавится выше 80 °C. Если же его смешать с водой при комнатной температуре, от воды отделяется новая жидкая фаза. В эту гидрофобную жидкость можно извлекать, например, ионы металлов с подходящим реагентом, обеспечивая их концентрирование в аналитических целях [5].

Применение ИЖ в экстракции связано в основном с двумя общими подходами. Первый – *экстракция с химической реакцией, reactive extraction* – подразумевает использование специальных реагентов, так называемых *экстрагентов, extractant* (обычно содержащихся в органической фазе, т. е. в не смешивающемся с водой *растворителе, diluent*), ответственных за образование экстрагируемого соединения.

² Среди интересных и редких примеров неорганических ИЖ – тригидрат хлорида цинка $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2]. Он плавится при 6 °C и, вопреки записанной выше формуле, является ионной жидкостью, состоящей из катионов $\text{Zn}(\text{OH})_2^{2+}$ и анионов ZnCl_4^{2-} .

³ Это намеренно широкое и выглядящее несколько иезуитским определение не лишено практического смысла как раз для экстракции из водных растворов: экстракция и – особенно – микроэкстракция при повышенных температурах не такая уж экзотика, и 100 °C здесь – естественная граница температуры плавления подходящих гидрофобных солей.

Экстрагент образует с целевым компонентом водного раствора комплекс, который предпочтительно растворяется в неводной фазе, что и обеспечивает межфазный перенос. Второй подход – экстракция с использованием обычного растворителя, в отсутствие экстрагента, так называемая *non-reactive extraction*. Экстракцию в присутствии экстрагента широко использовали и используют для извлечения неорганических веществ, которые плохо растворяются в органических растворителях, тогда как для извлечения органических веществ часто применяют и тот, и другой подход. Важно, что ИЖ можно применять в обоих вариантах.

Для ИЖ в двухфазных экстракционных системах предпочтительнее термин *экстракционный растворитель*, *extraction solvents*. ИЖ – это экстракционный растворитель, который может использоваться для растворения некоторых экстрагентов, специально вводимых для взаимодействия с экстрагируемым веществом с образованием экстрагирующегося соединения. Однако экстракционный растворитель, ИЖ, может быть вовсе не инертным по отношению к экстрагируемому веществу, а действовать как самостоятельный экстрагент. Еще один вариант: ИЖ может вовсе не быть экстракционным растворителем, но служить экстрагентом, который добавляют (обычно в небольшом количестве) к разбавителю; последним может быть как молекулярный растворитель, так и другая (обычно более дешевая) ИЖ.

Преимущества ИЖ в экстракции те же, что вообще характерны для ИЖ в сравнении с традиционными молекулярными растворителями и для «зеленой», хотя бы частично, химии. Важно, что ИЖ обладают пренебрежимо малым давлением паров (практически всегда), несклонны к воспламенению (нередко), многие из них термически и химически стабильны и сравнительно малотоксичны. Тот факт, что ИЖ проводят электрический ток, тоже имеет специфические приложения в экстракции. Существенно, наконец, что внедрение ИЖ резко расширяет круг доступных экстракционных систем. Гидрофобных молекулярных растворителей не так уж много, и экстракционные свойства их не так уж разнообразны. Комбинируя же всевозможные катионы и анионы ИЖ, можно получать растворители с разными свойствами и даже подстраивать их под конкретные приложения.

Развитие экстракционной химии с применением ИЖ идет в двух основных направлениях. Это использование координационно-инертных ИЖ (КИИЖ) в качестве удобных, эффективных и «зеленых» разбавителей для экстрагентов, традиционно применяемых в экстракции; получение и применение комплексообразующих ИЖ с координационно-активными функциональными группами в катионной и / или анионной составляющей. Частный случай таких ИЖ – высокоспеци-

ализированные ИЖ, task specific ionic liquids, создаваемые под конкретную экстракционную задачу или узкий круг задач. Помимо этих, уже традиционных, вариантов все более бурно развивается многообещающая область экстракции в *двухфазных водных системах*, ДФВС (*aqueous biphasic systems, ABS*) на основе ИЖ; они получают на основе водорастворимых ИЖ в присутствии высаливателей⁴.

9.1. Некоторые свойства ИЖ, важные для экстракции

9.1.1. Взаимная растворимость ИЖ / вода

Экстракционный растворитель должен не смешиваться с водой (или иной «второй» жидкой фазой) и мало в ней растворяться – чем меньше, тем лучше⁵.

Не всегда этого удастся добиться: так, растворимость одной из наиболее распространенных ИЖ для экстракции $C_4C_1ImTf_2N$ не очень мала, 0.075 М [9]. Относительно высокая растворимость вызывает потери растворителя и загрязнение водной фазы компонентами ИЖ, что может оказаться критичным для практических приложений.

Смешиваемость ИЖ с водой сильно зависит от природы катиона и аниона, входящих в ее состав. Для имидазолиевых ИЖ на смешиваемость с водой, по-видимому, сильнее влияет природа аниона. Так, относительно гидрофильные анионы (галогениды, фосфат, ацетат, салицилат, тетрафторборат и др.) образуют ИЖ, смешивающиеся при комнатной температуре с водой в любых соотношениях, тогда как гидрофобный бис(трифлил)имид образует не смешивающиеся с водой ИЖ даже с очень гидрофильными катионами (например, триметил(карбоксиметил)аммонием [10]).

Следует отметить, что варьирование длины алкильных заместителей в органических катионах ИЖ позволяет резко снизить смешиваемость с водой – даже их галогенидные соли с водой не смешиваются (пример – хлорид триоктилметиламмония, Аликват 336). Для имидазолиевых ИЖ растворимость также падает с ростом длины алкильной цепи катиона $C_nC_1Im^+$: $C_4C_1ImPF_6$ – 1.17, $C_6C_1ImPF_6$ – 0.88, $C_8C_1ImPF_6$ – 0.67 % масс [11]. Такая же тенденция имеет место для ИЖ на основе

⁴ Первоначальный план авторов состоял в том, чтобы затронуть в этой главе и ДФВС. Оказалось, однако, что для этого нужна была бы еще одна глава не меньшего объема. Вынужденно ограничившись ссылками на обзоры и книгу по данному предмету [6–8].

⁵ До тех пор пока не слишком ухудшается кинетика массопереноса.

катионов четвертичного аммония и аниона бис(2-этилгексил)сульфосукцината (BEHSS): растворимость воды в ИЖ уменьшается в ряду $N_{4444} \text{ BEHSS} > N_{6666} \text{ BEHSS} > N_{5555} \text{ BEHSS} > N_{7777} \text{ BEHSS} > N_{8888} \text{ BEHSS}$ [12].

Взаимная растворимость воды и ИЖ обычно сильно зависит от температуры: системы могут иметь верхнюю или нижнюю критические температуры растворения, ВКТР и НКТР, ниже или выше которой гомогенная смесь разделяется на две фазы. Наличие ВКТР свойственно многим ИЖ и молекулярным растворителям. Системы с НКТР описаны, например, для некоторых фосфониевых ИЖ [13, 14].

Гидрофильно-гидрофобные ионные жидкости

Растворимость воды в ИЖ может быть довольно высокой – и всё же не препятствовать эффективному извлечению целевых компонентов и разделению фаз. Недавно синтезирован и описан ряд не смешивающихся с водой ИЖ с «нестандартными» анионами, содержащими карбоксилатную или сульфонатную группу. Их свойства резко отличаются от свойств солей замещенного имидазолия с фторированными анионами. Получены, в частности, следующие ИЖ: салицилат триоктилметиламмония (TOMAS), N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония (TOALS) и дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония (THADHSS) [4, 15]. Важно, что эти ИЖ содержат доступные и относительно дешевые анионные компоненты⁶. ИЖ характеризуются хорошей биоразлагаемостью, содержат нетоксичные анионы, способные проявлять комплексообразующие свойства по отношению к ионам металлов. Они легко доступны, относительно дешевы по сравнению с типичными фторированными и функционализированными ИЖ, синтез их несложен.

Чрезвычайно интересно, что, хотя данные ИЖ не смешиваются с водой, содержание воды в них весьма значительно (в случае TOALS – более 10 % масс.). Растворимость же ИЖ в воде крайне мала. Так, растворимость в воде TOALS, TOMAS и THADHSS составляет $(1.1 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ М, $(2.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$ М и $(8.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ М [9, 15], соответственно. Эти значения на два-три порядка ниже растворимости классических имидазолиевых ИЖ, широко используемых в экстракции (растворимость в воде $C_4C_1\text{ImPF}_6$ и $C_4C_1\text{ImTf}_2\text{N}$ – 0.075 и 0.018 М [9]). Очевидно, что низкая растворимость в воде – благоприятный фактор, обуславливающий как низкую степень загрязнения водных фаз, так и возможность многократного использования ИЖ в экстракции.

В то же время эти ИЖ содержат большое количество растворенной воды после насыщения: 13.2, 4.8 и 5.0 % масс. для TOALS, TOMAS и

⁶ Дигексилсульфосукцинат и N-лауроилсаркозинат – анионы промышленно выпускаемых ПАВ.

THADHSS соответственно, что в мольных долях составляет 0.86, 0.59 и 0.68 соответственно. Согласно данным Мойера [16], для «мокрых» растворителей (wetsolvents) содержание воды $\chi_w > 0.13$. В соответствии с этим TOALS, TOMAS и THADHSS являются экстремально «мокрыми». В действительности они содержат так же много воды, как самые «увлажненные» из известных молекулярных растворителей (χ_w 0.42, три-н-бутилфосфат; 0.52, н-бутанол; 0.67, фенол [17]). Необычный гидрофильно-гидрофобный характер ИЖ TOALS, TOMAS и THADHSS демонстрирует **рис. 9.1**, представляющий общую картину взаимной растворимости выбранных гидрофобных растворителей и воды (данные для молекулярных растворителей взяты из [17]). Как видим, аммониевые ИЖ располагаются в отдельной области вдали от молекулярных растворителей и классических ИЖ. Эти ИЖ имеют, таким образом, гидрофильно-гидрофобную природу, так что их можно назвать *гидрофильно-гидрофобными ионными жидкостями*, ГГИЖ.

В ходе теоретического исследования [18] методом Монте-Карло показано, что, по-видимому, в бинарной смеси TOALS – вода существуют два вида воды: свободная вода (1–2 молекулы на кластер – 15–18 %) и кластеризованная вода (82–85 %). В соответствии со средним расчетным размером кластеров (1.01–1.6 нм) эти кластеры воды в насыщенной водой TOALS занимают скорее промежуточное положение между молекулярными и наночастицами. Громоздкие алкильные заместители в катионе ИЖ создают структурные пустоты, раз-

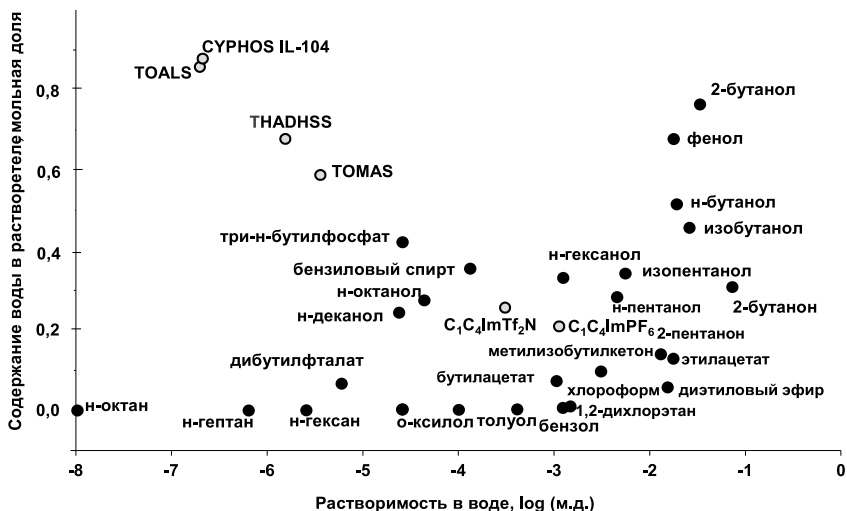


Рис. 9.1. Взаимная растворимость экстракционных растворителей и воды

меры которых позволяют вместить кластеры воды. В целом, однако, молекулы воды предпочитают локализоваться ближе к анионам ИЖ, чем к катионам, что можно объяснить образованием водородных связей с атомами кислорода карбонильной группы аниона.

В литературе есть еще ряд примеров гидрофильно-гидрофобных ИЖ. Так, высокое содержание воды (20–30 %масс.) установлено для фосфониевых ИЖ с аминокислотными анионами [19]. Гидрофильно-гидрофобный характер проявляют и другие не смешивающиеся с водой ИЖ на основе катиона тригексил(тетрадецил)фосфония R_{66614}^{+} [20, 21]. Вопрос о состоянии воды (гидратационная вода, вода в виде кластеров, обращенных мицелл или других агрегатов) в таких ИЖ остается открытым; иногда высокое содержание воды объясняют образованием обратных мицелл [22].

От необычных гидрофильных, содержащих много воды экстракционных растворителей можно ожидать необычно эффективного извлечения полярных и ионных соединений, в том числе комплексов металлов. Это подтверждается на практике, см. ниже.

9.1.2. Полярность ИЖ

Полярность служит грубой, но удобной мерой сольватационной «активности» экстракционного растворителя.

При помощи сольватохромного зонда красителя Райхардта [23] охарактеризована полярность ряда ГИЖ и показано, что они более полярны, чем такие молекулярные растворители, как хлороформ, ацетон, ацетонитрил. По шкале Димрота – Райхардта сольватохромный параметр $E_T(30)$ составляет: TOALS – 46.7, THADHSS – 46.5, TOMAS – 48.2. Как видно, полярность всех ИЖ близка друг к другу; из известных молекулярных растворителей сходной полярностью характеризуется ацетонитрил, $E_T(30) = 45.4$. Для сравнения: дихлорметан – 40.8, хлороформ – 41.0.

Полярность известных имидазольевых ИЖ с фторированными анионами заметно выше: бис(трифлил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия – 51.6, бис(трифлил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия – 51.8, гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия – 52.5.

9.2. Ионные жидкости в экстракции металлов

Первые примеры использования ИЖ для экстракции органических соединений [24] и ионов металлов [25, 26] появились в конце 20-го века. В этих работах использовали ИЖ на основе катионов диалки-

лимидазолия и фторированных анионов. Ионные жидкости такого типа – *замещенный катион алкилимидазолия и фторированный анион* – теперь считаются уже классическими ИЖ для экстракции. Важнейшие их представители – гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия, $C_4C_1ImPF_6$, и бис(трифлил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия, $C_4C_1ImTf_2N$. Классические ИЖ оказались подходящими экстракционными растворителями по многим причинам. В частности, фторирование компонентов ионного соединения оказывает благоприятный «разжижающий» эффект; фторированные соединения часто не смешиваются с водой и имеют низкую растворимость в ней (эти общие тенденции связаны с относительно низкой поляризуемостью атомов фтора, ведущей к ослаблению межмолекулярных дисперсионных взаимодействий). Еще одно преимущество фторсодержащих ИЖ – их относительно невысокая для ионных жидкостей вязкость (хотя она, конечно, гораздо выше, чем вязкость молекулярных растворителей). Помимо перечисленных достоинств, важна сравнительно высокая эффективность экстракции, а в ряде случаев и высокая селективность.

К сожалению, классические ИЖ для экстракции имеют недостатки, часть из которых связана с фторированием. Наиболее важная проблема – относительно высокая стоимость ИЖ. Гексафторфосфаты подвергаются медленному гидролизу с образованием опасной плавиковой кислоты. Фторированные соединения могут иметь низкую биоразлагаемость и / или биосовместимость. Что касается катионных составляющих классических ИЖ, гидрофобность их во многих случаях оказалась недостаточной. Поэтому в результате экстракции положительно заряженных частиц из водных растворов по катионообменному механизму катион ИЖ переходит в воду, и значительная часть ИЖ теряется.

Тем не менее стоит отметить, что развитие всей экстракционной химии с применением ИЖ началось именно с имидазолиевых ИЖ. На первый план выходили необычные свойства и перечисленные выше достоинства этих растворителей, недостатки же были выявлены не сразу.

9.2.1. Экстракция металлов в классические ионные жидкости

Экстракция щелочных и щелочноземельных металлов

Одна из первых работ по экстракции в ИЖ принадлежит группе исследователей из Окриджской национальной лаборатории США, которые извлекали двухвалентный стронций из азотнокислых рас-

творов в различные диалкилимидазолиевые ИЖ в присутствии краун-эфира (КЭ) дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ 18К6) [25]. Рекордное значение коэффициента распределения стронция, полученное для $C_2C_{10}ImTf_2N$ ($D_{Sr} = 1.1 \cdot 10^4$), на 3–4 порядка выше, чем значения, характерные для экстракции в обычные растворители. При этом в отсутствие краун-эфира эффективность извлечения невелика (и в традиционные разбавители в отсутствие КЭ ионы ЩМ и ЩЗМ не извлекаются). При введении ДЦГ 18К6 происходит резкий рост значений D_{Sr} , особенно в случае бис(трифлил)имидных ИЖ. Обращает на себя внимание синергетическое взаимодействие между ИЖ и КЭ, о чем свидетельствуют большие значения соотношения $D_{Sr(растворитель+ДЦГ\ 18К6)} / D_{Sr(растворитель)}$. Такой синергизм выше для ИЖ с анионом Tf_2N^- . По-видимому, большие анионы бис(трифлил)имида эффективнее стабилизируют образующиеся крупные комплексы стронция с КЭ, обеспечивая их сольбилизацию в фазе ИЖ. Эффективность экстракции в системе ИЖ / КЭ драматически превышает ту, что может быть достигнута с использованием КЭ и традиционных разбавителей.

Результатом последующих работ [27–34] стал ряд разочаровывающих наблюдений. Оказалось, что коэффициенты распределения быстро падают с ростом кислотности водной фазы, работа же с реальными объектами обычно требует экстракции из сильноокислых сред.

Высокое извлечение из нейтральных или слабоокислых растворов достигается в основном за счет катионообменной экстракции [27–30]. В соответствии с данным механизмом переход краун-эфирного комплекса металла в ИЖ-фазу сопровождается миграцией эквивалентного количества катионной составляющей ИЖ в водную фазу, что приводит к потерям ИЖ и загрязнению водной фазы [31].

Извлечение же в традиционные растворители подразумевает экстракцию ионного ассоциата *металл – краун-эфир – нитрат* и названных недостатков лишено. Такой механизм означает улучшение экстракции при увеличении концентрации нитрат-ионов (азотной кислоты) в водной фазе, а при использовании ИЖ зависимость обычно обратная: повышение концентрации кислоты резко снижает эффективность экстракции [26–29, 31].

Многочисленными исследованиями установлено, что могут реализоваться (в том числе одновременно, в разном соотношении) три механизма извлечения ЩМ и ЩЗМ: традиционная экстракция ионных ассоциатов и нейтральных координационно-сольватированных соединений, образование кислотных аддуктов с КЭ и катионный обмен [29, 31, 32].

Катионообменный механизм экстракции наиболее эффективен, но, как сказано выше, он приводит к существенным потерям ИЖ в

процессе экстракции. Для уменьшения потерь катионной составляющей ИЖ предложено три способа: гидрофобизация катиона (удлинение и / или фторирование заместителей, входящих в его состав), ввод в ИЖ-фазу дополнительных экстрагентов или ввод источника «жертвенных» катионов, более гидрофильных, чем катион ИЖ [27, 33]. Удлинение и / или фторирование алкильных заместителей катиона имидазолия ИЖ позволило переключить катионообменный механизм экстракции на традиционный – экстракцию ионных ассоциатов, однако это сопровождалось недопустимым спадом эффективности экстракции [27]. Добавки соэкстрагента, например ТБФ, в дополнение к КЭ в ИЖ с короткими фторированными радикалами привели к синергетическому эффекту, но механизм остался катионообменным. Ввод «жертвенных катионов» – более гидрофильных, чем $C_nC_1Im^+$, и образующих менее устойчивые комплексы с КЭ, снижает потери катиона ИЖ не более чем на 20 % (вводили тетрафенилборат натрия, где натрий – «жертвенный катион», более гидрофильный, чем катион имидазолия, образует менее устойчивые комплексы с КЭ по сравнению, например, с цезием). Использование ИЖ с гидрофобными катионами в сочетании с транс-изомерами КЭ, имеющими низкое сродство к H_3O^+ , приводило к недостаточно эффективной экстракции ($D_{Na} = 3 \times 10^{-1}$) [27, 29–34]. В целом, одновременно обеспечить высокую эффективную экстракцию ЦМ и ЦЗМ с низкими потерями ИЖ пока не удалось.

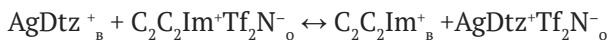
Экстракция ионов переходных и постпереходных металлов

ИЖ с катионами замещенного имидазолия в качестве разбавителей комплексобразующих экстрагентов. Исследование экстракции переходных и постпереходных металлов в имидазолиевые ионные жидкости представлено в многочисленных работах разных исследовательских групп [35–41]. Впервые экстракция ионов переходных металлов (Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Ni^{3+} , Fe^{3+}) в имидазолиевые ИЖ $C_4C_1ImPF_6$, $C_6C_1ImPF_6$ в присутствии экстрагентов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола (ТАН), предварительно растворенных в ИЖ, а также экстракция $Hg(II)$ из роданидных сред исследована в работах Роджерса и сотр. [35]. Наиболее популярные среди исследованных – гидрофобные ИЖ на основе катионов диалкилимидазолия: $C_nC_1ImPF_6$, $C_nC_1ImBF_4$, $C_nC_1ImNTf_2$. Стоит отметить, что бис(трифлил)имидные ИЖ, обладающие более низкой вязкостью и низкой растворимостью в воде, существенно снижающей потери ИЖ в ходе экстракции, в целом демонстрировали более высокую экстрагирующую способность по сравнению с гексафторфосфатными.

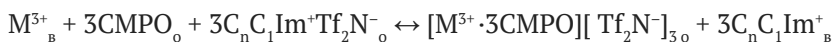
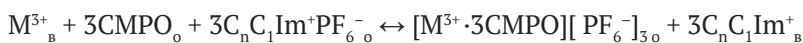
Для повышения селективности и эффективности извлечения ионов металлов экстракцию в ИЖ проводят в присутствии традиционных для экстракции комплексообразующих реагентов, которые вводят либо в водный раствор, либо в фазу ИЖ. Добавление таких экстрагентов, как краун-эфиры, каликсарены, производные хинолина, нафтола, дитизон и др., непосредственно в фазу ИЖ приводит к значительному увеличению коэффициентов распределения ионов металлов в системе ИЖ – вода [35–41]. Как правило, экстракция в ИЖ более эффективна, чем в традиционные молекулярные растворители. Для снижения вязкости органических фаз иногда добавляют соразтворители, например ацетонитрил, это способствует и быстрому достижению равновесия, и растворению используемых реагентов [36]. Чаще всего, используя неселективные реагенты, имеют дело с групповой экстракцией металлов; в ряде случаев достигается и селективное извлечение, например, путем варьирования pH. Некоторые примеры экстракции переходных металлов в имидазолиевые ИЖ представлены в **табл. 9.1**.

Возможные механизмы экстракции металлов – традиционный (экстракция нейтральных хелатов), катионообменный, анионообменный. Важно, что реализуемый механизм извлечения зависит от природы ИЖ, металла, наличия соразтворителя и других условий экстракции. Кратко остановимся на нескольких примерах.

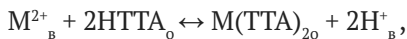
В $C_nC_1ImPF_6$ с дитизоном (HDtz) ионы металлов количественно экстрагируются в виде нейтральных комплексов состава $Ag(HDtz)$, $Cu(HDtz)_2$, $Pb(HDtz)_2$, $Cd(HDtz)_2$, $Zn(HDtz)_2$ [36]; при изменении pH возможно селективное разделение. Авторы отмечают смещение pH_{50} в кислую область по сравнению с экстракцией в хлороформ. В экстракционную систему вводят ацетонитрил для снижения вязкости и предотвращения осаждения дитизонатов [36, 37]. Однако в $C_nC_2ImTf_2N$, $C_nC_2ImPF_6$, $C_4C_1ImPF_6$ в присутствии дитизона ионы серебра (I) экстрагируются по катионообменному механизму [37]:



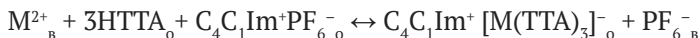
Катионообменный механизм извлечения установлен для экстракции лантанидов (La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Y^{3+}) в присутствии октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбомойл-метилфосфиноксида (CMPO) [38]:



Механизм, подобный традиционному, наблюдали при извлечении Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} в $C_4C_1ImPF_6$, $C_6C_1ImPF_6$, $C_8C_1ImPF_6$ в присутствии теноилтрифторацетона (HTTA) [39]:



тогда как Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} экстрагировались по анионообменно-му механизму:



ИЖ с катионами замещенного имидазолия для экстракции металлов в отсутствие других реагентов и разбавителей. Имеются немногочисленные примеры экстракции металлов в классические ИЖ «в чистом виде», т. е. в отсутствие экстрагентов и разбавителей.

Экстракция $Hg(II)$ в $C_4C_1ImPF_6$, $C_6C_1ImPF_6$, $C_8C_1ImPF_6$ увеличивалась с уменьшением длины алкильного заместителя катиона имидазолия ИЖ [42]. Однако время, необходимое для достижения количественной экстракции при pH 4.7, составляло не менее 12 ч при 60 °C. Тетрафторбораты N-октил-3-метилпиридиния ($3OMPBF_4$) и N-октил-4-метилпиридиния ($4OMPBF_4$) использовали для экстракции металлов Na^+ , K^+ , Cs^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} из водных растворов в отсутствие дополнительных экстрагентов [43]. Тот факт, что $3OMPBF_4$ и $4OMPBF_4$, не несущие каких-либо функциональных групп, тем не менее являются чрезвычайно эффективными ИЖ для извлечения ртути (II) из водных растворов, авторы [43] объясняют тем, что Hg^{2+} образует прочные комплексы $HgCl_2$, $HgCl_3^-$ и $HgCl_4^{2-}$, которые могут взаимодействовать с пиридиниевыми кольцами ИЖ.

Эффективность экстракции ионов Li^+ , Na^+ , Cs^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ln^{3+} в диалкилимидазолиевые ИЖ с фторированным анионом NfO^- (перфторсульфонат) увеличивалась с увеличением радиуса гидратированного катиона. Степень извлечения Ln^{3+} уменьшалась с 97 до 38 % с увеличением концентрации азотной кислоты и увеличением гидрофобности ИЖ в ряду: $C_4C_1ImNfO > C_5C_1ImNfO > C_6C_1ImNfO$, что свидетельствует о катионообменном механизме экстракции [44].

Цинк (II) и железо (III) количественно экстрагировались в имидазолиевые ИЖ из солянокислых растворов в отсутствие дополнительных экстрагентов. Извлечение металлов увеличивалось с ростом длины алкильной боковой цепи от $C_4C_1im^+$ до $C_8C_1Im^+$ и с уменьшением гидрофобности аниона ИЖ: $NTf_2^- < PF_6^- < BF_4^-$ [45].

Комплексообразующие ИЖ с катионами замещенного имидазолия. Многие из приведенных выше примеров относятся к экстракции ионов металлов, которая протекает через ионный обмен аниона или катиона ИЖ (он переходит в водную фазу) на анионный / катионный комплекс металла (который оставляет водную фазу и переходит в органическую). Тем не менее большинство ИЖ, используемых в современных экстракционных системах, содержат активные группы; в большинстве своем это анионы ИЖ, способные играть существен-

ную роль в экстракции, а именно взаимодействовать с катионом металла, облегчая извлечение последнего. Стоит отметить, что два режима экстракции, ионный обмен и реактивная экстракция, обусловленная комплексообразованием, не являются взаимоисключающими и могут происходить одновременно.

Получение и применение в экстракции доступных и недорогих комплексообразующих или так называемых высокоспециализированных ионных жидкостей, ВСИЖ, является активно развивающимся и перспективным подходом. Аббревиатуре ВСИЖ в англоязычной литературе соответствует TSIL, от task-specific ionic liquid. Комплексообразующие ИЖ содержат подходящие функциональные группы в составе катиона или аниона и сочетают в себе свойства ИЖ со свойствами классических экстрагентов. Они заменяют комбинацию ИЖ – *комплексообразующий реагент*, тем самым устраняя проблемы, возникающие из-за несмешиваемости экстрагента и ИЖ, потери комплексообразующего агента за счет распределения в водную фазу, облегчают регенерацию растворителя, и самое главное – обеспечивают селективность экстракции. Селективность действия таких ИЖ определяется природой функциональных групп в составе их аниона или катиона.

Способность ИЖ к экстракции ионов металлов или органических соединений в отсутствие дополнительных экстрагентов еще не означает высокую специфичность (селективность) ИЖ по отношению к ним. Так, хлорид триоктилметиламмония, Aliquat 336, успешно применяли для экстракции ионов Ga, Fe, Co, In, Mn, Hg, Zn, Cd, Cu, Au, Sb, Sn, Rh, Pd, Pt и др. без дополнительных экстрагентов, хотя, как правило, селективность такой экстракции весьма низка. Например, почти невозможно разделить Fe, Co, Cd или отделить Rh, Pd, Pt при экстракции из водных растворов галогеноводородных кислот. Во-вторых, к разным группам ионов или соединений одна и та же ИЖ может проявлять разное отношение. Так, считающийся инертным разбавителем $C_4C_1ImPF_6$ проявляет резко выраженную селективность – то есть инертным не является – по отношению к хлорпроизводным ароматических соединений [11], а также ионам Hg (II) [42].

Первые ВСИЖ с дополнительными тиоэфирной, тиокарбамидными и карбимидными ФАГ, встроенными в катион алкилимидазолия, были специально синтезированы Роджерсом и сотр. для экстракции ионов Hg^{2+} и Cd^{2+} [46]. Максимальные коэффициенты распределения (IgD) 2.85 и 2.48 для Hg^{2+} и Cd^{2+} соответственно достигались для системы, содержащей ИЖ с тиокарбамидной ФГ (pH 7–11, $V_b:V_o = 1:1$, $t = 4$ мин). Стоит отметить, что довольно дорогие ВСИЖ использовали для экстракции не в чистом виде, а в виде экстрагентов, разбавленных (1:1 масс.) значительно более дешевой $C_4C_1ImPF_6$.

Другим примером имидазолиевых ИЖ с инкорпорированными в катион ФГ являются ИЖ с аминоктоацетатными группами, образующие хелатные комплексы с ионами металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}). Свойства образующихся комплексов – гидрофобность, растворимость в воде – регулировали введением в имидазолиевый катион дополнительных алкильных заместителей. Так, увеличение длины алкильного заместителя способствовало увеличению гидрофобности, снижению растворимости и увеличению эффективности экстракции. В частности, $\lg D_{\text{Cu}}$ составил 1.12 при соотношении объемов водной и органической фаз 1:1 [47].

ИЖ, являющихся координационно-активными (ВСИЖ) по отношению к ионам ЦМ и ЦЗМ, не так много. Отчасти это связано с трудностями введения краун-эфирного фрагмента в имидазолиевый катион ИЖ. Тем не менее примеры экстракции металлов с такими ИЖ имеются. Эффективность извлечения ионов Cs^+ и Sr^{2+} в ИЖ с КЭ-фрагментами, привитыми к катиону имидазолия ($\text{N}-[(\text{N},\text{N}\text{-диэтилгистаммония})\text{-аза-18-краун-6 и n-(1-пропилен-3-бутилимидазолия) аза-18-краун-6)]$, и бис(трифлил)имидными анионами, к сожалению, оказалась заметно ниже ($\lg D_{\text{Sr}} = 2.65$ и $\lg D_{\text{Cs}} = 1.38$), чем при использовании в аналогичных условиях «неактивной ИЖ» в сочетании с ДЦГ 18К6 или N-октилаза-18-краун-6 ($\lg D_{\text{Sr}} = 2.97$ и 3.03 ; $\lg D_{\text{Cs}} = 2.58$ и 1.41) [48].

Синтезированы гиминальные имидазолиевые ИЖ, у которых два имидазолиевых фрагмента включены в краун-эфирный цикл и различаются размерами КЭ-полости. Однако экстракция стронция (II) в таких системах незначительная, 60–70 % ($\lg D_{\text{Sr}} = 1.32$, $V_{\text{в}} : V_{\text{ВСИЖ}} = 1:1$) [49].

Таким образом, затраты на получение ВСИЖ не всегда оказываются оправданными. Помимо высокой стоимости, большинство таких ИЖ обладают чрезвычайно высокой вязкостью и применяются после разбавления «классической» ИЖ или традиционным органическим растворителем. При этом практически отсутствуют сведения о влиянии введенной функциональной группы на биоразлагаемость и токсичность ИЖ.

Многочисленные исследования экстракционных систем на основе классических ИЖ показали, что эти системы весьма эффективны для экстракции, к тому же обладают рядом отличительных особенностей по сравнению с традиционными растворителями. Однако классические ИЖ оказались несовершенны по многим причинам: они дорогие, не всегда легко доступны, иногда слишком растворимы в воде и гидролитически неустойчивы, с низкой биоразлагаемостью / био-

совместимостью. Потери катионной / анионной составляющей ИЖ при ионообменном механизме экстракции могут быть весьма существенны и приводить не только к потере растворителя в ходе экстракции, но и к загрязнению водных фаз. Большинство этих недостатков связано именно с присутствием фторированных компонентов.

В целом, за последние десятилетия отмечена огромная активность в поиске новых не смешивающихся с водой ИЖ, не содержащих фторированных компонентов, а также в поиске новых катионных составляющих ИЖ в качестве альтернативы диалкилимидазолиевым. Необходимы были (в целом, это актуально и сейчас) новые ИЖ – более дешевые, более доступные, с улучшенными свойствами (полезными для экстракции). В частности, большие надежды возлагались на ИЖ на основе катионов четвертичного аммония и фосфония.

9.3. Аммониевые и фосфониевые ИЖ для экстракции металлов

Некоторые четвертичные аммонийные соли уже давно и широко используются, в том числе и для технологических целей, в качестве экстрагентов, межфазных катализаторов, ПАВ. Некоторые четвертичные соли аммония известны своими бактерицидными свойствами, другие – как ингибиторы электрохимической коррозии.

Наиболее ярким примером является хлорид триоктилметиламмония, известный как коммерческий продукт Aliquat 336 (последний действительно содержит смесь катионов триоктилметиламмония (доминантный) и тридецилметиламмония). Aliquat 336 – важный экстрагент, который активно изучается с 1950-х годов (в те времена термин «ионная жидкость» не был так популярен, как сегодня). По данным производителя, только в промышленности Aliquat 336 применяют для концентрирования из технологических растворов Cd, Co, Fe, Mo, PЗЭ, U, V и Zn. Ввиду его активного применения в гидрометаллургии, а также в качестве катализатора межфазного переноса Aliquat 336 доступен в очень больших количествах.

В последние десятилетия многие четвертичные фосфониевые соли стали также легко доступны в основной массе, прежде всего от фирмы Cytec Industries, которая в 2003 г. произвела хлорид тригексилтетрадецилфосфония, $P_{6614}Cl$ (торговое наименование CYPHOS 101) в количестве нескольких тонн. Затем разнообразный ассортимент фосфониевых ИЖ был разработан в рамках ряда научно-исследовательских программ на основе катионов тетраалкилфосфония с различными

анионами (галогениды, тетрафторборат, гексафторфосфат, дицианамид, бис(трифторметансульфонил)амид, карбоксилаты, фосфинаты, тозилаты, алкилсульфаты, диалкилфосфаты и др.) [50].

Благодаря коммерческой доступности и относительно низкой цене Aliquat 336 и CYPHOS 101 широко использовались и используются не только в качестве ионных жидкостей, но и как популярные прекурсоры для новых ИЖ. Путем простой замены хлорид-аниона были получены разнообразные новые аммониевые и фосфониевые ИЖ; всесторонне были исследованы их физико-химические свойства и экстрагирующая способность по отношению к ионам металлов и органическим соединениям.

9.3.1. Аммониевые и фосфониевые ИЖ + органический разбавитель

Для экстракции переходных и постпереходных металлов из водных растворов самым широким спектром действия и в то же время наименьшей селективностью обладают хлориды гидрофобных катионов тераалкиламмония и тетраалкилфосфония, наиболее популярны из которых Aliquat 336 и CYPHOS 101.

Ионные жидкости на основе катионов замещенного аммония и фосфония, как правило, с длинноцепочечными заместителями, используют для экстракции, разбавляя их органическими растворителями (толуол, керосин, ТБФ, гексан, ксилол, хлороформ и др.), прежде всего для снижения относительно высокой вязкости ИЖ. Вязкость Aliquat 336 и CYPHOS 101 составляет 1450 [51] и 1824 сР [52] соответственно; для сравнения, вязкость популярных $C_4C_1\text{ImPF}_6$ и $C_4C_1\text{ImTf}_2\text{N}$ существенно ниже – 312 и 52 сР, соответственно [53].

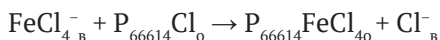
Так, CYPHOS 101 и CYPHOS 104 в толуоле применяли для селективного извлечения Pd(II) из 0.1 и 3 М растворов соляной кислоты. Предложены уравнения, описывающие экстракцию по ион-парному механизму [54, 55]:



Более 99 % Pd (II) экстрагировалось из 0.1 М HCl в присутствии Ni (II), Cu (II), Pb (II), Fe (III), Rh (III) и Ru (III). Селективность экстракции Pd (II) в присутствии переходных металлов снижалась с увеличением кислотности водного раствора, при этом более 60 % Pt (IV) соэкстрагируется в обе ИЖ. Однако отделение Pd (II) от Pt (IV) и Fe (III) достигается путем реэкстракции 0.5 М раствором аммиака. ИЖ могут

использоваться повторно (не менее пяти циклов) без потери эффективности экстракции.

Для отделения Fe (III) от Ni (II) экстракцию из 6 М HCl проводили хлороформным раствором SYPHOS 101 [56]. Степень извлечения Fe (III) составила более 99 %, в то время как Ni (II) не экстрагировался. Спектроскопическими данными подтверждено существование железа в виде тетрахлорферрата в органической фазе, предложено следующее уравнение для описания экстракции:



Реэкстрагировать железо можно разбавленной соляной кислотой. Это было успешно реализовано в варианте мембранной экстракции, где в качестве фазы-источника использовали 6 М HCl, а принимающей фазы – 0.5 М HCl.

Количественную экстракцию Co (II) (> 95 %) из солянокислых растворов и отделение его от Ni (II) проводили толуольными растворами SYPHOS 101 и SYPHOS 104. Возможность разделения связана со способностью Co (II) образовывать в растворах соляной кислоты высокой концентрации (5 М HCl) тетраэдрические анионные комплексы CoCl_4^{2-} . Никель, со свойственной ему октаэдрической конфигурацией, таких комплексов не образует, присутствует в виде комплексов $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^+$ или $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и не экстрагируется. Количественная реэкстракция Co (II) достигалась 0.5 М HCl [57].

На эффективность экстракции металлов влияет природа аниона ИЖ [58]. Понижение гидрофобности аниона фосфониевых ИЖ приводило к снижению эффективности экстракции Zn (II) в следующем ряду ИЖ: SYPHOS 101 > $\text{P}_{66614}\text{Br}$ > SYPHOS 104 > $\text{P}_{66614}\text{BF}_4$ > $\text{P}_{66614}\text{PF}_6$ > $\text{P}_{66614}\text{Tf}_2\text{N}$. В то же время эффективность извлечения металлов из солянокислых растворов сильно зависела от концентрации соляной кислоты / хлорид-иона, поскольку для ионного обмена необходимо образование хлоридных комплексов определенного состава.

Многочисленные работы посвящены детальному исследованию экстракции ряда переходных и постпереходных металлов в ИЖ на основе катиона тетраалкиламмония, в первую очередь в Aliquat 336. Установлены оптимальные условия извлечения и максимальные значения коэффициентов распределения ионов Co^{2+} (9 М HCl; $\lg D_{\max} = 2.7$), Ga^{3+} (6 М HCl; $\lg D_{\max} = 2.6$), Fe^{3+} (3 М LiCl; $\lg D_{\max} = 2.5$), In^{3+} (1 М HCl; $\lg D_{\max} = 0.5$) в толуольные растворы 0.25 М Aliquat 336 из хлоридных сред в виде ионных ассоциатов следующего состава: $\text{TOMA}_2^+[\text{CoCl}_4]^{2-}$, $\text{TOMA}^+[\text{GaCl}_4]$, $\text{TOMA}^+[\text{FeCl}_4]$, $\text{TOMA}^+[\text{InCl}_4]$ [59]. Общая закономерность для такой экстракции – увеличение степени извлечения с ростом кислотности, что характерно при использовании разных раз-

бавителей; кроме того, отмечается и совпадение по составу экстрагирующихся комплексов.

Золотов с сотр. определили, что значения коэффициентов распределения ионов металлов Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} (lgD), соответствующие оптимальной экстракции из 6 М HCl в 0.5 М раствор Aliquat 336 в нитробензоле, составили 3.2, 2.8, 2.5, 2.0, соотв. [60]. Экстракция Co^{2+} увеличивалась с ростом кислотности и была максимальной при использовании 8 М HCl ($lgD = 1.2$). Составы экстрагирующихся комплексов Co^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} и In^{3+} совпали с полученными в работе [59], цинк экстрагировался в виде $TOMA_2^+[ZnCl_4]^{2-}$.

Экстракцию Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} можно проводить не только из соляной кислоты, но и из других HHal-содержащих сред. Извлечение Fe (III) выходит на плато количественной экстракции из 2 М HCl или 3 М HBr, а наибольшая селективность извлечения достигается из 2.8 М HCl и 3.5 М HBr. Степень извлечения кобальта (II) в бензольные растворы Aliquat 336 из 8 М HCl и 7.5 М HBr составила 85 и 100 %. Кадмий (II) количественно экстрагируется из растворов HI, тогда как другие металлы из иодидных сред практически не извлекаются [61].

Значительно большую селективность проявляют системы на основе нитратов замещенного аммония, в том числе нитрат триоктилметиаммония, $N_{8881}NO_3$, используемые, как правило, для извлечения актиноидов или церия [62]. Применение в экстракции нашли и другие интересные ИЖ, полученные комбинированием катионного компонента Aliquat 336 и неорганических анионов, например, $N_{8881}OH$, $(N_{8881})_2SO_4$ – для экстракции хрома (III) [63], $N_{8881}ClO_4$ – для экстракции La^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} [64]. Тиоцианатные комплексы металлов Zn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Am^{5+} , Y^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} и др. экстрагируются из 1 М растворов NH_4SCN в ИЖ $N_{8881}SCN$ [65]. Другие примеры экстракционных систем на основе фосфониевых и аммониевых ИЖ для эффективного и селективного извлечения металлов представлены в **табл. 9.1**.

Большинство фосфониевых и аммониевых ИЖ могут успешно использоваться в экстракции и без органического разбавления, поскольку при насыщении их водой вязкость таких ИЖ значительно снижается [66]. Например, фосфониевые ИЖ $P_{8888}Br$, $P_{44414}Cl$, $P_{66614}Br$ и $P_{66614}Cl$ использовали для селективного отделения Co (II) от Ni (II) из 8 М HCl. Коэффициенты селективности были не ниже 5.2×10^4 для трех ИЖР $P_{8888}Br$, $P_{66614}Br$ и $P_{66614}Cl$. Однако в ходе экстракции при концентрации кобальта (II) более 35 г/л вязкость самого экстракта увеличивалась в 4 раза, что приводило к снижению коэффициентов распределения более чем в 10 раз [67].

Экстракция Fe (III) в CyPHOS 101 в отсутствие молекулярного разбавителя из растворов соляной кислоты (0.3–10 М) оказалась селек-

тивной [68]. Так, из 3 М HCl не экстрагировались Al (III), Ca (II), Mg (II) и K (I); коэффициент селективности для пары Fe/Al составил 1.1×10^4 . Механизм извлечения железа (III) – смешанный, т. е. он включал как анионный обмен, так и извлечение ионного ассоциата. При высоких

Таблица 9.1. Примеры экстракции металлов в ионные жидкости

Ионная жидкость	Элементы	Разбавитель/ экстрагент	Состав водной фазы	Степень извлечения, % (logD)	Литература
$C_4C_1ImPF_6$, $C_6C_1ImPF_6$	Cd(II), Co(II), Ni(II), Ni(II), Fe(III), Hg(II)	-/ПАН, -/ТАН	pH 1.9– 12.0, 1 М H_2SO_4 / 1 М NaOH CN^- , SCN^- , I^+	(0.1-10) (1-2)	[35]
$C_4C_1ImPF_6$	Ag(I), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)	-/Дитизон	ACN–H ₂ O (10:90 (v/v))	92-101	[36]
$C_6C_2ImTf_2N$, $C_6C_2ImPF_6$, $C_4C_1ImPF_6$	Ag(I), Pb(II)	-/Дитизон	ACN–H ₂ O 10:90 (v/v)	97-99	[37]
$C_4C_1ImPF_6$, $C_6C_1ImPF_6$, $C_8C_1ImPF_6$	Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Ni(II)	-/Нта	pH 1-7	100	[39]
BMImPF ₆ BMImTf ₂ N	Ce(III), Eu(III), Y(III)	-/CMPO	Деионизованная вода	100 % (1.4)	[38]
3OMPBF ₄ 4OMPTBF ₄	Hg(II)	-/-	pH 7	100 (3)	[43]
$C_4C_1ImPF_6$, $C_6C_1ImPF_6$, $C_8C_1ImPF_6$	Hg(II)	-/-	pH 4.68	100	[42]
$C_4C_1ImPF_6$, $C_4C_1ImTf_2N$, $C_8C_1ImPF_6$, $C_8C_1ImTf_2N$, $C_8C_1ImBF_4$	Fe(III), Zn(II)	-/-	1М HCl	95-100%	[72]
CYPHOS 101	Zn(II)	Толуол/-	0.58 М HCl	99.9	[73]
CYPHOS 101	Co(II)	-/Суанех272	pH 6	90	[74]
CYPHOS 101	Cd(II)	Кумол/-	1 М HCl	83	[75]
CYPHOS 101	Fe(III)/ Fe(II)	Толуол/-	0.6 М HCl	100/ 30	[73]
CYPHOS 101	Pd(II)	Толуол/-	0.1 М HCl	99	[54,76]
CYPHOS 101	Au(III)	толуол или гексан/-	1 М HCl	99.7 (>3)	[77]
CYPHOS 101	Re(VII)	Толуол/-	1.8×10^{-3} М HCl, 1 М Cl ⁻	(3.5)	[78]
CYPHOS 101	U(VI)	Ксилол/-	0.1 М HCl, 0.9 М Cl ⁻	(1.5)	[79]
$P_{66614}NO_3$	PЗЭ	-/-	10 М NH_4NO_3	>99	[80]
$P_{66614}NO_3$ $P_{66614}NCS$	PЗЭ	-/-	4 М $MgCl_2$	-	[81]

CYPHOS 104	Zn(II)	Толуол/-	0.58 M HCl	94.2	[73]
CYPHOS 104	Co(II)	-/-	C ₂ C ₁ ImCl	(1.6)	[82]
CYPHOS 104	Cr(VI)	Толуол/-	0.15 M HCl	>96	[83]
CYPHOS 104	Cd(II)	Толуол/-	2M HCl	99.9 (3.8)	[84]
P ₆₆₆₁₄ MTBA	Pt(VI)	-/-	0.01 M CaCl ₂ pH 7.5	100	[85]
P ₆₆₆₁₄ MTBA	Ag(I), Hg(II), Pt(VI), Sn(II), Cu(II), Cd(II)	-/-	0.01 M CaCl ₂ pH 7.5	100 (Ag) >90(Hg, Pt) <60(Cu, Cd, Sn)	[86]
P ₆₆₆₁ TSI	Ag(I), Hg(II), Pt(VI), Sn(II)	-/-	0.01 M CaCl ₂ pH 7.5	48-100	[86]
P ₆₆₆₁ TSI	Pt(VI)	-/-	0.01 M CaCl ₂ pH 7.5	76	[85]
P ₆₆₆₁ TSI	Ag(I), Cu(II), Hg(II), Pt(VI), Sn(II)	-/-	0.01 M CaCl ₂ pH 7.5	64-93	[86]
P ₈₈₈₈ Ole	Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II)	-/-	pH 7.4-8.2	>95	[87]
P ₈₈₈₈ Ole	P3M	-/-	pH 5.1-7.2	>97	[87]
P ₈₈₈₈ Ole	Ca(II), Mg(II), Li(I) K(I)	-/-	pH 10	97 (Ca, Mg) 40(Li), 10(K)	[87]
Aliquat 336	Cr(III)	<i>n</i> -гептан и 1% <i>n</i> -деканол/-	0.1 M NaOH	99	[88][63]
Aliquat 336	Cr(VI)	-/-	pH 1.2 H ₂ SO ₄	92	[89]
Aliquat 336	Pd(II)	Хлороформ/-	1×10 ⁻³ M HNO ₃	(>1.3)	[90]
Aliquat 336	Re(VII)	Толуол/-	1.4×10 ⁻³ M HCl, 1 M Cl ⁻	(3.1)	[78]
Aliquat 336	U(VI)	Ксилол/-	0.1 M HCl, 0.9 M Cl ⁻	(0.3)	[79]
N ₈₈₈₁ NO ₃	Cr(VI)	-/-	pH 3	>99	[91]
N ₈₈₈₁ NO ₃	Pd(II)	Хлороформ/-	1 M HNO ₃	(>0.3)	[90]
N ₈₈₈₁ NO ₃	Sc(III)	Суапех925/-	pH 4.2 0.2 M NaNO ₃	98 (>1.7)	[92]
N ₈₈₈₁ NO ₃	Ag(I), Hg(II), Pt(VI)	-/-	0.01 M CaCl ₂ pH 7.5	97(Ag) 93(Hg) 95(Pt)	[86]
N ₈₈₈₁ BTMPP	Ce(IV) F(I)	<i>n</i> -гептан/-	0.06 M H ₂ SO ₄ 0.02 M F ⁻	>95	[93]
N ₈₈₈₁ BTMPP N ₈₈₈₁ Dec	H ₃ BO ₃	деканол/- керосин/-	0.5 M NaCl pH 8	60	[94][95]

N ₈₈₈₁ D2EHP	U(VI)	н-додекан/ТБФ	-	-	[96]
N ₈₈₈₁ D2EHP	Ce(IV) F(I)	н-гептан/-	0.06 М H ₂ SO ₄ 0.02 М F ⁻	>95 (Ce) >88(Fe)	[93]
N ₈₈₈₁ BA	Ag(I), Hg(II), Pt(VI)	-/-	0.01 М CaCl ₂ pH 7.5	56 –84	[86]
N ₈₈₈₁ MTBA	Pt(VI)	-/-	0.01 М CaCl ₂ pH 7.5	40	[85]
N ₈₈₈₁ MTBA	Ag(I), Hg(II), Pt(VI)	-/-	0.01 М CaCl ₂ pH 7.5	40-95	[86]
N ₈₈₈₁ Hex	Ag(I), Hg(II), Pt(VI)	-/-	0.01 М CaCl ₂ pH 7.5	54–80	[86]
TOMAHP	U(VI)	-/-	pH 0.5	100	[97]
TOMAS	Sc(III)	- /АрсеназоIII	pH 1.3-6.7	100 (>2.1)	[98]
TOMAS	Cs(I)	-/ДЦГ18К6 илиДБ18К6	pH 6	(>1.9)	[99] [100]
TOMAS	Fe(III) Cu(II)	-/-	pH 3.0 pH 5.5	99 (2.7) 89 (1.5)	[4]
TOMATS	Pt(VI)	-/-	0.01 М CaCl ₂ pH 7.5	85	[85]
TOMATS	U(VI)	-/-	-	100 (>3)	[101]
TOMATS	Cd(II)	-/-	pH 7	99.9 (>4.5)	[102]
TOMATS	Ag(I), Cu(II), Hg(II), Pt(VI), Sn(II)	-/-	0.01 М CaCl ₂ pH 7.5	79–94	[86]
N ₄₄₄₄ D2EHP	Eu(III)	н-додекан/-	pH 4	(>1.9)	[103]
THADHSS	Cs(I)	-/ ДЦГ18К6 илиДБ18К6	pH 6	(>1.6)	[99] [100]
N ₈₈₈₈ DDS	Cd(II), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II)	-/НТТА	pH 6.8	100 (Cd, Cu, Zn, Co, Ni) >70 (Mn) >60(Pb)	[104]
TOALS	Sc(III)	/АрсеназоIII	pH 1.3-6.7	100 (>2.1)	[98]
N ₈₈₈₁ Lin	Mn(II), Fe(II), Zn(II)	-/-	вода	99 (Zn) <71 (Fe, Mn)	[105]
N ₈₈₈₁ Ole	Mn(II), Fe(II), Zn(II)	-/-	вода	<95(Zn, Fe) 69 (Mn)	[105]

концентрациях хлорид-иона ключевая роль принадлежала ионному обмену, при недостатке хлорида – экстракции ионных ассоциатов.

Предварительно уравновешенный с водой CYPHOS 101 использовали для селективного отделения переходных металлов (Cu, Co, Fe, Mn, Zn) от РЗМ элементов [69, 70]. Коэффициенты разделения для Nd/Fe и Sm/Co составили 5.0×10^6 и 8.0×10^5 соответственно. Экстракционная система была успешно применена для разделения и удаления переходных металлов при переработке магнитов и никель-металлгидридных батарей.

Экстракция и отделение нитратных комплексов Dy (III) и Nd (III) от Co (II), Ni (II), Cu (II) и Mn (II) является ключевым этапом схемы переработки NdFeB-магнитов [71]. ИЖ $P_{66614}NO_3$ получали простой заменой аниона в CYPHOS 101 при ее контакте с 2 М KNO_3 . На первой стадии Dy (III) и Nd (III) отделяли от Co (II) экстракцией в не разбавленную молекулярным растворителем ИЖ $P_{66614}NO_3$ из 10 М NH_4NO_3 при pH 2 (раствор для первичного выщелачивания). На втором этапе – комплекс Dy (III) реэкстрагировали в водную фазу раствором 0.03 М ЭДТА в 10 М NH_4NO_3 при 80 °C и pH 5. В оптимальных условиях в ИЖ удавалось извлечь более 78 % Dy (III) и 4% Nd (III) в виде соответствующих нитратных комплексов $P_{66614}Nd(NO_3)_5$ и $P_{66614}Dy(NO_3)_5$.

9.3.2. Комплексообразующие аммониевые и фосфониевые ИЖ в качестве экстрагентов

Ряд гидрофобных аммониевых и фосфониевых ИЖ был получен на основе прекурсоров Aliquat 336 и CYPHOS 101 путем замены хлорид-аниона в этих жидких солях на неорганические или чаще на органические анионы (тиоцианат, тиосалицилат, салицилат, тозилат, бензоат, 2-(метил)бензоат, гексаноат, олеат и др.), являющиеся потенциальными лигандами для взаимодействия с ионами металлов [4, 86, 97, 106–108]. Некоторые из полученных ИЖ можно отнести к ВСИЖ, так как их состав способен обеспечить прочное связывание с ионами металлов за счет комплексообразования и селективность извлечения.

Многие карбоксилаты, как известно, способны достаточно сильно связывать ионы металлов, поэтому неудивительно, что ИЖ с такими анионами, как тиосалицилат (TS), салицилат (Sal), тозилат (Tos), бензоат (BA), 2-(метил)бензоат (MTBA), гексаноат (Hex), олеат (Ole) и др., оказались перспективными экстрагентами для извлечения и разделения металлов (табл. 9.1). Не только относительно гидрофобные анионы карбоновых, но и анионы фосфоновых кислот, алкилсульфосукцинаты, а также анионы некоторых ПАВ привлекли внимание как

дешевые и доступные источники анионных составляющих ИЖ, к тому же потенциально способные к комплексообразованию. Немаловажно, что большинство таких ИЖ оказались доступными, относительно дешевыми по сравнению с типичными фторированными и функционализированными имидазолиевыми ИЖ. Многие из них характеризуются хорошей биоразлагаемостью, содержат нетоксичные анионы, синтез их несложен.

ИЖ на основе тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония и карбоксилатных анионов активно исследованы в качестве экстрагентов для экстракции и разделения ионов металлов, а также последующего определения в комбинации с методами оптической спектроскопии, электрохимии и хроматографии. Так, практически количественная экстракция ($> 90\%$) Ag (I), Hg (II) и Cu (II), Pt (VI) была достигнута в ИЖ на основе катионов триоктилметиламмония и тригексилтетрадецилфосфония $N_{8881}SCN, N_{8881}MTBA, TOMATS, P_{66614}Sal, P_{66614}TS$, тогда как степень извлечения Cd (II), Ni (II), Cr (III, VI) и As (V) не превышала 15% . Экстракция проводилась в режиме капельной микроэкстракции (КМЭ) в объем ИЖ 10 мкл, время достижения экстракционного равновесия – 120 мин [86].

Гидрофобные ИЖ на основе катиона триоктилметиламмония и анионов ароматических карбоновых кислот синтезированы и исследованы для экстракции кадмия [108]. Высокая эффективность ($D > 1 \cdot 10^4$) и селективность экстракции ионов Cd (II) получена для ИЖ TOMATS с тиосалицилат-ионом; количественной экстракции кадмия из природных / минеральных вод не мешает присутствие ЩМ и ЩЗМ.

Для экстракции U (VI), Th (IV), La (III), Y (III), Nd (III) и Fe (III) из водных растворов использовали аммониевую ИЖ ТОМАНР с гидрофталат анионом (НР). Степень извлечения уменьшалась в ряду: U (VI) $>$ Th (IV) $>$ Fe (III) $>$ Y (III) $>>$ Nd (III) $\approx$ La (III). Ионы металлов U (VI) и Th (IV), а также Fe (III) можно селективно отделить от Y (III) и Nd (III) экстракцией в ИЖ при pH 0.1 из азотнокислых растворов. Степень извлечения при pH $<$ 1 зависела от природы неорганической кислоты и уменьшалась в ряду: $HNO_3 > H_2SO_4 > H_3PO_4$, что, по мнению авторов, связано со способностью анионов соответствующих кислот к комплексообразующей способности по отношению к UO_2^{2+} [97].

Авторами настоящей главы изучена экстракция ионов переходных металлов в ГГИЖ TOMAS. Степень извлечения Fe^{3+} и Cu^{2+} в TOMAS составила 99% и 89% ($V_{ИЖ}:V_v = 1:5$) соответственно в отсутствие дополнительных реагентов [4]. Очевидно преимущество этой ИЖ при экстракции ионов металлов, имеющих наибольшие значения констант устойчивости салицилатных комплексов. Так, максимальные значения коэффициентов распределения для Fe^{3+} ($\log D = 2.70$, pH 3.0)

в TOMAS значительно выше, чем для Cu^{2+} (1.49, pH 5.5), Ni^{2+} (0.70, pH 5.5) и Mn^{2+} (–0.65, pH 5.5). Эффективность экстракции, значения $\log D_{\max}$, pH_{50} хорошо согласуются с константами устойчивости салицилатных комплексов соответствующих металлов. При снижении pH экстракция ионов металлов в ИЖ резко уменьшается, что может быть объяснено диссоциацией салицилатных комплексов из-за протонирования салицилат-иона. Общее равновесие для экстракции Fe^{3+} можно представить следующим образом:



В случае ионов двухвалентных металлов экстрагируются моно-салицилатные комплексы металлов. Коэффициенты селективности $\alpha_{\text{Fe/M}}$ для Fe^{3+} по отношению к ионам металлов, обычно ему сопутствующим, оказались довольно высокими, за исключением пары Fe/Cr, однако даже в этом случае значение α является вполне удовлетворительным (для $\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} $\alpha_{\text{Fe/M}}$ равно 490, 387, 382, 370, 62 соответственно).

Отдельного внимания заслуживает экстракция некоторых токсичных ионов металлов, концентрирование и определение которых представляет практический интерес, например, Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} и др. в ГИЖ N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония, TOALS. N-лауроилсаркозинат – анион замещенной аминокислоты – обладает выраженной комплексообразующей способностью по отношению к ионам металлов. Экстракция кадмия (II), свинца (II) и ртути (II) в TOALS является количественной в отсутствие дополнительных экстрагентов из солянокислых (pH 1–2), а также из нейтральных и слабощелочных растворов (pH > 5). При pH 1–2 вероятно извлечение анионных хлоридных комплексов металлов по механизму ионного обмена; возможной альтернативой является извлечение нейтральных частиц металлокомплексной кислоты. Для описания экстракция металлов (исследовано на примере кадмия (II)) из нейтральных и слабощелочных водных растворов (с учетом состава экстрактов) предложено следующее равновесие: $\text{Cd}^{2+}_{\text{в}} + \text{TOA}^{+}\text{LS}^{-}_{\text{о}} + \text{Cl}^{-}_{\text{в}} + \text{OH}^{-} \leftrightarrow \text{TOA}^{+}[\text{Cd}(\text{Cl})(\text{OH})(\text{LS})]^{-}_{\text{о}}$. Коэффициенты распределения ($\lg D$) составили 3.5 (pH 6.5), 2.9 (pH 5.8) и 3.2 (pH 5.8) для двухзарядных ионов кадмия, свинца и ртути, соответственно ($V_{\text{TOALS}}:V_{\text{в}} = 1:10$) [109]. Из ионной жидкости возможна реэкстракция металлов водными растворами комплексообразующих реагентов. Так, Hg^{2+} можно реэкстрагировать раствором тиомочевны с эффективностью около 70 %.

Отметим, что смена экстракционного механизма при изменении pH и, соответственно, сложный характер pH-зависимостей отмечается в литературе и для некоторых других ИЖ с анионами, способными

к комплексообразованию с ионами металлов. Так, при $\text{pH} > 7$ в олеат тетраоктилфосфония P_{888}Ole экстрагируются олеатные комплексы марганца, кобальта и никеля, а при $\text{pH} < 1$ извлекаются тетрахлоркобальтат и тетрахлорманганаты, никель не образует хлоридные комплексы и не экстрагируется [87]. Поскольку РЗМ La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} экстрагируются в олеат тетраоктилфосфония только при $\text{pH} > 6.5$ и не экстрагируются из кислых растворов, то возможно разделение переходных металлов и РЗМ.

Достигнута высокая эффективность извлечения ($> 99\%$) железа и цинка в олеаты и линолеаты тетраалкиламмония, в то время как щелочные металлы не извлекались вообще [110]. Олеаты тетраалкиламмония можно регенерировать и повторно использовать после реэкстракции металлов оксалатом натрия.

9.3.3. Комплексообразующие аммониевые и фосфониевые ИЖ в качестве разбавителей экстрагентов

Комплексообразующие ИЖ используют, как правило, в качестве экстрагентов в отсутствие разбавителей. Однако в редких случаях их разбавляют (это связано либо со стоимостью или высокой вязкостью) более дешевой и доступной ИЖ или традиционным разбавителем.

Так, замена растворителя (толуола) на ИЖ привела к существенному росту коэффициентов распределения лантаноидов в системе $N_{888}\text{NO}_3$ – вода в присутствии алкилированного фосфоинооксида Суанех 925. Уменьшение степени извлечения лантаноидов наблюдалось в ряду: $\text{Sc}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Y}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Yb}^{3+} > \text{La}^{3+}$. Авторами показано, что варьирование кислотности среды позволяет проводить селективное разделение некоторых пар РЗЭ. При экстракции из растворов 0.001 М азотной кислоты коэффициенты разделения (SF) для Sc^{3+} по отношению к La^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+} и Y^{3+} составили 172.79, 25.82, 67.84, 86.65 и 34.27 соответственно [92].

Для разделения Co (II) и Ni (II) использовали бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Суанех 272) в качестве экстрагента и CYPHOS 101 в качестве разбавителя. В зависимости от концентрации Суанех 272 были получены различные коэффициенты разделения для пары Co/Ni (> 380 и 12 для 0.5 и 1 М Суанех 272, соответственно, $\text{pH } 6.0$ и 323.15 К) [74].

Авторы данной главы продемонстрировали, что аммониевые ГТИЖ TOMAS и TOALS могут служить подходящей средой для солиubilизации водорастворимых реагентов (BPP) и экстракции комплексов металлов с водорастворимыми реагентами. Все исследованные

реагенты (арсеназо I, арсеназо III, ксиленоловый оранжевый (КО), ализариновый красный С (АКС), нитрозо-Р соль (НРС)) гидрофильны, содержат одну или две сульфогруппы, помимо других ионогенных и полярных групп, и малопригодны для экстракции и извлечения их комплексов с ионами металлов в молекулярные растворители. Экстракция возможна лишь в активные растворители, например спирты, и в присутствии гидрофобных катионов, например дифенилгуанидиния, блокирующих сульфогруппы реагента. В ГТИЖ TOAS и TOMAS все вышеперечисленные ВРР количественно экстрагируются при соотношении объемов органической и водной фаз 1:20 за 5–10 мин (рис. 9.2) [98].

Способность к солюбилизации гидрофильных аналитических реагентов в сочетании с гидрофильным характером исследуемых ИЖ создает предпосылки для экстракции комплексов металлов с изученными ВРР. Наиболее яркие примеры – экстракция Sc (III) с арсеназо III и Co (II) с нитрозо-Р солью. Стоит заметить, что Sc (III) экстрагируется в TOMAS из нейтральных водных растворов в отсутствие дополнительных реагентов. Это вполне объяснимо комплексообразующими свойствами аниона ИЖ, салицилата. Однако извлечение зависит от pH и резко уменьшается при понижении pH. Извлечение из кислых

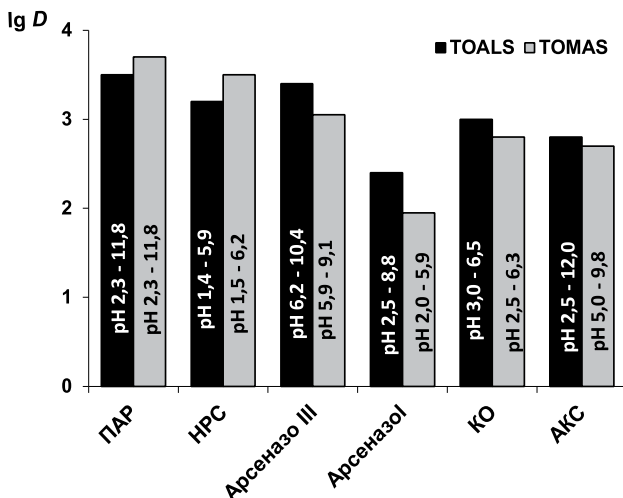


Рис. 9.2. Распределение водорастворимых реагентов 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР), нитрозо-Р соли (НРС), Арсеназо III, Арсеназо I, ксиленолового оранжевого (КО), ализаринового красного С (АКС) в системах ГТИЖ – вода ($c = 1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_o:V_B = 1:20$)

растворов не превосходит 20 %. В присутствии арсеназо III извлечение Sc становится близким к количественному, $\lg D_{\text{Sc}} = 2.1$ при pH 1.3–6.7. Аналогичный эффект имеет место при экстракции в TOALS. Время достижения экстракционного равновесия не превышает 15 мин. Соотношение компонентов Sc (III):Арсеназо III в экстрагирующемся комплексе составило 1:1.

В присутствии НРС ($5 \cdot 10^{-4}$ М) Со (II) ($5 \cdot 10^{-5}$ М) экстрагируется количественно при pH 1.5–5.5 в TOALS и при pH 1.1–6.3 в TOMAS ($V_{\text{в}}:V_{\text{иж}} = 10:1$). Количественное извлечение достигалось за 10 мин. Интересно, что в отсутствие комплексообразующих реагентов Со(II) не экстрагируется в исследуемые ИЖ. Установлено, что соотношение Со:НРС в экстрагирующемся комплексе составляет 1:2. Для устранения мешающего влияния ионов металлов Fe (III), Ni (II), Cu (II), способных образовывать устойчивые комплексы с НРС, использовали реэкстракцию солянокислыми растворами. Посторонние металлы при этом количественно переходят в реэкстракт, комплекс кобальта остается в органической фазе. Предложена методика экстракционно-фотометрического определения кобальта в реальных объектах с пределом обнаружения 0.011 мкг/мл с TOMAS и 0.017 мкг/мл с TOALS.

В TOALS и TOMAS можно проводить групповое извлечение металлов в присутствии 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР). Реагент ПАР ($5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ М) количественно экстрагируется в ГИЖ в широком интервале pH 2.3–11.8 независимо от ионного состояния в растворе; коэффициенты распределения ($\log D$) составили 3.5 и 3.7 ($V_{\text{иж}}:V_{\text{в}} = 1:20$) для TOALS и TOMAS, соответственно [111]. Для сравнения следует отметить, что ПАР экстрагируется в диалкилимидазолиевые ИЖ в нейтральной форме, как и в молекулярные растворители. В присутствии ПАР ($1 \cdot 10^{-4}$ М) Cd (II), Cu (II), Co (II), Pb (II) и Zn (II) экстрагируются количественно в TOALS и TOMAS ($V_{\text{о}}:V_{\text{в}} = 1:10$) из водных растворов при pH > 6. Экстракционное равновесие достигается менее чем за 15 мин.

ИЖ THADHSS и TOMAS способны извлекать из водных растворов ионы некоторых щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии краун-эфиров, селективность к ионам цезия продемонстрирована для системы THADHSS / ДЦГ 18К6 [99].

9.4. Экстракция органических соединений в ионные жидкости

9.4.1. Экстракция органических соединений в ИЖ с катионами замещенного имидазолия

Исторически экстракцию органических соединений ИЖ начали изучать раньше, чем экстракцию ионов металлов. Авторы первой работы в этой области [24] изучили распределение ряда замещенных ароматических соединений (анилина, ароматических карбоновых кислот и др.) в двухфазной системе *вода* – $C_4C_1ImPF_6$. Результаты сравнили с данными о распределении в системе *n*-октанол – *вода*. Оказалось, что коэффициенты распределения в системе *вода* – ИЖ коррелируют с соответствующими коэффициентами распределения в системе *вода* – 1-октанол, однако первые примерно на порядок ниже. Экстракция увеличивалась с ростом гидрофобности экстрагируемого соединения. Как и в случае традиционных органических растворителей, коэффициенты распределения ионизирующихся соединений (кислот или оснований) сильно зависели от pH водной среды, причем максимальное извлечение соответствовало незаряженным формам соединений. Подобное поведение зафиксировано также для красителя тимолового синего в системе *вода* – $C_4C_1ImPF_6$ [112]. Извлечение максимально в кислой области, где доминирует нейтральная молекула (цвиттер-ион). Поскольку формы тимолового синего окрашены по-разному (нейтральная – красная, анион – желтый, дианион – синий), распределение можно было наблюдать визуально. Удлинение алкильного радикала в катионе ИЖ приводит к существенному росту извлечения всех форм, в том числе и дианиона. Так, для ИЖ $C_8C_1ImPF_6$ синяя форма (pH 14) распределяется поровну между водой и ИЖ (для $C_4C_1ImPF_6$ $\lg D < -1$).

Эффективность экстракции алифатических спиртов с длиной алкильного радикала от 1 до 5 в $C_4C_1ImPF_6$ и $C_6C_1ImPF_6$ возрастала с увеличением длины алкильного радикала, однако она оказалась значительно ниже, чем эффективность извлечения неионогенных ароматических соединений [11]. Вероятно, это связано с относительной гидрофильностью изученных спиртов. Кроме того, авторы сравнили экстракционную способность ИЖ $C_4C_1ImPF_6$ и $C_6C_1ImPF_6$ по отношению к вышеупомянутым спиртам и ароматическим соединениям, рассмотренным в работе [24]. Выяснилось, что для подавляющего большинства извлекаемых соединений разница в экстракционной способности этих ИЖ пренебрежимо мала, за исключением наиболее

гидрофобных хлорзамещенных ароматических соединений. Авторы [113] изучали извлечение бутанола из водных растворов в $C_4C_1ImPF_6$ и $C_8C_1ImPF_6$. Коэффициенты распределения бутанола в обе ИЖ оказались близки (примерно 0.9 при комн. температуре). В то же время селективность экстракции (D_{BuOH}/D_{H_2O}) выше для $C_8C_1ImPF_6$. Повышение температуры приводило к повышению эффективности и селективности экстракции.

Распределение ряда органических кислот (уксусной, гликолевой, пропионовой, молочной, пировиноградной и масляной) в системах *вода – ИЖ* ($C_4C_1ImPF_6$, $C_4C_1ImPF_6$ и $C_8C_1ImPF_6$) рассмотрено в работе [114]. Коэффициенты распределения всех кислот в ИЖ очень невелики, причем наиболее эффективное извлечение наблюдалось для наиболее гидрофобной масляной кислоты ($D = 1.06$, $C_6C_1ImPF_6$). Наиболее гидрофильная гликолевая кислота совсем не извлекалась ни одной из изученных ИЖ. Обобщение полученных данных позволило расположить ИЖ в следующий ряд по эффективности извлечения кислот: $C_8C_1ImPF_6 < C_4C_1ImPF_6 < C_6C_1ImPF_6$, хотя надо отметить, что разница между ИЖ довольно невелика. Экстракция молочной кислоты проводилась также в присутствии дополнительного экстрагента три-н-бутилфосфата, что позволило увеличить эффективность экстракции до уровня, сравнимого с ее извлечением смесями три-н-бутилфосфата с традиционными органическими растворителями.

Армстронг с сотр. [53] исследовали распределения более 40 органических соединений (органические кислоты, органические основания, аминокислоты и нейтральные соединения) в системах $C_4C_1ImPF_6$ – *вода*, что позволило выявить ряд закономерностей для некоторых классов соединений. Коэффициенты распределения ионизирующихся соединений сильно зависели от pH водной среды. Полученные значения коэффициентов распределения были соотнесены с соответствующими величинами в системе *вода – 1-октанол*, и выявлены некоторые закономерности в распределении органических соединений: коэффициенты распределения аминокислот в $C_4C_1ImPF_6$ немного выше, чем в 1-октанол. В то время как распределение кислых и фенольных соединений в $C_4C_1ImPF_6$ значительно ниже, чем в 1-октанол, в целом нейтральные и ионизирующиеся соединения имели сходное поведение в системах $C_4C_1ImPF_6$ – H_2O и *1-октанол* – H_2O . Рассчитаны параметры растворителя для $C_4C_1ImPF_6$ в двухфазных системах *ИЖ – вода* и *ИЖ – гептан*. Показано, что анионные формы фенолов более сильно взаимодействуют с ИЖ, чем ионные формы большинства других молекул. Также авторы отметили возможность экстракции аминокислот в ИЖ в присутствии краун-эфира дибензо-

18-краун-6. При этом эффективность извлечения оказалась довольно невысокой.

Наша группа в МГУ исследовала распределение фенолов, кислот, аминов, катехоламинов и различных полифункциональных соединений в ряд ИЖ на основе катиона замещенного имидазолия [115]. Показано, что для большинства изученных фенолов экстракция наиболее эффективна при $\text{pH} < \text{pK}_a$, что соответствует извлечению незаряженных (молекулярных) форм. Степень извлечения 4-нитрофенола, 2,4- и 2,6-динитрофенолов, пикриновой кислоты, 4-хлорфенола, 1- и 2-нафтолов выше 90 % при $V_{\text{C}_{14}\text{ImPF}_6} : V_{\text{в.ф.}} = 3:1$. Что касается экстракции самого фенола и двухатомных фенолов (пирокатехина и резорцина), то она имеет довольно среднюю эффективность (79, 58 и 20 %; pH 1–7), что, вероятнее всего, связано со сравнительно высокой гидрофильностью этих соединений. Тем не менее показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения фенолов непосредственно в среде ИЖ $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImPF}_6$. В некоторой степени фенолы извлекаются и в анионной форме при $\text{pH} > \text{pK}_a$; например, для 1-нафтола и 4-хлорфенола при $\text{pH} > 10$ степень извлечения составляет 40 и 24 %, соответственно. Степень извлечения пикриновой кислоты более 90 % при pH 1.5–12.0, где она существует преимущественно в виде пикрат-иона.

Ароматические амины (анилин, нафтиламин, о-толуидин) количественно экстрагируются из щелочных растворов. Это означает, что, как и в случае фенолов, ИЖ извлекают преимущественно молекулярную форму ароматического амина. Похожее поведение наблюдается и при экстракции полифункциональных соединений, например, аналитических реагентов 8-гидроксихинолина, для которого зависимость степени извлечения от pH имеет максимум, соответствующий преобладанию незаряженной формы соединения.

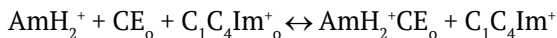
Экстракция фенола и хлорфенолов (2-хлорфенола, 2,4-дихлорфенола, 2,4,6-трихлорфенола и 2,3,4,5-тетрахлорфенола) в $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImPF}_6$ и $\text{C}_4\text{C}_2\text{ImBETI}$, где BETI – бис(перфторэтилсульфонил)имид, рассмотрена в работе [116]. Более высокая эффективность экстракции достигалась для $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImPF}_6$. Максимальное извлечение фенолов наблюдали при pH , по крайней мере, на единицу меньших, чем pK_a фенола, что указывает на извлечение нейтральной формы. Коэффициенты распределения фенолов возрастали по мере увеличения числа атомов хлора в молекуле, параллельно с возрастанием гидрофобности. Примечательно, что коэффициенты распределения хлорфенолов в изученные ИЖ почти на порядок ниже соответствующих коэффициентов распределения в 1-октанол. Показано, что ионная сила мало

влияет на распределение фенолов, но существенно влияет на растворимость ИЖ в воде.

Ионные жидкости $C_1C_6ImBF_4$ и $C_1C_8ImBF_4$ были использованы для экстракции фенолов и ароматических аминов из водных растворов при различных значениях pH [117]. Максимальные коэффициенты распределения всех соединений достигались для незаряженных форм. Наиболее эффективно из рассмотренных соединений извлекались 4-нитрофенол и 4-хлоранилин в $C_1C_8ImBF_4$ ($D = 222$, pH 1.45; $D = 345$, pH 6.50, соотв.). Авторы полагают, что движущей силой экстракции являются дисперсионные взаимодействия молекул извлекаемых соединений с катионом ИЖ, а также образование водородных связей между молекулой соединения и анионом ИЖ. В то же время авторы вовсе не рассматривают возможность анионообменного механизма при извлечении фенолятов в щелочной среде, хотя, например, 4-нитрофенол довольно хорошо извлекается $C_1C_8ImBF_4$ при pH 10 ($D = 88.1$). Показано, что во всех случаях, за исключением экстракции анилина, $C_1C_8ImBF_4$ является более эффективным экстрагентом, чем $C_1C_6ImBF_4$. Изучена зависимость коэффициента распределения от температуры, что позволило определить тепловые эффекты экстракции. Установлено, что экстракционный процесс экзотермический и контролируется энтальпией.

Важнейшей отличительной особенностью ИЖ является их способность к ионному обмену. Характерным примером, иллюстрирующим эту особенность, является экстракция аминокислот и катехоламинов. Особенно практически важна экстракция аминокислот, например, из растворов их микробиологического производства. Извлечение аминокислот (АК) системами на основе традиционных растворителей затруднительно, даже в присутствии дополнительных экстрагентов, ввиду высокой гидрофильности АК. Авторами настоящей главы было показано, что аминокислоты ($2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М) количественно экстрагируются ионной жидкостью $C_1C_4ImPF_6$ в присутствии ДЦГ 18К6, причем области максимальной экстракции соответствуют интервалам существования аминокислот в виде катионов [118]. Максимальная степень извлечения Ala, Arg, Gly, Leu, Lys и Trp достигалась за 15 мин в присутствии 0.05 М ДЦГ 18К6. Важно, что гидрофильные аминокислоты количественно экстрагируются в присутствии гидрофобных. Так, например, степени извлечения Trp, Val и Gly из эквимольной смеси АК составили 99, 94 и 93 %, соответственно. Для Trp, Leu, Gly, Ala соотношение АК: ДЦГ 18К6 в экстрагирующемся соединении составляет 1:1, для Lys и Arg на одну молекулу лизина или аргинина приходится две молекулы краун-эфира (при pH 2 основная часть этих аминокислоты присутствует в растворе в виде двухзарядных катионов).

В отсутствие ДЦГ 18К6 экстракция аминокислот незначительна, роль КЭ как комплексообразующего реагента бесспорна: осуществляется взаимодействие между протонированной аминогруппой аминокислоты и кислородсодержащим кольцом краун-эфира за счет образования водородных связей. Экстракция описывается обменной реакцией, в результате которой катион комплекса аминокислоты с краун-эфиром переходит в органическую (AmH_2^+CE), а катион бутилметилимидазолия ($\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}^+$) – в водную фазу:



Спектры поглощения подтверждают переход катиона диалкилимидазолия в водную фазу. Экстракционную систему на основе ионной жидкости применили для извлечения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства с последующим флуориметрическим определением в рэкстракте.

Катионный обмен также наблюдается при экстракции катехоламинов (адреналина, дофамина и добутамина) [119]. Эти соединения эффективно экстрагируются в ИЖ в катионной форме при pH 1–8 (в более щелочных средах катехоламины легко окисляются кислородом воздуха). Аналогично аминокислотам катехоламины можно извлекать из кислых сред в катионной форме на фоне ароматических аминов, для экстракции которых в нейтральной форме нужны щелочные растворы. Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов непосредственно в экстракте, без добавления фонового электролита и рэкстракции.

В случае экстракции анионов наиболее интересной кажется экстракция пиридиновой кислоты, которая экстрагируется в ИЖ практически количественно в виде аниона.

Для описания экстракции анионов предложили уравнение анионного обмена: $\text{PhO}^- + \text{PF}_6^- \leftrightarrow \text{PhO}^-_o + \text{PF}_6^-$. Здесь при переходе аниона экстрагирующегося соединения в органическую фазу эквивалентное количество собственных анионов ИЖ, т. е. гексафторфосфат-анионов, переходит в водную фазу.

Очевидно, что способность к катионному / анионному ионному обмену является уникальной особенностью ИЖ, не свойственной традиционно используемым в экстракции растворителям. В связи с этим применение экстракционных систем на основе ИЖ для решения ряда практических задач может давать как преимущества (высокоэффективная экстракция), так и недостатки (потеря катионной или анионной составляющих ИЖ).

Одним из преимуществ, часто упоминаемых в связи с ионными жидкостями, является возможность варьировать их свойства путем

замены катиона или аниона, поэтому интересно проследить влияние структуры ИЖ на эффективность извлечения органических соединений. Авторы [120] сравнили распределение одних и тех же соединений (фенолов, ароматических аминов, катехоламинов) в разные ИЖ на основе катионов замещенного имидазолия ($C_1C_4ImPF_6$, $C_1C_1C_4ImPF_6$, $C_1C_4ImTf_2N$ и $C_1C_1C_4ImTf_2N$). Показано, что механизм извлечения различных соединений не зависит от структуры ИЖ. Все рассмотренные ИЖ эффективно извлекают фенолы при $pH < pK_a$; анилин количественно извлекается в $C_1C_1C_4ImPF_6$, $C_1C_4ImTf_2N$ и $C_1C_1C_4ImTf_2N$ из щелочных растворов при $pH > pK_a$, что соответствует преобладанию его молекулярной формы. Степень извлечения катехоламинов примерно постоянна в интервале pH 2–8, в котором эти соединения находятся в форме катиона. Установлено, что ИЖ на основе более гидрофобного катиона $C_1C_1C_4Im^+$, как правило, демонстрируют более высокие степени извлечения изученных соединений. В целом, экстракционная способность ИЖ возрастает в ряду: $C_1C_4ImPF_6 \approx C_1C_1C_4ImPF_6 < C_1C_4ImTf_2N < C_1C_1C_4ImTf_2N$.

9.5. Сравнение ИЖ с другими экстракционными растворителями

Накопленные данные об экстракции органических соединений разных классов в классические ИЖ позволяют провести сравнение с другими растворителями и попытаться определить, на какие растворители похожи ионные жидкости по своему экстракционному поведению. Особенно много данных накоплено для одной из самых распространенных ИЖ в экстракции, $C_1C_4ImPF_6$, ее чаще всего и сопоставляли с другими системами.

Часто встречается мнение о сходстве экстракционного поведения $C_1C_4ImPF_6$ и 1-октанола [24] (по абсолютной же величине коэффициенты распределения веществ в $C_1C_4ImPF_6$ обычно ниже)⁷. Однако после анализа большого массива экстракционных результатов становится видно, что корреляция коэффициентов распределения для систем *вода – ИЖ* и *вода – 1-октанол*, часто упоминаемая в литературе, на самом деле не выглядит убедительно [121].

Абрахам и Роджерс [122], применив множественный регрессионный анализ, определили параметры растворителей-ИЖ, в частности

⁷ Речь идет об экстракционной способности только по отношению к нейтральным органическим соединениям; ИЖ, в отличие от традиционных растворителей, в т. ч. 1-октанола, способны к ионообменной экстракции, обычно весьма эффективной.

$C_1C_4ImPF_6$. Найденные параметры известного уравнения Абрахама [123] $\lg D = c + eE + sS + aA + bB + vV$ сравнивали с параметрами обычных растворителей. Применив затем методы многомерного статистического анализа, определили «расстояние» от ИЖ до семи не смешивающихся с водой растворителей. Оказалось, что ближе всего к $C_1C_4ImPF_6$ находится 1-октанол. Параллельно параметры растворителя в уравнении Абрахама для $C_1C_4ImPF_6$ определили Армстронг с сотр. [53]. Весьма показательно, что полученные двумя группами параметры для $C_1C_4ImPF_6$ резко отличаются, порой даже по знаку! Возможные причины заключаются в неравномерном распределении погрешностей по параметрам и в различиях в выборке данных.

Для более надежного сравнения растворителей мы провели [120] прямое сопоставление коэффициентов распределения нейтральных органических соединений из воды в $C_1C_4ImPF_6$ и в 48 других органических растворителей. В качестве меры подобия экстракционных свойств для каждой пары растворителей использовался коэффициент корреляции Пирсона между значениями $\log D$ для одних и тех же извлекаемых соединений. Заметим: высокий коэффициент корреляции не означает, что значения $\log D$ для одного и того же соединения близки по абсолютной величине; он лишь означает, что изменение $\log D$ при переходе от соединения к соединению происходит сходным образом. Оказалось, что наиболее близки к $C_1C_4ImPF_6$ по экстракционным свойствам сложные эфиры с небольшими длинами алкильных радикалов, а наименее – алифатические углеводороды. Корреляция с 1-октанолом не очень хорошая. Коэффициенты распределения нейтральных соединений между водой и $C_1C_4ImPF_6$ можно с хорошей точностью предсказывать по данным для *n*-бутилацетата и *m*-ксилола (он структурно схож с катионом ИЖ):

$$\lg D_{C_1C_4ImPF_6} = 0,135 + 0,62 \lg D_{\text{бутилацетат}} + 0,11 \lg D_{\text{м-ксилол}} \quad (n=18, r^2=0.95)$$

Наглядно сходство экстракционных свойств растворителей иллюстрирует так называемая карта Саммона (non-linear map [124]), приведенная на **рис. 9.3**. Как видно, ионная жидкость лежит между сложными эфирами и ароматическими углеводородами.

Поскольку ИЖ способна специфически сольватировать нейтральные молекулы, то наиболее вероятны четыре типа взаимодействий, проявляющихся при этом. Во-первых, это образование водородной связи; при этом ИЖ может выступить как в качестве донора протонов (за счет протонов имидазолия), так и акцептором протонов, безусловно, за счет аниона, например, гексафторфосфата. Возможны также и невалентные взаимодействия, например дисперсионные. Важнейшим типом взаимодействия растворенного вещества и ИЖ являются

Final stress is 20.87%

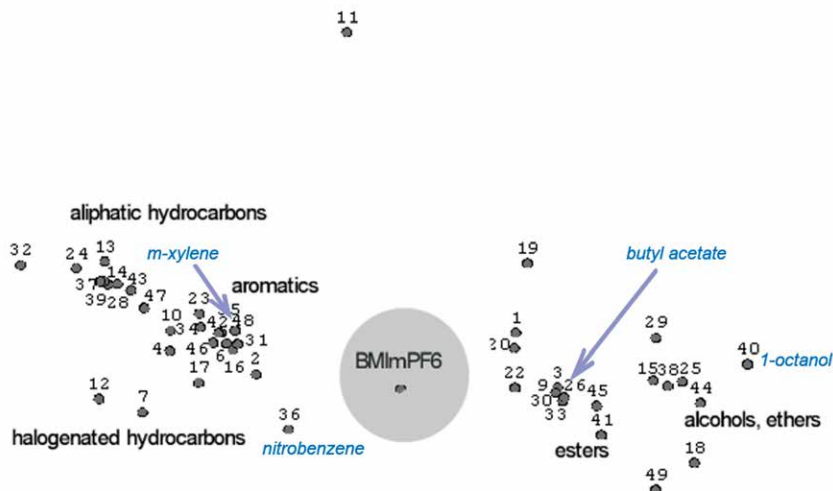


Рис. 9.3. Положение ИЖ BMImPF6 среди других растворителей (карта Саммона; чем ближе точки на карте, тем ближе экстрагирующая способность растворителей)

π-π взаимодействия; их наличие объясняет выявленную закономерность – эффективность извлечения ароматических соединений значительно выше, чем алифатических.

9.6. Экстракция органических соединений в аммониевые и фосфониевые ИЖ

Авторы настоящей главы исследовали экстракцию ряда «реперных» органических соединений: фенолов (слабых кислот), аминов (оснований) и полифункциональных амфотерных ароматических соединений в ГГИЖ TOALS, TOMAS и THADHSS и сравнили с экстракцией перечисленных соединений в имидазолиевые ИЖ [15, 66].

Для исследованных ИЖ характерно максимальное извлечение незамещенного фенола в кислой и нейтральной области, где преобладает незаряженная форма и уменьшение коэффициента распределения в щелочной области (**рис. 9.4**). Для имидазолиевых ИЖ $C_6C_1ImTf_2N$ и $C_{10}C_1ImTf_2N$ характерно резкое падение экстракции в щелочной области: при $pH > 12$ степень извлечения становится незначительной, менее 10 %. Коэффициенты распределения фенола

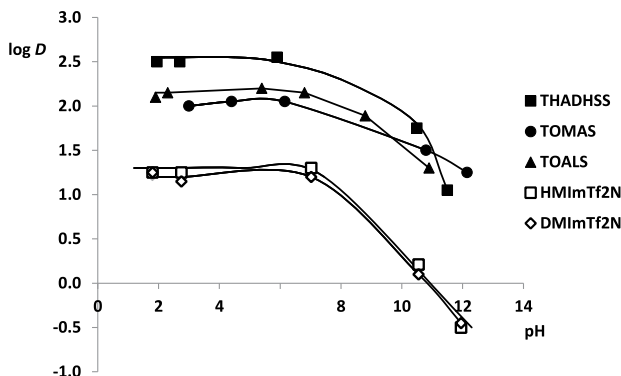


Рис. 9.4. Влияние pH на распределение фенола ($1 \cdot 10^{-4} \text{M}$) в ионные жидкости ($V_{\text{ИЖ}}:V_{\text{в}} = 1:20$ для TOALS, TOAMS, THADHSS; $V_{\text{ИЖ}}:V_{\text{в}} = 1:3$ для HMIImTf₂N, DMIImTf₂N).

для аммониевых ГГИЖ примерно на порядок выше, чем для имидазолиевых ИЖ. Замещенные фенолы (нитрофенолы, нафтолы) количественно экстрагируются в широком диапазоне pH, без выраженного спада в щелочной области ($\log D > 3$). Во всех случаях коэффициенты распределения в THADHSS, TOALS и TOMAS значительно выше, чем в «классические» ИЖ. Такое поведение заметно отличает ГГИЖ и от молекулярных растворителей, и от «классических» имидазолиевых ИЖ с фторированными анионами, которые экстрагируют фенолы в молекулярной форме, т. е. предпочтительно из кислых сред и указывает на возможность извлечения фенолят-ионов из щелочных сред по механизму анионного обмена, в дополнение к экстракции нейтральных форм. Вполне естественно, что анионный обмен более эффективен для более гидрофобных нитрофенолов и нафтолов, чем для фенола. Роль анионообменной экстракции подтверждается приростом концентрации аниона ИЖ, салицилата, в водной фазе, совпадающим с увеличением концентрации извлекаемого соединения в фазе ИЖ.

Для ароматических аминов максимальное извлечение наблюдается при $\text{pH} > \text{pK}_a$ как для ГГИЖ и классических имидазолиевых ИЖ, так и для молекулярных растворителей, что свидетельствует об извлечении незаряженных форм. Экстракция анилина в TOALS, TOMAS и THADHSS существенно выше, чем в имидазолиевые ИЖ (рис. 9.5).

В целом, экстракция и сольватация анионных форм ионогенных соединений является универсальной особенностью исследованных гидрофильно-гидрофобных ионных жидкостей. ГГИЖ на основе катионов четвертичного аммония THADHSS, TOMAS и TOALS явля-

ются высокоэффективными экстрагентами для различных классов замещенных ароматических соединений. Практически всегда ГГИЖ по экстракционной способности превосходят «классические» имидазолиевые ИЖ с фторированными анионами. При этом если для имидазолиевых ИЖ наблюдается хорошая корреляция между параметром гидрофобности $\log P_{ow}$ и логарифмами максимальных коэффициентов распределения исследованных соединений, то для аммониевых ИЖ такая корреляция слабая, что может объясняться различной природой экстракционных процессов, происходящих при экстракции в имидазолиевые и аммонийные ИЖ. Распределение нейтральных замещенных ароматических молекул в имидазолиевые ИЖ часто связывают со специфическими взаимодействиями между имидазолиевым кольцом и ароматическим кольцом экстрагируемых соединений или способностью к образованию водородных связей протона при атоме углерода C2 в катионе имидазолия. В случае же THADHSS, TOMAS и TOALS движущей силой экстракции нейтральных соединений могут быть невалентные (дисперсионные) взаимодействия молекул извлекаемого вещества с катионом ИЖ.

Фосфониевые ИЖ CYPHOS 101 и CYPHOS 104 исследованы для экстракции молочной кислоты (LA) в работе [22]. CYPHOS 104 эффективно извлекает молочную кислоту только в молекулярной форме ($D > 2$ при $c_{LA} < 1$ М и достигает 40 при низких концентрациях LA). Предложен механизм экстракции, предусматривающий образование водородных связей между молекулами LA и анионом ИЖ с образованием ассоциата $(LA)p(ИЖ)(H_2O)_2$, где $p = 1, 2$ или 3), сопровождающийся

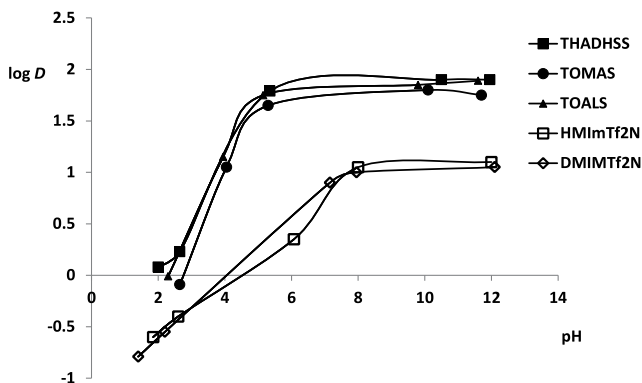


Рис. 9.5. Влияние pH на распределение анилина ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в ионные жидкости ($V_{ИЖ}:V_B = 1:20$ для TOALS, TOMAS, THADHSS; $V_{ИЖ}:V_B = 1:3$ для HMImTf₂N, DMImTf₂N)

разрушением обратных мицелл в фазе ИЖ и высвобождением воды. Высокое содержание воды (более 14 % масс.) в этих ИЖ авторы связывают с образованием обратных мицелл. Экстракция LA в CYPHOS 101 существенно менее эффективна, однако в этом случае отмечается вклад анионообменного механизма при извлечении из щелочных растворов.

Те же авторы изучали экстракцию масляной кислоты (BA) в ИЖ на основе катиона триоктилметиламмония и бис(2,4,4-триметилпентил) фосфината, N_{8881} BTMPР. Коэффициент распределения масляной кислоты в системе ИЖ – вода составил около 80 [125]. При этом извлекалась только молекулярная форма BA; предложенный механизм экстракции полностью аналогичен механизму экстракции молочной кислоты. Уменьшение содержания воды в фазе ИЖ с увеличением концентрации масляной кислоты авторы объяснили образованием кластеров воды и разрушением обратных мицелл.

Экстракция водорастворимых красителей метилового оранжевого (МО) и метиленового синего (МС) в аммониевые ИЖ N_{8881} SCN, N_{8881} BA и N_{8881} Hex изучена в работе [126]. Степени извлечения МО и МС в N_{8881} SCN составили 89 и 64 %, соответственно, экстракция в N_{8881} BA и N_{8881} Hex была существенно ниже. Примечательно, что практически количественная экстракция анионного красителя МО наблюдалась при $pH > pK_a$ красителя, т. е. лучше экстрагировался краситель в анионной форме. Экстракция катионного красителя МС не зависела от pH.

Многие биологически важные соединения, как известно, не экстрагируются в традиционные растворители из-за высокой полярности, полимерной природы и нестабильности. Токсичность и агрессивность действия органических растворителей приводит к разрушению белковых молекул. Белки легко денатурируются и теряют свою биологическую активность при контакте с большинством органических растворителей [127]. В качестве альтернативы традиционным растворителям актуально применение ИЖ для создания новых, более совершенных экстракционных систем для получения и очистки биотехнологических продуктов [128].

Оказалось, что некоторые ИЖ способны растворять белки, углеводы, ферменты, ДНК и другие природные соединения и биомолекулы, которые в обычных растворителях растворяются плохо или быстро теряют свои свойства. При этом многие ИЖ могут служить активными участниками различных химико-биологических реакционных процессов, увеличивать эффективность, активность и селективность ферментативных реакций, повышать термическую стабильность белков, позволяя в течение длительного времени сохранять их специфические свойства.

Было доказано, что при добавлении ионной жидкости (нитрата этиламмония) эффективно подавляется агрегация лизоцима, что приводит к значительному увеличению его выхода [129]. Предполагается, что взаимодействие между катионными фрагментами ионной жидкости и гидрофобными частями белковой молекулы, происходящее при повышенной температуре, предотвращает агрегацию белка. Хранение и использование белков в среде биосовместимых ионных жидкостей дает преимущество перед водными буферными растворами, т. к. ионная жидкость может служить в качестве сильного стабилизирующего средства. Отмечено, что активность цитохрома с (*cyt c*) сохраняется в течение 18 месяцев в среде дигидрофосфата холина [130].

Хорошо изученная в экстракции ИЖ $C_4C_1ImPF_6$ была использована для экстракции ДНК (dsDNA) [131]. Авторы показали, что ДНК может извлекаться ИЖ с высокой эффективностью (> 95 %), в то время как белки и ионы металлов экстракции не мешают. Реэкстракция с эффективностью 30 % была достигнута в присутствии фосфатно-цитратного буферного раствора (pH 4). Установлено, что механизм экстракции включает взаимодействие между катионом ИЖ и связями Р-О фосфатных групп в молекуле ДНК. Катионы $C_4C_1Im^+$ имеют сильную тенденцию к атаке (воздействию) связи Р-О фосфатных групп в ДНК, так как атом кислорода в этом случае имеет высокую плотность электронов. Данное взаимодействие может осуществляться как в водном растворе, учитывая относительно высокую растворимость $C_4C_1ImPF_6$ в воде, так на границе раздела фаз. В результате образуется аддукт C_4C_1Im ДНК, который переносится в ИЖ. Механизм подтвержден методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

Прямое извлечение белка из водной фазы в ИЖ считается непрактичным, поскольку белки ограниченно растворимы в ионных жидкостях. Однако первую попытку прямого извлечения белков (в отсутствие дополнительных реагентов) в ИЖ проводили для гембелков. Гемоглобин и миоглобин количественно экстрагировались в гидрофобную ИЖ гексафторфосфат 1-бутил-3-триметилсилилимидазолия. Спектроскопическими методами было показано наличие взаимодействия между атомом железа гемоглобина и катионной частью ионной жидкости [132].

С другой стороны, присутствие подходящих экстрагентов для связывания белка улучшает экстракцию за счет повышения растворимости белка в фазе ИЖ. Так, ряд ИЖ на основе аниона Tf_2N^- и катионов замещенного имидазолия использовали для извлечения *cyt c* из водной среды в присутствии ДЦГ 18К6 [133]. В отсутствие краун-эфира в фазе ИЖ извлечение *cyt c* незначительно, однако добавление ДЦГ 18К6 значительно улучшало экстракцию. Наибольшие степени

извлечения наблюдались при использовании наиболее «гидрофильных» ИЖ, содержащих ОН-группы в алкильных заместителях при имидазольевом катионе. Положительное влияние краун-эфира на экстракцию авторы объясняют образованием комплексов ДЦГ 18К6 с положительно заряженными аминогруппами лизина в молекуле *сут с*. Для сравнения – традиционные органические растворители (хлороформ, толуол, изооктан и 1-октанол) совершенно не извлекают *сут с* из водной среды. Еще одним эффективным способом повышения растворимости белка в органической фазе является образование устойчивых эмульсий (например, обращенных мицелл) в непрерывной фазе ионной жидкости. Обратная микроэмульсионная система H_2O в ИЖ (ПАВ – диоктилсульфосукцинат натрия, АОТ) H_2O /АОТ/ $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImPF}_6$ позволила селективно экстрагировать гемоглобин на 96 % [134]. В отсутствие АОТ извлечение не превышало 60 %.

9.7. Ионные жидкости в микроэкстракции

В последние 10–15 лет широкое развитие получили микромаштабные варианты экстракции: капельная, мембранная и особенно микроэкстракция с диспергированием растворителя [135]. Основными особенностями микроэкстракции (МЭ) являются малый объем экстракционного растворителя, высокие коэффициенты концентрирования, легкость технического исполнения, доступность и низкая стоимость [136].

Микроэкстракция, конечно, нужна не технологии, а аналитической химии. Переход к МЭ позволил аналитикам существенно снизить объем и расход растворителей и экстрагентов, уменьшить объемы анализируемых проб, размеры приборов и устройств.

С применением ИЖ начался новый этап развития микроэкстракционного концентрирования. Особенности физико-химических свойств ИЖ – низкое давление паров, хорошая термическая стабильность, высокая (и варьируемая) вязкость, регулируемая (путем выбора катионной / анионной составляющей ИЖ) смешиваемость с водой и органическими растворителями, меньшая токсичность ИЖ по сравнению с большинством органических растворителей – не только отвечают общим требованиям к растворителям в МЭ, но и позволяют развивать и совершенствовать методы жидкостной и паровозной микроэкстракции [137, 138]. Уже нашли применение разнообразные ИЖ. Сочетание ИЖ / МЭ позволило расширить круг экстрагируемых соединений, улучшить характеристики аналитических методов.

Основные этапы развития микроэкстракционного концентрирования с применением ИЖ представлены в обзорах [135, 137–140]. Здесь мы остановимся на некоторых особенностях вариантов МЭ с применением ИЖ для предварительного концентрирования металлов и органических соединений. В первую очередь это – капельная микроэкстракция, КМЭ (single drop microextraction, SDME); мембранная микроэкстракция в полое волокно, ММЭ (hollow fiber liquid phase microextraction, HFME), и микроэкстракция с диспергированием растворителя, МЭДР, или дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция (dispersive liquid-liquid microextraction, DLLME) во всех ее вариантах.

В капельной микроэкстракции, КМЭ, объем используемого растворителя уменьшен до объема капли (от нескольких нанолитров до нескольких микролитров), удерживаемой на конце иглы микрошприца. Предварительно в микрошприц отбирают определенный объем экстрагента, прокалывают прокладку виала, помещая иглу в исследуемый раствор (вариант прямого погружения в перемешиваемый раствор) либо в свободное пространство над анализируемым раствором (парофазная капельная экстракция). Затем поршнем аккуратно выдавливают каплю экстрагента на конце иглы. После экстракции микрокаплю втягивают обратно в шприц и переносят в прибор для определения экстрагированных соединений. Важное достоинство метода – объединение стадий концентрирования и дозирования в одном устройстве и органичное сочетание с хроматографическим анализом. Использование в качестве экстрагента ИЖ в ряде случаев требовало доработки системы ввода пробы, предотвращающей поступление ИЖ в разделительную колонку и загрязнение колонки [140].

Применение ИЖ, обладающих высокой вязкостью и поверхностным натяжением, позволяет получить стабильные капли большего, по сравнению с традиционными растворителями, объема (до 10 мкл), что способствует увеличению чувствительности последующего определения [140]. Поскольку ИЖ обладают низким давлением паров, снижаются потери экстрагента за счет испарения в процессе экстракции. Это позволяет эффективно извлекать легколетучие соединения непосредственно из паровой фазы.

Несмотря на то что первое сообщение о применении ИЖ в КМЭ, появившееся в 2003 г. [142], относилось к определению органических веществ, полиароматических углеводородов, метод быстро приобрел популярность для определения неорганических ионов. Так, экстракцию ионов металлов в варианте КМЭ проводили перед определением ртути в водных растворах [143], свинца, кадмия в пищевых продуктах

и в воде [144, 145]. Свинец и кадмий на уровне нг/л концентрировали в присутствии пирролидиндитиокарбамата аммония (ПДКА) в каплю $C_1C_4ImPF_6$ с последующим ЭТААС определением [144, 145]. Еще ряд примеров микроэкстракционных систем на основе ИЖ, используемых в КМЭ для извлечения металлов, представлены в **табл. 9.2**.

Парофазный вариант КМЭ применяли для извлечения легколетучих органических соединений: алкилфенолов [146], хлорированных анилинов [147], бензола, толуола, этилбензола [148], фталатов, ароматических аминов [149, 150], фенолов [151, 152], пестицидов [153] и гербицидов [154], ПАУ [142] из природных и сточных вод с последующим их определением методами ГХ, ГХ / МС, ВЭЖХ. Некоторые примеры даны в **табл. 9.3**.

Интерес к КМЭ с применением ИЖ в первую очередь был вызван возможностью сочетания с методами ЭТААС, ГХ и ВЭЖХ. Однако малый объем экстракта требовал дополнительного разбавления при определении аналитов методами ПААС, ИСП-АЭС, СФ и Фл. Кроме того, одним из главных недостатков, ограничивающих применение КМЭ, оставались нестабильность и малый размер капли, на уровне микролитров, не всегда обеспечивающий достаточную чувствительность при определении.

Мембранная микроэкстракция в полое волокно, ММЭ, устранила такие недостатки КМЭ, как нестабильность и высокая вероятность отрыва капли, а также ограничение в объеме используемого экстрагента. В двухфазном варианте экстракция идет в экстракционный растворитель, заключенный в поры гидрофобного полимерного волокна. В трехфазном варианте реализуются и экстракция – в растворитель в порах мембраны, и реэкстракция – в заключенный внутрь волокна водный раствор-приемник, отличающийся по составу или рН от исходного [155, 156].

Выбор растворителя в ММЭ играет определяющую роль для достижения эффективного извлечения. Основными требованиями являются хорошее удерживание в порах мембраны при иммобилизации, несмешиваемость с водой, низкая летучесть, сродство к извлекаемым соединениям. Этим требованиям удовлетворяют многие ИЖ.

В трехфазной мембранной экстракции кадмия в виде комплекса с ПАР в качестве экстрагента использовали $C_1C_4ImPF_6$, а акцепторной фазой служил раствор ЭДТА [157]. В оптимальных условиях достигнута количественная экстракция кадмия, коэффициент концентрирования составил 162. Двухфазную ММЭ использовали для концентрирования Ni (II), Pb (II), Cd (II), Hg (II) и органических соединений в диалкилимидазолиевые ИЖ, заключенные в поры мембраны [158–160]. Никель (II) и свинец (II) в виде комплексов с ПДКА коли-

чественно извлекались в ИЖ с длинными алкильными заместителями в имидазольевом кольце [158]. Определение металлов проводили непосредственно в экстракте методом ЭТААС.

Фенолы экстрагировали в $C_1C_8ImPF_6$ (10 мкл), иммобилизованную в порах полого полипропиленового капилляра; фазой-приемником служил фосфатный буферный раствор (pH 13) [155]. Высокая чувствительность определения бензола, толуола, этилбензола, ксилолов получена после экстракции в $C_1C_8ImPF_6$ и определения методом ГХ [156]. Эффективность трехфазной ММЭ сульфониамидов с $C_1C_8ImPF_6$ в качестве экстрагента увеличивалась при добавлении активного полярного растворителя три-н-октилфосфиноксида в ИЖ [161]. Высокие коэффициенты концентрирования бисфенола А (850) и диэтилстильбэстрола (624) были получены при сочетании ММЭ в 5 мкл $C_1C_8ImPF_6$ (с акцепторной фазой – раствором гидроксида натрия с pH 10), с ВЭЖХ-УФ определением [162]. В качестве жидкостной мембраны и принимающей фазы для экстракции красителя нейтрального красного использовали $C_1C_8ImPF_6$. Экстракцию проводили при pH 7, соответствующем существованию нейтральной формы красителя. Для достижения количественной экстракции использовали электрическое поле. Имидазольевые ИЖ с анионом трис(пентафторэтил)трифторфосфатом, FAP, обладающие высокой термической устойчивостью и низкой растворимостью в воде, изучены в качестве экстрагента и акцепторной фазы в двухфазной ММЭ для извлечения ПАУ [163] и УФ фильтров [164].

Недостатками мембранной экстракции являются эффект памяти при вторичном использовании (в большинстве случаев для каждого анализа готовят новую мембрану), необходимость в предварительном заполнении пор мембраны экстрагентом, не очень высокая точность при ручном режиме работы, недостаточно высокая интенсивность массопереноса «через стенку» мембраны из исходной в принимающую фазу. Недавно описано применение ультразвуковой обработки для интенсификации процесса экстракции с дальнейшим ААС определением хрома [165], кобальта и никеля [166] (в обоих случаях – с использованием ИЖ $C_1C_6ImPF_6$ и комплексообразующего реагента ПАН).

Микроэкстракция с диспергированием растворителя, МЭДР, или дисперсионная жидкость-жидкостная микроэкстракция предложена в 2006 г. иранскими исследователями [167], а в 2008 г. китайские [168] и иранские химики [169] впервые использовали ИЖ для дисперсионной МЭ. В этом методе предварительно растворяют экстракционный растворитель – не смешивающуюся с водой гидрофобную ИЖ – в дополнительном дисперсионном растворителе, который с водой

полностью смешивается (обычно метанол, этанол, ацетонитрил или ацетон). При введении смеси в анализируемый водный раствор ИЖ выделяется в виде тонкодисперсной эмульсии, что приводит к увеличению общей поверхности массообмена по сравнению с обычной экстракцией; как следствие, межфазное равновесие устанавливается не более чем за 1 мин [167]. Агрегирование частиц эмульсии в отдельную фазу-концентрат обычно достигается центрифугированием.

Авторы первой работы [168] использовали $C_{12}ImPF_6$ в качестве экстрагента для извлечения группы фосфорорганических пестицидов из объектов окружающей среды. Они нагревали водный раствор, содержащий аналиты и гидрофобную ИЖ, до 80 °С (при этом существенно увеличивалась растворимость ИЖ в воде), затем охлаждали в течение 30 мин в ледяной бане. Этот прием позволил избежать введения дисперсионного растворителя. Для осаждения микрокапель ИЖ с концентрированными аналитами проводили центрифугирование.

В большинстве работ, касающихся традиционного варианта МЭДР, используют имидазолиевые ИЖ с фторсодержащими анионами, реже – ИЖ на основе катионов замещенного аммония и фосфония (табл. 9.2 и 9.3). Описано извлечение и определение пестицидов [170–172], гетероциклических инсектицидов [173], ПАУ [174], фенолов [175], парабенов [176], метамфетамина [177], α -токоферола [178], метаболита пирена [179], лекарственных препаратов [180] в сочетании с ВЭЖХ [170, 171, 176, 177 179–181], электрофорезом [175], спектрофотометрией [182].

Для извлечения металлов, как правило, дополнительно вводят комплексообразующие реагенты, традиционно используемые в экстракции [183–186]. В ряде случаев для ускорения комплексообразования требуется нагревание реакционной смеси.

Примеры экстракционных систем, условия экстракции и определения представлены в табл. 9.2 и 9.3.

Основной недостаток традиционной МЭДР с ИЖ заключается в необходимости использования диспергирующего растворителя, объем которого часто критически влияет на образование дисперсионной системы, степень диспергирования ИЖ в водной фазе, экстракционную эффективность и чувствительность анализа. Уменьшение объема дисперсионного растворителя не позволяет как следует диспергировать ИЖ; дисперсионная система может иногда и вовсе не образовываться.

Чтобы избежать введения третьего компонента в экстракционную систему, были предложены другие способы диспергирования ИЖ, основанные на использовании нагревания, микроволнового поля, облучении ультразвуком. Соответствующие методы получили

Таблица 9.2. Примеры применения ИЖ для микроэкстракционного концентрирования и определения металлов

Ионная жидкость	Элемент	Вариант микроэкстракции / кол-во ИЖ	Комментарии	Объект анализа	Метод определения	Предел обнаружения (мкг/л)	Коэффициент концентрирования / степень извлечения	Литература
C ₄ C ₁ ImPF ₆	Cd (II)	КМЭ /20 мкл	–	Вода (водопроводная, речная)	ЭТААС	0.015	42	[145]
	Pb (II)	КМЭ /7 мкл	–	Вода Пищевые продукты	ЭТААС	0.015	76	[144]
	Метилртуть Hg (II)	ММЭ	Донорная фаза: pH 6 Принимающая фаза: L-цистеин (1г/л)	Вода (водопроводная, речная)	ВЭЖХ-ИСП-МС	0.3 нг/л 0.9 нг/л	1620 1540	[160]
	Cd (II)	ММЭ	Донорная фаза: pH 10 Принимающая фаза: ЭДТА	Вода, рис, соевое молоко	ЭТААС	0.12 нг/л	162	[157]
	V (IV, V)	МЭДР-Т /45 мкл	Дисп. раст-ль: C ₂ H ₅ OH 5-Bz-PADAP	Вода	ЭТААС ИЖ / 0.5 мл C ₂ H ₅ OH	4.9 нг/л	40 / 75	[40]
	Pb (II)	МЭДР-Т /45 мкл	ПДКА; 75 °C, охлаждение 10 мин	Биологические жидкости	ПААС	0.13	93	[187]
C ₄ C ₄ ImPF ₆	Cd (II)	МЭДР-УЗ /150 мкл	УЗ (3 мин), 180 мг Fe ₂ O ₃ , УЗ (1.5 мин)	Вода, овощи	ПААС ИЖ / 0.5 мл HNO ₃	0.4	100 / –	[188]
	Hg (II), ртуть-органические соединения	КМЭ /4 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-ФДМ	1.0–22.8	3–31	[143]
	Pb (II)	ММЭ	Донорная фаза: pH 3 (HCl)	Сточные воды	ЭТААС	0.03 0.02	78 200	[158]
	Ni (II)	МЭДР/600	Дисп. раст-ль: CH ₃ OH 1-гидрокси-2-нафталинкарбоновая кислота	Вода	ИСП-АЭС	0.34–1.29	19–86 / –	[189]
	Gd (III)	МЭДР-Т /95 мкл	Дисп. раст-ль: C ₂ H ₅ OH 8-оксихинолин; 50 °C, охлаждение 10 мин	Вода	ПААС ИЖ / 50 мкл CH ₃ OH	0.18	60 / –	[190]
	Pb (II)	МЭДР-Т /50 мкл	Дисп. раст-ль: CH ₃ OH Дитизон; 80 °C, охлаждение 15 мин	Вода	ПААС ИЖ / 1.5М HNO ₃ (до 800 мкл)	9.5	– / –	[191]
	Fe (II)	МЭДР-Т	2,2'-дипиридил; 77 °C,	Вода	Цветометрия	9.75	72 / 106–	[192]

	Cr (VI, III)	/50 мкл МЭДР /80 мкл	охлаждение 20 мин Дисп. раст.-ль: Ацетон	Биологические жидкости	ИЖ/25 мкл ДМФ ЭТААС/Реэкстракция 0.1 мл 0.5 МННО ₃	5 мг/л	113	[186]
	Co (II)	МЭДР /60 мкл	Дисп. раст.-ль: С ₂ Н ₅ ОН 1-нитрозо-2нафтол	Вода, биологические жидкости	ЭТААС ИЖ/50 мкл С ₂ Н ₅ ОН	3.8 мг/л	120 / 99.9	[183]
	Hg (II)	in situ	C ₂ C ₄ ImBF ₄ (30мг) / NaPF ₆ (600 мкл, 120 мг/мл) ТМК	Вода	СФ 7 мклИЖ/С ₂ Н ₅ ОН	0.7	37 / 5	[193]
	Pd (II)	in situ	C ₂ C ₄ ImBF ₄ (3.6 г) / NaPF ₆ (1.2 мл, 120 мг/мл) ТМК	Вода с высоким содержанием солей	СФ ИЖ/С ₂ Н ₅ ОН	0.2	97 / –	[194]
	Cu (II)	in situ	C ₂ C ₄ ImBF ₄ (35мг) / NaPF ₆ (0.5мл, 120 мг/мл) Гидрохлорид тиамина	Вода	ФЛ ИЖ/до 0.2 мл С ₂ Н ₅ ОН	24 мг/л	25 / 90–102	[195]
	Cd (II)	in situ	C ₂ C ₄ ImBF ₄ (30мг) / NaPF ₆ (1 мл, 120 мг/мл)	Вода с высоким содержанием солей	ПААС 8 мкл ИЖ/50 мкл С ₂ Н ₅ ОН	0.07	78 / 13	[196]
	Ni(II)	in situ	о,о-Диэтилтиофосфат C ₂ C ₄ ImBF ₄ (30мг) / NaPF ₆ (2мл, 120 мг/мл) ПААН	Вода	ПААС 8 мкл ИЖ /50 мкл С ₂ Н ₅ ОН	0.6	153 / –	[197]
	V(V)	in situ	C ₂ C ₄ ImBF ₄ (120 мг) / NaPF ₆ (1 мл, 220 мг/мл) N-бензоил-N- фенилтиоуксалимин	Вода	ПААС 15 мкл ИЖ /100 мкл С ₂ Н ₅ ОН и 35 мкл 50 % HNO ₃	0.047	176 / 92 – 102	[198]
	Co(II)	in situ	C ₂ C ₄ ImBF ₄ (30мг) / NaPF ₆ (1.0мл, 120 мг/мл) 1-Нитрозо-2- нафтол	Вода	ПААС Разбавитель:СН ₃ ОН	0.8	– / 95–108	[199]
C ₂ C ₄ ImTi ₂ N	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	МЭДР / 210 мкл	Дисп. раст.-ль: С ₂ Н ₅ ОН, ТТФ	Вода питьевая, речная, сточная	ИСП-АЭС Разбавитель: 1- пропанол	0.1–0.2 мг/ л	79–102 / 53–68	[41]
	Cu (II)	in situ	C ₂ C ₄ ImCl (45мкл,0.45 г/мл) / LiNTf ₂ (100мкл, 0.2 г/мл)	Вода	ЭТААС 8 мкл ИЖ / до 40 мкл С ₂ Н ₅ ОН	0.004	200 / 101 – 104	[200]
	Cu (II)	in situ	ДЭДКА C ₂ C ₄ ImCl (45мкл, 0.45 г/л) / LiNTf ₂ (100мкл, 0.2 г/л)	Вода, почва	ЭТААС 8 мкл ИЖ / до мкл С ₂ Н ₅ ОН	1.8	– / –	[201]
	Rh (III)	МЭДР-УЗ / 30 мг	Дисп. раст.-ль: С ₂ Н ₅ ОН 5-Br-PADAP, Тритон-X-100 95°C, 40 мин, УЗ (10 мин)	Вода, растительные экстракты	ПААС	0.37	29.3 / –	[202]
	Cr (III),Cr (IV)	in situ	C ₂ C ₄ ImCl (100 мкл,1 М) / LiNTf ₂	Вода	ЭТААС	0.02	300 / 95 –	[203]

CYRHOS101	Pb (II), Cd (II)	in situ	(100 мкл, 1 М) ПДКА, Тритон X-114 C ₂ H ₅ ImCl (100 мкл, 0,1 М)/LiNTf ₂ (100 мкл, 0,1 М)	Вода	ЭТААС	3 нг/л 0,2 нг/л	100 280 / 98– 102	[204]
	Se (IV)	МЭДР / 50мг	ПДКА, Тритон X-114 Дисп. раст-ль: СН ₃ ОН ПДКА	Вода, экстракт чеснока	ЭТААС 0,2 мл СН ₃ ОН с 10% HNO ₃	14 нг/л	20 / –	[185]
	Pb (II)	КМЭ	5-Br-PADAP	Вода	ЭТААС	3,2 нг/л	45 / 32	[205]
	Co (II)	МЭДР	ПАР	Вода, фарм. препараты	ЭТААС	8 нг/л	20 / 95	[206]
	Hg (II)	КМЭ	В присутствии KMnO ₄		ЭТААС	0,01	75 / 100	[207]
	Tl (I, III)	МЭДР	Дисп. раст-ль: толуол	Вода	ЭТААС	3,3 нг/л	100 / 77	[208]
	Tl (III)	МЭДР	Дисп. раст-ль: толуол, CCl ₄	Вода природная	ИСП-МС	0,4 нг/л	– / 100	[209]
	Cr (III, VI)	МЭДР	Дисп. раст-ль: СН ₃ ОН, CCl ₄	Вода	ЭТААС	15 нг/л	250 / 99	[210]
	Cd (II)	МЭДР	Дисп. раст-ль: ацетон	Вода	ПААС	1,2	–	[211]
	Hg (II)	МЭДР	Дисп. раст-ль: CCl ₄	Вода	ИСП-АЭС	0,28	– / 97	[212]
TOMATS	Cd (II)	МЭДР	Дисп. раст-ль: CCl ₄	Вода	ИСП-АЭС	0,22	– / 92	[212]
	Hg ²⁺ HgCH ₃ ⁺	МЭДР-УЗ / 30мкл	УЗ (2 мин), охлаждение 5 мин.	Вода	ААС 50 мкл ИЖ / 200 мкл C ₂ H ₅ ОН	0,03 0,4	310 / – 200 –	[213]
	Cd (II), Co (II), Pb (II)	МЭДР-УЗ	УЗ (45W, 120 с)	Чай	ВЭЖХ-УФ 10 мкл ИЖ / 50 мкл CH ₃ ОН	2–13 мкг/кг	200 / 90– 102	[214]
	Co (II)	ЖЖЭ	Нитрозо-Р-соль	Жидкие комплексные удобрения	СФ	17	4,9 / 100	[98]

⁹⁾ ПДКА – пирролидиндиоксикарбаматаммония, ДЭДКА – диэтилдитиокарбаматаммония, ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ТМК – тиюкетон Михлера, 5-Br-PADAP – 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол

названия: микроэкстракция с диспергированием растворителя под действием температуры, МЭДР Т; дисперсионная микроэкстракция под воздействием ультразвука, МЭДР УЗ; при содействии микроволнового поля, МЭДР МВ. Применение интенсивного перемешивания – один из альтернативных способов избежать необходимость введения третьего компонента (диспергатора) в систему.

Впервые о возможности диспергирования ИЖ посредством температурного контроля в ИЖ-МЭДР сообщили авторы уже упомянутых работ [168, 169], проводившие, соответственно, определение фосфорорганических пестицидов и металлов. Поскольку растворимость ИЖ увеличивается с ростом температуры, нагревание способствует диспергированию ИЖ в водном растворе. Последующее охлаждение смеси приводит к оседанию микрокапель ИЖ, содержащих экстрагированные соединения. При определении металлов часто необходимо дополнительное время и / или нагревание для получения соответствующих комплексных соединений, в виде которых экстрагируют металл. Так, реакцию комплексообразования кобальта (II) с 1-нитрозо-2-нафтолом проводили при 50 °С в течение 15 мин, при pH 4, затем раствор охлаждали в течение 10 мин и добавляли $C_6H_5ImPF_6$ в метаноле. Свинец экстрагировали в ИЖ в присутствии дитизона [191], ванадий – в присутствии 5-Br-PADAP [215], цинк – в присутствии 8-гидроксихинолина [190], свинец – в присутствии ПДКА [187], серебро – в присутствии дисульфирама [216], хром – ПДКА [217], железо – 2,2'-дипиридила [192]. Определение элементов после экстракции проводят, как правило, методом ААС с пламенной, реже – ИСП-АЭС. Ввиду высокой вязкости ИЖ иногда перед определением металлов экстракт разбавляют небольшим количеством органического растворителя [183] или отделяют ИЖ, пропуская через микроколону с сорбентом, элюируют металл подходящим растворителем, например ацетоном [184]. Наиболее распространенные объекты анализа – природные воды, реже – биологические жидкости, растительные экстракты, пищевые продукты.

Для экстракции органических соединений – пестицидов, фунгицидов, фенолов и фенольных соединений, красителей, антибиотиков – в варианте МЭДР чаще всего используют диалкилимидазолиевые ИЖ с фторированными анионами (табл. 9.3).

Благодаря ионной природе способность ИЖ поглощать энергию микроволнового излучения чрезвычайно высока. Это обеспечивает быстрый разогрев реакционной смеси и возможность проведения процессов при высоких температурах практически в отсутствие паров растворителя [218]. Использование микроволнового или ультразвукового излучения в вариантах ИЖ-МЭДР позволяет одновременно

проводить экстракцию и реакцию дериватизации экстрагируемого соединения в одной экстракционной пробирке под воздействием этих видов излучения. В целом, однако, микроволновое излучение применяют для содействия микроэкстракции пока реже, чем ультразвук.

Микроэкстракция в возникающий растворитель или экстракция в образующуюся *in situ* ИЖ, *in situ* МЭДР является одним из наиболее интересных и перспективных вариантов микроэкстракции. В этом варианте обычно используют гидрофильную ИЖ, из которой в ходе реакции обмена при добавлении соответствующей соли так называемого анионообменного агента *in situ* образуется гидрофобная ИЖ, отделяющаяся от водного раствора. Гидрофильную ИЖ растворяют в водном растворе, содержащем определяемые соединения; при добавлении ионообменного реагента происходит образование мутного раствора тонкодисперсной эмульсии образующейся гидрофобной ИЖ. В результате значительно увеличивается общая площадь поверхности фазы экстрагента – гидрофобной ИЖ. Существенно, что реакция обмена и экстракция идут одновременно, и перенос аналитов в экстрагирующую гидрофобную ИЖ происходит очень быстро и эффективно. Для интенсификации процесса часто используется интенсивное перемешивание, микроволновое или ультразвуковое излучение. В результате достигаются высокие степени извлечения и коэффициенты концентрирования аналитов. В большинстве случаев используют ИЖ на основе катиона диалкилимидазолия и фторированных анионов (табл. 9.2 и 9.3).

Впервые *in situ* МЭДР использовали для определения ртути (II) в присутствии 4,4'-бис(диметиламино)тиобензофенона [193]. Гидрофильную ИЖ $C_1C_6ImBF_4$, ввиду ее высокой вязкости, растворяли в небольшом количестве ацетона, поставщиком гидрофобного аниона служил гексафторфосфат натрия. Для понижения растворимости образующейся ИЖ вводили $NaPF_6$ в трехкратном избытке по отношению к $C_1C_6ImBF_4$. Это позволило количественно извлекать ртуть (II) из растворов с высоким содержанием солей.

Описана экстракция хрома (III, VI), свинца (II) и кадмия (II) в образующуюся *in situ* $C_1C_8ImTf_2N$ [203, 204]. Медь (II) экстрагировали в присутствии ДЭДТКА в $C_1C_6ImTf_2N$, образующуюся *in situ* [200, 201]; количественная экстракция была достигнута в отсутствие дисперсионного растворителя, этапов нагревания / охлаждения и ультразвукового / микроволнового воздействия.

Объем экстракта, полученного в ходе *in situ* МЭДР, обычно составляет от 10 до 30 мкл. Определение металлов после экстракции проводили непосредственно в фазе ИЖ либо спектрофотометрически,

либо флуориметрически, либо методом ААС (в том числе с электро-термической атомизацией, где малый объем пробы не помеха). Ввиду высокой вязкости экстракта перед введением в атомизатор экстракт часто разбавляют этанолом.

Для экстракции и определения органических соединений использовать *in situ* ИЖ-МЭДР впервые предложили американские авторы [219], применившие пару $C_4ImCl-LiTf_2N$. Примечательно, что практически во всех работах по экстракции в *in situ* образующуюся ИЖ с бис(трифлил)имидом в качестве аниона наилучшие результаты получали при добавлении $LiTf_2N$ к гидрофильной ИЖ в мольном соотношении 1:1, в отличие от $NaPF_6$, который всегда вводился в значительном избытке. Это, очевидно, связано с более высокой растворимостью гексафторфосфатных ИЖ.

Сравнение результатов экстракции более десяти органических соединений (бифенил, нафталин, фенантрен, пирен, нитробензол и т.д.), полученных традиционной ИЖ-МЭДР в отсутствие и в присутствии дисперсионного растворителя с *in situ* ИЖ-МЭДР, показало, что коэффициенты концентрирования для варианта *in situ* ИЖ-МЭДР существенно выше [219]. Авторы объясняют этот факт тем, что образующаяся *in situ* гидрофобная ИЖ истощается диспергирована в растворе, что обеспечивает большую площадь контакта между экстракционным растворителем и водным раствором аналита.

В нашей работе [220] для *in situ* МЭДР использованы «неклассические» компоненты. При смешении в воде двух солей, бромида тетраоктиламмония и N-лауроилсаркозината натрия, образуется не смешивающаяся с водой гидрофобная ИЖ N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония, TOALS. В возникающую новую фазу из водного раствора в присутствии ПАР экстрагировали ионы кадмия, кобальта, меди, никеля, свинца и цинка. Ионы кадмия можно экстрагировать количественно и в отсутствие ПАР, в виде бромидных комплексов, что открывает возможность для селективного извлечения. В отличие от других примеров *in situ* ИЖ-МЭДР, здесь стартовым материалом не служила гидрофильная ионная жидкость: оба исходных вещества – твердые соли. Таким образом, показано, что получать *in situ* можно самые разные не смешивающиеся с водой ИЖ. Вовсе не обязательно исходить из жидкой соли; агрегатное состояние исходных солей – поставщиков ионов – совершенно не важно. Учет этого очевидного соображения существенно расширяет возможности получения растворителей для экстракции *in situ*.

Таблица 9.3. Примеры применения ИЖ для микроэкстракционного концентрирования и определения органических соединений

Ионная жидкость	Определяемые соединения	Экстракционный подход/ кол-во ИЖ	Комментарии	Объект анализа	Метод определения	Предел обнаружения (мкг/л)	Коэффициент концентрирования/ степень извлечения	Ссылки
1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₁ C ₄ ImPF ₆	Ароматические амины	КМЭ / 10 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.09–0.38	13.7–116.3	[150]
	Дихлорметан п-килол н-ундекан	КМЭ / 2 мкл	–	Вода	ГХ-МС	2.6–15.6	–	[221]
	Индометацин Напроксен	КМЭ / 50 мкл	–	Моча	ВЭЖХ-УФ	–	38 / 70	[222]
	Пестициды	КМЭ / 10 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.05–0.08	–	[154]
	Фенолы	КМЭ	–	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.3–0.5	17.2–160.7	[151]
	Хлоранилин	КМЭ / 10 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.5 / 1.0	–	[147]
	Тетрациклиновые антибиотики	МЭДР-Г / 150 мг	0.5 мл 1 % Тригона X-111 в присутствии La(III); 30 °С	Вода	УВЭЖХ Разбавитель: CH ₃ OH	0.031 – 0.26	– / 62.6–96.3	[223]
	Атенолол	in situ	C ₁ C ₄ ImBF ₄ (50мг) / NaPF ₆ (500мкл, 180 мг/мл)	Плазма	ВЭЖХ-УФ 12 мкл ИЖ / 50мкл ACN	0.5	18–19.3 / 90–97	[224]
	Гербициды	in situ	C ₁ C ₄ ImBF ₄ (40мкл) / NaPF ₆ (500мкл, 0.2 г/мл)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.52–1.3	103–132 / 88–114	[225]
	Ароматические соединения	in situ	C ₁ C ₄ ImCl (38 мкл) / LiNTf ₂ (471мкл, 0.2 г/мл)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.02–34.5	184–935 / 22–112	[226]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₁ C ₆ ImPF ₆	Гербициды	in situ	исходные компоненты C ₄ ImBF ₄ (40 мкл) / LiNTf ₂ (500 мкл, 0,2 г/мл) УЗ (30 W, 50°C, 90 с)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0,52–1,3	103–132 / 88–114	[225]
	Фенолы	in situ	C ₄ ImCl (38 мкл) / LiNTf ₂ (340 мкл, 0,2 г/мл)	Вода (морская)	ВЭЖХ-ДМД 10 мкл разбавля- ли ACN (1:10)	0,8–4,8	130–1037 / 12–96	[227]
	Бифенил, бисфе- нол, напроксен, кофеин	in situ	C ₄ ImCl (40 мкл) / LiNTf ₂ (471 мкл, 0,2 г/мл)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0,50–55,8	– / 91–107	[228]
	Хлорофенолы	in situ	C ₄ ImCl (100 мкл) / LiNTf ₂ (300 мкл, 0,51 г/мл)	Вода	ВЭЖХ-ДМД	0,8–3,2	34–65 / 95–114	[229]
	Ароматические амины	КМЭ / 15 мкл	–	Вода	ГХ-МС	12,5	132–186	[149]
	4-Нонилфенол 4-трет-октилфенол	КМЭ / 10 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-Фл	0,3–0,7	130–163	[146]
	Инсектициды	МЭДР / 52 мг	Дисп. раст.-ль: CH ₃ OH	Вода	ВЭЖХ-ДМД	0,53–1,28	209–276 / 82–106	[230]
	Пестициды	МЭДР / 88 мг	Дисп. раст.-ль: CH ₃ OH Предварительная экстрак- ция из фруктов ACN	Водный экстракт бананов	ВЭЖХ-ДМД	0,320–4,66 мкг/кг	– / 53–97	[231]
	Ароматические амины	МЭДР-УЗ / 60 мкл	Дисп. раст.-ль: ACN (7 % об.) УЗ (5 мин), охлаждение 30 мин	Вода	ВЭЖХ-УФ ИЖ / 200 мкл подвижной фазы	0,17–0,49	– / –	[232]
	Сульфаниламиды	МЭДР-УЗ / 70 мкл	100 мкл C ₄ ImBF ₄ УЗ (10 мин, 30 °C), добав- ление NaPF ₆ (0,08 г), УЗ (2 мин)	Мо- лочные смеси	ВЭЖХ-УФ	2,94–16,7 мг/кг	– / –	[233]
	Формальдегид	МЭДР- МВ / 70 мкл	Дисп. раст.-ль: ACN МВ (120 W, 1,5 мин); де- риватизация	Напитки	ВЭЖХ-УФ ИЖ / 100 мкл ACN	0,12	– / –	[234]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Сульфониламиды	МЭДР-МВ / 100 мкл	Дисп. раст.-ль: 0.75 мл CH_3OH МВ (240 W, 1,5 мин)	Вода, мед, молоко, биологические жидкости	ВЭЖХ-Фл ИЖ / 100 мкл ACN	11–33 нг/г	24–44 / –	[235]
	Аминогликозиды	МЭДР-МВ / 60 мкл	Тритон X-100 МВ (180 W, 1 мин)	Молоко	ВЭЖХ-Фл ИЖ / 100 мкл ACN	0.11–0.50	22–34 / –	[236]
	Пестициды	МЭДР / 117.5 мг	Дисп. раст.-ль: CH_3OH Вортске (1 мин)	Вытяжки из почв	ВЭЖХ-Фл	0.02–90.2 нг/г	– / –	[237]
$\text{C}_1\text{C}_8\text{ImNTf}_2$	2,4,6-Трихлоранизол	КМЭ / 2 мкл	–	Вода, вино	ВЭЖХ-МС	0.2 нг/л	–	[238]
$\text{C}_1\text{C}_6\text{ImFAP}$	УФ-фильтры	ММЭ	Донорная фаза: pH 3 (HCl)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.2–0.5	22–216	[164]
	Трициклические антидепрессанты	МЭДР-УЗ / 20 мкл	Дисп. раст.-ль: CH_3OH УЗ (1 мин)	Вода	ВЭЖХ-УФ ИЖ / 70 мкл CH_3OH	0.3–1.0	17–43 / –	[239]
$\text{C}_1\text{C}_8\text{ImPF}_6$	Ароматические углеводороды	КМЭ / 5 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-УФ	–	4–178	[153]
	Амины							
	Гербициды							
	Фенолы							
	Бензол, толуол, этилбензол, ксилолы	КМЭ / 2 мкл	–	Природная, питьевая вода	ГХ-МС	22–91 нг/л	–	[148]
	ПАУ	КМЭ / 3 мкл	–	Вода	ВЭЖХ-УФ	–	42–168	[142]
	Хлорфенолы	ММЭ	Донорная фаза: pH 1 (0.1 M HCl) Принимающая фаза: pH 13 (фосф. буфер)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.5–1.0	–	[155]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Сульфамиды	ММЭ	Донорная фаза: рН 4,5 (KH_2PO_4) Принимающая фаза: рН 13 (NaOH)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0,1–0,4	–	[161]
	Нейтральный красный	ММЭ	Донорная фаза: рН 7 (фос- фатный буфер)	Напитки	СФ, ХЛ	0,38		[240]
	Пестициды	МЭДР / 436 мг	Дисп. раст-ль: CH_3OH	Вода	ВЭЖХ-УФ	0,1–5,0	200–250 / 71–81	[241]
	ПАУ	МЭДР / 5 мкл	Дисп. раст-ль: ацетон Охлаждение в лед. бане (2 мин)	Вода	ВЭЖХ-Фл ИЖ / 0,5 мл CH_3OH	0,03 – 2,0 нг/л	316–346 / 81,3–93,4	[242]
	Фенолы	МЭДР / 80 мкл	Дисп. раст-ль: ацетон реэкстракция 0,1 М NaOH (150 мкл)	Водная косме- тика	КЭФ-УФ	5–100	18,0–60,1 / –	[243]
	Метамфетамин	МЭДР / 50 мкл	Дисп. раст-ль: CH_3OH	Биоло- гическая жидкость (моча)	ВЭЖХ-УФ	1,7 нг/мл	224–227 / 81	[244]
	α -Токоферол	МЭДР / 180 мкл	Дисп. раст-ль: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Зерно Пред- варитель- ная экс- тракция CH_3OH / KOH	ВЭЖХ-МС	0,7 нг/г	– / 87–106	[245]
	Антисептики (триклокарбан и триклозан)	МЭДР / 50 мкл	0,3 мл C_4Cl_4 ImBF ₄	Вода	ВЭЖХ–ЭСИ- МС / МС ИЖ / 90 мкл CH_3OH	0,23–0,35	– / –	[246]
	Фунгициды	МЭДР-Т / 55 мкл	Дисп. раст-ль: CH_3OH 90 °С, охлаждение (10 мин)	Вода	ВЭЖХ-УФ ИЖ / 200 мкл CH_3OH	0,32–0,79	– / –	[247]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Красители: малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый	МЭДР-Г / 80 мкл	Дисп. раст.-ль: CH_3OH 70 °С, охлаждение (10 мин)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.086 0.030	254 / 91.7 276 / 97.2	[248]
	Нестероидные противовоспалительные препараты	МЭДР-Г / 85 мкг	Дисп. раст.-ль: 0.5 мл АСН УЗ (4 мин), охлаждение 3 мин	Вода	ВЭЖХ-МС 30 мкл ИЖ / до 500 мкл АСН: H_2O (10:90 об.)	1–142 нг/л	99–111 / –	[249]
	Парабены	МЭДР-Г / 35 мкл	Дисп. раст.-ль: CH_3OH 80 °С (10 мин), УЗ (45 W, 5 мин)	Косметическая продукция (ополаскиватель, лосьон)	КЭ	0.45–0.72	11–27 / 30–77	[250]
	Фосфорорганические пестициды	МЭДР-Г / 50 мкл	Дисп. раст.-ль: CH_3OH Вортекс (1 мин)	Вода	ВЭЖХ-УФ	0.061–0.73	– / –	[251]
	Таннины	in situ	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ImCl}$ (0.5 M) / H_2PF_6 (20 мкл)	Водные экстракты растений	ВЭЖХ-УФ	80–97	25–29 / 84–96	[252]
	Метилтретбутиловый эфир	in situ	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ImCl}$ (50 мкг / KPF_6 (50 мкг)	Вода	ГХ-ПИД	0.09	– / 99.6–107	[253]
$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ImNTf}_2$	Инсектициды	in situ	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ImCl}$ (0.0388 г) / LiNTf_2 (1500 мкл, 10.03 г/мл)	Вода	ВЭЖХ-УФ ИЖ / 200 мкл АСН	0.16–0.45	– / 80–89	[254]
	ПАУ, фенолы, парабены	in situ	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ImBr}$ (0.16x10 ⁻³ M) / LiNTf_2 (92 мкл, 0.5 г/мл) Вортекс (1 мин), нагревание (65 °С, 5 мин)	Водные экстракты почв	ВЭЖХ-УФ 90 мкл ИЖ / 110 мкл АСН	0.04–81 мг/кг	5.4–24 / 27.1–106	[255]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
$P_{6614}NTf_2$	Гербициды	МЭДР / 60 мкл	Дисп. раст.-ль: $iso-C_3H_7OH$	Совые продукты Предва- рительная экстрак- ция Аце- тон: ACN (1:5)	ВЭЖХ-ДМД	0.12–0.34	18–43 / 25–67	[256]
$N_{6614}Br$	ПАУ	МЭДР / 30 мкл	Дисп. раст.-ль: CH_3OH	Вода	ВЭЖХ-Уф	0.02–0.49	109–228 / 60–108	[257]
Aliquat 336	Антибиотики	МЭДР	Дисп. раст.-ль: 1-октанол в присутствии катионного ПАВ	Вода, биологи- ческие жидкости	ВЭЖХ-Уф	0.02	62–368 / > 92	[258]
Aliquat 336	Пестициды	МЭДР	Дисп. раст.-ль: CCl_4 $K_3[Fe(CN)_6]$	Вода, почва	СФ	2.1	> 99	[259]
Aliquat 336	Сульфаниламиды	МЭДР	Дисп. раст.-ль: CCl_4 в присутствии катионного ПАВ	Сточные воды	ВЭЖХ-Уф	0.1	534–664 / 82–98	[260]

СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

Ионные жидкости

$C_2C_1ImPF_6$	гексафторфосфат 1-этил-3-метилимидазолия
$C_2C_1ImBF_4$	тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия
$C_4C_1ImPF_6$	гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия
$C_4C_1ImBF_4$	тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия
$C_4C_1ImTf_2N$	бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия
$C_6C_1ImPF_6$	гексафторфосфат 1-гексил-3-метилимидазолия
$C_6C_1ImBF_4$	тетрафторборат 1-гексил-3-метилимидазолия
$C_6C_1ImTf_2N$	бис(трифторметилсульфонил)имид 1-гексил-3-метилимидазолия
$C_8C_1ImPF_6$	гексафторфосфат 1-октил-3-метилимидазолия
$C_8C_1ImTf_2N$	бис(трифторметилсульфонил)имид 1-октил-3-метилимидазолия
3OMPBF ₄	тетрафторборат N-октил-3-метилпиридиния
4OMPBF ₄	тетрафторборат N-октил-4-метилпиридиния
$P_{66614}Cl$, CYPHOS 101	хлорид тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}NO_3$	нитрат тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}NCS$	тиоцианат тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}BA$	бензоат тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}BTMPP$, CYPHOS 104	бис-(2,4,4,триметилпентил)фосфинат тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}MTBA$	2-метилтиобензоат тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}Sal$	салицилат тригексилтетрадецилфосфония
$P_{66614}TS$	тиосалицилат тригексилтетрадецилфосфония
$N_{8881}Cl$, Aliquat 336	хлорид триоктилметиламмония смесь хлоридов триоктилметиламмония и тридецилметиламмония в мол. соотн. 2:1
$N_{8881}NO_3$	нитрат триоктилметиламмония
$N_{8881}BTMPP$	бис-(2,4,4,триметилпентил)фосфинат триоктилметиламмония
$N_{8881}Dec$	деканоат триоктилметиламмония
$N_{8881}D2ENP$	ди-(2-этилгексил)фосфат триоктилметиламмония
$N_{8881}BA$	бензоат триоктилметиламмония
$N_{8881}SCN$	тиоцианат триоктилметиламмония
$N_{8881}MTBA$	2-метилтиобензоат триоктилметиламмония
$N_{8881}Hex$	гексаноат триоктилметиламмония
TOMANP	гидрофталат триоктилметиламмония
TOMAS	салицилат триоктилметиламмония
TOMATS	тиосалицилат триоктилметиламмония
$N_{4444}D2ENP$	ди-(2-этилгексил)фосфат тетрабутиламмония
THADHSS	дигексилсульфосукцинат тетрагексиламмония
THABr	бромид тетрагексиламмония
TOALS	N-лауроилсаркозинат тетраоктиламмония

N ₈₈₈₁ Lin	линолеат триоктилметиламмония
N ₈₈₈₁ Ole	олеат триоктилметиламмония
N ₈₈₈₈ DDS	додецилсульфонат тетраоктиламмония
N ₈₈₈₈ Ole	олеат тетраоктиламмония

Методы анализа и экстракции

ГХ	газовая хроматография
ГХ/МС	газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография
ВЭЖХ-ДМД	высокоэффективная жидкостная хроматография с диодно-матричным детектором
ААС	атомно-абсорбционная спектроскопия
ЭТААС	электротермическая атомно-абсорбционная спектроскопия
КЭФ	капиллярный электрофорез
ИСП-АЭС	атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой
КМЭ	капельная микроэкстракция
ММЭ	мембранная микроэкстракция в полое волокно
МЭДР	микроэкстракция с диспергированием растворителя

Комплексообразующие реагенты

ПДКА	пирролидиндитиокарбамат аммония
ДЭДКА	диэтилдитиокарбамат аммония
ПАН	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол
ТМК	тиокетон Михлера
5-Br-PADAP	2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол
ТТФ	1-(2-теноил)-3,3,3-трифторацетон
ТАН	1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол
ДЦГ18К6	дициклогексил-18-краун-6
СМРО	октил(фенил)-N,N-(диизобутилкарбомил)-метилфосфиноксид
НТТА	теноилтрифторацетон

Прочее

ИЖ	Ионные жидкости
ИЖКТ	ИЖ, жидкие при комнатной температуре
ГГИЖ	Гидрофильно-гидрофобные ИЖ
КИИЖ	Координационно-инертные ИЖ
ВСИЖ	Высокоспециализированные ИЖ
ЩМ	Щелочные металлы
ЩЗМ	Щелочноземельные металлы

ЛИТЕРАТУРА

1. Химический энциклопедический словарь / Гл. ред И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.
2. Wilcox R. J., Losey B. P., Folmer J. C. W., Martin J. D., Zeller M., Sommer R. Crystalline and Liquid Structure of Zinc Chloride Trihydrate: A Unique Ionic Liquid // *Inorganic Chemistry*. – 2015. – Vol. 54. № 3. – P. 1109–1119.
3. Johnson K. E. What's an ionic liquid? // *The Electrochemical Society Interface*. – 2007. – Vol. 16. № 1. – P. 38–41.
4. Egorov V. M., Djigailo D. I., Momotenko D. S., Chernyshov D. V., Torocheshnikova I. I., Smirnova S. V., Pletnev I. V. Task-specific ionic liquid trioctylmethylammonium salicylate as extraction solvent for transition metal ions // *Talanta*. – 2010. – Vol. 80. № 3. – P. 1177–1182.
5. Smirnova S. V., Samarina T. O., Ilin D. V., Pletnev I. V. Multielement Determination of Trace Heavy Metals in Water by Microwave-Induced Plasma Atomic Emission Spectrometry after Extraction in Unconventional Single-Salt Aqueous Biphasic System // *Analytical Chemistry*. – Vol. 90. № 10. – P. 6323–6331.
6. Freire M. G., Claudio A. F. M., Araujo J. M. M., Coutinho J. A. P., Marrucho I. M., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. № 14. – P. 4966–4995.
7. Lee S. Y., Khoiroh I., Ooi C. W., Ling T. C., Show P. L. Recent Advances in Protein Extraction Using Ionic Liquid-based Aqueous Two-phase Systems // *Separation and Purification Reviews*. – 2017. – Vol. 46. № 4. – P. 291–304.
8. Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems: Fundamentals and Applications / Ed. by M. G. Freire. – Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2016. – 315 p. (Green Chemistry and Sustainable Technology).
9. Shvedene N. V., Borovskaya S. V., Sviridov V. V., Ismailova E. R., Pletnev I. V. Measuring the solubilities of ionic liquids in water using ion-selective electrodes // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – Vol. 381. № 2. – P. 427–430.
10. Nockemann P., Thijs B., Parac-Vogt T. N., Van Hecke K., Van Meervelt L., Tinant B., Hartenbach I., Schleid T., Ngan V. T., Nguyen M. T., Binnemans K. Carboxyl-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids for Solubilizing Metal Oxides // *Inorganic Chemistry*. – 2008. – Vol. 47. № 21. – P. 9987–9999.
11. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M., Willauer H. D., Broker G. A., Rogers R. D. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // *Green Chemistry*. – 2001. – Vol. 3. № 4. – P. 156–164.
12. Nishi N., Kawakami T., Shigematsu F., Yamamoto M., Kakiuchi T. Fluorine-free and hydrophobic room-temperature ionic liquids, tetraalkylammonium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinates, and their ionic liquid-water two-phase properties // *Green Chemistry*. – 2006. – Vol. 8. № 4. – P. 349–355.
13. Fukumoto K., Ohno H. LCST-type phase changes of a mixture of water and ionic liquids derived from amino acids // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2007. – Vol. 46. № 11. – P. 1852–1855.
14. Depuydt D., Liu L. W., Glorieux C., Dehaen W., Binnemans K. Homogeneous liquid-liquid extraction of metal ions with non-fluorinated bis(2-ethylhexyl)phosphate ionic liquids having a lower critical solution temperature in combination with water // *Chemical Communications*. – 2015. – Vol. 51. № 75. – P. 14183–14186.
15. Egorov V. M., Smirnova S. V., Pletnev I. V. Highly efficient extraction of phenols and aromatic amines into novel ionic liquids incorporating quaternary ammonium cation // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – Vol. 63. № 3. – P. 710–715.

16. Moyer B. A., Sun Y. Solvent Extraction of Alkali Metal Ions // Ion Exchange and Solvent Extraction / ed. Y. Marcus, J.A. Marinsky. – N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1997. – Vol. 13. Chap. 6. – P. 295–39.
17. Marcus Y. The properties of solvents. – Chichester ; New York : Wiley. 1998. – 254 p.
18. Popov I. V., Tchougreeff A. L. Applying group functions to description of ionic liquids // Computational and Theoretical Chemistry. – 2017. – Vol. 1116. – P. 141–150.
19. Kagimoto J., Taguchi S., Fukumoto K., Ohno H. Hydrophobic and low-density amino acid ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. – 2010. – Vol. 153. № 2–3. – P. 133–138.
20. Freire M. G., Carvalho P. J., Gardas R. L., Santos L., Marrucho I. M., Coutinho J. A. P. Solubility of Water in Tetradecyltriethylphosphonium-Based Ionic Liquids // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2008. – Vol. 53. № 10. – P. 2378–2382.
21. Blahusiak M., Schlosser S., Martak J. Extraction of butyric acid with a solvent containing ammonium ionic liquid // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 119. – P. 102–111.
22. Martak J., Schlosser S. Extraction of lactic acid by phosphonium ionic liquids // Separation and Purification Technology. – 2007. – Vol. 57. № 3. – P. 483–494.
23. Reichardt C. Pyridinium N-phenoxide betaine dyes and their application to the determination of solvent polarities part 29 – Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes // Green Chemistry. – 2005. – Vol. 7. № 5. – P. 339–351.
24. Huddleston J. G., Willauer H. D., Swatoski R. P., Visser A. E., Rogers R. D. Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction // Chemical Communications. – 1998. – № 16. – P. 1765–1766.
25. Dai S., Ju Y. H., Barnes C. E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids // Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions. – 1999. – № 8. – P. 1201–1202.
26. Visser A. E., Swatoski R. P., Reichert W. M., Griffin S. T., Rogers R. D. Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 39. № 10. – P. 3596–3604.
27. Dietz M. L., Dzielawa J. A., Laszka I., Young B. A., Jensen M. P. Influence of solvent structural variations on the mechanism of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids // Green Chemistry. – 2003. – Vol. 5. № 6. – P. 682–685.
28. Dietz M. L., Dzielawa J. A. Ion-exchange as a mode of cation transfer into room-temperature ionic liquids containing crown ethers: implications for the 'greenness' of ionic liquids as diluents in liquid-liquid extraction // Chemical Communications. – 2001. № 20. – P. 2124–2125.
29. Dietz M. L., Stepinski D. C. A ternary mechanism for the facilitated transfer of metal ions into room-temperature ionic liquids (RTILs): implications for the "greenness" of RTILs as extraction solvents // Green Chemistry. – 2005. – Vol. 7. № 10. – P. 747–750.
30. Jensen M. P., Dzielawa J. A., Rickert P., Dietz M. L. EXAFS investigations of the mechanism of facilitated ion transfer into a room-temperature ionic liquid // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124. № 36. – P. 10664–10665.
31. Dietz M. L. Ionic liquids as extraction solvents: Where do we stand? // Separation Science and Technology. – 2006. – Vol. 41. № 10. – P. 2047–2063.
32. Dietz M. L., Jakab S., Yamato K., Bartsch R. A. Stereochemical effects on the mode of facilitated ion transfer into room-temperature ionic liquids // Green Chemistry. – 2008. – Vol. 10. № 2. – P. 174–176.
33. Heitzman H., Young B. A., Rausch D. J., Rickert P., Stepinski D. C., Dietz M. L. Fluorous ionic liquids as solvents for the liquid-liquid extraction of metal ions by macrocyclic polyethers // Talanta. – 2006. – Vol. 69. № 2. – P. 527–531.

34. Luo H. M., Dai S. Separation of metal ions based on ionic liquids // *Ionic Liquids in Chemical Analysis*. – 2009. – P. 269–294.
35. Visser A. E., Swatloski R. P., Griffin S. T., Hartman D. H., Rogers R. D. Liquid / liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids // *Separation Science and Technology*. – 2001. – Vol. 36. № 5–6. – P. 785–804.
36. Wei G. T., Yang Z. S., Chen C. J. Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid / liquid extraction of metal ions // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – Vol. 488. № 2. – P. 183–192.
37. Domanska U., Rekaewek A. Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions Using Imidazolium Based Ionic Liquids // *Journal of Solution Chemistry*. – 2009. – Vol. 38. № 6. – P. 739–751.
38. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44. № 12. – P. 4368–4372.
39. Hirayama N., Deguchi M., Kawasumi H., Honjo T. Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-1,3-butanedione // *Talanta*. – 2005. – Vol. 65. № 1. – P. 255–260.
40. Berton P., Martinis E. M., Martinezc L. D., Wuilloud R. G. Room temperature ionic liquid-based microextraction for vanadium species separation and determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 640. № 1–2. – P. 40–46.
41. Ranjbar L., Yamini Y., Saleh A., Seidi S., Faraji M. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples // *Microchimica Acta*. – 2012. – Vol. 177. № 1–2. – P. 119–127.
42. Germani R., Mancini M. V., Savelli G., Spreti N. Mercury extraction by ionic liquids: temperature and alkyl chain length effect // *Tetrahedron Letters*. – 2007. – Vol. 48. № 10. – P. 1767–1769.
43. Papaiconomou N., Lee J. M., Salminen J., von Stosch M., Prausnitz J. M. Selective extraction of copper, mercury, silver, and palladium ions from water using hydrophobic ionic liquids // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – Vol. 47. № 15. – P. 5080–5086.
44. Kozono N., Ikeda Y. Extraction mechanism of metal ion from aqueous solution to the hydrophobic ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium nonafluorobutanesulfonate // *Monatshefte Fur Chemie*. – 2007. – Vol. 138. № 11. – P. 1145–1151.
45. De los Rios A. P., Hernandez-Fernandez F. J., Sanchez-Segado S., Lozano L. J., Moreno J. I., Godinez C. Selective separation of Zn (II) over Fe (III) from acidic media using ionic liquids as sole extraction agents // *Pres 2010: 13th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*. – 2010. – Vol. 21. – P. 625–630.
46. Visser A. E., Swatloski R. P., Reichert W. M., Mayton R., Sheff S., Wierzbicki A., Davis J. H., Rogers R. D. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions // *Chemical Communications*. – 2001. – № 01. – P. 135–136.
47. Harjani J. R., Friscic T., MacGillivray L. R., Singer R. D. Removal of metal ions from aqueous solutions using chelating task-specific ionic liquids // *Dalton Transactions*. – 2008. – № 34. – P. 4595–4601.
48. Luo H. M., Dai S., Bonnesen P. V., Buchanan A. C. Separation of fission products based on ionic liquids: Task-specific ionic liquids containing an aza-crown ether fragment // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – Vol. 418. № 1–2. – P. 195–199.
49. Park S. H., Demberelnyamba D., Jang S. H., Byun M. W. Ionic liquid-type crown ether as a novel medium for a liquid / liquid extraction of radioactive metal ion Sr-85(2+) // *Chemistry Letters*. – 2006. – Vol. 35. № 9. – P. 1024–1025.

50. Bradaric C. J., Downard A., Kennedy C., Robertson A. J., Zhou Y. H. Industrial preparation of phosphonium ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2003. – Vol. 5. № 2. – P. 143–152.
51. Matsumoto M., Panigrahi A., Murakami Y., Kondo K. Effect of Ammonium- and Phosphonium-Based Ionic Liquids on the Separation of Lactic Acid by Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs) // *Membranes (Basel)*. – 2011. – Vol. 1(2). – P. 98–108.
52. Fraser K. J., MacFarlane D. R. Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview // *Australian Journal of Chemistry*. – 2009. – Vol. 62. № 4. – P. 309–321.
53. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D. W. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 375. № 2. – P. 191–199.
54. Cieszyńska A., Wisniewski M. Selective extraction of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – Vol. 80. № 2. – P. 385–389.
55. Cieszyńska A., Wisniewski M. Extractive recovery of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos (R) IL 104 // *Hydrometallurgy*. – 2012. – Vol. 113. – P. 79–85.
56. Kogelnig D., Stojanovic A., Jirsa F., Korner W., Krachler R., Keppler B. K. Transport and separation of iron (III) from nickel (II) with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – Vol. 72. № 1. – P. 56–60.
57. Rybka P., Regel-Rosocka M. Nickel (II) and Cobalt (II) Extraction from Chloride Solutions with Quaternary Phosphonium Salts // *Separation Science and Technology*. – 2012. – Vol. 47. № 9. – P. 1296–1302.
58. Nowak L., Regel-Rosocka M., Marszałkowska B., Wisniewski M. Removal of Zn (II) from chloride acidic solutions with hydrophobic quaternary salts // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2010. – Vol. 12. № 3. – P. 24–28.
59. Good M. L., Srivastava S. C. The nature of the halide complexes of Fe (III), Co (III), Ga (III) and In (III) extracted from aqueous chloride media by high molecular weight substituted alkyl ammonium compounds – *ScienceDirect* // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1965. – Vol. 27. № 11. – P. 2429–2436.
60. Bagreev V. V., Fisher C., Yudushkina L. M., Zolotov Yu. A. Mutual influence of metals in the extraction of their chloride complexes with tri-n-octylamine and aliquat 336 in benzene // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1978. – Vol. 40. № 5. – P. 553–557.
61. Elwakil A. M., Farag A. B., Ezeldin A. K. Liquid-liquid-extraction of iron (III), cobalt (II), nickel (II) and cadmium (II) from aqueous halide media with aliquat 336 // *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*. – 1982. – Vol. 311. № 5. – P. 522–522.
62. Cospito M., Rigali L. Determination of thorium in natural-waters after extraction with aliquat-336 // *Analytica Chimica Acta*. – 1979. – Vol. 106. № 2. – P. 385–388.
63. Wionczyk B., Apostoluk W., Charewicz W. A. Solvent extraction of chromium (III) from spent tanning liquors with Aliquat 336 // *Hydrometallurgy*. – 2006. – Vol. 82. № 1–2. – P. 83–92.
64. Dukov I. L., Atanassova M. Synergistic solvent extraction and separation of lanthanides using mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol-5-one and aliquat-336: Influence of the ammonium salt anion // *Separation Science and Technology*. – 2004. – Vol. 39. № 1. – P. 227–239.
65. Carstens P. A. B., Dupreez J. G. H., Vanvuuren C. P. J., Bartlett H. Some aspects of the solvent-extraction of Fe (II) and Fe (III) from an aqueous acidic medium containing Cr (III) // *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry*. – 1981. – Vol. 43. № 9. – P. 2105–2108.
66. Smirnova S. V., Samarina T. O., Pletnev I. V. Novel ionic liquids for liquid-liquid extraction // *Analytical Applications of Ionic Liquids*. – Ed. by M. Koel, World Scientific, 2016. – P. 139–188.
67. Wellens S., Thijs B., Binnemans K. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with

- undiluted phosphonium ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2012. – Vol. 14. № 6. – P. 1657–1665.
68. Cui L., Cheng F. Q., Zhou J. F. Behaviors and Mechanism of Iron Extraction from Chloride Solutions Using Undiluted Cyphos IL 101 // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. № 30. – P. 7534–7542.
 69. Larsson K., Binnemans K. Selective extraction of metals using ionic liquids for nickel metal hydride battery recycling // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. 16. № 10. – P. 4595–4603.
 70. Vander Hoogerstraete T., Wellens S., Verachtert K., Binnemans K. Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15. № 4. – P. 919–927.
 71. Riano S., Binnemans K. Extraction and separation of neodymium and dysprosium from used NdFeB magnets: an application of ionic liquids in solvent extraction towards the recycling of magnets // *Green Chemistry*. – 2015. – Vol. 17. № 5. – P. 2931–2942.
 72. De los Rios A. P., Hernandez-Fernandez F. J., Sanchez-Segado S., Lozano L. J., Moreno J. I., Godínez C. Selective separation of Zn(II) over Fe(III) from acidic media using ionic liquids as sole extraction agents // *Pres 2010: 13th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction*. – 2010. – Vol. 21. – P. 625–630.
 73. Regel-Rosocka M., Nowak L., Wisniewski M. Removal of zinc (II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – Vol. 97. – P. 158–163.
 74. Cholico-Gonzalez D., Chagnes A., Cote G., Avila-Rodriguez M. Separation of Co (II) and Ni (II) from aqueous solutions by bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid (Cyanex 272) using trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride (Cyphos IL 101) as solvent // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 209. – P. 203–208.
 75. Comesana A., Rodriguez-Monsalve J., Cerpa A., Alguacil F. J. Non-dispersive solvent extraction with strip dispersion (NDSXSD) pertraction of Cd (II) in HCl medium using ionic liquid CYPHOS IL101 // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 175. – P. 228–232.
 76. Cieszyńska A., Wisniewski M. Extraction of palladium (II) from chloride solutions with Cyphos (R) IL 101/toluene mixtures as novel extractant // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – Vol. 73. № 2. – P. 202–207.
 77. Campos K., Vincent T., Bunio P., Trochimczuk A., Guibal E. Gold recovery from HCl solutions using Cyphos IL-101 (a quaternary phosphonium ionic liquid) immobilized in biopolymer capsules // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2008. – Vol. 26. № 5. – P. 570–601.
 78. Pepper S. E., Ogden M. D. Perrhenate extraction studies by Cyphos 101-IL; screening for implementation in technetium removal // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 118. – P. 847–852.
 79. Quinn J. E., Ogden M. D., Soldenhoff K. Solvent Extraction of Uranium (VI) from Chloride Solutions using Cyphos IL-101 // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2013. – Vol. 31. № 5. – P. 538–549.
 80. Vander Hoogerstraete T., Binnemans K. Highly efficient separation of rare earths from nickel and cobalt by solvent extraction with the ionic liquid trihexyl(tetradecyl) phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earths from permanent magnets and nickel metal hydride batteries // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. 16. № 3. – P. 1594–1606.
 81. Larsson K., Binnemans K. Separation of rare earths by split-anion extraction // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 156. – P. 206–214.
 82. Wellens S., Thijs B., Moller C., Binnemans K. Separation of cobalt and nickel by solvent extraction with two mutually immiscible ionic liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. № 24. – P. 9663–9669.

83. Guo L., Liu Y. H., Zhang C., Chen J. Preparation of PVDF-based polymer inclusion membrane using ionic liquid plasticizer and Cyphos IL 104 carrier for Cr(VI) transport // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 372. № 1–2. – P. 314–321.
84. Pospiech B. Studies on extraction and permeation of cadmium (II) using Cyphos IL 104 as selective extractant and ion carrier // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 154. – P. 88–94.
85. Stojanovic A., Kogelnig D., Fischer L., Hann S., Galanski M., Groessl M., Krachler R., Keppler B. K. Phosphonium and Ammonium Ionic Liquids with Aromatic Anions: Synthesis, Properties, and Platinum Extraction // *Australian Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 63. № 3. – P. 511–524.
86. Fischer L., Falta T., Koellensperger G., Stojanovic A., Kogelnig D., Galanski M., Krachler R., Keppler B. K., Hann S. Ionic liquids for extraction of metals and metal containing compounds from communal and industrial waste water // *Water Research*. – 2011. – Vol. 45. № 15. – P. 4601–4614.
87. Parmentier D., Vander Hoogerstraete T., Metz S. J., Binnemans K., Kroon M. C. Selective Extraction of Metals from Chloride Solutions with the Tetraoctylphosphonium Oleate Ionic Liquid // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54. № 18. – P. 5149–5158.
88. Wionczyk B., Apostoluk W. Equilibria of extraction of chromium (III) from alkaline solutions with trioctylmethylammonium chloride (Aliquat 336) // *Hydrometallurgy*. – 2005. – Vol. 78. № 1–2. – P. 116–128.
89. Kebiche-Senhadjji O., Tingry S., Seta P., Benamor M. Selective extraction of Cr(VI) over metallic species by polymer inclusion membrane (PIM) using anion (Aliquat 336) as carrier // *Desalination*. – 2010. – Vol. 258. № 1–3. – P. 59–65.
90. Giridhar P., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Rao P. R. V. Extraction of fission palladium by Aliquat 336 and electrochemical studies on direct recovery from ionic liquid phase // *Hydrometallurgy*. – 2006. – Vol. 81. № 1. – P. 30–39.
91. Zhao J. M., Hu Q. Y., Li Y. B., Liu H. Z. Efficient separation of vanadium from chromium by a novel ionic liquid-based synergistic extraction strategy // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 264. – P. 487–496.
92. Sun X. Q., Ji Y., Guo L., Chen J., Li D. Q. A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides // *Separation and Purification Technology*. – 2011. – Vol. 81. № 1. – P. 25–30.
93. Zhang D. L., Wang W., Deng Y. F., Zhang J. P., Zhao H., Chen J. Extraction and recovery of cerium (IV) and fluorine (I) from sulfuric solutions using bifunctional ionic liquid extractants // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 179. – P. 19–25.
94. Fortuny A., Coll M. T., Sastre A. M. Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in chloride media // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – Vol. 97. – P. 137–141.
95. Coll M. T., Fortuny A., Sastre A. M. Boron reduction by supported liquid membranes using ALiCY and ALiDEC ionic liquids as carriers // *Chemical Engineering Research & Design*. – 2014. – Vol. 92. № 4. – P. 758–763.
96. Rama R., Kumaresan R., Venkatesan K. A., Antony M. P., Rao P. R. V. Insights into the extraction behavior of U (VI) in Aliquat-336 based ionic liquids // *Radiochimica Acta*. – 2014. – Vol. 102. № 11. – P. 1009–1016.
97. Biswas S., Rupawate V. H., Roy S. B., Sahu M. Task-specific ionic liquid tetraalkylammonium hydrogen phthalate as an extractant for U(VI) extraction from aqueous media // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2014. – Vol. 300. № 2. – P. 853–858.
98. Smirnova S. V., Samarina T. O., Pletnev I. V. Hydrophobic-hydrophilic ionic liquids for the extraction and determination of metal ions with water-soluble reagents // *Analytical Methods*. – 2015. – Vol. 7. № 22. – P. 9629–9635.
99. Vendilo A. G., Djigailo D. I., Smirnova S. V., Torocheshnikova I. I., Popov K. I., Krasovsky V. G., Pletnev I. V. 18-Crown-6 and Dibenzo-18-crown-6 Assisted Extraction of Cesium from Water into Room Temperature Ionic Liquids and Its Correlation with Stability Constants for Cesium Complexes // *Molecules*. – 2009. – Vol. 14. № 12. – P. 5001–5016.

100. Vendilo A. G., Dzhigailo D. I., Pletnev I. V., Popov K. I., Torocheshnikova I. I. Thermodynamics of complexation of cesium ions with dibenzo-18-crown-6 in hydrophobic ionic liquids // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2011. – Vol. 56. № 6. – P. 954–960.
101. Srncik M., Kogelnig D., Stojanovic A., Korner W., Krachler R., Wallner G. Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids // Applied Radiation and Isotopes. – 2009. – Vol. 67. № 12. – P. 2146–2149.
102. Kogelnig D., Stojanovic A., Galanski M., Groessl M., Iirsa F., Krachler R., Keppler B. K. Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents // Tetrahedron Letters. – 2008. – Vol. 49. № 17. – P. 2782–2785.
103. Rout A., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Rao P. R. V. Ionic liquid extractants in molecular diluents: Extraction behavior of europium (III) in quaternary ammonium-based ionic liquids // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol. 95. – P. 26–31.
104. Tsukatani T., Katano H., Tatsumi H., Deguchi M., Hirayama N. Halogen-free water-immiscible ionic liquids based on tetraoctylammonium cation and dodecylsulfate and dodecylbenzenesulfonate anions, and their application as chelate extraction solvent // Analytical Sciences. – 2006. – Vol. 22. № 2. – P. 199–200.
105. Parmentier D., Metz S. J., Kroon M. C. Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15. № 1. – P. 205–209.
106. Mikkola J. P., Virtanen P., Sojholm R. Aliquat 336(R) – a versatile and affordable cation source for an entirely new family of hydrophobic ionic liquids // Green Chemistry. – 2006. – Vol. 8. № 3. – P. 250–255.
107. Stojanovic A., Keppler B. K. Ionic Liquids as Extracting Agents for Heavy Metals // Separation Science and Technology. – 2012. – Vol. 47. № 2. – P. 189–203.
108. Kogelnig D., Stojanovic A., Galanski M., Groessl M., Iirsa F., Krachler R., Keppler B. K. Greener synthesis of new ammonium ionic liquids and their potential as extracting agents // Tetrahedron Letters. – 2008. – Vol. 49. № 17. – P. 2782–2785.
109. Смирнова С. В., Баулин В. Е., Торочешникова И. И., Плетнев И. В. Экстракция ионов кадмия, свинца, кобальта, меди и цинка из водных растворов в гидрофильно-гидрофобные ионные жидкости // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. – 2016. – Т. 57. № 1. – С. 11–17.
110. Parmentier D., Metz S. J., Kroon M. C. Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15. № 1. – P. 205–209.
111. Смирнова С. В., Самарина Т. О., Ильин Д. В., Плетнев И. В. Солюбилизация 4-(2-пиридилазо)резорцина в гидрофильно-гидрофобных ионных жидкостях и экстракция ионов тяжелых металлов из водных растворов // Вестн. МГУ; Сер. 2. Химия. – 2015. – Т. 56. № 5. – С. 286–291.
112. Visser A. E., Swatloski R. P., Rogers R. D. pH-dependent partitioning in room temperature ionic liquids provides a link to traditional solvent extraction behavior // Green Chemistry. – 2000. – Vol. 2. № 1. – P. 1–4.
113. Fadeev A. G., Meagher M. M. Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels // Chemical Communications. – 2001. – № 03. – P. 295–296.
114. Matsumoto M., Mochiduki K., Fukunishi K., Kondo K. Extraction of organic acids using imidazolium-based ionic liquids and their toxicity to *Lactobacillus rhamnosus* // Separation and Purification Technology. – 2004. – Vol. 40. № 1. – P. 97–101.
115. Khachatryan K. S., Smirnova S. V., Torocheshnikova I. I., Shvedene N. V., Formanovsky A. A., Pletnev I. V. Solvent extraction and extraction-voltammetric determination of phenols using room temperature ionic liquid // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2005. – Vol. 381. № 2. – P. 464–470.
116. Bekou E., Dionysiou D. D., Qian R. Y., Botsaris G. D. Extraction of chlorophenols from water using room temperature ionic liquids // Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects. – 2003. – Vol. 856. – P. 544–560.

117. Pei Y. C., Wang J. J., Wu K., Zhao Y., Fan J. Equilibrium partitioning of phenols and phenyl amines between BF₄⁻ based ionic liquids and aqueous solution // *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics*. – 2007. – Vol. 221. № 6. – P. 825–835.
118. Smirnova S. V., Torocheshnikova I. I., Formanovsky A. A., Pletnev I. V. Solvent extraction of amino acids into a room temperature ionic liquid with dicyclohexano-18-crown-6 // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2004. – Vol. 378. № 5. – P. 1369–1375.
119. Шведене Н. В., Немилова М. Ю., Хачатрян К. С., Мамонов Н. А., Шухаев А. В., Формановский А. А., Плетнев И. В. Экстракционно-вольтамперометрическое определение катехоламинов с использованием растворителей нового класса – ионных жидкостей // *Вестн. МГУ; Сер. 2. Химия*. – 2004. – Т. 45. № 5. – С. 324–332.
120. Плетнев И. В., Смирнова С. В., Хачатрян К. С., Зернов В. В. Применение ионных жидкостей в экстракции // *Росс. хим. журнал*. – 2004. – Т. 48. – С. 51–59.
121. Pletnev I. V., Smirnova S. V., Egorov V. M. Liquid-liquid extraction of organic compounds, Ch. 9 in *Ionic Liquids in Chemical Analysis* / Ed. M. Koel. – CRC Press: Taylor & Francis Group, 2008. – P. 243–267.
122. Abraham M. H., Zissimos A. M., Huddleston J. G., Willauer H. D., Rogers R. D., Acree W. E. Some novel liquid partitioning systems: Water-ionic liquids and aqueous biphasic systems // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – Vol. 42. № 3. – P. 413–418.
123. Abraham M. H. Scales of solute hydrogen-bonding – their construction and application to physicochemical and biochemical processes // *Chemical Society Reviews*. – 1993. – Vol. 22. № 2. – P. 73–83.
124. Sammon J. W. A Nonlinear Mapping for Data Structure Analysis // *IEEE Transactions on computers*. – 1969. – Vol. C-18. № 5. – P. 401–409.
125. Blahusiak M., Schlosser S., Martak J. Extraction of butyric acid with a solvent containing ammonium ionic liquid // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 119. – P. 102–111.
126. Chen X. C., Li F. L., Asumana C., Yu G. R. Extraction of soluble dyes from aqueous solutions with quaternary ammonium-based ionic liquids // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 106. – P. 105–109.
127. Martinez-Aragon M., Burghoff S., Goetheer E. L. V., de Haan A. B. Guidelines for solvent selection for carrier mediated extraction of proteins // *Separation and Purification Technology*. – 2009. – Vol. 65. № 1. – P. 65–72.
128. Chen X. W., Liu J. W., Wang J. H. Ionic liquids in the assay of proteins // *Analytical Methods*. – 2010. – Vol. 2. № 9. – P. 1222–1226.
129. Summers C. A., Flowers R. A. Protein renaturation by the liquid organic salt ethylammonium nitrate // *Protein Science*. – 2000. – Vol. 9. № 10. – P. 2001–2008.
130. Fujita K., MacFarlane D. R., Forsyth M., Yoshizawa-Fujita M., Murata K., Nakamura N., Ohno H. Solubility and stability of cytochrome c in hydrated ionic liquids: Effect of oxo acid residues and kosmotropicity // *Biomacromolecules*. – 2007. – Vol. 8. № 7. – P. 2080–2086.
131. Wang J. H., Cheng D. H., Chen X. W., Du Z., Fang Z. L. Direct extraction of double-stranded DNA into ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and its quantification // *Analytical Chemistry*. – 2007. – Vol. 79. № 2. – P. 620–625.
132. Cheng D. H., Chen X. W., Shu Y., Wang J. H. Selective extraction / isolation of hemoglobin with ionic liquid 1-butyl-3-trimethylsilylimidazolium hexafluorophosphate (Btm-simPF₆) // *Talanta*. – 2008. – Vol. 75. № 5. – P. 1270–1278.
133. Shimojo K., Nakashima K., Kamiya N., Goto M. Crown ether-mediated extraction and functional conversion of cytochrome c in ionic liquids // *Biomacromolecules*. – 2006. – Vol. 7. № 1. – P. 2–5.
134. Shu Y., Cheng D. H., Chen X. W., Wang J. H. A reverse microemulsion of water/AOT/1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate for selective extraction of hemoglobin // *Separation and Purification Technology*. – 2008. – Vol. 64. № 2. – P. 154–159.

135. Campillo N., Vinas P., Sandrejova J., Andruch V. Ten years of dispersive liquid-liquid microextraction and derived techniques // *Applied Spectroscopy Reviews*. – 2017. – Vol. 52. № 4. – P. 267–415.
136. Крылов В. А., Крылов А. В., Мосягин П. В., Маткивская Ю. О. Жидкофазное микроэкстракционное концентрирование примесей // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66. № 4. – С. 341–360.
137. Spietelun A., Marcinkowski L., de la Guardia M., Namiesnik J. Green aspects, developments and perspectives of liquid phase microextraction techniques // *Talanta*. – 2014. – Vol. 119. – P. 34–45.
138. An J., Trujillo-Rodriguez M. J., Pino V., Anderson J. L. Non-conventional solvents in liquid phase microextraction and aqueous biphasic systems // *Journal of Chromatography A*. – 2017. – Vol. 1500. – P. 1–23.
139. Trujillo-Rodriguez M. J., Rocio-Bautista P., Pino V., Afonso A. M. Ionic liquids in dispersive liquid-liquid microextraction // *Trac-Trends in Analytical Chemistry*. – 2013. – Vol. 51. – P. 87–106.
140. Han D., Tang B., Lee Y. R., Row K. H. Application of ionic liquid in liquid phase microextraction technology // *Journal of Separation Science*. – 2012. – Vol. 35. № 21. – P. 2949–2961.
141. Aguilera-Heirador E., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M. Direct coupling of ionic liquid based single-drop microextraction and GC/MS // *Analytical Chemistry*. – 2008. – Vol. 80. № 3. – P. 793–800.
142. Liu J., Jiang G. B., Chi Y. G., Cai Y. Q., Zhou Q. X., Hu J. T. Use of ionic liquids for liquid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 75. № 21. – P. 5870–5876.
143. Pena-Pereira F., Lavilla I., Bendicho C., Vidal L., Canals A. Speciation of mercury by ionic liquid-based single-drop microextraction combined with high-performance liquid chromatography-photodiode array detection // *Talanta*. – 2009. – Vol. 78. № 2. – P. 537–541.
144. Manzoori J. L., Amjadi M., Abulhassani J. Ultra-trace determination of lead in water and food samples by using ionic liquid-based single drop microextraction-electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 644. № 1–2. – P. 48–52.
145. Wen X. D., Deng Q. W., Wang J. W., Yang S. C., Zhao X. A new coupling of ionic liquid based-single drop microextraction with tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 105. – P. 320–325.
146. Liu J. F., Chi Y. G., Jiang G. B., Tai C., Peng J. F., Hu J. T. Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2004. – Vol. 1026. № 1–2. – P. 143–147.
147. Peng J. F., Liu J. F., Jiang G. B., Tai C., Huang M. J. Ionic liquid for high temperature head-space liquid-phase microextraction of chlorinated anilines in environmental water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2005. – Vol. 1072. № 1. – P. 3–6.
148. Aguilera-Herrador E., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M. Ionic liquid-based single-drop microextraction/gas chromatographic/mass spectrometric determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in waters // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1201. № 1. – P. 106–111.
149. Sarafray-Yazdi A., Mofazzeli F. Ionic Liquid-Based Submerged Single Drop Microextraction: a New Method for the Determination of Aromatic Amines in Environmental Water Samples // *Chromatographia*. – 2010. – Vol. 72. № 9–10. – P. 867–873.
150. Zhou Q. X., Ye C. L. Ionic liquid for improved single-drop microextraction of aromatic amines in water samples // *Microchimica Acta*. – 2008. – Vol. 162. № 1–2. – P. 153–159.

151. Ye C. L., Zhou O. X., Wang X. M., Xiao J. P. Determination of phenols in environmental water samples by ionic liquid-based headspace liquid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography // *Journal of Separation Science*. – 2007. – Vol. 30. № 1. – P. 42–47.
152. Wang Q., Qiu H. D., Li J., Liu X., Jiang S. X. On-line coupling of ionic liquid-based single-drop microextraction with capillary electrophoresis for sensitive detection of phenols // *Journal of Chromatography A*. – 2010. – Vol. 1217. № 33. – P. 5434–5439.
153. Ye C. L., Zhou Q. X., Wang X. M. Headspace liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for the preconcentration of dichlorodiphenyltrichloroethane and its metabolites at trace levels in water samples // *Analytica Chimica Acta*. – 2006. – Vol. 572. № 2. – P. 165–171.
154. Liu J. F., Chi Y. G., Jiang G. B. Screening the extractability of some typical environmental pollutants by ionic liquids in liquid-phase microextraction // *Journal of Separation Science*. – 2005. – Vol. 28. № 1. – P. 87–91.
155. Peng J. F., Liu J. F., Hu X. L., Jiang G. B. Direct determination of chlorophenols in environmental water samples by hollow fiber supported ionic liquid membrane extraction coupled with high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2007. – Vol. 1139. № 2. – P. 165–170.
156. Ma X. G., Huang M. H., Li Z. H., Wu J. M. Hollow fiber supported liquid-phase microextraction using ionic liquid as extractant for preconcentration of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes from water sample with gas chromatography-hydrogen flame ionization detection // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 194. – P. 24–29.
157. Chen H., Han J., Wang Y., Hu Y. T., Ni L., Liu Y. Y., Kang W. B., Liu Y. Hollow fiber liquid-phase microextraction of cadmium (II) using an ionic liquid as the extractant // *Microchimica Acta*. – 2014. – Vol. 181. № 11–12. – P. 1455–1461.
158. Abulhassani J., Manzoori J. L., Amjadi M. Hollow fiber based-liquid phase microextraction using ionic liquid solvent for preconcentration of lead and nickel from environmental and biological samples prior to determination by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 176. № 1–3. – P. 481–486.
159. Zeng C. J., Hu Y., Luo J. W. Ionic liquid-based hollow fiber supported liquid membrane extraction combined with thermospray flame furnace AAS for the determination of cadmium // *Microchimica Acta*. – 2012. – Vol. 177. № 1–2. – P. 53–58.
160. Wang Z. H., Xu Q. Z., Li S. Y., Luan L. Y., Li J., Zhang S. X., Dong H. H. Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for speciation of mercury by high-performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry // *Analytical Methods*. – 2015. – Vol. 7. № 3. – P. 1140–1146.
161. Tao Y., Liu J. F., Hu X. L., Li H. C., Wang T., Jiang G. B. Hollow fiber supported ionic liquid membrane microextraction for determination of sulfonamides in environmental water samples by high-performance liquid chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 35. – P. 6259–6266.
162. Zou Y. M., Zhang Z., Shao X. L., Chen Y., Wu X. Y., Yang L. Q., Zhu J. J., Zhang D. M. Application of Three Phase Hollow Fiber LPME Using an Ionic Liquid as Supported Phase for Preconcentration of Bisphenol A and Diethylstilbestrol from Water Sample with HPLC Detection // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 2015. – Vol. 38. № 1. – P. 8–14.
163. Yao C., Pitner W. R., Anderson J. L. Ionic Liquids Containing the Tris(pentafluoroethyl) trifluorophosphate Anion: a New Class of Highly Selective and Ultra Hydrophobic Solvents for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Single Drop Microextraction // *Analytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 81. № 12. – P. 5054–5063.
164. Ge D. D., Lee H. K. Ionic liquid based hollow fiber supported liquid phase microextraction of ultraviolet filters // *Journal of Chromatography A*. – 2012. – Vol. 1229. – P. 1–5.

165. Pimparu R., Nitiyanontakit S., Miro M., Varanusupakul P. Dynamic single-interface hollow fiber liquid phase microextraction of Cr (VI) using ionic liquid containing supported liquid membrane // *Talanta*. – 2016. – Vol. 161. – P. 730–734.
166. Hsu K. C., Lee C. F., Chao Y. Y., Hung C. C., Chen P. C., Chiang C. H., Huang Y. L. Ultrasound-assisted hollow fiber / ionic liquid-based liquid phase microextraction using an ionic liquid solvent for preconcentration of cobalt and nickel ions in urine samples prior to FAAS determination // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2016. – Vol. 31. № 11. – P. 2338–2345.
167. Rezaee M., Assadi Y., Hosseini M. R. M., Aghaei E., Ahmadi F., Berijani S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1116. № 1–2. – P. 1–9.
168. Zhou Q. X., Bai H. H., Xie G. H., Xiao J. P. Trace determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1188. № 2. – P. 148–153.
169. Baghdadi M., Shemirani F. Cold-induced aggregation microextraction: A novel sample preparation technique based on ionic liquids // *Analytica Chimica Acta*. – 2008. – Vol. 613. № 1. – P. 56–63.
170. He L. J., Luo X. L., Xie H. X., Wang C. J., Jiang X. M., Lu K. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water sample // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 655. № 1–2. – P. 52–59.
171. Ravelo-Perez L. M., Hernandez-Borges J., Asensio-Ramos M., Rodriguez-Delgado M. A. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of pesticides from bananas // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 43. – P. 7336–7345.
172. Wang Y. L., You L. Q., Mei Y. W., Liu J. P., He L. J. Benzyl Functionalized Ionic Liquid as New Extraction Solvent of Dispersive Liquid-liquid Microextraction for Enrichment of Organophosphorus Pesticides and Aromatic Compounds // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2016. – Vol. 44. № 6. – P. 942–948.
173. Liu Y., Zhao E. C., Zhu W. T., Gao H. X., Zhou Z. Q. Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 6. – P. 885–891.
174. Pena M. T., Casais M. C., Mejuto M. C., Cela R. Development of an ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 36. – P. 6356–6364.
175. Zhou C. H., Tong S. S., Chang Y. X., Jia Q., Zhou W. H. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction with back-extraction coupled with capillary electrophoresis to determine phenolic compounds // *Electrophoresis*. – 2012. – Vol. 33. № 8. – P. 1331–1338.
176. Yang P., Ren H. X., Qiu H. D., Liu X., Jiang S. X. Determination of four trace preservatives in street food by ionic liquid-based dispersive liquid-liquid micro-extraction // *Chemical Papers*. – 2011. – Vol. 65. № 6. – P. 747–753.
177. Wang R. F., Qi X. J., Zhao L., Liu S. M., Gao S., Ma X. Y., Deng Y. Q. Ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the forensic determination of methamphetamine in human urine // *Journal of Separation Science*. – 2016. – Vol. 39. № 13. – P. 2444–2450.
178. Xie Q. L., Sun D. K., Cao J. P., Jia L. T., Hou B., Li D. B. Determination of alpha-tocopherol in cereal grains by use of saponification coupled with ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction before high-performance liquid chromatography-mass spectrometry // *Analytical Methods*. – 2016. – Vol. 8. № 26. – P. 5283–5287.

179. Hu H., Liu B. Z., Yang J., Lin Z. M., Gan W. E. Sensitive determination of trace urinary 3-hydroxybenzo a pyrene using ionic liquids-based dispersive liquid-liquid microextraction followed by chemical derivatization and high performance liquid chromatography-high resolution tandem mass spectrometry // *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*. – 2016. – Vol. 1027. – P. 200–206.
180. Li Z. L., Chen F., Wang X. D., Wang C. J. Ionic liquids dispersive liquid-liquid microextraction and high-performance liquid chromatographic determination of irbesartan and valsartan in human urine // *Biomedical Chromatography*. – 2013. – Vol. 27. № 2. – P. 254–258.
181. Cruz-Vera M., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M. One-step in-syringe ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 37. – P. 6459–6465.
182. Arvand M., Bozorgzadeh E., Shariati S., Zanjanchi M. A. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of formaldehyde in wastewaters and detergents // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2012. – Vol. 184. № 12. – P. 7597–7605.
183. Berton P., Wuilloud R. G. Highly selective ionic liquid-based microextraction method for sensitive trace cobalt determination in environmental and biological samples // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – Vol. 662. № 2. – P. 155–162.
184. Berton P., Wuilloud R. G. An online ionic liquid-based microextraction system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for cobalt determination in environmental samples and pharmaceutical formulations // *Analytical Methods*. – 2011. – Vol. 3. № 3. – P. 664–672.
185. Martinis E. M., Escudero L. B., Berton P., Monasterio R. P., Filippini M. F., Wuilloud R. G. Determination of inorganic selenium species in water and garlic samples with on-line ionic liquid dispersive microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2011. – Vol. 85. № 4. – P. 2182–2188.
186. Shirkhanloo H., Ghazaghi M., Mousavi H. Z. Chromium speciation in human blood samples based on acetyl cysteine by dispersive liquid-liquid biomicroextraction and in-vitro evaluation of acetyl cysteine / cysteine for decreasing of hexavalent chromium concentration // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2016. – Vol. 118. – P. 1–8.
187. Shah F., Kazi T. G., Naeemullah, Afridi H. I., Soylyak M. Temperature controlled ionic liquid-dispersive liquid phase microextraction for determination of trace lead level in blood samples prior to analysis by flame atomic absorption spectrometry with multivariate optimization // *Microchemical Journal*. – 2012. – Vol. 101. – P. 5–10.
188. Khan S., Kazi T. G., Soylyak M. Rapid ionic liquid-based ultrasound assisted dual magnetic microextraction to preconcentrate and separate cadmium-4-(2-thiazolylazo)-resorcinol complex from environmental and biological samples // *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 123. – P. 194–199.
189. Mallah M. H., Shemirani F., Maragheh M. G. Ionic Liquids for Simultaneous Preconcentration of Some Lanthanoids Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Technique in Uranium Dioxide Powder // *Environmental Science & Technology*. – 2009. – Vol. 43. № 6. – P. 1947–1951.
190. Zeeb M., Sadeghi M. Modified ionic liquid cold-induced aggregation dispersive liquid-liquid microextraction followed by atomic absorption spectrometry for trace determination of zinc in water and food samples // *Microchimica Acta*. – 2011. – Vol. 175. № 1–2. – P. 159–165.
191. Bai H. H., Zhou Q. X., Xie G. H., Xiao J. P. Temperature-controlled ionic liquid-liquid-phase microextraction for the pre-concentration of lead from environmental samples prior to flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2010. – Vol. 80. № 5. – P. 1638–1642.

192. Akhond M., Absalan G., Khoshnoodi-Ghasroddashti Y., Ershadifar H. Reflection scanometry as a new detection technique in temperature-controlled ionic liquid-based dispersive liquid phase microextraction // *Analytical Methods*. – 2016. – Vol. 8. № 1. – P. 111–118.
193. Baghdadi M., Shemirani F. In situ solvent formation microextraction based on ionic liquids: A novel sample preparation technique for determination of inorganic species in saline solutions // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 634. № 2. – P. 186–191.
194. Vaezzadeh M., Shemirani F., Majidi B. Microextraction technique based on ionic liquid for preconcentration and determination of palladium in food additive, sea water, tea and biological samples // *Food and Chemical Toxicology*. – 2010. – Vol. 48. № 6. – P. 1455–1460.
195. Zeeb M., Ganjali M. R., Norouzi P., Kalaei M. R. Separation and preconcentration system based on microextraction with ionic liquid for determination of copper in water and food samples by stopped-flow injection spectrofluorimetry // *Food and Chemical Toxicology*. – 2011. – Vol. 49. № 5. – P. 1086–1091.
196. Mahpishanian S., Shemirani F. Preconcentration procedure using in situ solvent formation microextraction in the presence of ionic liquid for cadmium determination in saline samples by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2010. – Vol. 82. № 2. – P. 471–476.
197. Zarei Z., Shemirani F. Determination of Nickel in Food Samples by Flame Atomic Absorption Spectroscopy after Preconcentration and Microextraction Based Ionic Liquids Using Full Factorial and Central Composite Design // *Journal of Food Science*. – 2012. – Vol. 77. № 12. – P. C1242–C1248.
198. Zeeb M., Mirza B., Zare-Dorabei R., Farahani H. Ionic Liquid-based Ultrasound-Assisted In Situ Solvent Formation Microextraction Combined with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry as a Practical Method for Preconcentration and Trace Determination of Vanadium in Water and Food Samples // *Food Analytical Methods*. – 2014. – Vol. 7. № 9. – P. 1783–1790.
199. Baghdadi M., Shemirani F., Zhad H. Determination of cobalt in high-salinity reverse osmosis concentrates using flame atomic absorption spectrometry after cold-induced aggregation microextraction // *Analytical Methods*. – 2016. – Vol. 8. № 8. – P. 1908–1913.
200. Stanisz E., Zgola-Grzeskowiak A. In situ metathesis ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction for copper determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2013. – Vol. 115. – P. 178–183.
201. Stanisz E., Zgola-Grzeskowiak A., Matusiewicz H. Generation of volatile copper species after in situ ionic liquid formation dispersive liquid-liquid microextraction prior to atomic absorption spectrometric detection // *Talanta*. – 2014. – Vol. 129. – P. 254–262.
202. Molaakbari E., Mostafavi A., Afzali D. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 185. № 2–3. – P. 647–652.
203. Lopez-Garcia I., Vicente-Martinez Y., Hernandez-Cordoba M. Determination of very low amounts of chromium (III) and (VI) using dispersive liquid-liquid microextraction by in situ formation of an ionic liquid followed by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2012. – Vol. 27. № 5. – P. 874–880.
204. Lopez-Garcia I., Vicente-Martinez Y., Hernandez-Cordoba M. Determination of lead and cadmium using an ionic liquid and dispersive liquid-liquid microextraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2013. – Vol. 110. – P. 46–52.
205. Martinis E. M., Berton P., Altamirano J. C., Hakala U., Wuilloud R. G. Tetradecyl(trihexyl) phosphonium chloride ionic liquid single-drop microextraction for electrothermal

- atomic absorption spectrometric determination of lead in water samples // *Talanta*. – 2010. – Vol. 80. № 5. – P. 2034–2040.
206. Berton P., Wuilloud R. G. An online ionic liquid-based microextraction system coupled to electrothermal atomic absorption spectrometry for cobalt determination in environmental samples and pharmaceutical formulations // *Analytical Methods*. – 2011. – Vol. 3. № 3. – P. 664–672.
207. Martinis E. M., Wuilloud R. G. Cold vapor ionic liquid-assisted headspace single-drop microextraction: A novel preconcentration technique for mercury species determination in complex matrix samples // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2010. – Vol. 25. № 9. – P. 1432–1439.
208. Escudero L. B., Berton P., Martinis E. M., Olsina R. A., Wuilloud R. G. Dispersive liquid-liquid microextraction and preconcentration of thallium species in water samples by two ionic liquids applied as ion-pairing reagent and extractant phase // *Talanta*. – 2012. – Vol. 88. – P. 277–283.
209. Escudero L. B., Wuilloud R. G., Olsina R. A. Sensitive determination of thallium species in drinking and natural water by ionic liquid-assisted ion-pairing liquid-liquid microextraction and inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Hazardous Materials*. – 2013. – Vol. 244. – P. 380–386.
210. Berton P., Vera-Candioti L., Goicoechea H. C., Wuilloud R. G. A microextraction procedure based on an ionic liquid as an ion-pairing agent optimized using a design of experiments for chromium species separation and determination in water samples // *Analytical Methods*. – 2013. – Vol. 5. № 19. – P. 5065–5073.
211. Mohamadi M., Mostafavi A. Flame Atomic Absorption Determination of Trace Amounts of Cadmium After Preconcentration Using a Thiol-Containing Task-Specific Ionic Liquid // *Journal of Aoac International*. – 2011. – Vol. 94. № 3. – P. 959–967.
212. Sereshti H., Eskandarpour N., Samadi S., Aliakbarzadeh G. Investigation on *Dracaena Sanderiana* Phytoremediation Ability for Hg and Cd using Multivariate Optimized Task Specific Ionic liquid-based Dispersive liquid-liquid Microextraction // *International Journal of Environmental Research*. – 2014. – Vol. 8. № 4. – P. 1075–1084.
213. Stanisz E., Werner J., Matusiewicz H. Mercury species determination by task specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with cold vapour generation atomic absorption spectrometry // *Microchemical Journal*. – 2013. – Vol. 110. – P. 28–35.
214. Werner J. Determination of metal ions in tea samples using task-specific ionic liquid-based ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled to liquid chromatography with ultraviolet detection // *Journal of Separation Science*. – 2016. – Vol. 39. № 8. – P. 1411–1417.
215. Berton P., Martinis E. M., Martinez L. D., Wuilloud R. G. Room temperature ionic liquid-based microextraction for vanadium species separation and determination in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Analytica chimica acta*. – 2009. – Vol. 640. № 1–2. – P. 40–46.
216. Absalan G., Akhond M., Sheikhan L., Goltz D. M. Temperature-controlled ionic liquid-based dispersive liquid-phase microextraction, preconcentration and quantification of nano-amounts of silver ion by using disulfiram as complexing agent // *Analytical Methods*. – 2011. – Vol. 3. № 10. – P. 2354–2359.
217. Sadeghi S., Moghaddam A. Z. Preconcentration and speciation of trace amounts of chromium in saline samples using temperature-controlled microextraction based on ionic liquid as extraction solvent and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2012. – Vol. 99. – P. 758–766.
218. Кубракова И. В., Мясоедова Г. В., Еремин С. А., Плетнев И. В., Моходоева О. Д., Морозова В. А., Хачатрян К. С. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // *Методы и объекты химического анализа*. – 2006. – Т. 1. № 1. – С. 27–34.

219. Yao C., Anderson J. L. Dispersive liquid-liquid microextraction using an in situ metathesis reaction to form an ionic liquid extraction phase for the preconcentration of aromatic compounds from water // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 395. № 5. – P. 1491–1502.
220. Смирнова С. В., Самарина Т. О., Ильин Д. В., Плетнев И. В., Золотов Ю. А. Метод возникающего растворителя: экстракция ионов металлов из водных растворов в образующуюся in situ ионную жидкость // *Доклады Академии наук*. – 2016. – Т. 469. № 6. – С. 691–693.
221. Aguilera-Heirador E., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M. Direct coupling of ionic liquid based single-drop microextraction and GC/MS // *Analytical Chemistry*. – 2008. – Vol. 80. № 3. – P. 793–800.
222. Cruz-Vera M., Lucena R., Cardenas S., Valcarcel M. Ionic liquid-based dynamic liquid-phase microextraction: Application to the determination of anti-inflammatory drugs in urine samples // *Journal of Chromatography A*. – 2008. – Vol. 1202. № 1. – P. 1–7.
223. Hou D. K., Guan Y., Di X. W. Temperature-Induced Ionic Liquids Dispersive Liquid-Liquid Microextraction of Tetracycline Antibiotics in Environmental Water Samples Assisted by Complexation // *Chromatographia*. – 2011. – Vol. 73. № 11–12. – P. 1057–1064.
224. Zeeb M., Farahani H., Papan M. K. Determination of atenolol in human plasma using ionic-liquid-based ultrasound-assisted in situ solvent formation microextraction followed by high-performance liquid chromatography // *Journal of Separation Science*. – 2016. – Vol. 39. № 11. – P. 2138–2145.
225. Zhong Q., Su P., Zhang Y., Wang R. Y., Yang Y. In-situ ionic liquid-based microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of triazine herbicides // *Microchimica Acta*. – 2012. – Vol. 178. № 3–4. – P. 341–347.
226. Yao C., Anderson J. L. Dispersive liquid-liquid microextraction using an in situ metathesis reaction to form an ionic liquid extraction phase for the preconcentration of aromatic compounds from water // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2009. – Vol. 395. № 5. – P. 1491–1502.
227. Lopez-Darias J., Pino V., Ayala J. H., Afonso A. M. In-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction method to determine endocrine disrupting phenols in seawaters and industrial effluents // *Microchimica Acta*. – 2011. – Vol. 174. № 3–4. – P. 213–222.
228. Yao C., Li T. H., Twu P., Pitner W. R., Anderson J. L. Selective extraction of emerging contaminants from water samples by dispersive liquid-liquid microextraction using functionalized ionic liquids // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218. № 12. – P. 1556–1566.
229. Fan C., Li N., Cao X. L. Determination of chlorophenols in honey samples using in-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography // *Food Chemistry*. – 2015. – Vol. 174. – P. 446–451.
230. Liu Y., Zhao E. C., Zhu W. T., Gao H. X., Zhou Z. Q. Determination of four heterocyclic insecticides by ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction in water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 6. – P. 885–891.
231. Ravelo-Perez L. M., Hernandez-Borges J., Asensio-Ramos M., Rodriguez-Delgado M. A. Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction for the extraction of pesticides from bananas // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 43. – P. 7336–7345.
232. Zhou Q. X., Zhang X. G., Xiao J. P. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-phase micro-extraction: A novel approach for the sensitive determination of aromatic amines in water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 20. – P. 4361–4365.
233. Gao S. Q., Yang X., Yu W., Liu Z. L., Zhang H. Q. Ultrasound-assisted ionic liquid/ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of sulfonamides

- in infant formula milk powder using high-performance liquid chromatography // *Talanta*. – 2012. – Vol. 99. – P. 875–882.
234. Xu X., Su R., Zhao X., Liu Z., Li D., Li X. Y., Zhang H. Q., Wang Z. M. Determination of formaldehyde in beverages using microwave-assisted derivatization and ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed by high-performance liquid chromatography // *Talanta*. – 2011. – Vol. 85. № 5. – P. 2632–2638.
235. Xu X., Su R., Zhao X., Liu Z., Zhang Y. P., Li D., Li X. Y., Zhang H. Q., Wang Z. M. Ionic liquid-based microwave-assisted dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization of sulfonamides in river water, honey, milk, and animal plasma // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 707. № 1. – P. 92–99.
236. Xu X., Liu Z., Zhao X., Su R., Zhang Y. P., Shi J. Y., Zhao Y. J., Wu L. J., Ma Q., Zhou X., Zhang H. Q., Wang Z. M. Ionic liquid-based microwave-assisted surfactant-improved dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization of aminoglycosides in milk samples // *Journal of Separation Science*. – 2013. – Vol. 36. № 3. – P. 585–592.
237. Asensio-Ramos M., Hernandez-Borges J., Borges-Miguel T. M., Rodriguez-Delgado M. A. Ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction for the simultaneous determination of pesticides and metabolites in soils using high-performance liquid chromatography and fluorescence detection // *Journal of Chromatography A*. – 2011. – Vol. 1218. № 30. – P. 4808–4816.
238. Marquez-Sillero I., Aguilera-Herrador E., Cardenas S., Valcarcel M. Determination of 2,4,6-trichloroanisole in water and wine samples by ionic liquid-based single-drop microextraction and ion mobility spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – Vol. 702. № 2. – P. 199–204.
239. Ge D. D., Lee H. K. Ionic liquid based dispersive liquid liquid microextraction coupled with micro-solid phase extraction of antidepressant drugs from environmental water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – Vol. 1317. – P. 217–222.
240. Wang S. R., Wang S. Ionic liquid-based hollow fiber-supported liquid-phase microextraction enhanced electrically for the determination of neutral red // *Journal of Food and Drug Analysis*. – 2014. – Vol. 22. № 4. – P. 418–424.
241. He L. J., Luo X. L., Xie H. X., Wang C. J., Jiang X. M., Lu K. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction followed high-performance liquid chromatography for the determination of organophosphorus pesticides in water sample // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. – Vol. 655. № 1–2. – P. 52–59.
242. Pena M. T., Casais M. C., Mejuto M. C., Cela R. Development of an ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples // *Journal of Chromatography A*. – 2009. – Vol. 1216. № 36. – P. 6356–6364.
243. Zhou C. H., Tong S. S., Chang Y. X., Jia Q., Zhou W. H. Ionic liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction with back-extraction coupled with capillary electrophoresis to determine phenolic compounds // *Electrophoresis*. – 2012. – Vol. 33. № 8. – P. 1331–1338.
244. Wang R. F., Qi X. J., Zhao L., Liu S. M., Gao S., Ma X. Y., Deng Y. Q. Ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high-performance liquid chromatography for the forensic determination of methamphetamine in human urine // *Journal of Separation Science*. – 2016. – Vol. 39. № 13. – P. 2444–2450.
245. Xie Q. L., Sun D. K., Cao J. P., Jia L. T., Hou B., Li D. B. Determination of alpha-tocopherol in cereal grains by use of saponification coupled with ionic-liquid-based dispersive liquid-liquid microextraction before high-performance liquid chromatography-mass spectrometry // *Analytical Methods*. – 2016. – Vol. 8. № 26. – P. 5283–5287.
246. Zhao R. S., Wang X., Sun J., Hu C., Wang X. K. Determination of triclosan and triclocarban in environmental water samples with ionic liquid/ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction prior to HPLC-ESI-MS/MS // *Microchimica Acta*. – 2011. – Vol. 174. № 1–2. – P. 145–151.

247. Gao Y. Y., Zhou Q. X., Xie G. H., Yao Z. W. Temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-phase microextraction combined with HPLC with ultraviolet detector for the determination of fungicides // *Journal of Separation Science*. – 2012. – Vol. 35. № 24. – P. 3569–3574.
248. Zhang Z., Zhou K., Bu Y. Q., Shan Z. J., Liu J. F., Wu X. Y., Yang L. Q., Chen Z. L. Determination of malachite green and crystal violet in environmental water using temperature-controlled ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography // *Analytical Methods*. – 2012. – Vol. 4. № 2. – P. 429–433.
249. Vazquez M. M. P., Vazquez P. P., Galera M. M., Garcia M. D. G., Ucles A. Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction coupled with liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap-mass spectrometry for simultaneous analysis of pharmaceuticals in wastewaters // *Journal of Chromatography A*. – 2013. – Vol. 1291. – P. 19–26.
250. Ma T., Li Z., Jia Q., Zhou W. H. Ultrasound-assisted temperature-controlled ionic liquid emulsification microextraction coupled with capillary electrophoresis for the determination of parabens in personal care products // *Electrophoresis*. – 2016. – Vol. 37. № 12. – P. 1624–1631.
251. Zhang L. J., Chen F., Liu S. W., Chen B. Y., Pan C. P. Ionic liquid-based vortex-assisted dispersive liquid-liquid microextraction of organophosphorus pesticides in apple and pear // *Journal of Separation Science*. – 2012. – Vol. 35. № 18. – P. 2514–2519.
252. Bi W., Tian M., Row K. H. Ultrasonication-assisted extraction and preconcentration of medicinal products from herb by ionic liquids // *Talanta*. – 2011. – Vol. 85. № 1. – P. 701–706.
253. Hosseini M., Dalali N. Use of Ionic Liquids for Trace Analysis of Methyl Tert-Butyl Ether in Water Samples using in situ Solvent Formation Microextraction Technique and Determination by GC/FID // *Separation Science and Technology*. – 2014. – Vol. 49. № 12. – P. 1889–1894.
254. Li S. Q., Hu L., Chen K. T., Gao H. X. Extensible automated dispersive liquid-liquid microextraction // *Analytica Chimica Acta*. – 2015. – Vol. 872. – P. 46–54.
255. Delgado B., Pino V., Anderson J. L., Ayala J. H., Afonso A. M., Gonzalez V. An in-situ extraction-preconcentration method using ionic liquid-based surfactants for the determination of organic contaminants contained in marine sediments // *Talanta*. – 2012. – Vol. 99. – P. 972–983.
256. Lubomirsky E., Padro J. M., Reta M. R. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction technique for the analysis of aryloxyphenoxy-propionate herbicides in soy-based foods // *Microchemical Journal*. – 2016. – Vol. 129. – P. 63–70.
257. Medina G. S., Reta M. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method using a lighter-than-water ionic liquid for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water // *Journal of Separation Science*. – 2016. – Vol. 39. № 21. – P. 4209–4218.
258. Ebrahimipour B., Yamini Y., Moradi M. Application of ionic surfactant as a carrier and emulsifier agent for the microextraction of fluoroquinolones // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. – 2012. – Vol. 66. – P. 264–270.
259. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Larki A. Determination of fungicide carbendazim in water and soil samples using dispersive liquid-liquid microextraction and microvolume UV-vis spectrophotometry // *Talanta*. – 2015. – Vol. 134. – P. 24–29.
260. Ebrahimipour B., Yamini Y., Rezazadeh M. A sensitive emulsification liquid phase microextraction coupled with on-line phase separation followed by HPLC for trace determination of sulfonamides in water samples // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2015. – Vol. 187(1). – P. 4162. doi: 10.1007/s10661-014-4162-2.

Глава 10

ТЕРМОХИМИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

Соломонов Б. Н., Хачатрян А. А.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ), благодаря незначительному давлению их паров, широкому температурному диапазону существования в жидком состоянии, низкой температуре плавления, незначительной горючести, термостабильности и устойчивости к окислению, могут рассматриваться как экологически безопасные (зеленые растворители) и замена – в ряде случаев – традиционных растворителей. Эти свойства выделили ИЖ в особый класс растворителей.

Однако хорошо известно, что свойства и реакционная способность молекул растворенного вещества в растворителях, в том числе в ИЖ, кроме всего прочего, зависят от их взаимодействия с молекулами растворителя. Многолетние исследования в области термодинамики растворов органических неэлектролитов позволили сформулировать ряд основополагающих закономерностей между термохимией сольватации и структурой растворенного вещества. Этого нельзя сказать об ионных жидкостях.

В настоящее время анализ термодинамических данных по энтальпиям сольватации органических неэлектролитов в основном ведется в двух направлениях. С одной стороны, это рассмотрение сольватационных явлений на молекулярном уровне с применением квантово-химических или статистических методов [1–3]. С другой стороны, это методы, основанные на эмпирических соотношениях *структура – свойство*. Одним из них является предложенный Абрахамом [4–6] подход, в котором энтальпия сольватации описывается с помощью многопараметровых уравнений. Основная задача таких исследований заключается в отыскании уравнений, способных прогнозировать численные значения энтальпий сольватации. Второй подход был разработан одним из авторов этой статьи [7–8] и предполагает системное изучение взаимосвязи между термодинамическими функциями,

с одной стороны, и структурой молекулы растворяемого вещества – с другой. Цель таких исследований заключается в оценке вкладов различных взаимодействий в термодинамические величины сольватации и выяснении их роли в физико-химических процессах.

Мы опускаем дискуссию о том, какой из перечисленных выше методов (молекулярный уровень или эмпирические подходы) принес и приносит большую пользу в понимании роли межмолекулярных взаимодействий в растворе, и будем использовать то, что позволит нам ответить на главный вопрос в этой статье. Суть его заключается в том, чтобы обозначить «место» ИЖ в общем ряду растворителей. Действительно, взглянув на структуру молекул ИЖ, увидев данные по их физическим свойствам, мы априори можем заявить, что ИЖ – «особый» класс растворителей, со своими «особыми свойствами». В связи с такой постановкой задачи мы на основе собственных и литературных данных по энтальпиям сольватации органических неэлектролитов в ИЖ сделали попытку найти проявления этих «особых свойств». Поэтому экспериментальные данные по энтальпиям сольватации в ИЖ мы включили в общую канву рассмотрения термодинамики сольватации органических неэлектролитов в неионогенных растворителях.

10.1. Основные определения и понятия

Прежде всего, дадим ряд определений, которые будут использованы в дальнейшем. Энтальпия сольватации соединения А в растворителе S ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S}$) представляет собой энтальпию изотермического переноса А из состояния идеального газа в растворитель S с образованием предельно разбавленного раствора при 298.15 К и давлении 0.1 МПа. Энтальпия растворения соединения А в растворителе S ($\Delta_p H^{A/S}$) представляет собой энтальпию переноса А из его стандартного состояния (твердое, жидкое и газообразное) в растворитель S с образованием предельно разбавленного раствора при 298.15 К и давлении 0.1 МПа. Энтальпии растворения и сольватации связаны между собой соотношением (10.1):

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{A/S} = \Delta_p H^{A/S} - \Delta_{\text{пар}} H^A \quad (10.1),$$

где $\Delta_{\text{пар}} H^A$ представляет собой молярную энтальпию парообразования (испарение или сублимация) А при 298.15 К.

Условно процесс сольватации можно разделить на две стадии: образование полости в растворителе, размеры которой соответствуют размерам растворяемой молекулы, и внедрение в эту полость

молекулы растворяемого вещества с последующим взаимодействием *растворитель – растворенное вещество*. Таким образом, энтальпия сольватации может быть представлена в виде двух термов: энтальпии образования полости в растворителе S ($\Delta_{пол} H^{A/S}$) и энтальпии взаимодействия $Ac S$ ($\Delta_{вз} H^{A/S}$) (10.2):

$$\Delta_{сольв} H^{A/S} = \Delta_{пол} H^S + \Delta_{вз} H^{A/S} \quad (10.2)$$

$\Delta_{вз} H^{A/S}$ может быть двух типов: неспецифического и специфического. Последнее обычно рассматривают как локализованное донорно-акцепторное взаимодействие. Наиболее известным видом таких взаимодействий является водородная связь между молекулами растворителя и растворенного вещества. Физический смысл неспецифических взаимодействий определен намного хуже. Считается, что такие взаимодействия обусловлены полярностью и поляризуемостью молекул растворителя и растворенного вещества. Мы под неспецифической сольватацией понимаем все межмолекулярные взаимодействия *растворитель – растворитель* и *растворитель – растворенное вещество* без энтальпии водородного связывания. Наличие или отсутствие специфических взаимодействий может быть обнаружено спектральными методами.

В соответствии с вышесказанным, энтальпию сольватации A в S можно представить в виде суммы энтальпий неспецифической сольватации ($\Delta_{вз(несп)} H^{A/S}$) и энтальпии специфического взаимодействия ($\Delta_{вз(сп)} H^{A/S}$) (10.3):

$$\Delta_{сольв} H^{A/S} = \Delta_{сольв(несп)} H^{A/S} + \Delta_{вз(сп)} H^{A/S} \quad (10.3)$$

Следует отметить, что энтальпия сольватации A в S может содержать вклад, который нельзя отнести ни к одному из перечисленных выше типов межмолекулярных взаимодействий. Этот вклад обусловлен наличием так называемого сольвофобного эффекта. Поэтому все растворители подразделяются на сольвофобные и несольвофобные. Отсюда энтальпию сольватации A в S можно представить в виде суммы (10.4):

$$\Delta_{сольв} H^{A/S} = \Delta_{сольв(несп)} H^{A/S} + \Delta_{вз(сп)} H^{A/S} + \Delta_{с.э.} H^{A/S} \quad (10.4),$$

где ($\Delta_{с.э.} H^{A/S}$) представляет собой энтальпийный вклад сольвофобного эффекта в энтальпию сольватации.

Далее мы обсудим каждую из составляющих уравнения (10.4) в рамках разработанных ранее подходов [7, 8] применительно к термодинамике растворения и сольватации как в неионогенных растворителях, так и в ИЖ с целью отыскания «особых» свойств последних.

10.2. Сольвофобный эффект в ионных жидкостях

Концепция сольвофобных эффектов широко используется в химии. Существуют самые различные способы вычисления термодинамических функций сольвофобных эффектов [9–12]. Здесь мы обсудим сольвофобные эффекты в ИЖ, основываясь на подходе, который был предложен в работах [13, 14] и позволяет описать сольвофобные эффекты как с качественной, так и с количественной точек зрения. Он основан на анализе соотношения между энергией Гиббса и энтальпией сольватации алканов в различных растворителях. На **рис. 10.1** приведено сопоставление энергий Гиббса и энтальпий сольватации *n*-гексана в серии растворителей, в том числе в ионных жидкостях. Для большой группы растворителей (в основном неспособных к самоассоциации) наблюдается линейная корреляция (10.5):

$$\Delta_{\text{сольв}} G^{C_6H_{14}/S} = 0.632 \Delta_{\text{сольв}} H^{C_6H_{14}/S} + 15.6 \quad (10.5)$$

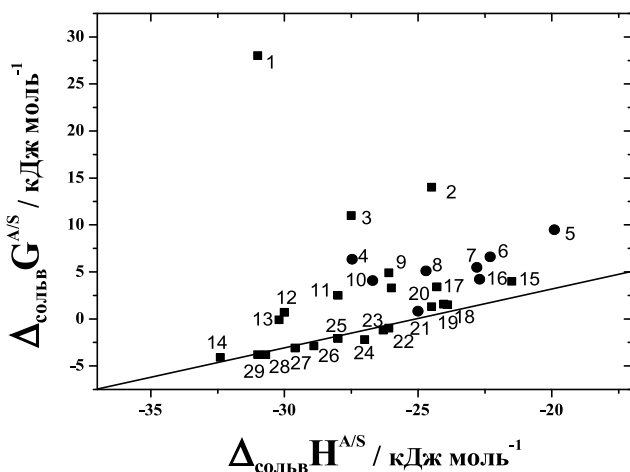


Рис. 10.1. Сопоставления энтальпии и энергии Гиббса сольватации *n*-гексана в органических растворителях и ионных жидкостях.

Прямая соответствует уравнению 10.5 (1 – вода; 2 – формамид; 3 – этиленгликоль; 4 – [BMPy][BF₄]; 5 – [BMIM][SCN]; 6 – [BMIM][BF₄]; 7 – [COC₂MMOR][NTf₂]; 8 – [C₂OHMIM][FAP]; 9 – метанол; 10 – [BMPyR][TCM]; 11 – этанол; 12 – пропанол-1; 13 – бутанол-1; 14 – *n*-декан; 15 – ацетонитрил; 16 – [BMIM][TfO]; 17 – *N,N*-диметилформамид; 18 – 1,4-диоксан; 19 – ацетон; 20 – [BMIM][NTf₂]; 21 – пиридин; 22 – бензол; 23 – этилацетат; 24 – хлороформ; 25 – тетрагидрофуран; 26 – хлорбензол; 27 – тетрахлорметан; 28 – циклогексан; 29 – триэтиламин)

Для растворителей, лежащих на прямой, среднее квадратичное отклонение составляет 0.27 кДж/моль. Однако другие точки, соответствующие прежде всего самоассоциированным растворителям (вода, этиленгликоль, формамид, метанол, в меньшей степени ацетонитрил), отклоняются в сторону больших значений энергий Гиббса сольватации. Это соответствует пониженной растворимости *n*-гексана в этих растворителях. Как было показано в работе [13], параметры корреляции (10.5) не зависят от размера алкана. Это отклонение в энергиях Гиббса от прямой (**рис. 10.1**) рассматривается как количественная мера сольвофобного эффекта для *n*-гексана в данном растворителе. Все растворители, оказавшиеся на корреляционной прямой (уравнение 10.5), не являются сольвофобными. Величины отклонений от зависимости между энергией Гиббса и энтальпией сольватации (уравнение 10.5) для любого соединения в сольвофобном растворителе коррелируют с характеристическим объемом молекулы растворяемого вещества [13–14]. Угловой коэффициент таких зависимостей представляет собой характеристику сольвофобности растворителя. В работе [13] было получено простое соотношение между сольвофобными характеристиками растворителей и средней концентрацией водородных связей, рассчитываемых по уравнению (10.6):

$$c_H^S = \frac{n}{2V_m^S} \quad (10.6),$$

где *n* – среднее число межмолекулярных водородных связей, в которых молекула растворителя участвует; V_m^S – мольный объем растворителя. Самые большие величины c_H^S – для воды (110,5).

Во многих ИЖ углеводороды, особенно алканы, плохо растворимы, также как и в неионогенных самоассоциированных растворителях. В работе [15] в рамках описанного выше подхода был проведен анализ сольвофобных эффектов в 60 различных протонных и апротонных ИЖ. Оказалось, что, как и в случае неионогенных растворителей, подавляющее большинство данных по термодинамике сольватации алканов в ИЖ лежит либо на линейной зависимости (**рис. 10.1**), либо выше ее. Следует отметить, что природа сольвофобных эффектов в ИЖ отличается от природы сольвофобных эффектов в неионогенных растворителях. В работе [15] было показано, что сольвофобность ионной жидкости зависит от размера катиона или аниона. По аналогии с параметром сольвофобности для неионогенных жидкостей был предложен параметр концентрации ионов (катион плюс анион), который обратно пропорционален мольному объему ИЖ ($1/V_M$). В работе [15] были найдены корреляции между удельными величинами отклонений ($\Delta = \Delta_{solv}G - 0,632\Delta_{solv}H - 15,65$) и величинами, обратно пропор-

циональными мольным объемам ИЖ. Такие корреляции позволяют варьировать сольвофобность ИЖ, изменяя размер катиона и аниона.

Следует отметить, что корреляция на **рис. 10.1** не дает ответа на вопрос: чем обусловлен сольвофобный эффект – энтальпией или энтропией? Для неионогенных самоассоциированных растворителей ответ на этот вопрос решается с помощью предложенного Соломоновым и др. метода вычисления энтальпии сольватации при отсутствии специфических взаимодействий *растворитель – растворенное вещество* (10.7) [16]

$$\Delta_{\text{сольв(исп)}} H^{A/S} = \Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}} + (\delta_{\text{пол}} h^S - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) V_x^A + (a + b\sqrt{\delta_{\text{пол}} h^S}) \cdot [\Delta_p H^{A/CCl_4} - \Delta_p H^{A/C_6H_{12}} - (\delta_{\text{пол}} h^{CCl_4} - \delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}) V_x^A] \quad (10.7),$$

где $\Delta_p H^{A/CCl_4}$, $\Delta_p H^{A/C_6H_{12}}$ – энтальпии растворения А в тетрахлорметане и циклогексане; $\Delta_{\text{сольв}} H^{A/C_6H_{12}}$ – энтальпии сольватации А в циклогексане; V_x^A – характеристический объем молекулы А по Мак-Говену (20); $\delta_{\text{пол}} h^S$, $\delta_{\text{пол}} h^{C_6H_{12}}$, $\delta_{\text{пол}} h^{CCl_4}$ – удельные относительные энтальпии образования полости для каждого растворителя. Смысл последних будет раскрыт ниже.

Суть анализа энтальпийной природы сольвофобного эффекта заключается в следующем. Если растворитель обладает сольвофобностью (в энтальпийном плане), то величины удельной относительной энтальпии образования полости в этом растворителе содержат энтальпийный вклад сольвофобного эффекта. Поэтому расчет энтальпии сольватации, проведенный по уравнению (10.7) для соединений, неспособных к водородному связыванию с растворителем, будет некорректным в случае сольвофобных растворителей. Результаты такого расчета (уравнение 10.7) для нафталина и дифенила в серии растворителей, которые относят к сольвофобным (**рис. 10.1**), приведены в **табл. 10.1**.

Значения энтальпий растворения и сольватации, необходимые для расчета энтальпии сольватации по уравнению 10.7, взяты из работ [17–19]. Эти результаты демонстрируют, что сольвофобный вклад в энтальпию сольватации есть только в случае воды и формамида. Эти растворители, как известно, имеют трехмерную сетку водородного связывания. Согласно такому подходу, в случае спиртов-растворителей и ИЖ отсутствует энтальпийная составляющая вклада сольвофобного эффекта в энтальпию сольватации. Этот результат дает нам основание считать, что при рассмотрении термохимии сольватации неэлектролитов в ИЖ мы можем рассматривать энтальпию сольватации как сумму энтальпий неспецифической сольватации и энтальпии специфического взаимодействия (уравнение 10.3).

Таблица 10.1. Энтальпии сольватации нафталина и дифенила в различных растворителях (экспериментальные и рассчитанные по уравнению (10.7)) при 298,15 К

Растворитель	Нафталин		Дифенил	
	$-\Delta_{\text{сольв(эксп)}} H^{A/S}$ (кДж моль ⁻¹)	$-\Delta_{\text{сольв(рассч)}} H^{A/S}$ (кДж моль ⁻¹)	$-\Delta_{\text{сольв(эксп)}} H^{A/S}$ (кДж моль ⁻¹)	$-\Delta_{\text{сольв(рассч)}} H^{A/S}$ (кДж моль ⁻¹)
Вода	46,9	54,7	52,4	59,7
Формамид	49,5	52,1	56,8	61,5
Метанол	53,8	53,9	64,1	63,9
1,3-Пропиленгликоль	51,2	50,2	58,9	57,7
[BMIM][TfO]	66,3	66,4	77,5	77,9
[BMIM][NTf ₂]	64,1	63,9	74,8	74,4
[BMIM][BF ₄]	64,0	64,0	76,0	75,8

10.3. Сольватации алканов в ионных жидкостях

Изучение межмолекулярных взаимодействий *растворитель – растворенное вещество* обычно начинают с изучения термодинамики сольватации алканов. Термохимия растворения и сольватации алканов в растворителях изучалась в работах [20–22]. Так, было показано, что энтальпия растворения и сольватации алкана зависит от числа метиленовых групп в молекуле алкана. Кроме того, было установлено, что энтальпия растворения алканов в различных неионогенных растворителях пропорциональна объему молекулы алкана [23, 24]. В качестве меры объема молекулы алкана рассматривают: молярный объем (V_M), характеристический объем Мак-Говена (V_x) или молярную рефракцию (уравнение Лорентца – Лоренца (MR^A)). Для алканов между ними есть пропорциональная зависимость. На **рис. 10.2 (а, б)** приведено сопоставление энтальпий растворения алканов в неионогенных растворителях (а) и в ИЖ (б) с величинами характеристического объема.

В работах [22, 23] было показано, что энтальпия взаимодействия алкана с растворителем приблизительно постоянна в растворителях разной полярности, и различия в энтальпиях растворения или сольватации обусловлены различиями в энтальпиях образования полости. На основе результатов работы [23, 24] был создан метод определения относительной энтальпии образования полости (10.8)

$$\Delta_p H^{Y/S} - \Delta_p H^{Y/S_0} = \Delta_{\text{пол}} H^{Y/S} - \Delta_{\text{пол}} H^{Y/S_0} = \delta_{\text{пол}} H_{S_0}^{YS} \quad (10.8),$$

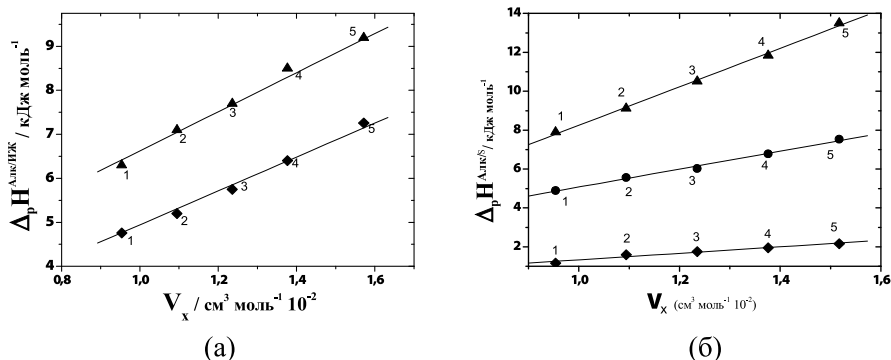


Рис. 10.2. а) Зависимость энтальпии растворения линейных алканов в [BMIM][NTf₂] (▲), [BMIM][TfO] (◆) б) *N,N*-диметилформамид (▲), бензол (●), циклогексан (◆) (1-гексан, 2-гептан, 3-октан, 4-нонан, 5-декан) от величины характеристического объема (V_x).

где $\Delta_p H^{Y/S}$ и $\Delta_p H^{Y/S_0}$ – энтальпии растворения алкана в растворителе SiS₀. В качестве стандартного растворителя был взят гипотетический растворитель; энтальпия растворения произвольного алкана в нем равна нулю. В этом случае относительная энтальпия образования полости для соединения А равна энтальпии растворения алкана с тем же объемом (10.9):

$$\delta_{\text{пол}} H_{S_0}^{Y/S} = \Delta_p H^{Y/S} \quad (10.9)$$

Для того чтобы рассчитать относительные энтальпии образования полости для произвольного А, были введены величины удельной относительной энтальпии образования полости ($\delta_{\text{пол}} h^S$), которые определяются следующим образом (10.10):

$$\delta_{\text{пол}} h^S = \frac{\Delta_p H^{Y/S}}{V_x^Y} \quad (10.10)$$

Параметр $\delta_{\text{пол}} h^S$ отражает межмолекулярные взаимодействия *растворитель – растворитель*. В этом смысле он подобен параметру растворимости Гильдебрандта. Однако параметр Гильдебрандта отражает все неспецифические и специфические взаимодействия *растворитель – растворитель*, тогда как $\delta_{\text{пол}} h^S$ отражает только неспецифические взаимодействия. Это было подтверждено не только калориметрическими [16], но и спектроскопическими данными [25]. В работе [26] на основе собственных и литературных данных были определены $\delta_{\text{пол}} h^S$ для большой группы ИЖ. Результаты приведены в

Таблица 10.2. Удельные относительные энтальпии образования полостей ($\delta_{\text{пол}}^S h^S$) в ионных жидкостях и неионогенных растворителях

Растворитель	$\delta_{\text{пол}}^S h^S$ (кДж см ⁻³ 10 ⁻²)	Растворитель	$\delta_{\text{пол}}^S h^S$ (кДж см ⁻³ 10 ⁻²)	Растворитель	$\delta_{\text{пол}}^S h^S$ (кДж см ⁻³ 10 ⁻²)
[BMIM][NO ₃]	3,57	[BMIM][SCN]	8,31	[EMIM][NTf ₂]	6,59
[HMIM][NTf ₂]	3,82	[BMIM][TOS]	1,50	[OMIM][BF ₄]	4,72
[OMIM][PF ₆]	2,69	[EMIM][NTf ₂]	6,10	[Et ₃ S][NTf ₂]	6,94
[EMIM][FAP]	5,24	[BMIM][O ₆ SO ₄]	2,17	[HMIPy][TOS]	5,67
[EMIM][TFA]	5,69	[BMIM][MDEGSO ₄]	9,48	[Choline][NTf ₂]	6,32
[BMIM][TfO]	5,80	[BMIM][NTf ₂]	6,21	[BMPyr][TCB]	5,84
[HMIM][SCN]	3,14	[OMIM][NTf ₂]	4,72	[N1888][TS]	6,76
[EMIM][TCB]	7,08	[EMIM][SO ₃]	9,43	[COC ₃ MOR][NTf ₂]	8,73
[BMIM][MDEGSO ₄]	10,98	[HMIM][TCB]	4,94	[COC ₃ MPIP][NTf ₂]	6,17
[BMIM][FeCl ₄]	4,70	[EMIM][TCB]	6,18	[N-CH ₃ OHMMOR][NTf ₂]	13,25
[EMIM][MeSO ₃]	9,35	[BMIM] ₂ [CoBr ₄]	6,79	[MTBDH][NTf ₂]	7,19
[EMIM][TCB]	10,93	[C ₆ H ₁₃ OCH ₃ MIM][NTf ₂]	3,86	[BMPy][SCN]	11,01
[BMIM][MeSO ₃]	11,24	[C ₆ H ₁₃ OCH ₃ MIM] ₂ [NTf ₂]	2,48	[BMPyr][SCN]	11,07
[OMIM][Cl]	3,69	[BMPy][TOS]	3,67	[BMPIP][SCN]	9,84
[HMIM][NTf ₂]	4,67	[N-CH ₃ OHPIY][FAP]	10,05	[BMPYR][FAP]	6,07
[BMPYR][TCM]	5,31	[PC ₃ C ₆ C ₁₄][PF ₆]	5,41	[P ₁₄₄₄][TOS]	15,01
[COC ₃ MPYR][FAP]	4,43	[PC ₃ C ₆ C ₁₄][BF ₄]	1,03	[Me ₃ Bu][NTf ₂]	6,61
[COC ₃ MMOR][FAP]	6,94	[C ₅ C ₁ PIR][NTf ₂]	4,06	[PMPIR][NTf ₂]	6,69
[COC ₃ MPYR][NTf ₂]	6,13	[C ₆ C ₁ PIR][NTf ₂]	3,02	Диметилсульфоксид	13,8'
[BMPY][CF ₃ SO ₃]	4,84	Ацетон	7,65	Ацетонитрил	10,66
[BMPYR][CF ₃ SO ₃]	6,39	Бензол	5,02	N,N-Диметлформамид	8,64
N-метилимидазол	8,35	Триэтиламин	2,58	1,4-Диоксан	7,57
Метанол	5,42	Толуол	2,58	Тетрагидрофуран	3,52

табл. 10.2. Там же приведены значения $\delta_{\text{пол}} h^S$ для некоторых неионогенных растворителей.

Что следует отметить? Во-первых, при увеличении длины алкильного радикала в ИЖ параметр полости уменьшается. Аналогичное явление наблюдается для неионогенных растворителей. Во-вторых, значения удельных относительных энтальпий образования полости ничем существенно не отличается от значений удельных относительных энтальпий образования полости для неионогенных растворителей. И это несмотря на то, что энтальпии испарения ИЖ сильно отличаются от энтальпий испарения неионогенных растворителей. Например, энтальпия испарения жидкого 1-метилнафталина – 45,5 кДж/моль, в то время как энтальпия испарения для большинства ИЖ с примерно той же молекулярной массой превышает 120 кДж/моль.

Выше мы продемонстрировали важность значений удельных относительных энтальпий образования в ИЖ для определения энтальпийной составляющей в сольвофобном эффекте. Далее мы покажем, какое значение имеют удельные относительные энтальпии образования полости в ИЖ для определения энтальпий водородного связывания ИЖ – *растворенное вещество*.

10.4. Влияние поляризуемости молекулы растворенного вещества на энтальпию его сольватации в ионных жидкостях

В работе [27] было получено универсальное количественное соотношение между энтальпией сольватации соединений в циклогексане и величинами их мольной рефракции, которая пропорциональна электронной поляризуемости ($MR^A = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha$). Следует отметить, что столь универсальная зависимость наблюдается лишь в алкановых растворителях. В случае неалкановых растворителей поляризуемость молекул растворяемых соединений вряд ли может быть единственным фактором, влияющим на энтальпию сольватации. То же можно утверждать и для ИЖ. На **рис. 10.3 (а, б)** приведено сопоставление энтальпий сольватации ряда соединений в ДМФА (а) и в [BMIM][BF₄] (б) и величинами их мольной рефракции.

Отсутствие какой-либо корреляции свидетельствует об очевидном – о наличии в данном случае различных типов межмолекулярных взаимодействий, определяющих энтальпию сольватации органических неэлектролитов в ИЖ.

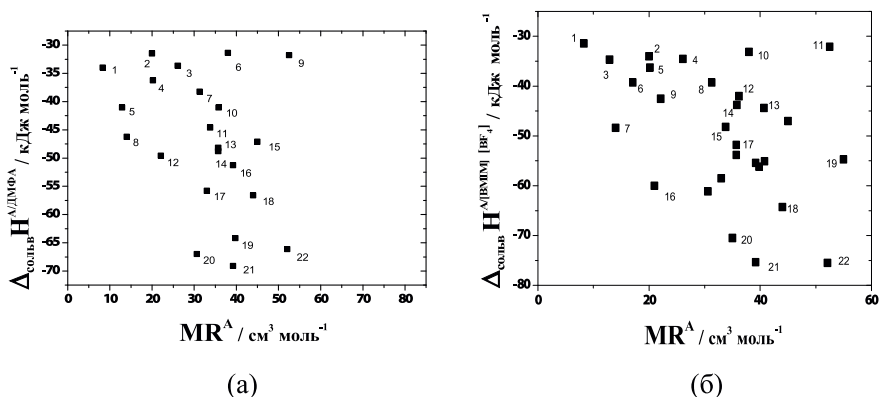
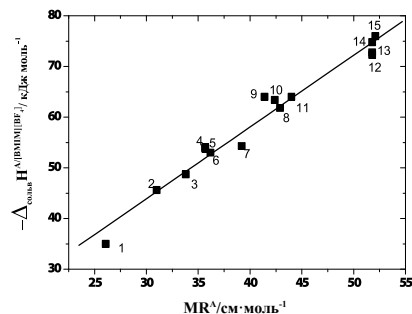


Рис. 10.3. Сопоставление энтальпии сольватации органических неэлектролитов в а) *N,N*-диметилформамиде; б) [BMIM][BF₄] и молекулярных рефракции органических соединений (1 – метанол; 2 – тетрагидрофуран; 3 – бензол; 4 – трихлорметан; 5 – этанол; 6 – ацетон; 7 – толуол; 8 – анизол; 9 – ацетонитрил; 10 – этилбензол; 11 – бромбензол; 12 – бутанол-1; 13 – 1,2-дихлорбензол; 14 – 1,4-дихлорбензол; 15 – трет-бутилбензол; 16 – йодбензол; 17 – нитробензол; 18 – нафталин; 19 – формамид; 20 – анилин; 21 – 1,3-динитробензол; 22 – бифенил)

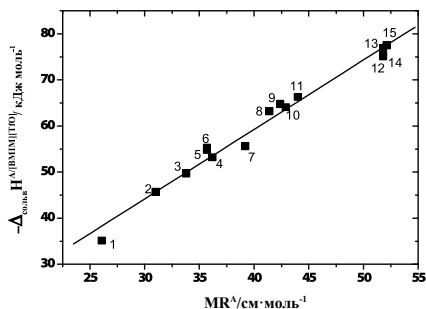
Для выяснения роли поляризуемости молекул растворяемых соединений на энтальпию сольватации в ИЖ мы воспользовались подходом, который был применен в работе [28]. Суть его заключалась в следующем. Было найдено, что в ряду ароматических углеводородов и их галогенпроизводных энтальпия сольватации находится в линейной зависимости от молярной рефракции. Такие зависимости были найдены для 20 неионогенных растворителей. А что в ионных жидкостях? На **рис. 10.4 (а – в)** приведено сопоставление энтальпий сольватации ароматических соединений и их галогенпроизводных в [BMIM][BF₄], [BMIM][TfO], [BMIM][NTf₂] в зависимости от величин их молярной рефракции.

Для сопоставления приведены аналогичные корреляции в ДМФА (**рис. 10.4 г**).

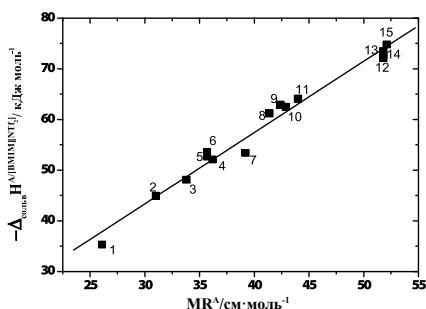
Результаты, представленные на **рис. 10.4 (а – г)**, свидетельствуют о том, что влияние поляризуемости молекул растворяемых соединений на энтальпию сольватации в ИЖ ничем (ни качественно, ни количественно) не отличается от роли поляризуемости молекул растворяемых соединений в сольватации в обычных растворителях, хотя бы для соединений одного структурного типа.



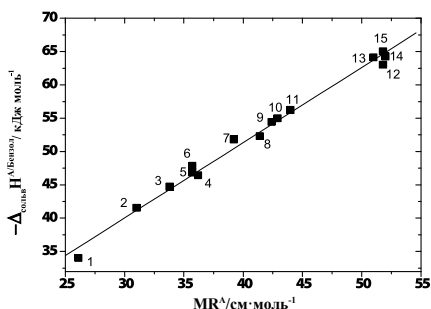
(а)



(б)



(в)



(г)

Рис. 10.4. Зависимость между энтальпией сольватации ароматических углеводородов и их галогенпроизводных в: а) [BMIM][BF₄] ($y = 1,4161x + 1,42$ $R^2 = 0,988$); б) [BMIM][TfO] ($y = 1,5077x - 1,46$ $R^2 = 0,981$); в) [BMIM][NTf₂] ($y = 1,4067x + 1,57$ $R^2 = 0,980$); г) N,N-диметилформамид ($y = 1,0793x + 7,17$ $R^2 = 0,991$) – от мольной рефракции этих соединений (1 – бензол; 2 – хлорбензол; 3 – бромбензол; 4 – 1,3-дихлорбензол; 5 – 1,4-дихлорбензол; 6 – 1,2-дихлорбензол; 7 – иодбензол; 8 – 1,4-дибромбензол; 9 – 1,3-дибромбензол; 10 – 1,2-дибромбензол; 11 – нафталин; 12 – 1,4-дииодбензол; 13 – 1,3-дииодбензол; 14 – 1,2-дииодбензол; 15 – бифенил)

10.5. Влияние полярности молекулы растворяемого вещества на энтальпию его сольватации в ИЖ

При взгляде на структуру молекулы ИЖ ни у кого не возникнет сомнения, что полярные взаимодействия *ИЖ – растворенное вещество* могут серьезным образом повлиять на энтальпию сольватации полярных молекул. Обычно полярные взаимодействия рассматривают как сумму дипольных ($\Delta_{\text{вз(дип)}}H$) и индукционных взаимодействий ($\Delta_{\text{вз(инд)}}H$) (10.11):

$$\Delta_{\text{вз(поляр)}}H^{A/S} = \Delta_{\text{вз(дип)}}H^{A/S} + \Delta_{\text{вз(инд)}}H^{A/S} \quad (10.11)$$

Они описываются обычно в рамках различных модификаций континуальных моделей [1, 2]. В большинстве случаев для неэлектролитов вклад, связанный с дипольным моментом, превосходит вклады, обусловленные индукционными взаимодействиями или мультиполями более высоких порядков. Согласно континуальной модели, энергия сольватации пропорциональна диэлектрической проницаемости растворителя либо в виде функции Кирквуда ($\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2}$), либо в виде простой функции ($\frac{1}{\epsilon_r}$).

Несмотря на широкое использование континуальных моделей в описании сольватационных процессов, на наш взгляд, трудно доказать их корректность в применении к реальным сольватационным процессам, поскольку между различными свойствами растворителей проявляется если не корреляция, то, во всяком случае, симбатность [7]. Наша попытка определить вклад полярных взаимодействий в энтальпию сольватации заключается в сопоставлении энтальпий сольватации либо геометрических изомеров (*цис*-, *транс*-изомеры), либо изомеров, отличающихся относительным расположением заместителей в ароматическом кольце. С точки зрения межмолекулярных взаимодействий *растворитель – растворенное вещество*, изомеры максимально подобны друг другу. Они имеют одинаковый объем и, как следствие, одинаковую энтальпию образования полости. Идентичность группового состава изомеров дает основание полагать, что неполярные взаимодействия *растворитель – растворенное вещество* примерно одинаковые. Если имеет место водородное связывание *растворитель – растворенное вещество*, то вполне обоснованно считать их идентичными для изомеров. Таким образом, единственным различием в сольватации изомеров являются полярные взаимодействия *растворитель – растворенное вещество*. Отсюда различия в энтальпиях сольватации изомеров, содержащих полярные заместители,

можно принять как полярные взаимодействия *растворитель – изомер*. Сравнение энтальпий растворения и сольватации изомеров (*цис*-, *транс*-дихлорэтилены, дицианэтилены, *о*-, *м*- и *п*-дихлорбензолы, динитробензолы, дицианбензолы, 1,3- и 1,4-диоксаны) в растворителях различной полярности (диэлектрическая проницаемость растворителей варьировалась от 1.9 до 45) дает во всех случаях линейную (пропорциональную) корреляцию с единичным тангенсом угла наклона [29]. Это говорит об отсутствии влияния дипольного момента молекулы растворяемого вещества на энтальпию сольватации изомеров.

Что получается в случае полярных ионных жидкостей? На **рис. 10.5–10.7** проведено сопоставление энтальпий растворения *о*- и *п*-дихлорбензолов (разница в дипольных моментах молекул составляет 2.5 Д), *о*-, *м*- и *п*-динитробензолов (разница в дипольных моментах молекул составляет 5.8 Д) в серии растворителей, в том числе в ИЖ. В соответствии с уравнением 10.1, сопоставление энтальпий растворения соединений соответствует сопоставлению их энтальпий сольватации. На **рис. 10.5–10.7** прямые проведены с единичным тангенсом. Этот результат означает, что в ИЖ, так же как и в неионогенных растворителях, влияние дипольного момента молекулы растворяемого соединения на энтальпию сольватации незначительно.

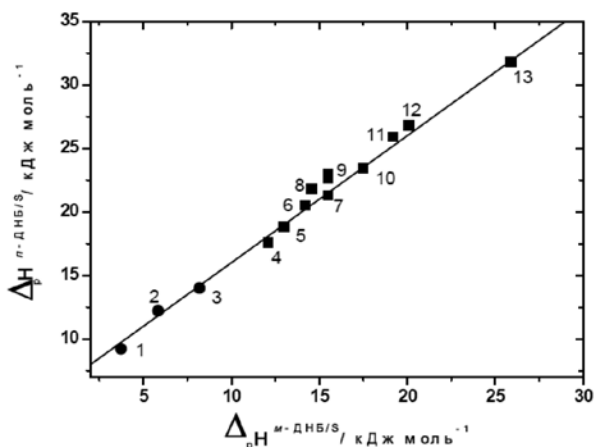


Рис. 10.5. Сопоставление энтальпий растворения *п*-динитробензола (*п*-ДНБ) и *м*-динитробензола (*м*-ДНБ) в среде ионных жидкостей (круг) и молекулярных растворителей (квадрат) (1 – [BMIM][TfO]; 2 – [BMIM][BF₄]; 3 – [BMIM][NTf₂]; 4 – ДМФА; 5 – бензонитрил; 6 – ацетон; 7 – ацетонитрил; 8 – 1,2-дихлорэтан, 9 – диметилсульфоксид; 10 – бензол; 11 – метанол; 12 – 1-хлорбутан; 13 – тетрахлорметан)

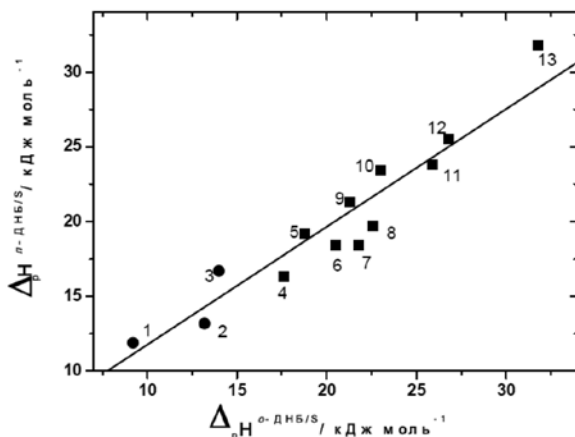


Рис. 10.6. Сопоставление энтальпий растворения *n*-динитробензола (*n*-ДНБ) и *o*-динитробензола (*o*-ДНБ) в среде ионных жидкостей (круг) и молекулярных растворителей (квадрат) (1 – [BMIM][TfO]; 2 – [BMIM][BF₄]; 3 – [BMIM][NTf₂]; 4 – ДМФА; 5 – бензонитрил; 6 – ацетон; 7 – ацетонитрил; 8 – 1,2-дихлорэтан, 9 – диметилсульфоксид; 10 – бензол; 11 – метанол; 12 – 1-хлорбутан; 13 – тетрахлорметан)

Следует отметить, что примерное равенство энтальпий сольватации 1,3-, 1,4-диоксанов и цис-, транс-дихлорэтиленов объясняют различными вкладами, связанными с дипольными и квадрупольными моментами молекул изомеров [30, 31]. Дело в том, что для этих изомеров дипольный момент и квадрупольный момент находятся в антибатном соотношении. Поэтому сумма вкладов в энтальпию сольватации от полярных взаимодействий может быть одинаковой для сопоставляемых изомеров. В работе [32] проанализировано влияние дипольного и квадрупольного взаимодействий на энтальпию сольватации *o*-, *m*- и *p*-дихлорбензолов в различных растворителях и показано, что вклад этих взаимодействий невелик. Кроме того, в работе [28] показано, что дипольный момент отдельных групп в молекулы, также как дипольный момент молекулы в целом, не оказывает существенного влияния на энтальпию сольватации. На отсутствие влияния дипольного момента молекулы растворяемого вещества на энтальпию сольватации указывают и обсуждаемые выше зависимости энтальпии сольватации ароматических углеводородов и их галогенпроизводных в ИЖ от их мольной рефракции, поскольку в корреляции «участвуют» неполярные ароматические углеводороды и полярные их галогенпроизводные.

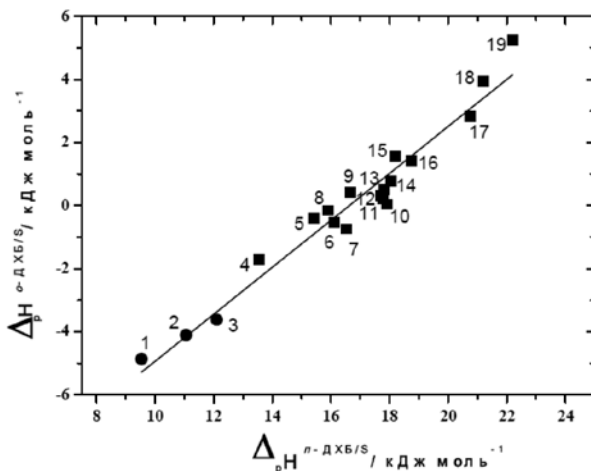


Рис. 10.7. Сопоставление энтальпий растворения *n*-дихлорбензола (*n*-ДХБ) и *o*-дихлорбензола (*o*-ДХВ) в среде ионных жидкостей (круг) и молекулярных растворителей (квадрат) (1 – [BMIM][TfO]; 2 – [BMIM][NTf₂]; 3 – [BMIM][BF₄]; 4 – тетрагидрофуран; 5 – *n*-ксилол; 6 – *N,N*-диметилформамид; 7 – этилацетат; 8 – толуол; 9 – 1,4-диоксан; 10 – бензол; 11 – бензонитрил; 12 – хлорбензол; 13 – ацетон; 14 – пиридин; 15 – тетрахлорметан; 16 – метанол, 17 – диметилсульфоксид; 18 – ацетонитрил; 19 – циклогексан)

10.6. Аддитивность в энтальпиях сольватации ароматических соединений в ИЖ

Аддитивная схема расчета является методическим приемом, который успешно зарекомендовал себя в различных областях химии, в том числе и при расчете термодинамических функций сольватации органических неэлектролитов.

Аддитивная схема расчета энтальпии сольватации в неводных растворителях широко исследована в работах Соломонова и др. [33–36]. Эта схема хорошо зарекомендовала себя для предсказания энтальпии сольватации ароматических и гетероароматических соединений в таких растворителях, как бензол, тетрахлорметан, ацетонитрил и ДМФА. Согласно работе [33], энтальпию сольватации ароматического соединения AgH в растворителе ИЖ можно представить как сумму энтальпий сольватации базового соединения (например, бензол, нафталин, бифенил и антрацен) ($\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{ArH/ИЖ}}$) в исследуемой ИЖ

и энтальпии сольватации заместителя X в ароматическом кольце ($\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H / \text{ИЖ}}$) (10.12):

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{ArX_n / \text{ИЖ}} = \Delta_{\text{сольв}} H^{ArH / \text{ИЖ}} + n \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H / \text{ИЖ}} \quad (10.12),$$

где n – число заместителей. Энтальпия сольватации заместителя X определяется по разности между энтальпией сольватации монозамещенного бензола ($\Delta_{\text{сольв}} H^{C_6H_5X / \text{ИЖ}}$) и энтальпией сольватации бензола ($\Delta_{\text{сольв}} H^{C_6H_6 / \text{ИЖ}}$) (10.13):

$$\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H / \text{ИЖ}} = \Delta_{\text{сольв}} H^{C_6H_5X / \text{ИЖ}} - \Delta_{\text{сольв}} H^{C_6H_6 / \text{ИЖ}} \quad (10.13)$$

Энтальпии сольватации монозамещенных бензолов в ИЖ() приведены в **табл. 10.3**.

Таблица 10.3. Энтальпия растворения ($\Delta_r H^{A / \text{ИЖ}}$) и сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A / \text{ИЖ}}$) монозамещенных бензолов и сольватация заместителя ($\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H [BMIM][BF_4]}$) в $[BMIM][BF_4]$ [17]

Соединение (А)	$\Delta_r H^{A / \text{ИЖ}}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{сольв}} H^{A / \text{ИЖ}}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{сольв}} H^{X \rightarrow H [BMIM][BF_4]}$ (кДж моль ⁻¹)
Бензол	-0,61	-35,0	-
<i>N,N</i> -диметиланилин	-2,30	-55,1	-20,1
<i>Трет</i> -бутилбензол	1,10	-46,4	-11,4
Анизол	-2,00	-48,4	-13,4
Анилин	-5,34	-61,1	-26,1
Метилбензоат	-3,00	-58,6	-23,6
Бромбензол	-4,40	-48,7	-13,7
Иодбензол	-5,80	-54,3	-19,3
Хлорбензол	-5,31	-45,6	-10,6
Нитробензол	-3,51	-58,0	-23,0
Толуол	-0,38	-38,5	-3,5

В **табл. 10.4** приведены данные по энтальпиям сольватации, рассчитанные по аддитивной схеме ($\Delta_{\text{сольв(расч)}} H^{A / \text{ИЖ}}$) и экспериментально измеренной ($\Delta_{\text{сольв(эксп)}} H^{A / \text{ИЖ}}$). В последней колонке приведены разницы между этими величинами.

Успешное применение аддитивной схемы для расчета энтальпии сольватации производных бензола также свидетельствует об отсутствии влияния дипольного момента на энтальпию сольватации.

Таблица 10.4. Энтальпия растворения ($\Delta_r H^{\Delta[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}$), экспериментальная энтальпия сольватации ($\Delta_{\text{сольв(эксп)}} H^{\Delta[\text{ИЖ}]}$), энтальпия сольватации, рассчитанная по аддитивной схеме, ($\Delta_{\text{сольв(расч)}} H^{\Delta[\text{ИЖ}]}$), разница (Δ) в экспериментальной и рассчитанной энтальпиях сольватации органических соединений в $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ [17].

Соединение (А)	$\Delta_r H^{\Delta[\text{BMIM}][\text{BF}_4]}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{сольв(эксп)}} H^{\Delta[\text{ИЖ}]}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{сольв(расч)}} H^{\Delta[\text{ИЖ}]}$ (кДж моль ⁻¹)	Δ (кДж моль ⁻¹)
<i>N,N</i> -диметил-4-нитроанилин	23,41	-78,6	-78,1	-0,5
<i>N,N</i> -диметил-3-нитроанилин	13,50	-79,2	-78,1	-1,1
1- <i>трет</i> -бутил-3-метилбензол	1,42	-49,7	-49,9	0,2
1- <i>трет</i> -бутил-2-нитробензол	-4,76	-69,8	-69,4	-0,4
1,4-Ди- <i>трет</i> -бутилбензол	26,39	-56,4	-57,8	1,4
3-метиланизол	1,00	-50,9	-51,9	1,0
4-нитроанизол	17,40	-73,9	-71,4	-2,5
3-хлоранизол	-6,35	-60,0	-59,0	-1,0
4-хлоранилин	6,50	-74,0	-71,7	-2,3
3-нитроанилин	13,98	-82,5	-84,1	1,6
3-хлоранилин	-9,35	-70,5	-71,7	1,2
Метил-4-бромбензоат	15,27	-73,7	-72,3	-1,4
Метил-4-хлорбензоат	12,95	-70,5	-69,2	-1,3
Метил-4-йодбензоат	21,32	-75,7	-77,9	2,2
2-бромтолуол	-4,07	-51,8	-52,2	0,4
3-бромтолуол	-3,69	-52,1	-52,2	0,1
4-бромтолуол	12,64	-49,8	-52,2	2,4
1,2-дибромбензол	-9,70	-64,0	-62,4	-1,6
1,3-дибромбензол	-8,51	-63,4	-62,4	-1,0
1,4-дибромбензол	12,67	-61,0	-62,4	1,4
2-йодтолуол	-6,06	-58,4	-57,8	-0,6
3-йодтолуол	-3,97	-56,8	-57,8	1,0
4-йодтолуол	12,27	-55,8	-57,8	2,0
1,2-диiodтолуол	-9,24	-74,8	-73,6	-1,2
1,3-диiodтолуол	9,77	-72,8	-73,6	0,8
1,4-диiodтолуол	13,11	-72,3	-73,6	1,3
1,2,3,5-тетраметилбензол	3,99	-48,0	-49,0	1,0
1,2,4-триметилбензол	3,14	-44,9	-45,5	0,6

10.7. Энтальпия специфического взаимодействия органических неэлектролитов с ионными жидкостями

Энтальпия специфического взаимодействия всегда представляла наибольший интерес с точки зрения взаимодействия *растворитель – растворенное вещество*. Данный факт, скорее всего, обусловлен, во-первых, тем, что специфические взаимодействия зависят от структуры молекул как растворяемого вещества, так и растворителя, и, во-вторых, их особой ролью при интерпретации влияния среды на реакционную способность органических неэлектролитов. Неспецифические взаимодействия *растворитель – растворенное вещество*, как правило, значительно больше по величине, чем специфические. Однако именно последние определяют сольватационные эффекты, так как вклад неспецифических взаимодействий *растворитель – растворенное вещество* остается, как правило, постоянным в процессе реакции.

Энтальпия специфического взаимодействия может быть связана с энтальпией реакции комплексообразования между молекулами растворенного вещества и растворителя следующим соотношением (10.14):

$$\Delta_{\text{эз(сн)}} H^{A/S} = \alpha \Delta_{\kappa} H^{A/S} \quad (10.14),$$

где $\Delta_{\text{эз(сн)}} H^{A/S}$ – энтальпия специфического взаимодействия, α – степень закомплексованности от 0 до 1. Обычно эта величина близка к единице из-за избытка растворителя. $\Delta_{\kappa} H^{A/S}$ – энтальпия комплексообразования между молекулами растворителя и растворяемого вещества. Ее величина обычно определяется в тройной системе: растворитель, донор и акцептор протонов.

В работе [29] было предложено разделить все виды специфического взаимодействия *растворитель – растворенное вещество* (водородное связывание) на пять типов:

- 1) нет внутримолекулярных водородных связей ни в молекуле растворенного вещества, ни в молекуле растворителя; нет межмолекулярных водородных связей *растворитель – растворитель*;
- 2) нет внутримолекулярных водородных связей ни в растворителе, ни в растворенном веществе, но растворитель самоассоциирован за счет межмолекулярных водородных связей;
- 3) есть внутримолекулярная водородная связь в молекуле растворенного вещества, но нет ни внутри-, ни межмолекулярных водородных связей в растворителе;

4) есть внутримолекулярная водородная связь в молекуле растворенного вещества, и есть межмолекулярные водородные связи *растворитель – растворитель*;

5) есть все виды водородных связей в молекулах растворителя и растворенного вещества и межмолекулярные водородные связи в растворителе.

В работе [29] предложены различные способы выделения вклада энтальпии специфического взаимодействия для рассмотренных выше типов специфического взаимодействия между растворителем и растворяемым веществом. Первый случай в этой классификации является самым простым: энтальпия специфического взаимодействия представляет собой парное взаимодействие молекул растворенного вещества и растворителя. В других случаях энтальпия специфического взаимодействия отражает сложный процесс, включающий в себя разрыв и образование водородных связей. В связи с этим энтальпия специфического взаимодействия может иметь как отрицательное, так и положительное значения [37, 38].

Для того чтобы определить энтальпию специфического взаимодействия *ИЖ – растворенное вещество*, мы воспользовались, на наш взгляд, наиболее универсальным на сегодняшний день методом вычисления энтальпии специфического взаимодействия из энтальпии сольватации. Этот метод основан на уравнении 10.3, где энтальпия неспецифической сольватации рассчитывается по уравнению 10.7. Данный метод требует минимума данных по экспериментальным энтальпиям растворения и не требует выбора определенных «моделных» соединений для данного растворенного вещества. Метод был успешно использован в серии работ [16, 39–42].

При отсутствии вклада в энтальпию сольватации, обусловленного сольвофобным эффектом, энтальпия специфического взаимодействия растворяемых веществ в ионной жидкости может быть рассчитана по разности между энтальпией сольватации и энтальпией неспецифической сольватации (уравнение 10.7).

Необходимые данные для определения энтальпий водородных связей неэлектролитов с ИЖ по уравнению 10.7 приведены в **табл. 10.5**.

В **табл. 10.5** и **10.6** приведены энтальпии специфического взаимодействия алифатических спиртов, ацетонитрила, ацетона и тетрагидрофурана с серией ионных жидкостей. В случае протоноакцепторных ионных жидкостей энтальпия специфического взаимодействия алифатических спиртов в пределах погрешности расчета энтальпии неспецифической сольватации примерно постоянна в ряду алкильных заместителей в молекуле спирта. Это явление наблюдается и в случае энтальпий образования водородной связи алифатических

Таблица 10.5. Характеристический объем (V_x), энтальпия растворения в тетрахлорметане ($\Delta_p H^{A/CCl_4}$), энтальпия растворения в бензоле ($\Delta_p H^{A/C_6H_6}$), энтальпия растворения в циклогексане ($\Delta_p H^{A/C_6H_{12}}$) органических неэлектролитов

Соединение (А)	V_x (10^{-2} см ³ моль ⁻¹)	$\Delta_p H^{A/CCl_4}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_p H^{A/C_6H_6}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_p H^{A/C_6H_{12}}$ (кДж моль ⁻¹)
Метанол	0,3082	18,24		24,26
Этанол	0,4491	18,40		23,30
Пропанол-1	0,5900	18,50		24,52
Бутано-1	0,7309	18,54	16,95	23,50
Пентанол-1	0,8718	19,12	17,66	24,10
Гексанол-1	1,0127	18,73		24,43
Пропанол-2	0,5900	18,77		23,82
2-метилпропанол-2	0,7309	18,30	16,57	23,70
Трихлорметан	0,6167	0,92	-1,27	2,87
Ацетонитрил	0,4042	7,57	1,77	15,00
Ацетон	0,5470	2,70	1,13	9,75
Тетрагидрофуран	0,6223	-2,51	-0,74	3,20
Этилацетат	0,7466	0,17	0,46	7,28
Формамид	0,3650	26,9		36,5

спиртов с неионогенными протоноакцепторами. Некоторые из этих результатов представлены в **табл. 10.6**.

В случае протонодонорных ИЖ (**табл. 10.8**), кроме водородного связывания алифатических спиртов с ИЖ, наблюдается водородное связывание с протоноакцепторами: ацетонитрил, ацетон и тетрагидрофуран. К большому сожалению, полученные данные по энтальпиям образования водородных связей нельзя сопоставить с результатами спектральных методов. Это связано с отсутствием таких данных, которое, в свою очередь, обусловлено трудностью приготовления предельно разбавленных растворов ИЖ в инертной среде.

Особую ценность представляют энтальпии образования водородной связи молекул воды с различными протоноакцепторами через калориметрию растворения. Это связано, во-первых, с большой ролью воды в различных химических и биохимических процессах, во-вторых, с большими трудностями определения этих величин спектральными методами. Ранее в работе [43] нами был предложен способ определения энтальпии образования водородной связи молекулы воды с различными протоноакцепторами. Было показано, что энтальпия специфического взаимодействия *вода – протоноакцепторный растворитель* примерно равна удвоенной энтальпии образования водородной связи метанола с теми же протоноакцепторами.

Таблица 10.6. Энтальпии водородных связей алифатических спиртов с апротонными ионными жидкостями при 298.15 К и неионогенными растворителями

Ионная жидкость	$\Delta_{BC}H^{CH_3OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_2H_5OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_3H_7OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_4H_9OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)
[BMIM][NO ₃]	-14,7	-13,7	-12,6	-
[EMIM][FAP]	-8,3	-9,3	-8,6	-8,2
[BMIM][TfO]	-10,9	-11,8	-11,4	-12,3
[EMIM][TCB]	-8,1	-8,9	-8,0	-8,7
[BMIM][FeCl ₄]	-4,1	-6,6	-5,0	-5,3
[EMIM][MeSO ₃]	-14,1	-14,5	-13,3	
[HMIM][NTf ₂]	-7,2	-6,1	-4,5	-8,0
[HMIM][TCB]	-9,4	-9,9	-9,7	
[OMIM][BF ₄]	-9,5	-4,9	-2,1	
[Et ₃ S][NTf ₂]	-6,8	-7,9	-7,1	-7,9
[HMPy][TOS]	-16,2	-16,8	-16,5	
[BMPyr][TCB]	-8,2	-9,0	-8,5	-9,1
[N ₁₈₈₈][TS]	-6,5	-7,5	-6,4	-7,0
[COC ₂ MOR][NTf ₂]	-6,4	-7,6	-6,5	-7,7
[COC ₂ MPIP][NTf ₂]	-6,9	-8,0	-7,3	-8,1
[MTBDH][NTf ₂]	-9,8	-10,9	-10,0	-11,1
[BMPYR][FAP]	-3,3	-4,6	-3,9	-4,5
[BMPYR][TCM]	-11,4	-11,7	-11,5	-12,3
[COC ₂ MPYR][FAP]	-7,9	-8,4	-7,7	-7,9
[COC ₂ MPYR][NTf ₂]	-7,5	-8,2	-7,8	-8,4
[BMPY][CF ₃ SO ₃]	-11,2	-11,9	-11,4	-12,1
[BMPYR][CF ₃ SO ₃]	-10,8	-11,8	-11,3	-12,3
[N-CH ₃ OHpy][FAP]	-10,3	-12,6	-11,5	-12,6
[C ₅ C ₁ PIP][NTf ₂]	-8,6	-9,0	-8,8	-10,0
[Me ₃ Bu][NTf ₂]	-5,1	-6,9	-5,7	-7,6
[PMPiP][NTf ₂]	-8,6	-8,4	-7,2	-7,5
N,N-диметлформамид	-15,9	-16,3	-16,4	-16,1
Ацетонитрил	-6,4	-6,8	-7,2	-6,4
1,4 -диоксан	-8,4	-8,0	-8,6	-8,7

Таблица 10.7. Энтальпии водородных связей алифатических спиртов с протонными ионными жидкостями при 298,15 К

Ионная жидкость	$\Delta_{BC}H^{CH_3OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_2H_5OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_3H_7OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_4H_9OH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)
[Choline][NTf ₂]	-13,8	-15,1	-14,1	-14,6
[DBNH][OAc]	-13,5	-13,2	-12,4	-12,1
[MIM][NTf ₂]	-8,4	-10,2	-8,8	-10,3
[MIM][NO ₃]	-12,7	-12,2	-13,6	

Таблица 10.8. Энтальпии водородных связей протоноакцепторов с протонными ионными жидкостями при 298,15 К

Ионная жидкость	$\Delta_{BC}H^{CH_3CN/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{TfF/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{BC}H^{C_3H_6O/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)
[Choline][NTf ₂]	-4,4	-6,6	-7,3
[DBNH][OAc]	-3,3	-4,0	0,3
[MIM][NTf ₂]	-4,7	-7,2	-4,4

Для определения энтальпии специфического взаимодействия молекулы воды с ИЖ мы использовали тот же самый подход, что и для спиртов (уравнения 10.3 и 10.7). В **табл. 10.9** приведены данные по энтальпиям растворения воды и метанола в серии ИЖ.

Таблица 10.9. Энтальпии растворения воды и метанола в ионных жидкостях, измеренные при 298,15 К

Ионные жидкости	$\Delta_pH^{H_2O/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_pH^{MeOH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)
[BMIM][BF ₄]	12,25	6,0
[BMIM][SCN]	6,1	3,7
[BMIM][PF ₆]	9,8	6,7
[EMIM][TCB]	8,2	5,7
[HMIM][TCB]	8,6	5,4
[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ MIM][NTf ₂]	11,3	7,3
[Et ₃ S][NTf ₂]	11,5	7,2
[BMPYR][TCB]	9,9	6,2
[COC ₂ MPiP][NTf ₂]	11,3	7,3
[BMPYR][TCM]	4,6	3,3
[COC ₂ MPYR][FAP]	13,9	7,2
[BMPYR][TfO]	3,8	3,6

В табл. 10.10 приведены данные по энтальпиям специфического взаимодействия воды и метанола с ИЖ, а также для сравнения – энтальпии специфического взаимодействия этих соединений с неионными протоноакцепторами.

Таблица 10.10. Энтальпии специфического взаимодействия воды и метанола в ионных жидкостях

Ионные жидкости	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{H_2O/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)	$\Delta_{\text{вз(сп)}} H^{MeOH/ИЖ}$ (кДж моль ⁻¹)
[BMIM][BF ₄]	-11,8	-7,4
[BMIM][SCN]	-21,1	-9,4
[BMIM][PF ₆]	-16,4	-8,1
[EMIM][TCB]	-17,0	-8,2
[HMIM][TCB]	-17,8	-9,5
[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ MIM][NTf ₂]	-15,9	-8,2
[Et ₃ S][NTf ₂]	-13,7	-6,9
[BMPYR][TCB]	-16,0	-8,3
[COC ₂ MPIP][NTf ₂]	-14,4	-7,0
[BMPYR][TCM]	-21,6	-11,4
[COC ₂ MPYR][FAP]	-12,7	-7,8
[BMPYR][TfO]	-22,8	-11,3
N,N-диметилформамид	-28,0	-13,8
Пиридин	-27,3	-15,9
Тетрагидрофуран	-22,5	-12,8
1,4-диоксан	-18,9	-8,3
Диметсульфоксид	-27,8	-13,3
Ацетонитрил	-16,1	-6,4
Ацетон	-20,4	-10,0
N,N-диметилацетамид	-30,6	-15,9

На рис. 10.8 приведено сопоставление энтальпий специфического взаимодействия воды с различными протоноакцепторами (ИЖ в том числе), с удвоенными значениями энтальпий специфического взаимодействия метанола с этими протоноакцепторами.

Прямая на рис. 10.8 проведена с единичным тангенсом. Учитывая ошибки в определении энтальпий специфического взаимодействия

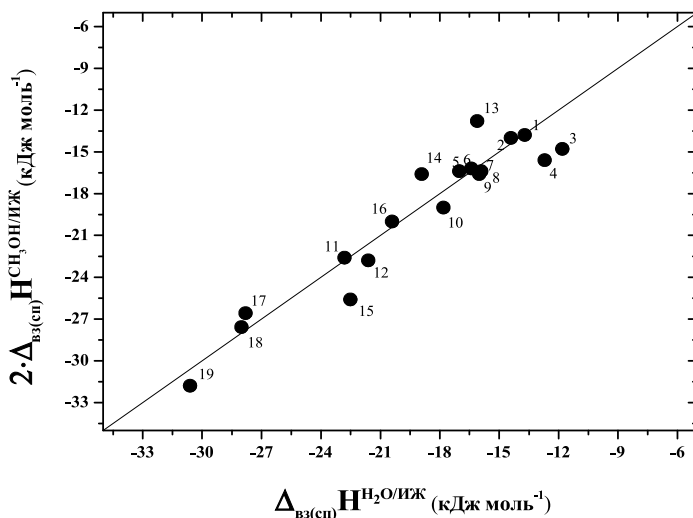


Рис. 10.8. Сопоставления энтальпии специфического взаимодействия воды и удвоенного значения метанола в ионных жидкостях
 (1 – [BMIM][BF₄]; 2 – [Et₃S][NTf₂]; 3 – [COC₂MPYR][FAP]; 4 – [COC₂MPIP][NTf₂]; 5 – [C₆H₁₃OCH₂MIM][NTf₂]; 6 – [BMPYR][TCB]; 7 – [BMIM][PF₆]; 8 – [EMIM][TCB]; 9 – [HMIM][TCB]; 10 – [BMIM][SCN]; 11 – [BMPYR][TSM]; 12 – [BMPYR][TfO]; 13 – ацетонитрил; 14 – 1,4-диоксан; 15 – ацетон; 16 – тетрагидрофуран; 17 – диметилсульфоксид; 18 – *N,N*-диметилформамид; 19 – *N,N*-диметилацетамид)

воды и метанола с протоноакцепторами, этот результат означает, что молекула воды, по-видимому, образует с различными протоноакцепторами (ИЖ в том числе) комплексы состава 1:2.

Заключение

В этой главе мы проанализировали собственные и литературные данные по термохимии сольватации органических неэлектролитов в ионных жидкостях. Как видно из представленных результатов, сопоставление поведения (в термохимическом смысле) неионогенных растворителей и ионных жидкостей не позволило нам обнаружить «отличительных» свойств, по крайней мере, для изученных ионных жидкостей. По-видимому, в качестве растворителей органических неэлектролитов контактные ионные пары ИЖ ведут себя как обычные неионогенные растворители.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tomasi J., Mennucci B., Cammi R.* Quantum mechanical continuum solvation models // *Chemical Reviews*. – 2005. – Vol. 105. № 8. – P. 2999–3093.
2. *Continuum Solvation Models in Chemical Physics: From Theory to Applications* / Ed. B. Mennucci, R. Cammi. – John Wiley & Sons, Ltd., 2007. – 619 p.
3. *Чуев Г.Н., Базилевский М.В.* Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях // *Успехи химии*. – 2003. – Т. 72. № 9. – С. 827–851.
4. *Abraham M. H., Grellier P. L., Hamerton I., McGill R. A., Prior D. V., Whiting G. S.* Solvation of gaseous non-electrolytes // *Faraday Discussions*. – 1988. – Vol. 85. – P. 107–115.
5. *Acree W. E., Abraham M. H.* The analysis of solvation in ionic liquids and organic solvents using the Abraham linear free energy relationship // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2006. – Aug. – Т. 81. № 8. – P. 1441–1446.
6. *Sprunger L., Clark M., Acree W. E., Abraham M. H.* Characterization of room-temperature ionic liquids by the abraham model with cation-specific and anion-specific equation coefficients // *Journal of Chemical Information and Modeling*. – 2007. – Vol. 47. № 3. – P. 1123–1129.
7. *Соломонов Б. Н.* Термохимия сольватации органических соединений. Дисс. д-ра хим. наук. – Казань, 1986. – С. 78–351.
8. *Соломонов Б. Н., Коновалов А. И.* Термодинамика сольватации органических неэлектролитов // *Успехи химии*. – 1991. – Т. 60. № 1. – С. 45–68.
9. *Sinanoglu O.* Solvent Effects on Molecular Associations / Ed. B. Pullman. – NewYork: Academic Press, 1968. – P. 427.
10. *Horvath C., Melander W., Molnar I.* Solvophobic interactions in liquid-chromatography with nonpolar stationary phases // *Journal of Chromatography*. – 1976. – Vol. 125. № 1. – P. 129–156.
11. *Evans D. F.* Self-organization of amphiphiles // *Langmuir*. – 1988. – Vol. 4. № 1. – P. 3–12.
12. *Rodriguez A., del Mar Graciani M., Bitterman K., Carmona A. T., Moya M. L.* Micellar kinetic effects in gemini micellar solutions: Influence of sphere-to-rod transitions on kinetics // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – Vol. 313. № 2. – P. 542–550.
13. *Sedov I. A., Solomonov B. N.* Solvophobic effects: Qualitative determination and quantitative description // *Journal of Structural Chemistry*. – 2013. – Vol. 54. – P. 262–270.
14. *Sedov I. A., Stolov M. A., Solomonov B. N.* Solvophobic effects and relationships between the Gibbs energy and enthalpy for the solvation process // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 24. № 11. – P. 1088–1094.
15. *Sedov I. A., Solomonov B. N.* Thermodynamic description of the solvophobic effect in ionic liquids // *Fluid Phase Equilibria*. – 2016. – Vol. 425. – P. 9–14.
16. *Solomonov B. N., Novikov V. B., Varfolomeev M. A., Milesenko N. M.* A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 18. № 1. – P. 49–61.
17. *Khachatryan A. A., Shamsutdinova Z. I., Varfolomeev M. A.* Group additivity approach for determination of solvation enthalpies of aromatic compounds in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate based on solution calorimetry data // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 236. – P. 278–282.
18. *Solomonov B. N., Sedov I. A.* Quantitative description of the hydrophobic effect: the enthalpic contribution // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110. № 18. – P. 9298–9305.
19. *Sedov I. A., Stolov M. A., Solomonov B. N.* Enthalpies and Gibbs free energies of solvation in ethylene glycol at 298 K: Influence of the solvophobic effect // *Fluid Phase Equilibria*. – 2013. – Vol. 354. – P. 95–101.

20. *Krishnan C.V., Friedman H. L.* Solvation enthalpies of hydrocarbons and normal alcohols in highly polar solvents // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – Vol. 75. № 23. – P. 3598–3606.
21. *Saluja P. P. S., Young T. M., Rodewald R. F., Fuchs F. H., Kohli D., Fuchs R.* Enthalpies of interaction of alkanes and alkenes with polar and nonpolar-solvents // *Journal of the American Chemical Society*. – 1977. – Vol. 99. № 9. – P. 2949–2953.
22. *Fuchs R., Rodewald R. F.* Aromatic Substituent Group Enthalpies of Transfer from Methanol to N,N-Dimethylformamide // *Journal of the American Chemical Society*. – 1973. – Vol. 95. № 18. – P. 5897–5900.
23. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. Сольватация органических соединений. Определение относительной энтальпии образования полости в растворителях // *Журнал общей химии*. – 1982. – Т. 52. № 10. – С. 1917–1922.
24. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Горбачук В. В., Коновалов А. И. Исследование сольватационных эффектов в органических реакциях с применением данных по энтальпиям растворения // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1978. – Т. 243. – С. 1499–1502.
25. *Solomonov B. N., Varfolomeev M. A., Novikov V. B., Klimovitskii A. E.* New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies – Communication 1. Assessment of van der Waals interactions // *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 64. № 2. – P. 397–404.
26. *Varfolomeev M. A., Khachatryan A. A., Akhmadeev B. S., Solomonov B. N.* Thermodynamics of hydrogen bonding and van der Waals interactions of organic solutes in solutions of imidazolium based ionic liquids: "Structure-property" relationships // *Thermochimica Acta*. – 2016. – Vol. 633. – P. 12–23.
27. Соломонов Б. Н., Антипин И. С., Новиков В. Б., Коновалов А. И. Сольватация органических соединений в циклогексане. Новый метод оценки энтальпии парообразования веществ // *Журнал общей химии*. – 1982. – Т. 52. № 12. – С. 2681–2688.
28. Соломонов Б. Н. Сольватация органических соединений. Молекулярная рефракция, дипольный момент и энтальпия сольватации / Б. Н. Соломонов, А. И. Коновалов, В. Б. Новиков, А. Н. Ведерников, М. Д. Борисов, И. С. Антипин, В. В. Горбачук // *Журнал общей химии*. – 1984. – Т. 54. № 7. – С. 1622–1632.
29. *Solomonov B. N., Novikov V. B.* Solution calorimetry of organic nonelectrolytes as a tool for investigation of intermolecular interactions // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 21. № 1. – P. 2–13.
30. *Stien M. L., Claessens M., Lopez A., Reisse J.* Solution thermodynamic studies. 7. a thermodynamic study of solvent effects on the relative stability of cis-dichloroethylene and trans-dichloroethylene – importance of the quadrupolar and octupolar electric moments in the reaction field model // *Journal of the American Chemical Society*. – 1982. – Vol. 104. № 22. – P. 5902–5905.
31. *Luhmer M., Stien M. L., Reisse J.* Relative polarity of 1,3-dioxane and 1,4-dioxane studied by the reaction field-theory and via computer-simulations // *Heterocycles*. – 1994. – Vol. 37. № 2. – P. 1041–1051.
32. *Pappalardo R. R., Martinez J. M., Marcos E. S.* Geometrical structure of the cis-isomers and transisomers of 1,2-dihaloethylenes and the energies of their chemical-equilibrium in solution // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – Vol. 225. № 1–3. – P. 202–207.
33. *Solomonov B. N., Varfolomeev M. A., Nagrimanov R. N., Novikov V. B., Buzuyurov A. V., Fedorova Y. V., Mukhametzyanov T. A.* New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15 K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme // *Thermochimica Acta*. – 2015. – Vol. 622. – P. 88–96.

34. *Solomonov B. N., Nagrimanov R. N., Mukhametzyanov T. A.* Additive scheme for calculation of solvation enthalpies of heterocyclic aromatic compounds. Sublimation / vaporization enthalpy at 298.15 K // *Thermochimica Acta.* – 2016. – Vol. 633. – P. 37–47.
35. *Nagrimanov R. N., Samatov A. A., Solomonov B. N.* Non-additivity in the solvation enthalpies of substituted phenols and estimation of their enthalpies of vaporization / sublimation at 298.15 K // *Journal of Molecular Liquids.* – 2016. – Vol. 221. – P. 914–918.
36. *Yagofarov M. I., Nagrimanov R. N., Solomonov B. N.* Relationships between fusion, solution, vaporization and sublimation enthalpies of substituted phenols // *Journal of Chemical Thermodynamics.* – 2017. – Vol. 105. – P. 50–57.
37. *Solomonov B. N., Varfolomeev M. A., Novikov V. B.* A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols // *Journal of Physical Organic Chemistry.* – 2006. – Vol. 19. № 4. – P. 263–268.
38. *Соломонов Б. Н., Борисовер М. Д., Коновалов А. И.* Энтальпия специфического взаимодействия растворенного вещества с ассоциированным растворителем // *Журнал общей химии.* – 1987. – Т. 52. № 2. – С. 423–431.
39. *Solomonov B. N., Varfolomeev M. A., Novikov V. B., Klimovitskii A. E.* New thermochemical parameter for describing solvent effects on IR stretching vibration frequencies - Communication 2. Assessment of cooperativity effects // *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* – 2006. – Vol. 64. № 2. – P. 405–411.
40. *Solomonov B. N., Varfolomeev M. A., Novikov V. B.* A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols // *Journal of Physical Organic Chemistry.* – 2006. – Vol. 19. № 4. – P. 263–268.
41. *Varfolomeev M. A., Abaidullina D. I., Solomonov B. N., Verevkin S. P., Emel'yanenko V. N.* Pairwise Substitution Effects, Inter- and Intramolecular Hydrogen Bonds in Methoxyphenols and Dimethoxybenzenes. Thermochemistry, Calorimetry, and First-Principles Calculations // *Journal of Physical Chemistry B.* – 2010. – Vol. 114. № 49. – P. 16503–16516.
42. *Wilson A., Tian A., Dabadge N., Acree W. E., Varfolomeev M. A., Rakipov I. T., Arkhipova S. M., Abraham M. H.* Enthalpy of solvation correlations for organic solutes and gases dissolved in dichloromethane and 1,4-dioxane // *Structural Chemistry.* – 2013. – Vol. 24. № 6. – P. 1841–1853.
43. *Соломонов Б. Н.* Энтальпии образования водородной связи воды с различными протоноакцепторами / Б. Н. Соломонов, М. Д. Борисовер, Л. К. Коновалова, А. А. Павлова, А. И. Коновалов // *Журнал общей химии.* – 1986. – Т. 58. № 6. – С. 1345–1348.

Глава 11

БИОАКТИВНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРУ БЕЛКОВ

М. В. Федотова

Введение

Возможность настройки физико-химических свойств ионных жидкостей (ИЖ) путем соответствующего подбора катиона и аниона (по оценкам, $\sim 10^{18}$ комбинаций известных катионов и анионов могут сформировать ИЖ [1]) или добавки соразтворителя – уникальная особенность ИЖ. Она обеспечивает ориентированность ИЖ на решение конкретных задач (task-specific ionic liquids) [2] и открывает широкие возможности их применения в химии, биохимии, биологии, медицине и различных технологиях. Среди свойств ИЖ, которые можно менять (и, таким образом, задавать заранее), – вязкость, точка плавления, плотность, показатель преломления, полярность, смешиваемость с водой и, соответственно, растворяющая способность и др. Возможность варьировать и / или контролировать свойства ИЖ очень востребована при создании новых и в дизайне существующих ИЖ. По отношению к ИЖ в литературе даже появился термин «дизайнерские» (проектируемые) растворители («designer solvents»).

В числе свойств ИЖ, которые можно менять, – биологическая активность. Ее проявление обеспечивается в том числе введением в состав ИЖ природных биоионов. Такие ИЖ относятся к третьему поколению ИЖ [3]. Они могут иметь в своем составе биоанион (например, аминокислоту в анионной форме) или биокатион (например, холин или аминокислоту в катионной форме), или тот и другой вместе. Варьирование в составе ИЖ природных биоионов дает возможность создания ИЖ с заданной биологической активностью и является эффективным способом повышения биосовместимости ИЖ. В живой природе биоактивность ИЖ может проявляться на разных уровнях: от их действия на биомолекулы до их влияния на целые экосистемы. В данной главе рассматривается одно из проявлений биоактивности ИЖ на молекулярном уровне – их взаимодействие с биомолекулами и их роль в стабилизации и фолдинге / дестабилизации и анфолдинге белков.

11.1. Биоактивность и биосовместимость ионных жидкостей

Биологическая активность (биоактивность) ИЖ – их способность влиять на протекание различных реакций в живом организме или на выполнение своих функций различными составляющими живого организма как на молекулярном (белки, ферменты, др.), так и на клеточном или надклеточном уровнях. Разработки в данном направлении имеют огромную востребованность в биомедицине, фармакологии и материаловедении для бионанотехнологий. На биоактивность ИЖ и ее проявления, обсуждаемые ниже, могут оказывать влияние различные факторы: природа входящих в состав ИЖ ионов, в том числе их размер, структура (наличие тех или иных функциональных групп, как гидрофобных, так и гидрофильных) [4], внешние факторы среды, природа биологических систем, в которых проявляют свое действие ИЖ. В последнем случае, поскольку живые организмы – клеточные культуры, бактерии, водоросли, растения, беспозвоночные и позвоночные животные – имеют совершенно разную морфологию, то для разных видов живых организмов можно ожидать различных последствий, которые могут быть вызваны присутствием ИЖ [5]. Тем не менее, хотя конкретное проявление биоактивности ИЖ может варьироваться от одного организма к другому, для всех живых систем существует объединяющий компонент – вода, играющая важнейшую роль в их функционировании. Поэтому для ИЖ их растворимость в воде и взаимодействия с водой (гидратация) относятся к числу факторов, определяющих биологическую активность ИЖ по отношению к биологическим объектам.

Одно из проявлений биоактивности ряда ИЖ – их способность проникать в биомембраны и, в конечном итоге, разрушать их [6]. Как правило, в этом случае речь идет об ИЖ, катионы которых имеют длинные алкильные боковые цепи, благодаря чему ИЖ легче проникают в мембрану и, как результат, вызывают структурное повреждение мембраны – ее растяжение и разрыв [7]. Предполагается, что взаимодействия между алкильными боковыми цепями катиона ИЖ и клеточной мембраной определяют такие проявления биоактивности многих ИЖ, как высокая токсическая, антимикробная и противогрибковая активности (см. далее). С другой стороны, способность эффективного проникновения ИЖ в мембраны может быть использована для доставки в организм фармакологически активных соединений на основе ИЖ. Недавно [8] была показана возможность быстрого транспорта протонных ИЖ в форме водородно-связанных комплексов через кремнийорганическую мембрану, моделировавшую кожу человека. Полу-

ченный результат предполагает, что лекарства на основе протонных ИЖ могут быстрее проходить через кожу, т. е. обладают повышенной биодоступностью, а это открывает перспективы для создания новых, более эффективных типов лекарств.

На сегодняшний день хорошо известен факт токсичности большинства ИЖ для живых систем, который, в свою очередь, определяет сродство ИЖ к биомолекулам [9]. Интересно, что одна и та же ИЖ может не проявлять токсичность по отношению к одним типам клеток или организмам, а может быть сильно токсичной по отношению к другим. В токсичность ионных жидкостей вносят вклад как природа катиона, так и природа аниона, а также их взаимовлияние [5]. В том числе, на нее могут влиять такие факторы, как длина алкильной цепи катиона и наличие функциональных групп различной природы в боковой цепи катиона [5], хаотропность аниона [10] и его размер или наличие в его структуре боковой цепи и ее длина [11, 12]. В частности, токсичность ИЖ в биологических системах возрастает с увеличением длины алкильной цепи катиона ИЖ [13] и его гидрофобности [14] или липофильности [15]. С другой стороны, наличие галогенид-ионов или аминокислот в анионной форме в составе ИЖ в большинстве случаев уменьшает токсичность ИЖ (см. обзор данных в [5]). Считается, что введение в состав ИЖ природного биоиона должно способствовать уменьшению их токсичности и повышению их биосовместимости. Однако недавние исследования [16] показали обратный эффект в случае использования аминокислот в катионной форме. Предполагается [16], что возможный механизм токсичного действия таких аминокислотных ИЖ связан с их взаимодействием с транспортными белками – мембранными белками-переносчиками, которые клетки используют для доставки аминокислот из окружающей среды. Аминокислота в составе ИЖ способствует проникновению в клетку биологически активного (токсичного) вещества, которое вызывает апоптоз клетки (запрограммированную клеточную смерть). В то же самое время, как упоминалось выше, если в состав ИЖ вводятся аминокислоты в анионной форме, то во многих случаях удастся уменьшить токсичность и повысить биосовместимость ИЖ (рис. 11.1).

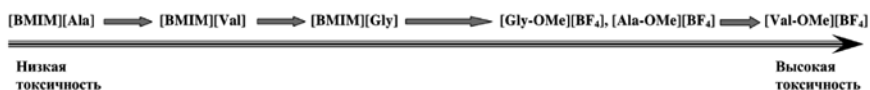


Рис. 11.1. Изменение токсичности аминокислотных ионных жидкостей при варьировании аминокислоты в качестве аниона или катиона (адаптировано из [16])

Токсичность ИЖ может зависеть не только от природы ионов, входящих в состав ИЖ, но и, как упоминалось выше, от природы самих биологических систем [5] и внешних факторов среды, например, солевого стресса (наличия в окружающей среде повышенного содержания неорганических солей / ионов). В частности, последний снижает токсичность ИЖ по отношению к водорослям [17]. Это может быть связано с тем, что в случае солевого стресса из-за активного транспорта неорганических ионов внутрь клетки проникновение катионов ИЖ через стенки клеток водорослей затрудняется.

Токсичность ИЖ может иметь и потенциальное применение. Обнаружено, что именно благодаря токсичности отдельные ИЖ способны убивать бактерии и раковые клетки [18]. Существуют многочисленные исследования проявлений токсичности (цитотоксичности) ИЖ по отношению к клеткам разных видов рака у различных животных и даже у человека (см., напр., обзор таких данных в [19]). Тем не менее основная проблема заключается в том, что ИЖ оказывают токсичное действие не только на больные клетки, но и на здоровые. Известно, что на клеточном уровне ИЖ вызывают окислительный стресс (процесс повреждения клетки в результате окисления), повреждение ДНК и апоптоз клеток [20–23]. Очевидно, что при создании лекарственных препаратов – терапевтических агентов на основе ИЖ – необходимо подбирать катион и анион таким образом, чтобы, с одной стороны, они проявляли противораковую активность целенаправленно в отношении больных клеток, а с другой – имели бы низкую токсичность в отношении здоровых клеток. Однако, чтобы этого достигнуть, необходимо понимание механизмов токсической активности ИЖ как в случае больных клеток, так и в случае здоровых. К сожалению, несмотря на большое число исследований, молекулярные механизмы, лежащие в основе токсического действия ИЖ, до сих пор окончательно не поняты, хотя обнаружена корреляция между гидрофобностью и липофильностью катионов ИЖ и цитотоксическим действием ИЖ [15, 24, 25].

Многие ИЖ проявляют антимикробную и антигрибковую активность – свойства, которые активно используют в медицине. В частности, было обнаружено, что имидазолиевые, пиридиниевые, пирролидиниевые, пиперидиниевые, аммониевые и другие ИЖ препятствуют росту патогенных и непатогенных бактерий и грибов [26–33]. Например, гидроксиламмониевые ИЖ проявляют высокую активность в отношении таких человеческих патогенных бактерий как *Staphylococcus aureus* (стафилококк золотистый, провоцирующий у человека различные гнойно-воспалительные заболевания), *Salmonella typhi* (сальмонелла тифи – возбудитель брюшного тифа), *Vibrio cholera*

(холерный вибрион – возбудитель холеры) [34]. Предполагается, что высокая антимикробная активность ИЖ определяется специфическими взаимодействиями ИЖ с клеточными мембранами [34–37]. Антимикробные свойства ИЖ используются в разработке новых антибактериальных покрытий [38] и новых фунгицидных материалов для борьбы с распространением грибов и микробов на различных материалах (хлопковых тканях, бумаге, металлических поверхностях и др.) [39–42].

Еще одно проявление активности ИЖ – их взаимодействие с биомолекулами. В последние годы наибольший интерес исследователей вызывают системы ИЖ – фосфолипиды, ИЖ – ДНК (РНК), ИЖ – белки (пептиды), ИЖ – простые сахара / углеводные олигомеры (сложные сахара, циклодекстрины) и ИЖ – биополимеры (целлюлоза, хитин и др.). В числе наиболее интенсивно изучаемых аспектов – способность ряда ИЖ стабилизировать структуру белков и ферментов, предотвращать амилоидоз белков (агрегацию белков в нерастворимые фибриллы) [43] и сохранять ДНК при температуре окружающей среды [6], что имеет принципиальное значение для нормального функционирования клетки и всего организма в целом.

Существуют различные стратегии для предотвращения денатурации и поддержания структуры белков и ферментов. Среди них – химическая модификация белков и ферментов, их иммобилизация, генетическая модификация и добавление к ним стабилизирующих агентов [44]. Добавление последних к водному раствору, содержащему белки, является одним из наиболее удобных способов минимизации денатурации. В числе стабилизирующих агентов – природные биопротекторы (осмолиты), такие как полиолы, сахара, аминокислоты, производные аминокислот, метиламины, а также ИЖ, которым посвящена данная глава.

Стабилизация структуры белка подразумевает, прежде всего, поддержание третичной (нативной) структуры белков (**рис. 11.2 а**), которая формируется в процессе фолдинга (сворачивания) белков. Фолдинг – важнейший биологический процесс, поскольку от пространственной структуры белков зависят их биологические функции. Только правильно свернутые белки способны нормально функционировать в живой клетке. Потеря белками правильной трехмерной конформации (денатурация) (**рис. 11.2 б**) или неправильное сворачивание белков ведет к потере их биологической активности.

Накопление в клетке биомолекул с утраченной или неправильной укладкой может привести к развитию различных патологий в организме. Например, амилоидоз, при котором свернутые белки сначала разворачиваются (анфолдинг) (**рис. 11.2 б**), а затем формируют

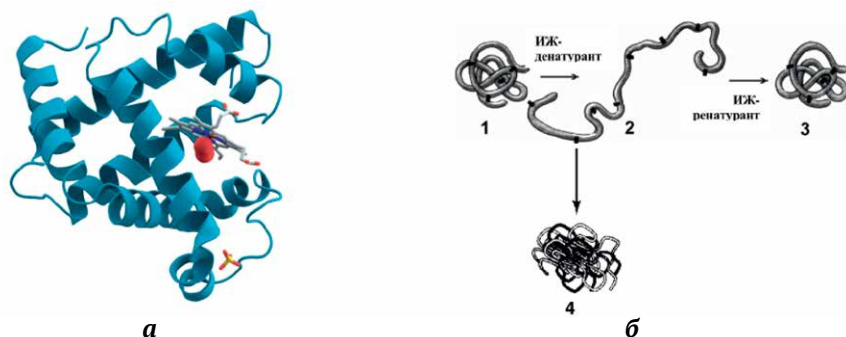


Рис. 11.2. а) Пример третичной структуры белка (миоглобин). б) Денатурация и анфолдинг (разворачивание), ренатурация и рефолдинг (повторное сворачивание) белка: 1 – нативная (третичная) структура белка; 2 – денатурированный белок; 3 – восстановленная в процессе ренатурации нативная структура белка; 4 – белковая агрегация, возможная после анфолдинга

разные агрегаты, является причиной более 25 заболеваний человека, включая такие наследственные патологии, как болезни Альцгеймера и Паркинсона [45, 46]. Было обнаружено [47, 48], что некоторые ИЖ способствуют амилоидозу белков. В частности, амилоидозная агрегация возникает в присутствии имидазольевых ИЖ и развивается с увеличением длины алкильной цепи катиона [49]. Поэтому использование ИЖ для предотвращения агрегации белков – в числе потенциальных применений в биомедицине и фармакологии.

Как следствие, дестабилизирующее действие ряда ИЖ, вызывающее денатурацию белка (см., напр., [50, 51]), приводит к изменению его свойств. В результате выполнение белком свойственных ему биологических функций оказывается невозможным. Однако если одни ИЖ способны дестабилизировать белок, а другие – стабилизировать его, то это предполагает, что в присутствии одной ИЖ белковая молекула может денатурировать, т. е. утрачивать присущую ей трехмерную конформацию, а в присутствии другой ИЖ – ренатурировать (процесс денатурации / ренатурации показан на **рис. 11.2 б**). Более того, действие дестабилизирующей ИЖ может подавляться действием стабилизирующей, в результате чего белок сохраняет свою нативную конформацию (**рис. 11.3**). Необходимо отметить, что нарушение структурной организации (дестабилизация структуры) молекулы белка может вызываться в природе различными абиотическими факторами, среди которых изменение температуры, солевого состава и pH среды, радиация и др.

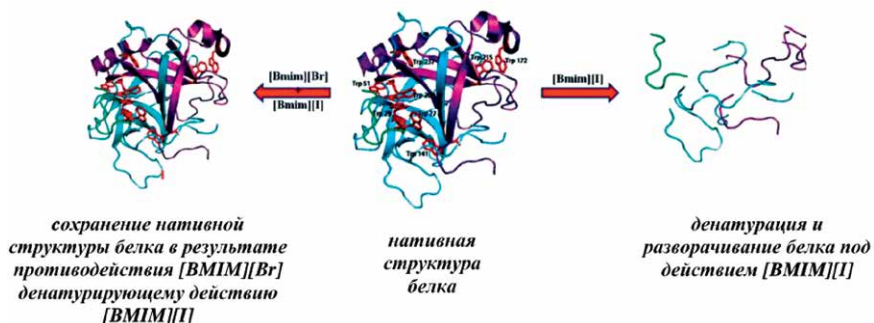


Рис. 11.3. Иллюстрация сохранения нативной структуры белка α -химотрипсина в результате подавления дестабилизирующего действия ИЖ [BMIM][I] стабилизирующим действием ИЖ [Bmim][Br]. Адаптировано из [52]

Окончательно не установлено, но обсуждается в литературе, что на активность и стабильность белков и ферментов могут влиять такие свойства ионной жидкости, как ее полярность [53], способность к водородному связыванию [54–56], гидрофобность и смешиваемость с водой [56], микрогетерогенность [56], а также космотропность (хаотропность) ионов, входящих в ее состав [57]. В частности, с увеличением полярности ИЖ наблюдается увеличение активности таких ферментов, как α -химотрипсин [58] и липаза [59]. Было обнаружено негативное влияние Н-связывания ИЖ на активность липазы [60] как результат формирования Н-связей между анионом ИЖ (например, лактат-ионом, $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COO}^-$ [61]) и пептидными цепями фермента.

Как следует из вышеизложенного, биоактивность ИЖ может проявляться как положительно, так и отрицательно. С точки зрения биосовместимости ИЖ, для живых систем, безусловно, важно положительное проявление их биоактивности. Как одно из важнейших макросвойств ИЖ по отношению к живым организмам, биосовместимость ИЖ подразумевает толерантность живых организмов к присутствию ИЖ и проявляется, в том числе, во влиянии ИЖ на рост и деление клеток и на активность организма в целом [62]. Очевидно, что биосовместимость ИЖ во многом зависит от природы ее составляющих аниона и катиона. Например, было показано, что чем длиннее алкильная цепь катиона ИЖ, тем ниже переносимость живых организмов по отношению к таким растворителям [27, 63, 64]. В частности, предполагается, что катионы с длинными алкильными цепями имеют более липофильную природу, чем катионы с короткими цепями, и потому испытывают более сильные взаимодействия с клеточной мембраной.

Другими важными факторами, существенными для живого организма, являются концентрация ИЖ и длительность воздействия ИЖ. Последние, в свою очередь, способны повлиять на pH клеточной суспензии [65], содержание воды в ней [66–68] и, в некоторых случаях, на смешиваемость ионной жидкости с водой [69]. В свою очередь, живой организм также является фактором влияния при оценке биосовместимости по отношению к данной ИЖ. В частности, исследования толерантности различных бактерий, грибов, бацилл к одной и той же ИЖ показали, что эти микроорганизмы по-разному реагируют на присутствие ИЖ (см., напр., [70–74]). Более того, микроорганизмы даже одного вида проявляют различную толерантность к одной и той же ИЖ [14]. Поэтому на сегодняшний день биосовместимость ИЖ необходимо оценивать для каждого типа клеток (клеточных организмов).

Далее мы будем рассматривать только одно из проявлений биоактивности ИЖ – их влияние на структурное состояние белков. Следует, однако, отметить, что по отношению к белкам и ферментам проявление биоактивности ионными жидкостями и, соответственно, их применимость намного шире, чем только их способность стабилизировать / дестабилизировать структуру белков (рис. 11.4).

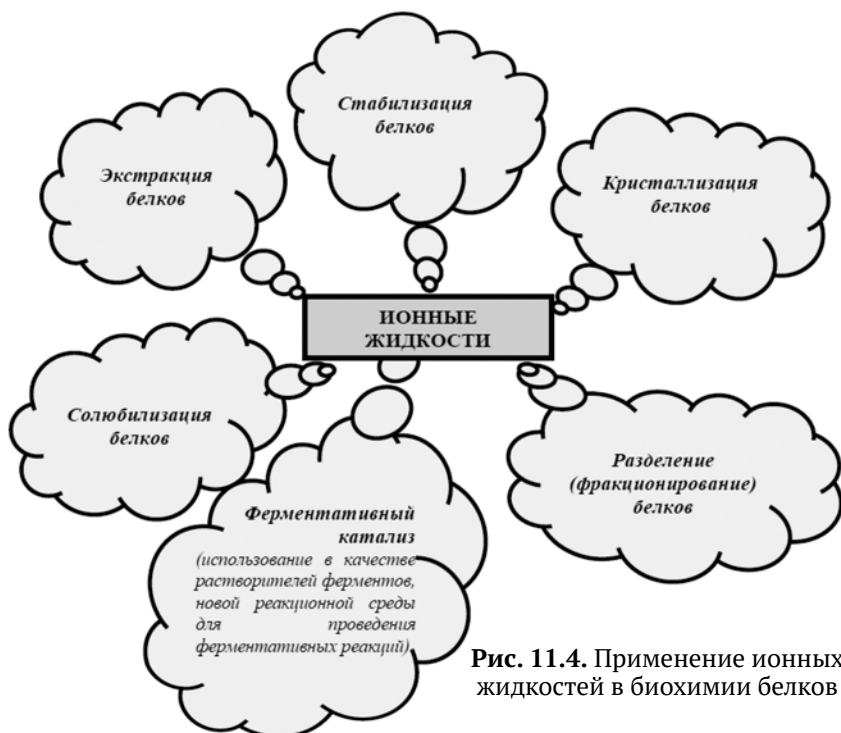


Рис. 11.4. Применение ионных жидкостей в биохимии белков

11.2. Влияние ионных жидкостей на стабильность белков

Первая работа, в которой рассматривалась стабилизация белка в присутствии ИЖ, была опубликована в 2000 году [75]. С этого момента появилось большое количество исследований влияния ИЖ на стабилизацию / дестабилизацию структуры белков и, соответственно, на фолдинг / анфолдинг (сворачивание / разворачивание) белков, в том числе в присутствии денатурирующих агентов, при термических воздействиях и др. абиотических стрессорах. Однако до сих пор точные механизмы подобного действия ИЖ окончательно не установлены [51].

Несмотря на то что ИЖ состоят исключительно из ионов, их поведение является сложным и управляется целым спектром взаимодействий различной природы – кулоновскими, сольвофобными, ван-дер-ваальсовыми, водородным связыванием, которые определяют свойства ИЖ. Однако главную роль в поведении и структурной организации ИЖ играют межионные взаимодействия и водородные связи. Предполагается [76, 77], что формируемые ионными жидкостями сетки Н-связей относятся к числу основных отличий между ИЖ и обычными электролитными системами (расплавленными солями). Ион-ионные взаимодействия определяются природой ионов, в том числе их размерами. В отличие от небольших ионов неорганических солей, многие из которых сферические, органические ионы ИЖ имеют больший объем и сложную форму и, соответственно, меньшую плотность заряда. Как результат, взаимодействия между ионами ИЖ слабее, чем ионные взаимодействия в электролитных системах, поэтому дополнительный вклад в структурирование ИЖ вносят еще и нековалентные взаимодействия [51].

Однако не только свойства ИЖ определяют их взаимодействие с биомолекулами, но и структура самих белков – их аминокислотная последовательность и элементы их вторичной структуры (α -спираль, β -лист) (**рис. 11.5**), формирующие третичную структуру белков. Кроме того, для большинства биомолекул важную роль играют заряженные группы, поскольку они определяют их заряженное состояние. Например, фосфолипиды находятся в анионной или цвиттерионной (дипольной) формах. Белки обычно заряжены, но их полный заряд может варьироваться в зависимости от химических (рН) и физических (температура, давление) условий и даже менять знак [78].

Взаимодействие биомолекул с простыми электролитами происходит через заряженные функциональные группы биомолекул. Однако в случае с большими и сложными ионами ИЖ на их взаимодей-

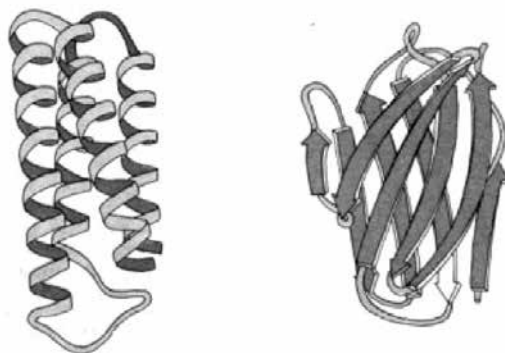


Рис. 11.5. Элементы вторичной структуры белков: α -спираль (слева) и β -«сэндвич», состоящий из двух β -листов (справа)

ствия с биомолекулами могут оказывать влияние поляризуемость, дисперсионные силы, Н-связывание и стерические эффекты, хотя влияние этих факторов значительно меньше влияния кулоновских взаимодействий [78]. Тем не менее было установлено, что именно межионные взаимодействия играют важнейшую роль в стабилизации / дестабилизации (денатурировании) белков [79], а следовательно, комбинация ионов в ИЖ может оказать существенное влияние на эти процессы. Однако каждый ли ион (катион или анион) в этой комбинации вносит вклад в стабилизирующий / дестабилизирующий эффект? И возможно ли, что существует определенный баланс между электростатикой и гидрофобностью, который способен повлиять на данный эффект? Эти вопросы активно дебатировались в литературе в последнее десятилетие.

Большинство исследований показывает, что анион ИЖ и его вариации оказывают больший эффект на структурное состояние и функционирование белка, чем катион и его вариации. Однако в ряде случаев влияние катионного заряда и гидрофобности ИЖ довольно существенно. Например, имидазолиевые ИЖ с длинными алкильными боковыми цепями (т. е. более гидрофобные ИЖ) оказывают большее дестабилизирующее действие на человеческий сывороточный альбумин (human serum albumin – HSA), чем имидазолиевые ИЖ с короткими алкильными цепями (т. е. менее гидрофобные ИЖ) [80]. Большая дестабилизация этого белка в случае ИЖ с длинноалкильными группами связана с увеличением площади контактной поверхности катиона ИЖ с белком [80].

Сольватация белков и их активность в чистых ИЖ [81] имеет важное значение для биокатализа в неводных средах [82, 83]. Однако ИЖ

характеризуются большой вязкостью, поэтому многие белки и ферменты не только плохо растворяются в них, но и имеют в них низкую функциональную активность [58, 84]. Как правило, результатом растворения белков в чистых ИЖ является их частичная или полная денатурация, сопровождающаяся потерей белками функциональных свойств [56, 85–87]. Прежде всего, это касается гидрофобных ИЖ. Тем не менее было обнаружено [88–90], что ряд белков и ферментов, например липаза [91], сохраняют свою активность в чистых ИЖ. Более того, в гидрофобных ИЖ стабилизировать структуру белков и сохранить их функциональную активность удается при термическом воздействии – при температуре 100° С и выше [92].

11.3. Белки в водных растворах ионных жидкостей. Гидратация и структурные переходы белков в водных растворах ионных жидкостей

Для поддержания нативной структуры белков определяющее значение имеют гидратная оболочка белков и их сольвофобные взаимодействия. Добавки сорастворителя – воды – к ИЖ являются еще одним фактором, влияющим на биоактивность ИЖ и ее проявление в способности ИЖ воздействовать на структуру, стабильность и, как результат, на функционирование биомолекул. Даже небольшое количество воды может изменить их биоактивность. Как правило, при небольших добавках воды к ИЖ наблюдается фазовое разделение двух жидкостей [93, 94]. Однако если в состав ИЖ входят гидрофильные ионы, то ИЖ проявляет высокую степень гидрофильности. В этом случае ИЖ могут смешиваться с водой в любых соотношениях, при этом их свойства меняются в зависимости от количества воды в смеси (см., напр., [95–97]). В частности, добавление воды к ИЖ приводит к усилению диффузии ионов, что связано с уменьшением вязкости ИЖ, возникающим из-за уменьшения числа электростатических взаимодействий между ионами ИЖ.

Поскольку биомолекулы в живой природе функционируют в водной среде, то исследование взаимодействий ИЖ с белками в водной среде более важно, чем в чистых ИЖ. Установлено, что водные растворы ряда ИЖ способствуют стабильности [81, 98] и рефолдингу белков [99–101], подавлению их агрегации [102] и, в конечном итоге, увеличению их функциональной активности [103–105]. В таких тройных системах ИЖ – вода – белок реализуется сложный баланс различных взаимодействий между компонентами, который невозможно спрог-

нозировать априори [106, 107], поскольку эти взаимодействия зависят от природы катиона и аниона ИЖ, концентрации ИЖ и соразвителя-воды, типа белка, а также от факторов внешнего воздействия – pH среды, температуры, давления и др.

Как отмечалось выше, одна из особенностей, отличающих ИЖ от простых электролитных систем, – образуемые ими сетки межмолекулярных Н-связей, напоминающие Н-связанные сетки воды. Их часто рассматривают как супрамолекулярные структуры («наноструктуры») [108] (рис. 11.6 а). Например, в имидазольных ИЖ один атом водорода катиона имидазолия связывается, по крайней мере, с тремя анионами, а один анион Н-связан, по крайней мере, с тремя катионами (хотя число анионов, окружающих катион, и наоборот, может изменяться в зависимости от размера аниона и типа N-алкильных заместителей имидазолия). Сила Н-связей между катионом имидазолия и его протонными ионами убывает в ряду $\text{CF}_3\text{CO}_2^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^- > \text{BPh}_4^-$ [110].

Существуют разные точки зрения на то, каким образом формируется структура тройной системы ИЖ – вода – белок. Согласно одной из них [108, 111], в такой системе белки или ферменты могут встраиваться в сетку Н-связей ИЖ, которая, вероятно, защищает водное окружение белков и их сольвофобные взаимодействия. Когда белок вместе с гидратной оболочкой оказывается в водородно-связанной сетке ИЖ (в полярных областях), активная конформация белка поддерживается

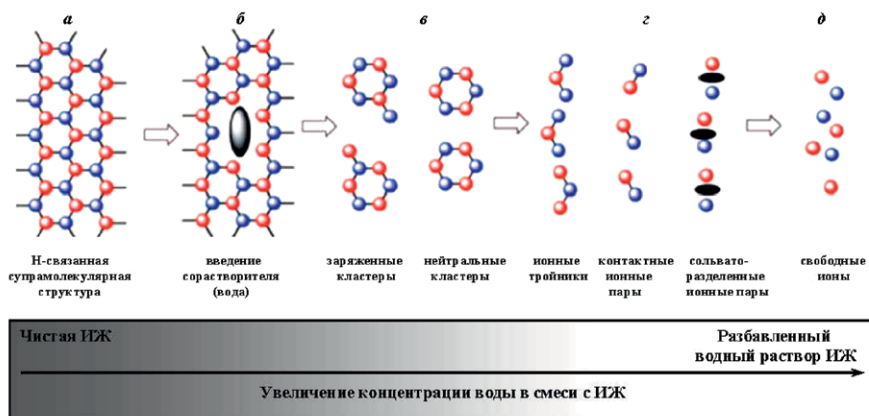


Рис. 11.6. Изменение структуры ИЖ по мере смешения ИЖ с соразвителем (водой). Н-связывание ионов показано линиями. Молекулы воды показаны схематично только на этапах их введения в ИЖ и формирования гидраторазделенных ионных пар.

Адаптировано из [109]

сеткой (**рис. 11.7**) [112]. Встраивание молекулы белка в такую высокоупорядоченную супрамолекулярную структуру ИЖ предотвращает белок от термического разворачивания (анфолдинга) [114].

По другим представлениям [110, 114, 115], введение в ИЖ других молекул (вода) и макромолекул (белки) приводит к нарушению ее сетки Н-связей (**рис. 11.6 б**). Последующие добавки воды и биомолекул могут привести к коллапсу Н-связанной надмолекулярной структуры ИЖ (**рис. 11.6 в**) с образованием ионных тройников и контактных ионных пар (**рис. 11.6 г**) [109]. Когда вода становится в тройной системе основным компонентом, то в таком бесконечно разбавленном водном растворе ИЖ формируются (**рис. 11.6 г**) сольваторазделенные (гидраторазделенные) ионные пары [110]. Таким образом, при растворении ИЖ в воде ее трехмерная структура постепенно разрушается с образованием ионных кластеров, которые затем диссоциируют на ионные пары и далее на индивидуальные ионы (**рис. 11.6 д**), окруженные молекулами воды [114]. Это означает, что, кроме межмолекулярных взаимодействий в тройных системах ИЖ – вода – белок, важную роль играют взаимодействия ИЖ и белка с водой (гидратация ИЖ и белка). На сегодняшний день наиболее полно исследованы особенности гидратации имидазольных ИЖ. Тем не менее считается, что сольватация (гидратация) других классов ИЖ в воде следует той же самой схеме, что и в случае имидазольных ИЖ [110].

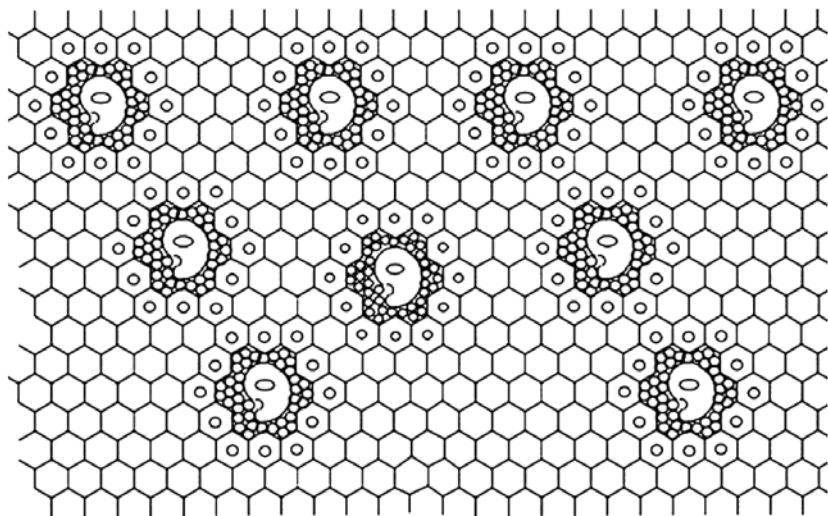


Рис. 11.7. Встраивание белка с гидратной оболочкой в сетку Н-связей ИЖ [112]

11.3.1. Серии Гофмейстера

Для смесей ИЖ – вода – белок комбинация катиона и аниона также оказывается важной, поскольку одни ионы ИЖ могут оказывать стабилизирующее действие на структуру белка, а другие – дестабилизирующее. Более того, как и в случае с чистыми ИЖ, воздействие анионов ИЖ на биомолекулы в водном растворе оказывается более сильным, чем катионов ИЖ. Например, в исследованиях стабильности рибонуклеазы А (РНКаза А) [103] и бычьего сывороточного альбумина [115], было установлено, что именно анионы играют ключевую роль во взаимодействиях ИЖ с белками. Причем эффективность аниона стабилизировать белок уменьшалась в ряду $[\text{SO}_4]^{2-} > [\text{Ac}]^- > [\text{F}]^- > [\text{Cl}]^- > [\text{Br}]^- > [\text{NO}_3]^- > [\text{I}]^- > [\text{SCN}]^-$, что соответствует т. н. серии Гофмейстера.

Серия Гофмейстера [116], называемая также лиотропным рядом (более точно, это – серии или ряды, поскольку они существуют для различных групп ионов и в основе их построения могут лежать разные подходы), позволяет определить, какие ионы являются стабилизаторами, а какие – дестабилизаторами (денатурантами) белков. Согласно этой серии (**рис. 11.8**), ионы делятся на космотропы и хаотропы соответственно своему действию на структуру воды в растворе (структуроупрочняющие / структуроразрушающие) и, как результат, на белок (высаливание / всаливание) [118]. При этом высаливающая способность анионов значительно выше, чем катионов. Расположение ионов в серии Гофмейстера связано со степенью их гидратации. Чем больше ион способен связывать растворитель, тем больше его высаливающее действие, т. е. тем больше он будет уменьшать способность среды растворять белок. В пределах группы ионов с одинаковым зарядом гидратация усиливается с уменьшением ионного радиуса. Следует отметить, что при изменении состава растворителя, концентрации ионов, температуры порядок расположения ионов в серии может меняться вплоть до полного обращения.

Предполагается, что космотропность / хаотропность ионов ИЖ (согласно серии Гофмейстера) – важный фактор в интерпретации поведения белков и ферментов в водных растворах ИЖ, главным образом, в разбавленных [119]. Подобно неорганическим ионам, космотропные анионы и хаотропные катионы ИЖ стабилизируют структуру биомолекул, в то время как хаотропные анионы и космотропные катионы дестабилизируют ее (**рис. 11.9**). Например, термическая стабильность нативной структуры рибонуклеазы А (RNase A) в водных растворах ИЖ меняется в соответствии с серией Гофмейстера [103]: ИЖ на основе холина усиливают ее, в то время как ИЖ на основе имидазолия дестабилизируют ее. В ряде исследований [120, 121] обнару-



	Космотропные ионы	Хаотропные ионы
Размер	маленький	большой
Поверхностная плотность заряда	высокая	низкая
Гидратация	сильная	слабая
Эффект (действие) на структуру воды	структуроупрочняющие	структуроразрушающие

Рис. 11.8. Серия Гофмейстера: деление ионов на космотропы и хаотропы в соответствии с их действием на структуру воды и белков. Адаптировано из [117]

жена низкая активность или ее отсутствие у фермента β -гликозидазы в водных растворах $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, что объясняется хаотропностью аниона $[\text{BF}_4]^-$ в растворах [121]. Предполагается, что активность, реакционная способность и энантиоселективность белков и ферментов в разбавленных водных растворах ИЖ также следуют серии Гофмейстера (см., напр., обзор данных в [22]).

Ионы, которые дестабилизируют структуру белка, сильнее взаимодействуют с поверхностью белка, чем с водой, поэтому будут предпочтительно связаны с белком, тогда как ионы, стабилизирующие структуру белка, сильнее взаимодействуют с водой, чем с белком, и будут предпочтительно исключены от поверхности белка (**рис. 11.10**). Это означает, что ионы стабилизирующих ИЖ не могут взаимодействовать с белком напрямую, а только через слой молекул воды. Интересно, что стабилизирующее действие ИЖ на белки подобно стабилизирующему действию осмолитов, в частности пролина, эктоина, глицин-бетаина, ТМАО [124–128], которые также исключены от поверхности белка.

Анализ многочисленных исследований показывает (см. ряд данных в **табл. 1**), что космотропный эффект ИЖ по отношению к белкам и ферментам проявляется в разбавленных водных растворах ИЖ [129, 130] и иногда в концентрированных растворах ИЖ (напр., с 20 %-м содержанием воды в растворе [98]). Вместе с тем не совсем ясно, как может повлиять гидрофобность ИЖ на ее космотропный эффект. Например, ферменты денатурируют в водном растворе с хаотропным анионом $[\text{PF}_6]^-$ [131] и катионом Na^+ или K^+ [132]. Поскольку последние обладают в серии Гофмейстера наименьшим космотропным и хаотропным действием соответственно, то основное дестабилизирующее влияние на ферменты оказывает $[\text{PF}_6]^-$. С другой стороны, ИЖ с анионом $[\text{PF}_6]^-$ (например, $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$) является гидрофобной, и, следовательно, растворимость и степень диссоциации ее ионов в воде ограничены. Однако известно, что такие ИЖ, как правило, являются стабилизаторами структуры ферментов [90]. Таким образом, эффект Гофмейстера может не подходить для объяснения поведения ферментов в этих гидрофобных ИЖ или их смесях с водой [44].

Как уже упоминалось выше, влияние ионов ИЖ на стабильность структуры белков может быть объяснено с помощью серий Гофмейстера, как правило, только в случае разбавленных водных растворов ИЖ (хотя существуют и исключения). Однако даже для них наблюдаемые закономерности не всегда выполняются (см. пример выше). Более того, в концентрированных водных растворах ИЖ и в чистых ИЖ (или ИЖ со следовым количеством воды) ионные эффекты, как правило, не следуют этим сериям, поскольку в таких растворах определяющую роль начинают играть такие факторы, как нуклеофильность, гидрофобность, основность ИЖ (основность аниона, способность образовывать Н-связи) (**табл. 1**) [122]. Таким образом, стабилизирующее действие ИЖ на белки зависит от ее концентрации в растворе.

Отметим, что, кроме серии Гофмейстера, существуют и другие объяснения стабилизирующего / дестабилизирующего действия на белки и ферменты. Одно из них связано с нуклеофильностью ионов. Например, было обнаружено [133] уменьшение стабильности ферментов липазы и ацилазы в водных растворах ИЖ на основе имидазолия, согласующееся с возрастающей нуклеофильностью анионов этих ИЖ в ряду $[\text{PF}_6]^- < [\text{BF}_4]^- < [\text{Tf}_2\text{N}]^- < [\text{dca}]^-$. Предполагается [133], что более нуклеофильные анионы имеют тенденцию взаимодействовать с положительно заряженными сайтами ферментов и модифицировать конформацию фермента.

Таблица 11.1. Сравнительные характеристики действия ИЖ на белки и ферменты в разбавленных и концентрированных водных растворах ИЖ. Адаптировано из [122]

Белок или фермент	Действие ИЖ на белок или фермент	Серия Гофмейстера	Ключевые факторы
Разбавленные водные растворы ИЖ			
Лизоцим (из белка куриных яиц)	Термическая денатурация и анфолдинг	$[\text{EMIM}]\text{Cl} > [\text{BMIM}]\text{Cl} > [\text{NMIM}]\text{Cl}$	Серия Гофмейстера и гидрофобный эффект
Цитохром С	Стабилизация в ИЖ, содержащей 20 % воды	Анионы $[\text{H}_2\text{PO}_4]^- > [\text{Bu}_2\text{PO}_4]^- > [\text{OAc}]^- > \text{лактат}^- > [\text{MeSO}_4]^-$ Катионы $[\text{Ch}]^+ > [\text{BMPyrr}]^+ > [\text{BMIM}]^+$	Серия Гофмейстера
Рибонуклеаза А (РНКаза А)	Термическая стабилизация	Анионы $[\text{SO}_4]^{2-} > [\text{HPO}_4]^{2-} > \text{Cl}^- > [\text{EtSO}_4]^- > [\text{BF}_4]^- \approx \text{Br}^- > [\text{OTf}]^- > [\text{SCN}]^- \approx [\text{dca}]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ Катионы $\text{K}^+ > \text{Na}^+ \approx [\text{Me}_3\text{N}]^+ > \text{Li}^+ > [\text{Et}_3\text{N}]^+ \approx [\text{EMIM}]^+ > [\text{BMPyrr}]^+ > [\text{BMIM}]^+ \approx [\text{Pr}_4\text{N}]^+ > [\text{NMIM}]^+ > [\text{Bu}_4\text{N}]^+$ и $\text{K}^+ > \text{Na}^+ \approx [\text{Me}_3\text{N}]^+ > [\text{Ch}]^+ > [\text{EMIM}]^+ \approx [\text{gua}]^+ > [\text{BMIM}]^+$	Серия Гофмейстера
Концентрированные водные растворы ИЖ или чистые ИЖ			
A β 16-22 пептид	Дестабилизация и амилويدоподобная агрегация	Анионы $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{H}_2\text{PO}_4]^- > [\text{CF}_3\text{COO}]^- > \text{лактат}^- > [\text{OTf}]^- > [\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ Катион $[\text{Et}_3\text{HN}]^+$	Обратная серия Гофмейстера
α -химотрипсин	стабилизация	Анионы $[\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^-$ Катион $[\text{BMIM}]^+$	Гидрофобность
Пенициллин-G-амидаза (PGA)	Стабилизация	Анионы $[\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{MeSO}_4]^-$ Катионы $[\text{BMIM}]^+ > [\text{OMIM}]^+$	Основность аннона и гидрофобное взаимодействие
	Влияние на активность	Анионы $[\text{PF}_6]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{MeSO}_4]^-$ Катион $[\text{BMIM}]^+$	Основность аннона
Липаза <i>Burkholderia cerasica</i>	Влияние на активность	Анионы $[\text{PF}_6]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{CH}_3\text{SO}_3]^- \approx \text{Cl}^-$ Катион $[\text{BMIM}]^+$	Основность аннона и гидрофобность

11.3.2. Концентрационный эффект и структурные переходы белков

Концентрационный эффект весьма важен в растворах, содержащих ИЖ. Концентрационное соотношение ИЖ / вода в смеси определяет изменения не только в физико-химических характеристиках растворов ИЖ (вязкость, диэлектрическая проницаемость и др.), но и в их структуре. В разбавленных растворах ионы ИЖ окружены молекулами воды (гидратными оболочками) (**рис. 11.6 д**). В то же время в концентрированных растворах ИЖ, проявляющих расплавоподобное поведение, существует дефицит молекул воды. В этих условиях в слое ИЖ молекулы воды самособираются в кластеры в замкнутых объемах (доменах) (**рис. 11.6 б**). При этом формируется структура раствора с высокой степенью т. н. наногетерогенности [134]. Степень наногетерогенности, вероятно, должна зависеть от природы ионов ИЖ. В частности, было установлено, что увеличение длины алкильной цепи катиона ИЖ приводит к усилению наногетерогенности структуры раствора [135]. Предполагается, что белки в концентрированных растворах ИЖ могут быть гидратированы молекулами воды, находящимися в доменах в слоях ИЖ [56, 136, 137].

Концентрационное соотношение ИЖ / вода в смеси, меняющее свойства и структуру раствора, влияет и на структурное состояние белков. В частности, обобщение данных о дестабилизирующем эффекте ИЖ на основе имидазолия, алкиламмония, пиридиния, триэтиламмония на такие белки, как интерлейкин-2, сукцинированный конканавалин А, α -синуклеин, α -лактальбумин, β -лактальбумин, лизоцим, цитохром, миоглобин и др., показывает [49, 56, 117, 103, 138–142], что в тройной системе могут происходить структурные переходы (структурные трансформации) белков, вызванные концентрационным эффектом. Согласно [49], можно выделить 2 типа структурных переходов (**рис. 11.11**):

1) *свернутое (нативное) состояние белка* $\rightarrow$ *развернутое состояние белка* $\rightarrow$ *частично глобулярное состояние белка (α -спиральная структура)*. Примером может служить формирование α -спиральной структуры сукцинированного конканавалина А [140] в концентрированных водных растворах ИЖ на основе алкиламмония;

2) *свернутое (нативное) состояние белка* $\rightarrow$ *развернутое состояние белка* $\rightarrow$ *агрегация (амилоидоподобная агрегация или неупорядоченная агрегация)*. Примером может служить амилоидная агрегация α -синуклеина [141] в концентрированных водных растворах ИЖ на основе имидазолия и пиридиния, а также пептида $A\beta$ 1-40 в концентрированных водных растворах ИЖ на основе триэтиламмония [142].

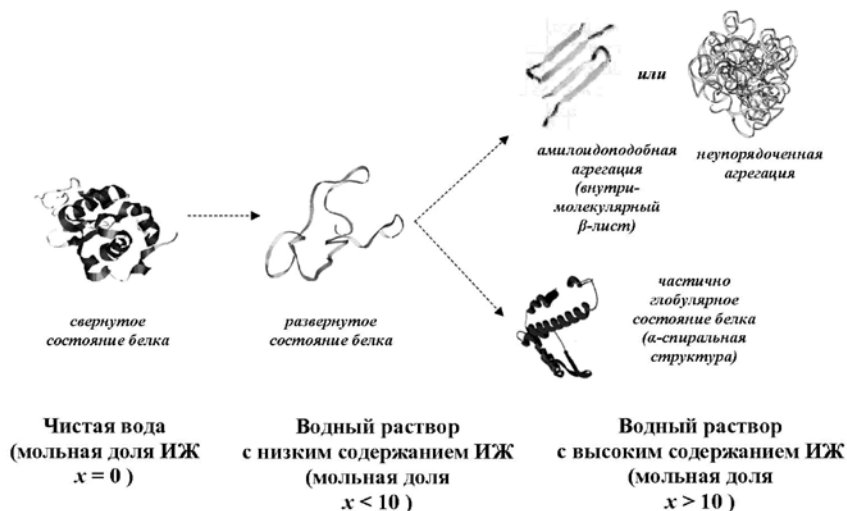


Рис. 11.11. Структурные переходы белка в водных растворах ИЖ. Адаптировано из [49]

Формирование в результате этих структурных переходов α -спиральных структур или амилоидоподобных агрегатов в концентрированных водных растворах ИЖ или в чистых ИЖ не могут быть объяснены серией Гофмейстера, как в случае изменения структурного состояния белков в разбавленных водных растворах ИЖ, а могут быть связаны со свойствами ИЖ [49]. На структурный переход могут оказать влияние полярность ИЖ, взаимодействия между ИЖ и аминокислотными остатками белка, денатурирующее действие анионов ИЖ, а также состояние воды в концентрированном растворе ИЖ [49]. В последнем случае речь идет об упоминавшейся выше наногетерогенности структуры концентрированных растворов ИЖ, когда в таком растворе малые количества воды образуют кластеры, самособранные в замкнутых объемах в слое ИЖ [117, 136, 137]. Предполагается [49], что развитие амилоидоподобной агрегации зависит от размеров этих кластеров и взаимодействий ИЖ с аминокислотными остатками белка. В то же время образование α -спиральной структуры белка в водных растворах с высокой концентрацией ИЖ определяется в большей степени анионами, чем катионами, и в значительной степени связано с конкуренцией между низкой полярностью растворителя (ИЖ в высокой концентрации) и денатурирующим эффектом анионов, реализующимся посредством взаимодействий анион-белок [49].

11.4. Биоионные жидкости: взаимодействие с белками

В состав ИЖ в качестве катионов и анионов могут быть введены различные природные биомолекулы, такие как аминокислоты, холин и др., в силу чего такие ИЖ называют еще биоионными (БИЖ). БИЖ обладают низкой токсичностью (при условии использования аминокислот в качестве анионов [16]), высокой биосовместимостью и биоразлагаемостью [143, 144].

Недавно были синтезированы новые БИЖ на основе природного биосовместимого катиона холина (Ch), функционализированные аминокислотами ([Ch][AA]) [145–147] (**рис. 11.12**). Оказалось, что введение в состав аминокислотных БИЖ катиона холина улучшает экологические характеристики БИЖ, делая их более безопасными по сравнению с БИЖ с «традиционными» (имидазолиевыми, пиридиниевыми, пиперазиниевыми, тетраалкиламмониевыми, фосфониевыми и др) катионами в составе [12]. БИЖ [Ch][AA] обладают не только важными характеристиками аминокислотных БИЖ (низкая токсичность, низкая стоимость, относительно легкий синтез), но являются еще и полностью биоразлагаемыми и биовозобновляемыми [12]. Более того, ИЖ на основе холина, функционализированные аминокислотами, очень гидрофильны [146, 148]. Они способны повышать растворимость пептидов и белков в водных растворах, что не удивительно, поскольку белки и ИЖ на основе аминокислот «генетически» близки, т. к. имеют в своем составе аминокислоты и потому обладают сродством друг к другу (согласно принципу «подобное растворяется в подобном») [149]. Кроме того, обнаружено, что количество воды в смесях с БИЖ влияет на селективность ферментов и эффективность ферментативных реакций [150].

Меняется ли что-либо во «взаимоотношениях» биоионных жидкостей и биомолекул? Ответить однозначно на этот вопрос сложно,

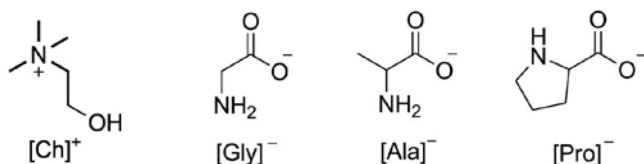
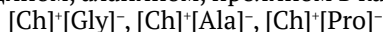


Рис. 11.12. Структура холинсодержащих ионных жидкостей, функционализированных аминокислотами, на примере ИЖ с холином в качестве катиона и глицином, аланином, пролином в качестве аниона:



поскольку подобных исследований на сегодняшний день не так много. Например, авторами [151] была исследована сольватация белка TRP-sage в чистых и разбавленных водных растворах ИЖ с катионом 1-этил-3-метилимидазолия и анионами аминокислот аланина, метионина, триптофана: [EMIM][Ala], [EMIM][Met], [EMIM][Trp] (**рис. 11.13**). Они обнаружили, что белок активно сольватировался как водой, так и ИЖ из-за их взаимной смешиваемости. При этом анионы аминокислот преимущественно находились в ближнем окружении положительно заряженных участков белка, а молекулы воды – в ближнем окружении отрицательно заряженных участков белка. Одновременно наблюдалась гидратация ионов ИЖ, причем этот процесс не нарушал начальную структуру и конфигурацию белка. Более того, их гидратная оболочка способствовала поддержанию стабильности белка. Авторами было также установлено [151], что в чистой ИЖ (при полной замене молекул воды органическими катионами и анионами) значительно снижается конформационная гибкость белка, что способствовало защите белка от денатурации.

Интересно, что структура белка TRP-sage в водных растворах [EMIM][AA] остается стабильной даже при термической обработке (при нагреве выше температуры 310 К на 30–40 К) [149]. Аналогичную стабильность структуры показывает и ряд других белков, включая цитохром с в разбавленных водных растворах БИЖ на основе холина ([Ch][DHP], DHP – дигидрофосфат) [81, 152]. Этот белок не денатурирует даже при длительном нахождении в растворе [Ch][DHP] и сохраняет свои функции в течение длительного времени (более одного года) после растворения в нем.

Другой интересный результат – обнаруженная корреляция между концентрацией ИЖ [EMIM][Phe] (Phe – фенилаланин) в водном растворе и фолдингом белка миоглобина [153]. В разбавленных водных растворах [EMIM][Phe] глобулярный белок миоглобин стабилизирует

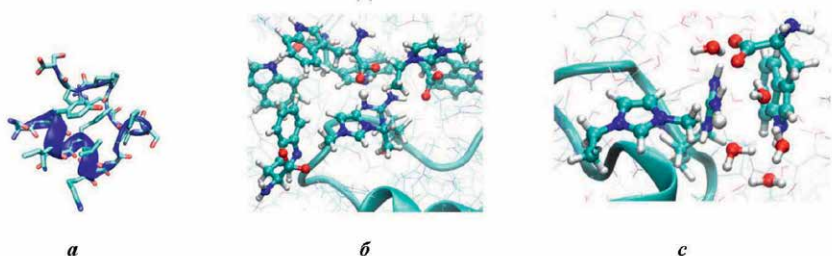


Рис. 11.13. Белок TRP-sage (*a*) и его сольватация в чистой ИЖ [EMIM][Trp] (*б*) и в разбавленном (5 %) водном растворе ИЖ [EMIM][Trp] (*в*) [151]

ся, причем в его третичной структуре оказываются преимущественно α -спиральные конформации. В то же время в концентрированных водных растворах ИЖ в третичной структуре миоглобина присутствуют в основном β -листы. Такой же результат был получен для фермента лактат-оксидазы в гидратированных ИЖ на основе холина [154].

Заключение

ИЖ могут оказывать существенное влияние на биологические функции белков и ферментов, таких как их активность и стабильность структуры, рефолдинг и ренатурация. Все воздействия ИЖ на функции белка объясняются в основном их различными взаимодействиями с белками – Н-связыванием, электростатическими и гидрофобными взаимодействиями, проявление которых, в свою очередь, зависит от различных физико-химических свойств ИЖ, таких как гидрофобность, нуклеофильность, способность образовывать Н-связи. Однако детали и особенности влияния ИЖ на состояние и функционирование биомолекул до сих пор окончательно не поняты. На сегодняшний день остаются открытыми такие вопросы, как корреляция между структурой ИЖ и ее физико-химическими свойствами, взаимосвязь между структурой ИЖ и ее взаимодействием с белками, корреляция между структурой ИЖ и функциональной активностью биомолекул и др. Интенсивный интерес исследователей к этим проблемам позволяет надеяться на то, что в ближайшем будущем будут получены новые данные, которые помогут глубже понять природу и молекулярные механизмы действия ИЖ на белки.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ
(проект № 18-43-370003-р_а).*

ЛИТЕРАТУРА

1. *Holbrey J. D., Seddon K. R.* Ionic Liquids // *Clean Technol. Environ. Policy.* – 1999. – Vol. 1. № 4. – P. 223–236.
2. *Davis J. H.* Task-Specific Ionic Liquids // *Chem. Lett.* – 2004. – Vol. 33. № 9. – P. 1072–1077.
3. *Ionic Liquids – New Aspects for the Future* / Ed. by *Jun-ichi Kadokawa.* – Croatia: InTech, 2013. – 706 p.
4. *Kurnia K. A., Sintra T. E., Neves C. M., Shimizu K., Canongia Lopes J. N., Gonçalves F., Ventura S. P., Freire M. G., Santos L. M., Coutinho J. A.* The effect of the cation alkyl chain branching on mutual solubilities with water and toxicities // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. № 37. – P. 19952–19963.
5. *Egorova K. S., Ananikov V. P.* Toxicity of Ionic Liquids: Eco(cyto)activity as Complicated, but Unavoidable Parameter for Task-Specific Optimization // *Chem. Sus. Chem.* – 2014. – Vol. 7. № 2. – P. 336–360.
6. *Benedetto A.* Room-temperature ionic liquids meet biomembranes: the state-of-the-art // *Biophys. Rev.* – 2017. – Vol. 9. № 4. – P. 309–320.
7. *Yoo B., Jing B., Jones S. E., Lamberti G. A., Zhu Y., Shah J. K., Maginn E. J.* Molecular Mechanisms of Ionic Liquid Cytotoxicity Probed by an Integrated Experimental and Computational Approach // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – P. 19889.
8. *Stoimenovski J., MacFarlane J.* Enhanced membrane transport of pharmaceutically active protic ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. № 41. – P. 11429–11431.
9. *Benedetto A. A., Galla H.-J.* Overview of the «Bionic Liquids meet Biomolecules» session at the 19th international IUPAB and 11th EBSA congress // *Biophys. Rev.* – 2017. – Vol. 9. – P. 279–281.
10. *Mester P., Wagner M., Rossmann P.* Antimicrobial Effects of Short Chained Imidazolium-Based Ionic Liquids-Influence of Anion Chaotropicity // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2015. – Vol. 111. – P. 96–101.
11. *Weaver K. D., Kim H. J., Sun J., MacFarlane D. R., Elliott G. D.* Cyto-toxicity and biocompatibility of a family of choline phosphate ionic liquids designed for pharmaceutical applications // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. № 3. – P. 507–513.
12. *Petkovic M., Ferguson J. L., Gunaratne H. Q. N., Ferreira R., Leitão M. C., Seddon K. R., Rebelo L. P. N., Pereira C. S.* Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids – toxicity and biodegradability // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. № 4. – P. 643–649.
13. *Stepnowski P., Stładanowski A. C., Ludwiczak A., Laczynska E.* Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa // *Hum. Exp. Toxicol.* – 2004. – Vol. 23. № 11. – P. 513–517.
14. *Docherty K. M., Kulpa C. F.* Toxicity and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium ionic liquids // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7. № 4. – P. 185–189.
15. *Ranke J., Müller A., Bottin-Weber U., Stock F., Stolte S., Arning J., Stormann R., Jastorff B.* Lipophilicity Parameters for Ionic Liquid Cations and Their Correlation to In Vitro Cytotoxicity // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2007. – Vol. 67. № 3. – P. 430–438.
16. *Egorova K. S., Seitkalieva M. M., Posvyatenko A. V., Ananikov V. P.* Unexpected increase of toxicity of amino acid-containing ionic liquids // *Toxicol. Res.* – 2015. – Vol. 4. № 1. – P. 152–159.
17. *Latała A., Nedzi M., Stepnowski P.* Toxicity of imidazolium ionic liquids towards algae. Influence of salinity variations // *Green Chem.* – 2010. – Vol. 12. № 1. – P. 60–64.
18. *Wang D., Richter C., Rühling A., Hüwel S., Glorius F., Galla H.-J.* Anti-tumor activity and cytotoxicity in vitro of novel 4, 5-dialkylimidazolium surfactants // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 2015. – Vol. 467. – P. 1033–1038.

19. Egorova K. S., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Biological Activity of Ionic Liquids and Their Application in Pharmaceuticals and Medicine // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117. № 10. – P. 7132–7189.
20. Li X., Ma J., Wang J. Cytotoxicity, Oxidative Stress, and Apoptosis in HepG2 Cells Induced by Ionic Liquid 1-Methyl-3-octylimidazolium Bromide // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2015. – Vol. 120. – P. 342–348.
21. Li X. Y., Jing C. Q., Zang X. Y., Yang S., Wang J. J. Toxic Cytological Alteration and Mitochondrial Dysfunction in PC12 Cells Induced by 1-Octyl-3-methylimidazolium Chloride // *Toxicol. In Vitro.* – 2012. – Vol. 26. – P. 1087–1092.
22. Malhotra S. V., Kumar V., Velez C., Zayas B. Imidazolium-Derived Ionic Salts Induce Inhibition of Cancerous Cell Growth through Apoptosis // *Med. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 5. № 9. – P. 1404–1409.
23. Li X. Y., Jing C. Q., Lei W. L., Li J., Wang J. J. Apoptosis Caused by Imidazolium-Based Ionic Liquids in PC12 Cells // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2012. – Vol. 83. – P. 102–107.
24. Stolte S., Arning J., Bottin-Weber U., Müller A., Pitner W.-R., Welz-Biermann U., Jastorff B., Ranke J. Effects of Different Head Groups and Functionalised Side Chains on the Cytotoxicity of Ionic Liquids // *Green Chem.* – 2007. – Vol. 9. № 7. – P. 760–767.
25. Benedetto A., Ballone P. Room Temperature Ionic Liquids Interacting with Bio-Molecules: An Overview of Experimental and Computational Studies // *Philos. Mag.* – 2016. – Vol. 96. № 7–9. – P. 870–894.
26. Cole M. R., Li M., El-Zahab B., Janes M. E., Hayes D., Warner I. M. Design, Synthesis, and Biological Evaluation of Beta-Lactam Antibiotic-Based Imidazolium- and Pyridinium-Type Ionic Liquids // *Chem. Biol. Drug Des.* – 2011. – Vol. 78. № 1. – P. 33–41.
27. Docherty K. M., Kulpa J. C. F. Toxicity and Antimicrobial Activity of Imidazolium and Pyridinium Ionic Liquids // *Green Chem.* – 2005. – Vol. 7. № 4. – P. 185–189.
28. Hough-Troutman W. L., Smiglak M., Griffin S., Matthew Reichert W., Mirska I., Jodynys-Liebert J., Adamska T., Nawrot J., Stasiewicz M., Rogers R. D. Ionic Liquids with Dual Biological Function: Sweet and Anti-Microbial, Hydrophobic Quaternary Ammonium-Based Salts // *New J. Chem.* – 2009. – Vol. 33. № 1. – P. 26–33.
29. Cornellas A., Perez L., Comelles F., Ribosa I., Manresa A., Garcia M. T. Self-Aggregation and Antimicrobial Activity of Imidazolium and Pyridinium Based Ionic Liquids in Aqueous Solution // *J. Colloid Interface Sci.* – 2011. – Vol. 355. № 1. – P. 164–171.
30. Iwai N., Nakayama K., Kitazume T. Antibacterial Activities of Imidazolium, Pyrrolidinium and Piperidinium Salts // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2011. – Vol. 21. № 6. – P. 1728–1730.
31. Ventura S. P., Silva F. A. E., Gonçalves A. M., Pereira J. L., Gonçalves F., Coutinho J. A. Ecotoxicity Analysis of Cholinium-Based Ionic Liquids to *Vibrio fischeri* Marine Bacteria // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* – 2014. – Vol. 102. № 1. – P. 48–54.
32. Anvari S., Hajfarajollah H., Mokhtarani B., Enayati M., Sharifi A., Mirzaei M. Antibacterial and Anti-Adhesive Properties of Ionic Liquids with Various Cationic and Anionic Heads toward Pathogenic Bacteria // *J. Mol. Liq.* – 2016. – Vol. 221. – P. 685–690.
33. Yu J., Zhang S., Dai Y., Lu X., Lei Q., Fang W. Antimicrobial Activity and Cytotoxicity of Piperazinium- and Guanidinium-Based Ionic Liquids // *J. Hazard. Mater.* – 2016. – Vol. 307. – P. 73–81.
34. Hossain M. I., El-Harbawi M., Noaman Y. A., Bustam M. A., Alitheen N. B., Affandi N. A., Hefter G., Yin C. Y. Synthesis and Anti-Microbial Activity of Hydroxylammonium Ionic Liquids // *Chemosphere.* – 2011. – Vol. 84. № 1. – P. 101–104.
35. Huang R. T. W., Peng K. C., Shih H. N., Lin G. H., Chang T. F., Hsu T. S. J., Hsu T. S. T., Lin I. J. B. Antimicrobial Properties of Ethoxyether-Functionalized Imidazolium Salts // *Soft Matter.* – 2011. – Vol. 7. № 18. – P. 8392–8400.

36. Jeong S., Ha S. H., Han S.-H., Lim M.-C., Kim S. M., Kim Y.-R., Koo Y.-M., So J.-S., Jeon T.-J. Elucidation of Molecular Interactions between Lipid Membranes and Ionic Liquids Using Model Cell // Membranes. *Soft Matter*. – 2012. – Vol. 8. № 20. – P. 5501–5506.
37. Jing C., Mu L., Ren T., Li B., Chen S., Nan W. Effect of 1-Octyl-3-Methylimidazolium Chloride on Cell Replication and Membrane Permeability of *Escherichia coli* DH5alpha // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2014. – Vol. 93. № 1. – P. 60–63.
38. Ye Q., Gao T., Wan F., Yu B., Pei X., Zhou F., Xue Q. Grafting Poly(Ionic Liquid) Brushes for Anti-Bacterial and Anti-Biofouling Applications // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. № 26. – P. 13123–13131.
39. Foksowicz-Flaczyk J., Walentowska J. Antifungal Activity of Ionic Liquid Applied to Linen Fabric // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* – 2013. – Vol. 84. – P. 412–415.
40. Koziróg A., Wysocka-Robak A., Przybysz K. Antifungal Activity of Paper Modified with Ionic Liquids // *Fibres Text. East. Eur.* – 2015. – Vol. 23. № 4. – P. 134–137.
41. Seter M., Thomson M. J., Stoimenovski J., MacFarlane D. R., Forsyth M. Dual Active Ionic Liquids and Organic Salts for Inhibition of Microbially Influenced Corrosion // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 5983–5985.
42. Gindri I. M., Palmer K. L., Siddiqui D. A., Aghyarian S., Frizzo C. P., Martins M. A. P., Rodrigues D. C. Evaluation of Mammalian and Bacterial Cell Activity on Titanium Surface Coated with Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids // *RSC Adv.* – 2016. – Vol. 6. № 43. – P. 36475–36483.
43. Hall D., Edskes H. Computational modelling of the relationship between amyloid and disease // *Biophys. Rev.* – 2012. – Vol. 4. № 3. – P. 205–222.
44. Zhao H. Methods for stabilizing and activating enzymes in ionic liquids – a review // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2010. – Vol. 85. № 7. – P. 891–907.
45. Selkoe D. J. Folding proteins in fatal ways // *Nature*. – 2003. – Vol. 426. – P. 900–904.
46. Ещенко Н. Д. Биохимия психических и нервных болезней. – СПб.: Изд-во Санкт-Петерб. гос. ун-та, 2004. – 204 с.
47. Hall D., Edskes H. A model of amyloid's role in disease based on fibril fracture // *Biophys. Chem.* – 2009. – Vol. 145. № 1. – P. 17–28.
48. Hall D., Edskes H. Computational modelling of the relationship between amyloid and disease // *Biophys. Rev.* – 2012. – Vol. 4. № 3. – P. 205–222.
49. Takekiyo T., Yoshimura Y. Ionic Liquid-Induced Unique Structural Transitions of Proteins // *Progress and Developments in Ionic Liquids*, Ed. by S. Handy, Chapt. 5. – Croatia: InTech, 2017. – P. 97–116.
50. Figueiredo A. M., Sardinha J., Moore G. R., Cabrita E. J. Protein destabilisation in ionic liquids: the role of preferential interactions in denaturation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. № 45. – P. 19632–19643.
51. Kumar A., Bisht M., Jha I., Venkatesu P. The Role of Ionic Liquids in Protein Folding/Unfolding Studies // *Progress and Developments in Ionic Liquids*, Ed. by Scott Handy, Chapt. 4 – Croatia: InTech, 2017. – P. 75–95.
52. Reddy P. M., Umapathi R., Venkatesu P. A green approach to offset the perturbation action of 1-butyl-3-methylimidazolium iodide on α -chymotrypsin // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. № 1. – P. 184–190.
53. Van Rantwijk F., Madeira Lau R., Sheldon R. A. Biocatalytic transformations in ionic liquids // *Trends Biotechnol.* – 2003. – Vol. 21. № 3. – P. 131–138.
54. Anderson J. L., Ding J., Welton T., Armstrong D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. № 47. – P. 14247–14254.
55. Swatloski R. P., Spear S. K., Holbrey J. D., Rogers R. D. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 124. № 18. – P. 4974–4975.

56. Weingärtner H., Cabrele C., Herrmann C. How ionic liquids can help to stabilize native proteins // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. № 2. – P. 415–426.
57. Tavares A. P. M., Rodríguez O., Macedo A. New Generations of Ionic Liquids Applied to Enzymatic Biocatalysis // *Ionic Liquids – New Aspects for the Future*, Ed. by Jun-ichi Kadokawa, Chapt. 20. – Croatia: InTech, 2013. – P. 537–556.
58. Lozano P., de Diego T., Guegan J.-P., Vaultier M., Iborra J. L. Stabilization of α -chymotrypsin by ionic liquids in transesterification reactions // *Biotechnology and Bioengineering*. – 2001. – Vol. 75. № 5. – P. 563–569.
59. Mutschler J., Rausis T., Bourgeois J.-M., Bastian C., Zufferey D., Mohrenz I. V., Fischer F. Ionic liquid-coated immobilized lipase for the synthesis of methylglucose fatty acid esters // *Green Chemistry*. – 2009. – Vol. 11. – P. 1793–1800.
60. Ventura S. P. M., Santos L. D. F., Saraiva J. A., Coutinho J. A. P. Concentration effect of hydrophilic ionic liquids on the enzymatic activity of *Candida antarctica* lipase B // *World J. Microbiol. Biotechnol.* – 2012. – Vol. 28. № 6. – P. 2303–2310.
61. Lau R. M., Sorgedraeger M. J., Carrea G., van Rantwijk F., Secundo F., Sheldon R. A. Dissolution of *Candida antarctica* lipase B in ionic liquids: effects on structure and activity // *Green Chemistry*. – 2004. – Vol. 6. – P. 483–487.
62. Dennewald D., Weuster-Botz D. Ionic liquids and whole-cell-catalyzed processes // *Ionic liquids in biotransformations and organocatalysis: solvents and beyond*, Ed. by P. Dominguez de Maria, Chapt. 7. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. – P. 261–314.
63. Evans K. O. Room-temperature ionic liquid cations act as short-chain surfactants and disintegrate a phospholipid bilayer // *Colloids Surf. A*. – 2006. – Vol. 274. – P. 11–17.
64. Yang Z., Zeng R., Wang Y., Li X., Lu Z., Lai B., Yang S., Liao J. Tolerance of Immobilized Yeast Cells in Imidazolium-Based Ionic Liquids // *Food Technol. Biotechnol.* – 2012. – Vol. 47. № 1. – P. 62–66.
65. Lou W.Y., Wang W., Li R., Zong M. Efficient enantioselective reduction of 4'-methoxyacetophenone with immobilized *Rhodotorula* sp. AS2.2241 cells in a hydrophilic ionic liquid-containing co-solvent system // *J. Biotechnol.* – 2009. – Vol. 143. № 3. – P. 190–197.
66. Wang W., Zong M., Lou W. Y. Use of an ionic liquid to improve asymmetric reduction of 4'-methoxyacetophenone catalyzed by immobilized *Rhodotorula* sp. AS2.2241 cells // *J. Mol. Catal. B Enzym.* – 2009. – Vol. 56. – P. 70–76.
67. Li Y., Shi X., Zong M., Meng C., Dong Y., Guo Y. Asymmetric reduction of 2-octanone in water/organic solvent biphasic system with Baker's yeast FD-12 // *Enzyme Microb. Technol.* – 2007. – Vol. 40. № 3. – P. 1305–1311.
68. He J., Zhou L., Wang P., Zu L. Microbial reduction of ethyl acetoacetate to ethyl (R)-3-hydroxybutyrate in an ionic liquid containing system // *Process Biochem.* – 2009. – Vol. 44. № 3. – P. 316–321.
69. Lee S., Chang W., Choi A., Koo Y. Influence of ionic liquids on the growth of *Escherichia coli* // *Korean J. Chem. Eng.* – 2005. – Vol. 22. № 5. – P. 687–690.
70. Matsumoto M., Mochiduki K., Kondo K. Toxicity of ionic liquids and organic solvents to lactic acid-producing bacteria // *J. Biosci. Bioeng.* – 2004. – Vol. 98. № 5. – P. 344–347.
71. Pfruender H., Jones R., Weuster-Botz D. Water immiscible ionic liquids as solvents for whole cell biocatalysis // *J. Biotechnol.* – 2006. – Vol. 124. № 1. – P. 182–190.
72. Hussain W., Pollard D. J., Lye G. J. The bioreduction of a β -tetralone to its corresponding alcohol by the yeast *Trichosporon capitatum* MY1890 and bacterium *Rhodococcus erythropolis* MA7213 in a range of ionic liquids // *Biocatal. Biotransformation*. – 2007. – Vol. 25. № 6. – P. 443–452.
73. Cornmell R. J., Winder C. L., Schuler S., Goodacre R., Stephens G. Using a biphasic ionic liquid / water reaction system to improve oxygenase-catalysed biotransformation with whole cells // *Green Chem.* – 2008. – Vol. 10. № 6. – P. 685–691.

74. *Dipeolu O., Green E., Stephens G.* Effects of water-miscible ionic liquids on cell growth and nitro reduction using *Clostridium sporogenes* // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. № 6. – P. 397–401.
75. *Summers C. A., Flowers II R. A.* Protein renaturation by the liquid organic salt ethylammonium nitrate // *Protein Sci.* – 2000. – Vol. 9. № 10. – P. 2001–2008.
76. *Mann J. P., Cluskey A. M., Atkin R.* Activity and thermal stability of lysozyme in alkylammonium formate ionic liquids – influence of cation modification // *Green Chem.* – 2009. – Vol. 11. № 6. – P. 785–792.
77. *Byrne N., Angell C. A.* Formation, and dissolution, of hen egg white lysozyme amyloid fibrils in protic ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2009. – Vol. 9. – P. 1046–1048.
78. *Benedetto A., Ballone P.* Room Temperature Ionic Liquids Meet Biomolecules: A Microscopic View of Structure and Dynamics // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4. № 2. – P. 392–412.
79. *Figueiredo A. M., Sardinha J., Moor G. R., Cabrita E. J.* Protein destabilisation in ionic liquids: the role of preferential interactions in denaturation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15. № 45. – P. 19632–19643.
80. *Silva M., Figueiredo A. M., Cabrita E. J.* Epitope mapping of imidazolium cations in ionic liquid–protein interactions unveils the balance between hydrophobicity and electrostatics towards protein destabilization // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – Vol. 16. № 42. – P. 23394–23403.
81. *Fujita K., MacFarlane D. R., Forsyth M.* Protein solubilising and stabilising ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2005. – Vol. 38. – P. 4804–4806.
82. *Klibanov A. M.* Improving enzymes by using them in organic solvents // *Nature.* – 2001. – Vol. 409. № 6817. – P. 241–246.
83. *Schmid A., Dordick J. S., Hauer B., Kiener A., Wubbolts M., Witholt B.* Industrial biocatalysis today and tomorrow // *Nature.* – 2001. – Vol. 409. № 6817. – P. 258–268.
84. *Bose S., Barnes C. A., Petrich J. W.* Enhanced stability and activity of cellulase in an ionic liquid and the effect of pretreatment on cellulose hydrolysis // *Biotechnol. Bioeng.* – 2012. – Vol. 109. № 2. – P. 434–443.
85. *Nordwald E. M., Kaar J. L.* Mediating Electrostatic Binding of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride to Enzyme Surfaces Improves Conformational Stability // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – Vol. 117. № 30. – P. 8977–8986.
86. *Nordwald E. M., Kaar J. L.* Stabilization of Enzymes in Ionic Liquids Via Modification of Enzyme Charge // *Biotechnol. Bioeng.* – 2013. – Vol. 110. № 9. – P. 2352–2360.
87. *Burney P. R., Nordwald E. M., Hickman K., Kaar J. L., Pfaendtner J.* Molecular dynamics investigation of the ionic liquid/enzyme interface: Application to engineering enzyme surface charge // *Proteins.* – 2015. – Vol. 83. № 4. – P. 670–680.
88. *Ohno H., Suzuki C., Fukumoto K., Yoshizawa M., Fujita K.* Electron transfer process of poly(ethylene oxide)-modified cytochrome c in imidazolium type ionic liquid // *Chem. Lett.* – 2003. – Vol. 32. № 5. – P. 450–451.
89. *ILs in Biotransformations and Organocatalysis: Solvents and Beyond: 1st ed.* // Ed. by *P. Domingues de Maria.* – Wiley: Hoboken, NJ, 2012. – 456 p.
90. *Van Rantwijk F. F., Sheldon R. A.* Biocatalysis in Ionic Liquids // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. № 6. – P. 2757–2785.
91. *Patel R., Kumari M., Khan A. B.* Recent Advances in the Applications of Ionic Liquids in Protein Stability and Activity: A Review // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 2014. – Vol. 172. – P. 3701–3720.
92. *Baker S. N., McCleskey T. M., Pandey S., Baker G. A.* Fluorescence studies of protein thermostability in ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2004. – Vol. 10. № 8. – P. 940–941.

93. Fukaya Y., Iizuka Y., Sekikawa K., Ohno H. Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials // *Green Chem.* – 2007. – Vol. 9. № 11. – P. 1155–1157.
94. Kagimoto J., Taguchi S., Fukumoto K. Hydrophobic and low-density amino acid ionic liquids // *J. Mol. Liq.* – 2010. – Vol. 153. № 2–3. – P. 133–138.
95. Plechkova N. V., Seddon K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* – 2008. – Vol. 37. № 6. – P. 123–150.
96. Chakraborty D., Chakraborty A., Seth D., Sarkar N. Effect of water, methanol, and acetonitrile on solvent relaxation and rotational relaxation of coumarin 153 in neat 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // *J. Phys. Chem. A.* – 2005. – Vol. 109. № 9. – P. 1764–1769.
97. Gardas R. L., Freire M. G., Carvalho P. J., Marrucho I. M., Fonseca I. M. A., Ferreira A. G. M., Coutinho J. A. P. High-pressure densities and derived thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52. – P. 80–88.
98. Fujita K., MacFarlane D. R., Forsyth M., Yoshizawa-Fujita M., Murata K., Nakamura N. Solubility and stability of cytochrome c in hydrated ionic liquids: effect of oxo acid residues and kosmotropicity // *Biomacromolecules.* – 2007. – Vol. 8. – P. 2080–2086.
99. Lange C., Patil G., Rudolph R. Ionic liquids as refolding additives: N'-alkyl and N'-(w-hydroxyalkyl) N-methylimidazolium chloride // *Protein Sci.* – 2005. – Vol. 14. № 10. – P. 2693–2701.
100. Yamaguchi S., Yamamoto E., Tsukiji S., Nagamune T. Successful Control of the Aggregation and Folding Rates during Refolding of Denatured Lysozyme by adding N-Methylimidazolium Cations with Various N'-Substituents // *Biotechnol. Prog.* – 2008. – Vol. 24. № 2. – P. 402–408.
101. Byrne N., Angell C. Protein unfolding, and the 'tuning in' of reversible intermediate, states in protic ionic liquid media // *J. Mol. Biol.* – 2008. – Vol. 378. № 3. – P. 707–714.
102. Byrne N., Wang L.-M., Belieres J.-P., Angell C. A. Reversible folding-unfolding, aggregation protection, and multi-year stabilization, in high concentration protein solutions, using ionic liquids // *Chem. Commun.* – 2007. – Vol. 26. – P. 2714–2716.
103. Constantinescu D., Weingärtner H., Herrmann C. Protein denaturation by ionic liquids and the Hofmeister series: a case study of aqueous solutions of ribonuclease A // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – Vol. 46. – P. 8887–8889.
104. Baker G. A., Heller W. T. Small-angle neutron scattering studies of model protein denaturation in aqueous solutions of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 147. № 1. – P. 6–12.
105. Page T. A., Kraut N. D., Page P. M., Baker G. A., Bright F. V. Dynamics of Loop 1 of Domain I in Human Serum Albumin when Dissolved in Ionic Liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009. – Vol. 113. № 38. – P. 12825–12830.
106. Meena B., Kumar A., Venkatesu P. Remarkable refolding effects of partially-immiscible ammonium-based ionic liquids on the urea-induced unfolded lysozyme structure // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – P. 12419–12422.
107. Jha I., Venkatesu P. Unprecedented improvement in the stability of haemoglobin in the presence of promising green solvent 1-allyl-3-methylimidazolium chloride // *ACS Sustain Chem. Eng.* – 2016. – Vol. 4. – P. 413–421.
108. Dupont J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2004. – Vol. 15. – P. 341–350.
109. Stassen H. K., Ludwig R., Wulf A., Dupont J. Imidazolium salt ion pairs in solution // *Chem. Eur. J.* – 2015. – Vol. 21. – P. 8324–8335.
110. Yang, Z. Ionic liquids and proteins: Academic and some practical interactions // *Ionic liquids in biotransformations and organocatalysis: solvents and beyond*, Ed. by P. Dominguez de Maria Chapt. 1. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2012. – P. 15–72.

111. Schröder U., Wadhawan J. D., Compton R. G., Marken F., Suarez P. A. Z., Consorti C. S., de Souza R. F., Dupont J. Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(S)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids // *New J. Chem.* – 2000. – Vol. 24. – P. 1009–1015.
112. Fehér E., Major B., Bélafi-Bakó K., Gubicza L. On the background of enhanced stability and reusability of enzymes in ionic liquids // *Biochem. Soc. Trans.* – 2007. – Vol. 35. № 6. – P. 1624–1627.
113. Lozano P., De Diego T., Gmouh S., Vaultier M., Iborra J. L. Dynamic structure–function relationships in enzyme stabilization by ionic liquids // *Biocatal. Biotransformation.* – 2005. – Vol. 23. № 3–4. – P. 169–176.
114. Schröder C. Proteins in Ionic Liquids: Current Status of Experiments and Simulations // *Top. Curr. Chem. (Z).* – 2017. – Vol. 375. № 2. – P. 25 (1–26).
115. Katayanagi H., Nishikawa K., Shimozaki H., Miki K., Westh P., Koga Y. Mixing Schemes in Ionic Liquid–H₂O Systems: A. Thermodynamic Study // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – Vol. 108. № 50. – P. 19451–19457.
116. Shu Y., Liu M., Chen S., Chen X., Wang J. New Insight into Molecular Interactions of Imidazolium Ionic Liquids with Bovine Serum Albumin // *J. Phys. Chem. B.* – 2011. – Vol. 115. № 42. – P. 12306–12314.
117. Hofmeister F. Zur lehre der wirkung der salze. Zweite mittheilung // *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* – 1888. – Vol. 24. – P. 247–260.
118. Tietze A. A., Bordusa F., Giernoth R., Imhof D., Lenzer Th., Maaß A., Mrestani-Klaus C., Neundorff I., Oum K., Reith D., Stark A. On the Nature of Interactions between Ionic Liquids and Small Amino-Acid-Based Biomolecules // *ChemPhysChem.* – 2013. – Vol. 14. № 18. – P. 4044–4064.
119. Collins K. D., Washabaugh M. W. The Hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces // *Q. Rev. Biophys.* – 1985. – Vol. 18. № 4. – P. 323–422.
120. Yang Z. Hofmeister effects: an explanation for the impact of ionic liquids on biocatalysis // *J. Biotechnol.* – 2009. – Vol. 144. № 1. – P. 12–22.
121. Kaftzik N., Wasserscheid P., Kragl U. Use of ionic liquids to increase the yield and enzyme stability in the β -galactosidase catalysed synthesis of *N*-acetylactosamine // *Org. Process. Res. Dev.* – 2002. – Vol. 6. № 4. – P. 553–557.
122. Lang M., Kamrat T., Nidetzky B. Influence of ionic liquid cosolvent on transgalactosylation reactions catalyzed by thermostable β -glycosylhydrolase CelB from *Pyrococcus furiosus* // *Biotechnol. Bioeng.* – 2006. – Vol. 95. – P. 1093–1100.
123. Zhao H. Protein stabilization and enzyme activation in ionic liquids: specific ion effects // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 91. № 1. – P. 25–50.
124. Jha I., Venkatesu P. Endeavour to simplify the frustrated concept of protein-ammonium family ionic liquid interactions // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. № 32. – P. 20466–20484.
125. Eiberweiser A., Nazet A., Kruchinin S. E., Fedotova M. V., Buchner R. Hydration and Ion Binding of the Osmolyte Ectoine // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. – Vol. 119. № 49. – P. 15203–15211.
126. Fedotova M. V., Dmitrieva O. A. Proline hydration at low temperatures: its role in the protection of cell from freeze-induced stress // *Amino acids.* – 2016. – Vol. 48. № 7. – P. 1685–1694.
127. Fedotova M. V., Kruchinin S. E., Chuev G. N. Hydration Structure of Osmolyte TMAO: Concentration-/Pressure-induced Response // *New J. Chem.* – 2017. – Vol. 41. – P. 1219–1228.

128. Dmitrieva O. A., Fedotova M. V., Buchner R. Evidence for cooperative Na⁺ and Cl⁻ binding by strongly hydrated L-proline // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 19. № 31. – P. 20474–20483.
129. Fedotova M. V., Kruchinin S. E. Hydration and Ion-Binding of Glycine Betaine: How They May Be Involved into Protection of Proteins under Abiotic Stresses // *J. Mol. Liq.* – 2017. – Vol. 244. – P. 489–498.
130. Zhao H. Effect of ions and other compatible solutes on enzyme activity, and its implication for biocatalysis using ionic liquids // *J. Mol. Catal. B: Enzym.* – 2005. – Vol. 37. № 1–6. – P. 16–25.
131. Zhao H., Campbell S., Jackson L., Song Z., Olubajo O. Hofmeister series of ionic liquids: kosmotropic effect of ionic liquids on the enzymatic hydrolysis of enantiomeric phenylalanine methyl ester // *Tetrahedron: Asymmetry.* – 2006. – Vol. 17. № 3. – P. 377–383.
132. Zhao H. Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2006. – Vol. 81. № 6. – P. 877–891.
133. Yang Z., Yue Y.-J., Huang W.-C., Zhuang X.-M., Chen Z.-T., Xing M. Importance of the ionic nature of ionic liquids in affecting enzyme performance // *J. Biochem.* – 2009. – Vol. 145. № 3. – P. 355–364.
134. Hernández-Fernández F. J., de los Ríos A. P., Tomás-Alonso F., Gómez D., Villora G. Stability of hydrolase enzymes in ionic liquids // *Can. J. Chem. Eng.* – 2009. – Vol. 87. – P. 910–914.
135. Abe H., Takekiyo T., Shigemi M., Yoshimura Y., Tsuge S., Hanasaki T., Onishi K., Takata S., Suzuki J. Direct evidence of confined water in room-temperature ionic liquids by complementary use of small-angle X-ray and neutron scattering // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2014. – Vol. 5. № 7. – P. 1175–1180.
136. Hayes R., Warr G. G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // *Chem. Rev.* – 2015. – Vol. 115. № 13. – P. 6357–6426.
137. Atti P., Venkatesu P. Thermodynamic characterization of the biocompatible ionic liquid effects on protein model compounds and their functional groups // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. № 14. – P. 6566–6575.
138. Jagannathan M., Ramakrishnan C., Velmurugan D., Dhathathereyan A. Understanding ethylammonium nitrate stabilized cytochrome c-molecular dynamics and experimental approach // *J. Mol. Struct.* – 2015. – Vol. 1081. – P. 334–341.
139. Constantinescu D., Herrman C., Weingärtner H. Pattern of protein unfolding and protein aggregation in ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – Vol. 12. № 8. – P. 1756–1763.
140. Weaver K. D., Vrikkis R. M., van Vorst M. P., Trullinger J., Vijayaraghavan R., Foureau D. M., McKillop I. H., MacFarlane D. R., Kruger J. K., Elliott G. D. Structure and function of proteins in hydrated choline dihydrogen phosphate ionic liquid // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol. 14. № 2. – P. 790–801.
141. Atti P., Venkatesu P. Ammonium ionic liquids as convenient co-solvents for the structure and stability of succinylated con A // *J. Chem. Thermodyn.* – 2012. – Vol. 52. – P. 78–88.
142. Hwang H., Choi H., Kim H.-K., Jo D. H., Kim T. D. Ionic liquids promote amyloid formation from α -synuclein // *Anal. Biochem.* – 2009. – Vol. 386. – P. 293–295.
143. Debeljuh N., Barrow C. J., Byrne N. The impact of ionic liquids on amyloid fibrilization of A β 16–22: tuning the rate of fibrilization using a reverse Hofmeister strategy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. – Vol. 13. № 37. – P. 16534–16536.
144. Hou X.-D., Liu Q.-P., Smith T. J., Li N., Zong M.-H. Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Cholinium Amino Acids Ionic Liquids // *PLoS ONE.* – 2013. – Vol. 8. № 3. – P. e59145.

145. Yazdani A., Sivapragasam M., Levêque J.-M., Moniruzzaman M. Microbial Biocompatibility and Biodegradability of Choline-Amino Acid Based Ionic Liquids // J. Microb. Biochem. Technol. – 2016. – Vol. 8. № 5. – P. 415–421.
146. Tao D.-J., Cheng Z., Chen F.-F., Li Z.-M., Hu Na, Chen X.-S. Synthesis and Thermophysical Properties of Biocompatible Cholinium-Based Amino Acid Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data. – 2013. – Vol. 58. № 6. – P. 1542–1548.
147. Liu Q. P., Hou X. D., Li N., Zong M. H. Ionic liquids from renewable biomaterials: synthesis, characterization and application in the pretreatment of biomass // Green Chem. – 2012. – Vol. 14. № 2. – P. 304–307.
148. De Santis S., Masci G., Casciotta F., Caminiti R., Scarpellini E., Campetella M., Gontani L. Cholinium-amino acid based ionic liquids: A new method of synthesis and physico-chemical characterization // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. № 32. – P. 20687–20698.
149. Chaban V. V., Fileti E. E. Ionic Clusters Vs Shear Viscosity in Aqueous Amino Acid Ionic Liquids // J. Phys. Chem. B. – 2015. – Vol. 119. № 9. – P. 3824–3828.
150. Chevrot G., Fileti E. E., Chaban V. V. Protein remains stable at unusually high temperatures when solvated in aqueous mixtures of amino acid based ionic liquids // J. Mol. Model. – 2016. – Vol. 22. № 11. – P. 258 (11–9).
151. Nikawa Y., Fujita K., Ohno H. Quantitative assessment of kosmotropicity of hydrated ionic liquids by nuclear magnetic resonance // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – Vol. 19. № 12. – P. 8148–8151.
152. Chevrot G., Fileti E. E., Chaban V. V. Enhanced Stability of the Model Mini-protein in Amino Acid Ionic Liquids and Their Aqueous Solutions // J. Comput. Chem. – 2015. – Vol. 36. № 27. – P. 2044–2051.
153. Fujita K., Ohno H. Enzymatic activity and thermal stability of metallo proteins in hydrated ionic liquids // Biopolymers. – 2010. – Vol. 93. № 12. – P. 1093–1099.
154. Sankaranarayanan K., Sathiyaraj G., Nair B. U., Dhathathreyan A. Reversible and Irreversible Conformational Transitions in Myoglobin: Role of Hydrated Amino Acid Ionic Liquid // J. Phys. Chem. B. – 2012. – Vol. 116. № 14. – P. 4175–4180.
155. Curto V. F., Scheuermann S., Owens R. M., Ranganathan V., MacFarlane D. R., Benito-Lopez F., Diamond D. Probing the specific ion effects of biocompatible hydrated choline ionic liquids on lactate oxidase biofunctionality in sensor applications // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. № 5. – P. 1841–1849.

Глава 12

ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ. СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Е. П. Гришина, Л. М. Раменская

Введение

Создание новых материалов и инновационных технологий формирует потребность в технологических средах, обладающих уникальной совокупностью физико-химических свойств и благоприятными экологическими характеристиками. В этом аспекте высокий потенциал практического применения имеют ионные жидкости, при синтезе которых путем комбинации анионов и катионов можно получать функциональные жидкофазные материалы в соответствии с конкретными потребностями. Однако для уверенного широкомасштабного применения таких жидкофазных материалов принципиальными являются вопросы влияния различных примесей и привнесенных компонентов на функционально значимые физико-химические свойства, химико-термическую и электрохимическую устойчивость, коррозионные свойства ионных жидкостей.

В данной главе рассмотрены некоторые аспекты влияния примеси воды на физико-химические, электрохимические и коррозионные свойства N,N'-диалкилимидазольных ИЖ с различными неорганическими и органическими анионами, а также смеси ИЖ с солями некоторых металлов и полимеров.

12.1. Физико-химические и электрохимические свойства имидазольных ионных жидкостей

12.1.1. Плотность

Плотность (ρ) является фундаментальным и одним из наиболее часто измеряемых свойств ионных жидкостей (ИЖ). Ионные жидкости, как правило, плотнее воды, что связано с большой молярной массой аниона [1]. Как показано в работе [2], плотность большинства ИЖ находится в пределах 1.2–1.5 г/см³. С другой стороны, значение ρ определяется упаковкой ионов кристаллической решетки, которая может стать более эффективной, если положительные и отрицательные ионы имеют одинаковый размер [1].

Влияние воды и температуры на плотность индивидуальных ИЖ на основе катиона 1-алкил-3-метилимидазолия с различными анионами, $[C_n\text{MIm}][X]$, где $n = 2, 3$ и 4 , $[X]^- = [\text{Br}^-]$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ и бис(трифторметилсульфонил)имид ($[\text{TFSI}]^-$ или $[\text{N}(\text{Tf})_2]^-$) и смесей $[C_4\text{MIm}][\text{Br}]$ с одноименными солями металлов $M^{+z}\text{Br}_z$ ($M^{+z} = \text{Ag}^+$, Cu^{+2} и Ta^{+5}), изучено методом денсиметрии (Anton Par DMA 4500) с привлечением классических методов волюмометрии и пикнометрии. В качестве примера на **рис. 12.1** приведены некоторые концентрационные и температурные зависимости плотности в сравнении с литературными данными [3–7].

Установлено, что гидрофильный $[C_4\text{MIm}][\text{Br}]$ с остаточным содержанием воды 2.6 масс.% при температуре 20 °С может находиться в состоянии переохлажденного расплава ($\rho = 1.30$ г·см⁻³) и твердой соли ($\rho = 1.43$ г·см⁻³). Фазовый переход *твердая соль* → *жидкость* сопровождается увеличением мольного объема (V) на величину ~ 10 %. При концентрации $\text{H}_2\text{O} \sim 45$ мол. % на изотермах плотности наблюдается экстремум (**рис. 12.1 а**), который свидетельствует о структурных изменениях, происходящих под влиянием молекул воды. Следует отметить, что в этих условиях при 20 °С в растворе ИЖ наблюдалось образование кристаллогидрата состава $[C_4\text{MIm}][\text{Br}] \times 0.5\text{H}_2\text{O}$ [8].

При добавлении AgBr , CuBr_2 и TaBr_5 плотность $[C_4\text{MIm}][\text{Br}]$ увеличивается [9–11]. Установлено, что в этом случае значения V , полученные из экспериментальных данных, больше, чем значения V , рассчитанные по уравнению аддитивности. При этом температурный коэффициент плотности ($\Delta\rho/\Delta T$), который более чувствителен к изменению температуры, имеет экстремальное значение в области концентрации соли 10–15 мол.% (**рис. 12.1 г**). Концентрационные и температурные изменения плотности исследуемых систем свидетельствуют о взаимодействии компонентов.

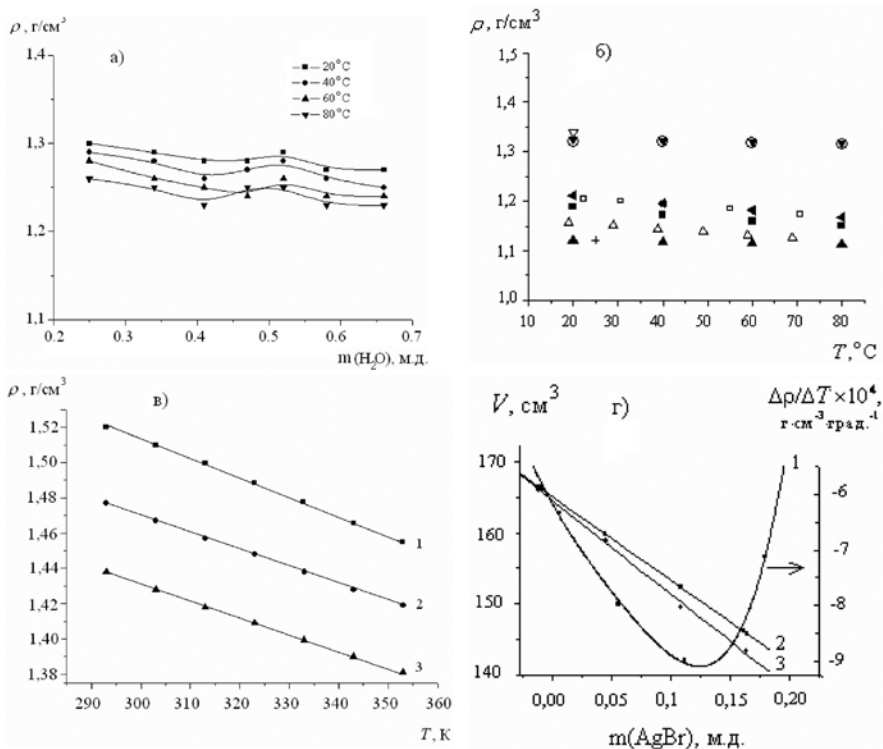


Рис. 12.1. а) Плотность ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ в зависимости от концентрации воды и температуры [8]. б) Температурная зависимость плотности ионных жидкостей $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$, $\text{X} = [\text{BF}_4]^-$ (■) [13], (+) [3], (□) [4], (◄) [5]; $[\text{NO}_3]^-$ (▲) [13], (Δ) [6]; $[\text{PO}_4]^{3-}$ (▼) [13], (◊) [7]; $[\text{HSO}_4]^-$ (◊) [13]. в) Температурная зависимость плотности ионных жидкостей $[\text{C}_n\text{MIm}][\text{TFSI}]$, $n = 2$ (1), 3 (2), 4 (3) [16]. г) Мольный объем V и температурный коэффициент плотности $\Delta\rho / \Delta t$ ионных жидкостей $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ в зависимости от концентрации AgBr ; 2 – закон аддитивности; 3 – экспериментальные данные (20 °C) [9–11]

Плотность ионных жидкостей $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$ (жидкая фаза, 0.2–0.3 масс.% H_2O , 20 °C) изменяется в ряду $[\text{PO}_4]^{3-} > [\text{HSO}_4]^- > [\text{Br}]^-$ (2.6 масс.% H_2O) $\gg [\text{BF}_4]^- > [\text{NO}_3]^-$ (1.75 масс.% H_2O) в соответствии с молекулярной массой, зарядом и размером аниона и удовлетворительно согласуется с литературными данными, представленными на **рис. 12.1 б** [8, 12]. Полученная закономерность означает, что ионная упаковка $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{HSO}_4]^-$ ИЖ более компактна, чем ионная упаковка $[\text{BF}_4]^-$ и $[\text{NO}_3]^-$ ИЖ [13]. С позиций внутри- и межмолекулярных взаимодействий, трехзарядный $[\text{PO}_4]^{3-}$ анион обеспечивает более высокое значение ρ за

счет сильных электростатических взаимодействий, водородная связь катиона $[C_4MIm]^+$ предпочтительней с $[HSO_4]^-$, чем с $[BF_4]^-$ анионом, что способствует более высокому значению плотности $[C_4MIm][HSO_4]$ [14]. Ионная жидкость с гидрофильным анионом $[NO_3]^-$ имеет наименьшее значение ρ , так как аккумулирует агрегаты ассоциированных молекул воды [15].

Плотность ионных жидкостей состава $[C_nMIm][TFSI]$ (~ 0.24 масс.% H_2O , $20^\circ C$), $n = 2-4$, уменьшается с увеличением числа углеродных атомов (n) алкильного заместителя и линейно ($R^2 \geq 0.999$) снижается с ростом температуры (**рис. 12.1 в**). Установлено, что с ростом n от 2 до 4 значения $\Delta\rho / \Delta T$ неравномерно изменяются в ряду $C_2 < C_3 \approx C_4$ [16]. Плотность ИЖ с короткоцепными радикалами в катионе 1-алкил-3-метилимидазолия $[C_{2-4}MIm][X]$ незначительно уменьшается с увеличением концентрации воды и температуры, увеличивается с ростом молекулярной массы аниона и уменьшается с увеличением длины алкильного заместителя, причем с ростом n от 2 до 4 значение плотности изменяется неравномерно.

12.1.2. Вязкость

Вязкость (η) является одним из важных свойств ионных жидкостей, определяется природой ионов, внутри- и межмолекулярными взаимодействиями. Вязкость ИЖ выше вязкости воды и в значительной мере зависит от содержания примесей, уменьшаясь с ростом температуры [1, 2].

Вязкость ионных жидкостей $[C_{2-4}MIm][X]$, в зависимости от природы аниона, содержания воды, неорганической соли и температуры, изучали методом вискозиметрии (Brookfield DVII+) [8–11]. Некоторые данные приведены на **рис. 12.2**. Анализ полученных результатов показал, что высушенный $[C_4MIm][Br]$ (1.78 масс.% H_2O) проявляет свойства высокоструктурированной, дилатантной жидкости, для которой значение η растет с увеличением скорости сдвига (D) (**рис. 12.2 а**). Обводненная соль ($H_2O \geq 3$ масс.%) является ньютоновской жидкостью, когда η не зависит от D [8]. При добавлении $AgBr$ в количестве < 19 мол.% полученная смесь ведет себя как бенгамовская жидкость, для которой характерно увеличение η в начальный период, а затем, при достижении предела текучести, она приобретает свойства ньютоновской жидкости. При концентрации $AgBr \geq 0.19$ мол.% бинарный расплав представляет собой дилатантную жидкость [9]. Аналогичные зависимости $\eta - D$ были получены для бромидов меди и тантала [10, 11], что свидетельствуют о взаимодействии компонентов с образованием крупных частиц. Кроме того, минимум, наблю-

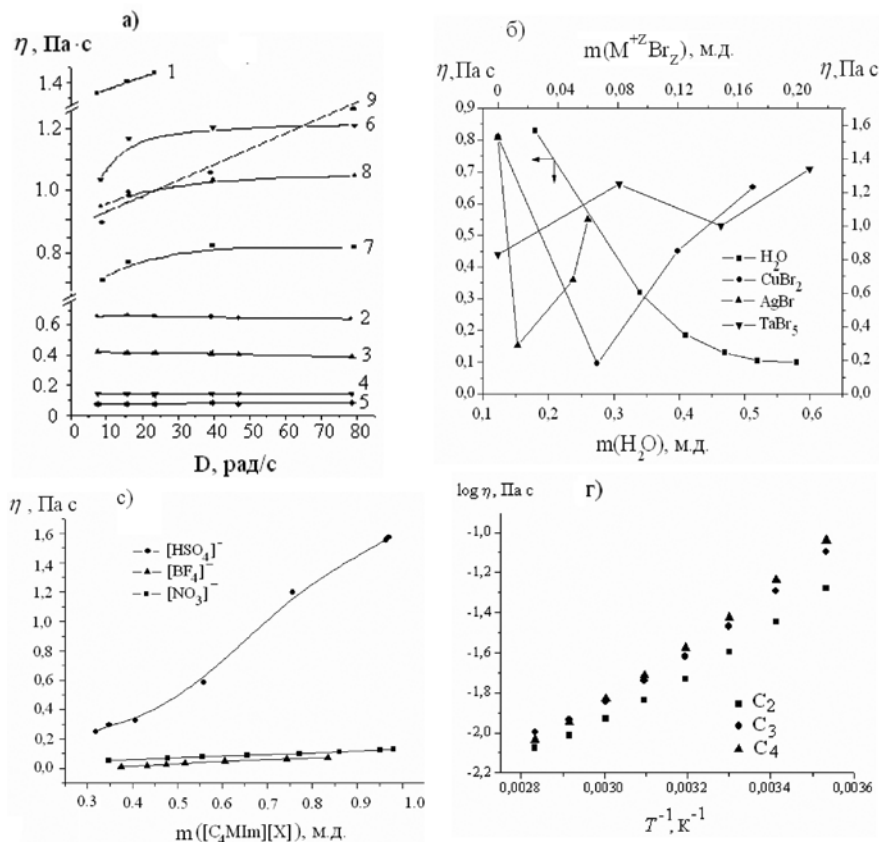


Рис. 12.2. а) Зависимость динамической вязкости (20 °C) ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ от скорости сдвига (D), C_{H_2O} (масс.%) = 1.78 (1), 3.0 (2), 4.0 (3), 7.0 (4), 8.6 (5) [8]; $[C_4MIm][Br]$ (1.78 масс.% H_2O)– $AgBr$ (6–9), C_{AgBr} (мол.%) = 0 (6), 12.0 (7), 17.0 (8), 19.0 (9) [9]. б) Зависимость динамической вязкости (20 °C) ионной жидкости $[C_4MIm][X]$ от содержания H_2O и соли $M^{+z}Br_z$ [9–10, 17]. в) Изотермы вязкости $[C_4MIm][X](1-m)H_2O$ (20 °C) в зависимости от мольной доли (m) ионных жидкостей [12, 13]. г) Влияние температуры на вязкость $[C_{2-4}MIm][TFSI]$ [16]

даемый на изотермах динамической вязкости в области низких концентраций соли (**рис. 12.2 б** [17]), также показывает, что сначала происходит разрушение псевдополимерной структуры ИЖ, а затем, с увеличением концентрации соли, – структурирование смеси за счет взаимодействия компонентов.

Установлено, что вязкость ИЖ $[C_4MIm][X]$ (0.2–0.3 масс.% H_2O , 20–25 °C), в зависимости от природы аниона, изменяется в ряду

$[\text{PO}_4]^{-3} \gg [\text{HSO}_4]^{-} \approx [\text{Br}]^{-}$ (2.6 масс.% H_2O) $\gg [\text{BF}_4]^{-} \approx [\text{NO}_3]^{-}$ (1.75 масс.% H_2O) [8, 12]. Ионная жидкость с $[\text{PO}_4]^{-3}$ анионом ($\eta = 11.462 \text{ Па}\cdot\text{с}$, 25°C [12]) является наиболее вязкой из всех изученных в настоящее время солей 1-бутил-3-метилимидазолия из-за сильных кулоновских взаимодействий трехзарядного фосфат-аниона. В отличие от плотности, вязкость исследуемых ИЖ резко уменьшается при добавлении воды. Это особенно заметно для очень вязких солей с анионами $[\text{HSO}_4]^{-}$ и $[\text{Br}]^{-}$ (рис. 12.2 б, в). Такое сильное падение вязкости объясняется уменьшением электростатического отталкивания между ионами, а также изменением состояния соли и воды при переходе от чистой к разбавленной ионной жидкости [18].

Зависимость вязкости от температуры для ИЖ, как правило, аппроксимируется эмпирическим уравнением Вогеля – Фулчера – Таммана, которое используется для описания свойств систем, способных к стеклообразованию [19]:

$$\eta = \eta_0 \exp[k_\eta / (T - T_0^n)],$$

где η_0 – предельная вязкость, k_η – константы, связанные с энергией активации Аррениуса для вязкости, T_0 – идеальная температура стеклования (K).

В качестве примера на рис. 12.2 г показаны зависимости $\log \eta$ от T^{-1} , полученные для ионных жидкостей $[\text{C}_{2-4}\text{MIm}][\text{TFSI}]$ [16]. Из приведенных данных следует, во-первых, что с ростом числа атомов углерода алкильного заместителя от 2 до 4 вязкость увеличивается неравномерно, $\text{C}_2 < \text{C}_3 \approx \text{C}_4$, а во-вторых, что с увеличением температуры вязкость уменьшается согласно уравнению Вогеля – Фулчера – Таммана ($R^2 \geq 0.999$). Очевидно, с ростом длины цепи алкильного радикала от C_2 до C_3 и от C_3 до C_4 , а следовательно, с ростом подвижности углеводородной цепи происходит изменение баланса сил электростатического, водородного, ван-дер-ваальсового и других взаимодействий, которые оказывают различное влияние на значение вязкости и, как следствие, вызывают неравномерное изменение свойств [20, 21].

12.1.3. Термодинамические характеристики

Термодинамические свойства, такие как температура плавления (T_m), кристаллизации (T_c), разложения (T_d) и стеклования (T_g), изменение теплоемкости при образовании стекла (ΔC_p), а также тепловые характеристики – энтальпия (ΔH_m , ΔH_c) и энтропия (ΔS_m , ΔS_c) фазовых переходов, позволяют определять нижний и верхний температурные пределы использования ионных жидкостей, учитывать изменения

фазового состояния при их применении. Ионные жидкости, по определению, имеют температуру плавления ниже 100 °С; большинство из них в обычных условиях являются жидкостями, некоторые могут оставаться в жидком и переохлажденном состоянии в области отрицательных температур. Значение T_m зависит от природы и размеров аниона и катиона, наличия водородных связей и отражает совершенство кристаллической структуры соли. Большинство ИЖ показывают переход стекла, который возникает, когда переохлажденная жидкость образует аморфную твердую фазу. Ионные жидкости могут быть термостойкими вплоть до 450 °С, но деградировать при длительном воздействии высоких температур. Термическая стабильность ионных жидкостей лимитируется, главным образом, устойчивостью аниона, прочностью связей гетероатомов с атомами углерода и водорода, а также силами Ван-дер-Ваальса и электростатическими взаимодействиями [1, 20–22].

Термодинамические свойства ионных жидкостей $[C_nMIm][X]$, в зависимости от природы аниона, содержания воды, растворенной в ИЖ неорганической соли и полимерного компонента (полиэтиленгликоля, PEG), исследовали методами DSC и TG анализа (DSC 204 F1 и TG 209 F1 фирмы NETZCH) [8, 12–14, 17, 23–25]. В качестве примера на **рис. 12.3** приведены некоторые экспериментально полученные DSC и TG-термограммы.

Анализ экспериментальных данных показал, что образование стекла характерно для всех гидрофильных ионных жидкостей 1-бутил-3-метилимидазолия (**рис. 12.3 а**). Значение T_g ионных жидкостей с близким содержанием воды (0.2–0.6) масс.% уменьшается в ряду $[Br]^- < [HSO_4]^- < [PO_4]^{-3}, < [BF_4]^- < [NO_3]^-$. Ионные жидкости $[PO_4]^{-3}$ и $[BF_4]^-$ при нагревании не плавятся, а, подобно аморфным полимерам, переходят в вязко-эластичное состояние. Ионные жидкости $[Br]^-$, $[HSO_4]^-$ и $[NO_3]^-$ показывают фазовые переходы кристаллизации и плавления, разность ($T_m - T_c$), равная величине переохлаждения, составляет, соответственно, 47.0, 26.6 и 22.4 °С (**рис. 12.3 а**) [8, 12–14]. На примере бромидной ионной жидкости показано, что значения T_g и T_m уменьшаются с увеличением содержания воды (**рис. 12.3 б**), которая дестабилизирует кристаллическую решетку, приводя к аморфизации соли, поэтому фазовые переходы кристаллизации и плавления не воспроизводятся в циклах второго нагрева ионной жидкости с содержанием $H_2O > 1\%$ (**рис. 12.3 б**) [8]. Гидрофобная ионная жидкость $[C_2MIm][TFSI]$ (0.242 масс.%), показывала воспроизводимые фазовые переходы плавления и кристаллизации (**рис. 12.3 в**). При этом стеклование, которое наблюдалось в первом цикле, не воспроизводилось во втором цикле, так как включенная в структуру ИЖ вода была удалена в

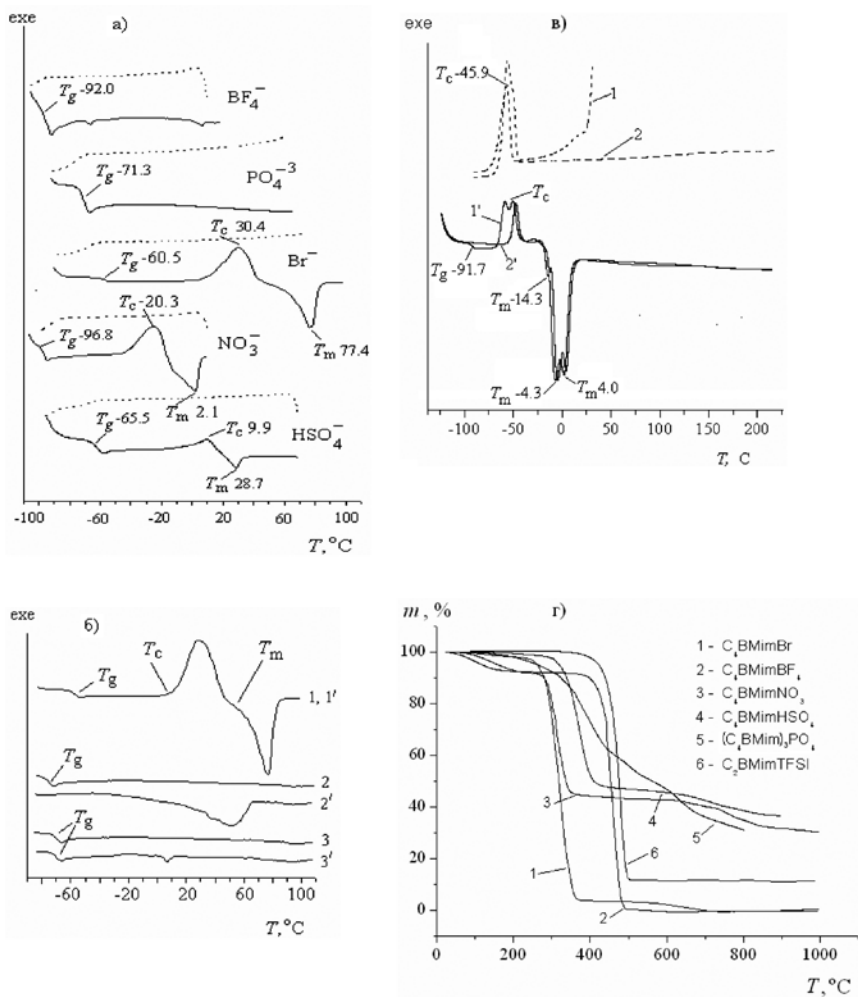


Рис. 12.3. DSC-термограммы (— нагрев, ---- охлаждение, скорость 10 K/мин) ионных жидкостей: а) $[C_4Mim][X]$ (0.2–0.6 масс.% H_2O) [8, 12–14]; б) $[C_4Mim][Br]$, H_2O (масс. % 0.64 (1, 1'), 1.78 (2, 2'), 2.6 (3, 3'), (1–3) первый и (1'–3') второй циклы [8]; в) $[C_2Mim][TFSI]$ (1, 1') – первый и (2, 2') – второй циклы [23]; г) TG-термограммы ионных жидкостей $[C_nMim][X]$ [8, 12–14, 23]

результате первого нагрева до $250\ ^\circ C$ и / или охлаждения до $-110\ ^\circ C$, что установлено в опытах при медленном охлаждении (2 K/мин) образцов увлажненной и высушенной под вакуумом соли [23]. Из

рис. 12.3 в следует, что исследуемая ионная жидкость $[C_2Mim][TFSI]$ образует три кристаллические мезофазы (кр I, кр II и кр III), которым соответствуют три фазовых перехода с разными значениями T_m (°C): кр III $\rightarrow$ кр II (-14.3), кр II $\rightarrow$ кр I, (-4.3) и кр I $\rightarrow$ жидкость (4.0) [23].

Термическая устойчивость в зависимости от природы аниона уменьшается в ряду $[TFSI]^- \approx [BF_4]^- > [HSO_4]^- > [Br]^- \approx [NO_3]^-$ (**рис. 12.3 г**) с увеличением гидрофильности аниона. Деструкция ионных жидкостей с анионами $[Br]^-$ и $[BF_4]^-$ протекает практически с полной потерей массы; разложение солей с кислородсодержащими анионами дает до 10–30 % зольного остатка. Деструкция $[PO_4]^{3-}$ осложнялась нежелательным кислотным гидролизом с образованием агрессивных продуктов термолитиза [8,12–14,23].

Изучение ионной жидкости $[C_4Mim][Br]$ (2.6 масс.% H_2O) в присутствии $AgBr$ и $TaBr_5$ показало, что с увеличением концентрации неорганической соли значения T_m уменьшаются, T_g увеличиваются (**рис. 12.4 а**), что связано с образованием комплексных анионов $[AgBr_2]^-$ и $[TaBr_6]^-$ за счет координации галогидного иона [9, 10].

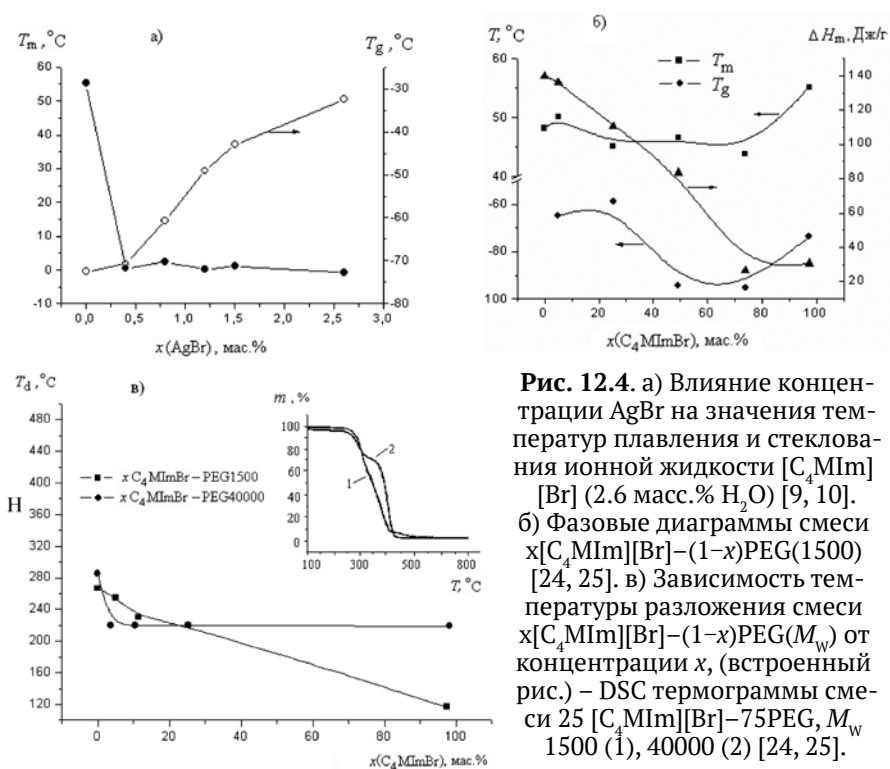


Рис. 12.4. а) Влияние концентрации $AgBr$ на значения температур плавления и стеклования ионной жидкости $[C_4Mim][Br]$ (2.6 масс.% H_2O) [9, 10]. б) Фазовые диаграммы смеси $x[C_4Mim][Br]-(1-x)PEG(1500)$ [24, 25]. в) Зависимость температуры разложения смеси $x[C_4Mim][Br]-(1-x)PEG(M_w)$ от концентрации x , (встроенный рис.) – DSC термограммы смеси 25 $[C_4Mim][Br]-75PEG$, M_w 1500 (1), 40000 (2) [24, 25].

Исследование смеси $x[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ (2.6 масс.% H_2O) – $(1-x)\text{PEG}$ (M_w 200–40000) [24, 25], показало, что если $M_w < 6000$ и $20 < x$ (масс.%) < 80 , то при смешении компонентов образуется устойчивый гомогенный композит в виде прозрачного вязкого расплава (M_w 200 и 400) или воскообразной массы (M_w 1500 и 6000). На диаграммах фазового состояния таких композитов значения T_g , T_m и энтальпии плавления ΔH_m стремятся к минимуму (**рис. 12.4 б**), термическая деструкция протекает в одну стадию, значения температуры разложения T_d уменьшаются с увеличением содержания ИЖ (**рис. 12.4 в**). Установлено, что вода, включенная в состав композита вместе с ИЖ, прочно удерживается полимерной матрицей и не проявляет себя на TG-кривых при нагревании образца [24].

12.1.4. Электропроводность

При определении возможности практического применения ионных жидкостей в электрохимии и электрохимических устройствах одним из ключевых физико-химических свойств является электропроводность. Ионная подвижность, которая в значительной степени определяет электропроводность, зависит от химической природы и размеров катиона и аниона ионной жидкости [13, 16, 26–38 и др.]. Для описания температурной зависимости удельной электропроводности стеклющихся жидкостей, к которым также относятся ИЖ, предложено несколько эмпирических уравнений (Adam – Gibbs, Vogel – Fulcher – Tammann (VFT), Šantić с соавторами, Mauro с соавторами и др.) [30]. Для ИЖ наиболее часто применяют уравнение VFT, однако отмечено, что в области положительных температур применимо уравнение Аррениуса [26].

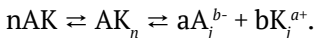
Влияние примеси воды и природы аниона на электропроводность ионных жидкостей с катионом $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$

Соли 1-бутил-3-метилимидазолия с анионами $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{TFSI}]^-$, $[\text{OTf}]^-$ являются довольно популярными объектами исследования. В меньшей степени изучены соли $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{NO}_3]$, $[(\text{C}_4\text{MIm})_3][\text{PO}_4]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{HSO}_4]$. Ионные жидкости с катионом $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$ и с анионами $[\text{Br}]^-$, $[\text{NO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ довольно гигроскопичны; равновесное содержание воды в открытой системе достигает соответственно ~ 11 масс.%, ~ 12 масс.%, ~ 7 масс.%, ~ 6.5 масс.% и ~ 2 масс.% [13]. Несмотря на это, ионные жидкости с заметно различающейся гигроскопичностью, например $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ и $[(\text{C}_4\text{MIm})_3][\text{PO}_4]$, неограниченно смешиваются с водой.

Вода, как известно, является «вездесущей» примесью ионных жидкостей [26]. Обычно молекулы воды изолированы друг от друга либо объединены в небольшие кластеры. В хлориде диметилимидазолия с небольшими примесями воды молекула H_2O прочно связана с двумя ионами хлора, образуя отрицательно заряженные частицы $[\text{O}(\text{HCl})_2]^-$, но в системах с 75 мол.% H_2O обнаруживается непрерывная перколяционная сетка воды [39].

Галоиды $\text{N,N}'$ -диалкилимидазолия характеризуются наиболее высокой гидрофильностью. Процесс поглощения атмосферной влаги солью $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ сопровождается изменением ее агрегатного состояния (тв. $\rightarrow$ ж.). BMImBr с содержанием воды 1.8–2.6 масс.% (соответствует 18–25 мол.%) может находиться как в твердом состоянии, так и в состоянии переохлажденного расплава [8]. В **табл. 12.1** приведены значения удельной электропроводности (κ) данной соли в зависимости от содержания примеси воды. Электропроводность соли в твердом состоянии снижается почти в два раза, но остается достаточно высокой, что, вероятно, обусловлено высокой дефектностью кристаллов $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ и подвижностью ионов в присутствии примеси воды.

Зависимость κ_{BMImBr} и $\kappa \cdot \eta$ от содержания воды имеет максимум при 7–8 масс. % (~ 50 мол.%) H_2O (**рис. 12.5**) [8, 40], как это свойственно системам с выраженным взаимодействием компонентов (молекул и продуктов диссоциации соли, в том числе автокомплексов электролита, молекул воды) [41, 42]:



Оценка величины числа автокомплексования n , проведенная в области концентраций до 50 мол.% $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$, дает значение $n = 9$; эффективная энергия активации удельной электропроводности E_κ в той же области концентраций воды имеет минимальное значение (**табл. 12.1**), что связано с различным типом взаимодействия компонентов системы $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{H}_2\text{O}$ при содержании примеси воды более и менее 50 мол.% и образованием при $C_{\text{H}_2\text{O}} \cong 50$ мол.% конгруэнтно плавящегося кристаллогидрата. При соотношении компонентов 1:1 происходит структурная перестройка *расплав* (< 50 мол.% H_2O) $\leftrightarrow$ *раствор* (> 50 мол.% H_2O).

Температурная зависимость удельной электропроводности $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ в изученном диапазоне примеси воды удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса ($R^2 = 0.999$); абсолютный (α) и относительный (β) коэффициенты электропроводности приведены в **табл. 12.1**. Следует отметить, что при содержании H_2O около 50 мол.% и более величина β принимает значение 0.024, что близко к значению

Таблица 12.1. Концентрационные параметры системы $[C_4MIm][Br]-H_2O$, значения удельной электропроводности при 293.15 K, температурных коэффициентов и эффективной энергии активации удельной электропроводности (температурный интервал 293.15–253.15 K) [8, 40]

Содержание воды, масс. %	X_{H_2O} , мол. %	C, моль·л ⁻¹		κ , См·м ⁻¹	α , См·м ⁻¹ ·град ⁻¹	β , град ⁻¹	E_κ , кДж·моль ⁻¹
		$[C_4MIm][Br]$	H_2O				
1.8	18	5.83	1.3	0.014*	0.009	0.046	58.3
2.6	25	5.78	1.88	0.016* 0.027	0.013	0.031	48.3
4.2	34	5.65	3.01	0.076	0.020	0.030	40.4
5.5	41	5.52	3.9	0.229	0.037	0.026	33.5
7.0	48	5.44	4.98	0.463	0.042	0.024	27.0
8.6	53	5.34	6.09	0.675	0.053	0.024	25.0
10.0	57	5.22	7.06	0.548	0.050	0.024	26.2

* твердая соль

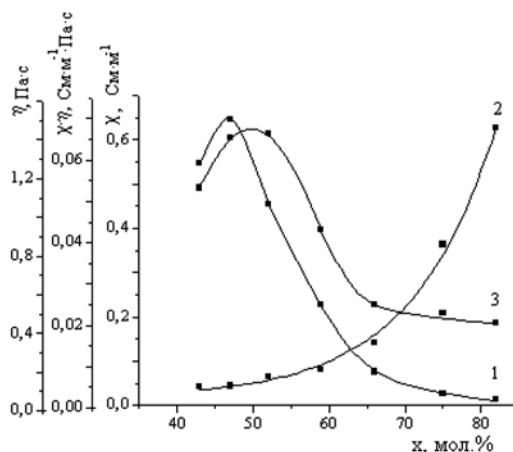


Рис. 12.5. Изотермы удельной электропроводности κ (1), вязкости η (2) и величины $\kappa \cdot \eta$ (3) системы $[C_4MIm][Br]-H_2O$. Температура 293.15 K [40]

относительного температурного коэффициента электропроводности водных растворов солей ($\beta = 0.022$ [43]).

Электропроводность $[C_4MIm][HSO_4]$ возрастает при увеличении содержания воды (рис. 12.6) подобно тому, как показано в обзоре [44] для некоторых солей диалкилимидазолия. Аналогично влияет данная примесь на электропроводность $[C_4MIm][NO_3]$ и $[(C_4MIm)_3][PO_4]$.

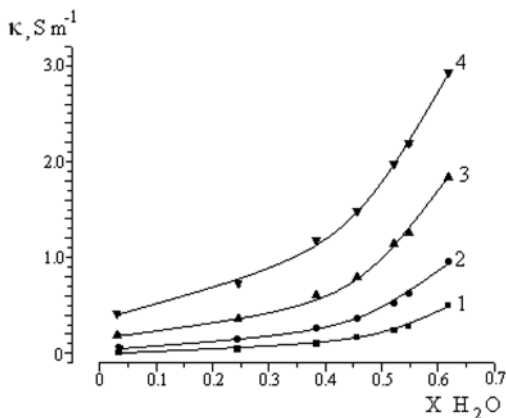


Рис. 12.6. Изотермы удельной электропроводности бинарной системы $[C_4MIm][HSO_4]-H_2O$. Температура 293.15 К (1), 313.15 К (2), 333.15 К (3) и 353.15 К (4) [13]

Изотермы электропроводности систем $[C_4MIm][BF_4]-H_2O$ (**рис. 12.7**) и $[C_4MIm][Br]-H_2O$ (**рис. 12.5**) схожи. Как и бромид, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия способен образовывать кристаллогидраты состава $[C_4MIm][BF_4] \times 0.5H_2O$ при соотношении компонентов 1:1. Низковязкие $[C_4MIm][BF_4]$ и $[C_4MIm][NO_3]$ показывают линейное поведение в координатах $\lg \kappa - T^{-1}$; аналогичные зависимости значи-

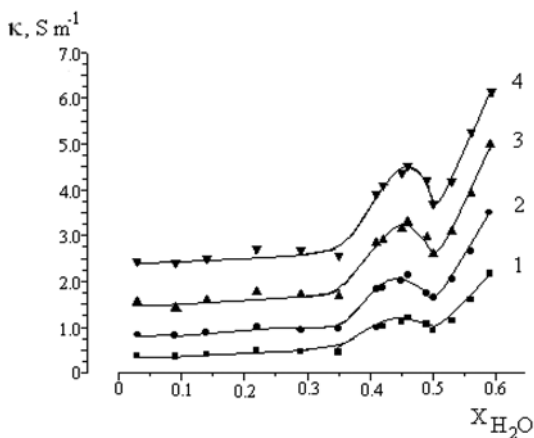


Рис. 12.7. Изотермы удельной электропроводности бинарной системы $[C_4MIm][BF_4]-H_2O$. Температура 293.15 К (1), 313.15 К (2), 333.15 К (3) и 353.15 К (4) [13]

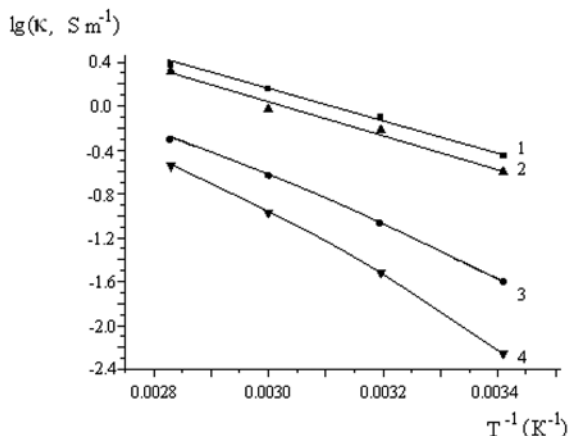


Рис. 12.8. Температурные зависимости электропроводности обводненных ИЖ (8.5 мол.% H_2O): 1 – $[C_4MIm][BF_4]$; 2 – $[C_4MIm][NO_3]$; 3 – $[C_4MIm][HSO_4]$; 4 – $[(C_4MIm)_3][PO_4]$ [13]

тельно более вязких $[C_4MIm][HSO_4]$ и $[(C_4MIm)_3][PO_4]$ отклоняются от линейности (рис. 12.8).

При расширении температурного диапазона измерений в область отрицательных температур на зависимостях $lg \kappa - T^{-1}$ для ионных жидкостей $[C_4MIm][PF_6]$, $[C_4MIm][OTf]$, $[C_4MIm][TFSI]$ можно выделить два хорошо выраженных линейных участка (рис. 12.9, $R^2 \geq 0.99$) с точкой перегиба при температуре $t_m > t > t_{fr}$ (t_m – температура плавления, t_{fr} – температура замерзания) [38]. Первая область соответствует жидкофазному состоянию ИЖ и характеризуется близкими и относительно низкими значениями E_κ (табл. 12.2), что согласуется с литературными данными [30]. Для второй температурной области значения E_κ примерно в 3 раза превышают таковые, найденные для жидкого состояния, и зависят от природы аниона. Тот факт, что изменение значения E_κ происходит при температуре $t > t_{fr}$, свидетельствует о едином механизме удельной электропроводности в существенно переохлажденных расплавах и в полностью замерзшей ИЖ. Начальная стадия процесса замерзания визуально определяется как образование твердой соли между электродами кондуктометрической ячейки. Измеренная t_{fr} ИЖ значительно выше, чем температура стеклования, и более низкая, чем температура кристаллизации.

В табл. 12.2 также приведены значения *напряжения искрения* (U_{sp}) – напряжения, при котором на поверхности оксидированного алюминиевого анода в данном электролите появляются мелкие искры. Этот

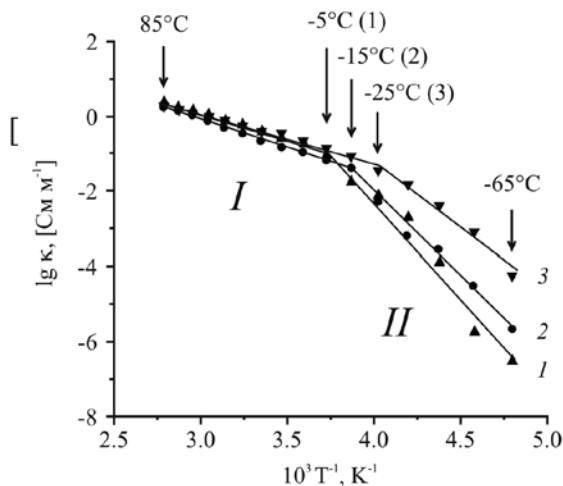


Рис. 12.9. Температурные зависимости удельной электропроводности ионных жидкостей в координатах Аррениуса: 1 – $[C_4MIm][OTf]$; 2 – $[C_4MIm][PF_6]$; 3 – $[C_4MIm][TFSI]$ [38].

Таблица 12.2. Электропроводность (κ), температура замерзания ($t_{\text{з}}$), напряжение искрения ($U_{\text{сп}}$) и энергия активации электропроводности (E_{κ}) солей 1-н-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами [38]

Свойство	Ионные жидкости		
	$[C_4MIm][PF_6]$, 0.25 масс.% H_2O	$[C_4MIm][OTf]$, 1.76 масс.% H_2O	$[C_4MIm][TFSI]$, 0.04 масс.% H_2O
κ , $Cm \cdot m^{-1}$			
85 °C	1.723	2.367	1.862
25 °C	1.187	0.416	0.390
-25 °C	0.005	0.008	0.036
$t_{\text{з}}$, °C	-27	-37	-46
$U_{\text{сп}}$, В	170	147	222
E_{κ} , кДж моль ⁻¹			
I	29	26	25
II	84	68	76

параметр особенно важен при разработке электролитов для оксидно-электролитических конденсаторов, так как определяет интервал рабочего напряжения изделия и зависит от температуры, природы и концентрации электролита, его электропроводности. Следует отметить, что в изученной группе ИЖ значения $U_{\text{сп}}$, измеренные при 20 °C, снижаются с увеличением содержания примеси воды.

Значительное количество работ посвящено исследованию влияния структурных особенностей катиона N,N'-диалкилимидазолия на физико-химические свойства ИЖ [3, 19, 31, 33, 45–53 и др.]. В частности, отмечается снижение электропроводности ИЖ при увеличении длины цепи алкильного заместителя. Такое изменение свойств связывают со снижением подвижности алкильного заместителя при увеличении числа атомов углерода (n) в линейной цепи, причем изменение этих свойств показывает как линейное, так и более сложное поведение [33, 53, 54]. Подавляющее большинство исследователей рассматривает соли с четным значением числа атомов углерода в алкильном заместителе, и наиболее резкое изменение электропроводности при последовательном увеличении “ n ” в представленных рядах солей установлено для пары $[C_2MIm]^+ - [C_4MIm]^+$. Более подробное рассмотрение этого эффекта на примере трех ионных жидкостей – бис(трифторметилсульфонил)имидов 1-алкил-3-метилимидазолия ($[C_nMIm][TFSI]$, $n = 2, 3, 4$), насыщенных парами воды при комнатной температуре, показало, что снижение удельной электропроводности неравномерно в ряду $n = 2, 3$ и 4, и различия значений κ для пары $n_{2,3}$ существенно больше, чем для пары $n_{3,4}$ (рис. 12.10): $\Delta\kappa = 4.2 \times 10^{-3}$ и 1.4×10^{-3} См·см $^{-1}$ соответственно при температуре 303 К. То есть наиболее резкое изменение электропроводности происходит при замене этилрадикала на пропил-радикал, а электропроводность $[C_3MIm][TFSI]$ и $[C_4MIm][TFSI]$ различается незначительно [16]. Та же тенденция обнаружена для вязкости и произведения Вальдена ($\Lambda\eta^\alpha = \text{const}$, где Λ – молярная электропроводность, α – показатель степени) этих ИЖ. Показано, что степень ионности выражена сильнее у $[C_2MIm][TFSI]$, чем у $[C_3MIm][TFSI]$ и $[C_4MIm][TFSI]$, хотя все они обладают достаточно высокой степенью ионности. Незначительное отличие в свойствах $[C_3MIm][TFSI]$ и $[C_4MIm][TFSI]$, обособленное положение $[C_2MIm][TFSI]$,

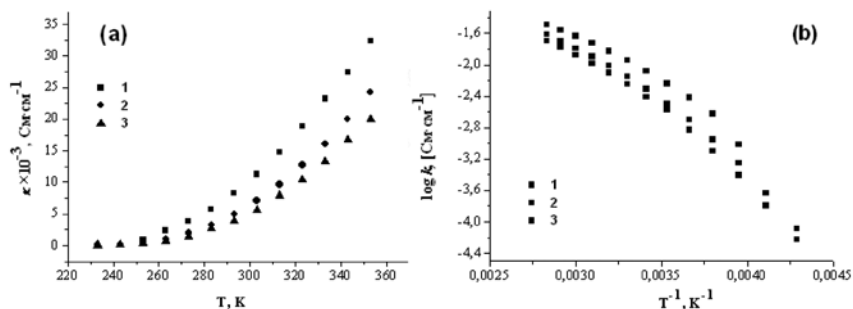


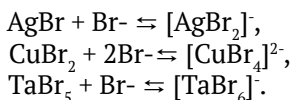
Рис. 12.10. Зависимость (а) κ от температуры и (б) $\lg \kappa$ от T^{-1} для $[C_2MIm][TFSI]$ (1), $[C_3MIm][TFSI]$ (2) и $[C_4MIm][TFSI]$ (3) [16]

по-видимому, связаны с различным вкладом сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей в межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия в исследуемых ионных жидкостях.

Растворы бромидов серебра, меди и тантала в $[C_4MIm][Br]$

При смешении галоидных ионных жидкостей и галоидов металлов, как отмечается во многих публикациях [55–59], возникают сложные анионные равновесия, которые зависят как от типа, так и от концентрации присутствующего иона металла. Результатом этих взаимодействий является образование металлсодержащих анионов, таких как $[AlCl_4]^-$, $[InCl_4]^-$, $[NiCl_4]^{2-}$, $[CuCl_2]^-$, $[ZnCl_3]^-$ – и др. Так, например, при смешении $ZnCl_2$ и хлорида 1-этил-3-метилимидазолия возможно получение комплексных анионов состава $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, а также полиядерных комплексных анионов $[Zn_2Cl_5]^-$, $[Zn_3Cl_7]^-$ [56]. В хлоркупратных ионных жидкостях с Cu (I) показано присутствие анионов $[CuCl_2]^-$, $[Cu_2Cl_3]^-$, $[Cu_3Cl_4]^-$ [57] и т. п. Электропроводность расплавов является свойством, чувствительным к подобным взаимодействиям.

При комнатной температуре $[C_4MIm][Br]$ обычно находится в состоянии переохлажденного расплава, компоненты которого в значительной степени ассоциированы [8, 40], но при смешении этой ИЖ с другими солями может наблюдаться распад ассоциатов. Так, установлено [11, 60, 61], что на изотермах удельной электропроводности смесей $[C_4MIm][Br]-AgBr$ и $[C_4MIm][Br]-CuBr_2$ наблюдается максимум в области малых (1,5–8 мол.%) концентраций $AgBr$ или $CuBr_2$, который коррелирует с минимумом на изотермах вязкости этих электролитных систем. Но при дальнейшем увеличении концентрации бромидов металлов величина κ снижается, причем более существенно в ионной жидкости, содержащей $AgBr$. В отличие от растворов солей серебра и меди в $[C_4MIm][Br]$, даже сравнительно малые добавки $TaBr_5$ к ионной жидкости-растворителю приводят к резкому снижению электропроводности вследствие формирования сильно полимеризованной структуры жидкости, обладающей тиксотропными свойствами [17]. Поскольку растворение $AgBr$ (или $CuBr_2$, или $TaBr_5$) в $[C_4MIm][Br]$ протекает благодаря реакции комплексообразования соли металла с анионами галоидной ионной жидкости, то снижение электропроводности при увеличении концентрации этих солей можно считать следствием образования крупных комплексных металлсодержащих анионов со сниженной подвижностью по реакциям [10, 62, 61]:



Отсутствие перегибов на концентрационных зависимостях удельной электропроводности этих ионных жидкостей свидетельствует о постоянстве состава комплексных ионов в исследуемых интервалах соотношений компонентов смесей. Зависимости величины $\lg \kappa$ от T^{-1} нелинейны для ИЖ $[C_4MIm][Br]-AgBr$, что в целом характерно для ионных жидкостей, и близки к линейным для систем $[C_4MIm][Br]-CuBr_2$ и $[C_4MIm][Br]-TaBr_5$.

Композиты «полимер – ионная жидкость с катионом $[C_4MIm]^+$ »

Известно, что ионные жидкости в электролитных полимерных системах могут играть роль как носителя заряда, так и нелетучего пластификатора. Внедрение высокоэлектропроводных ИЖ в полимерную матрицу прямым смешением с полимером [62–64] или “*in situ*” полимеризацией исходных мономеров в ИЖ как растворителях [65–67], приводит к увеличению проводимости, термостабильности и эластичности полимера. Весьма эффективными компонентами полимерных электролитов с высокой ионной проводимостью оказались соли на основе катионов имидазолия – тетрафторбораты, трифлаты, галогениды и другие.

Вместе с тем, при гетерогенном допировании непроводящей фазы добавками ионного проводника, проводимость получаемых композитов зависит от многих факторов: проводимости индивидуальных компонентов, их концентрации, формы, размера и взаимного расположения однофазных областей [68–70]. У каждой гетерогенной системы типа *изолятор – проводник* существует перколяционный порог, т. е. некоторое значение концентрации, при приближении к которой наблюдается резкое изменение проводимости. Рост проводимости обусловлен образованием непрерывного проводящего кластера в точке перколяционного перехода. Например, в работе [71] при изучении ионной проводимости тонкопленочных композитов *полиметилметакрилат (ПММА) – $[C_4MIm][PF_6]$* (рис. 12.11) установлено, что зависимость удельной объемной проводимости σ и $\lg(\sigma_{\text{компл.}}/\sigma_{\text{BMImPF}_6})$ от содержания полимера имеет S-образный вид (рис. 12.12).

Точка перегиба на кривой (рис. 12.12 б) соответствует $n = p$ (n – объемная концентрация непроводящего компонента гетерогенной системы, p – логарифмический порог перколяции). Это означает, что при больших n пленка обладает изолирующими свойствами, а при $n = p$ появляется электропроводность. Логарифмический порог перколяции зависит от химической природы компонентов гетерогенной системы и может смещаться в область более высоких концентраций неэлектропроводного компонента. Для рассматриваемой системы $n = 0.5$, а $\sigma = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25 °С.

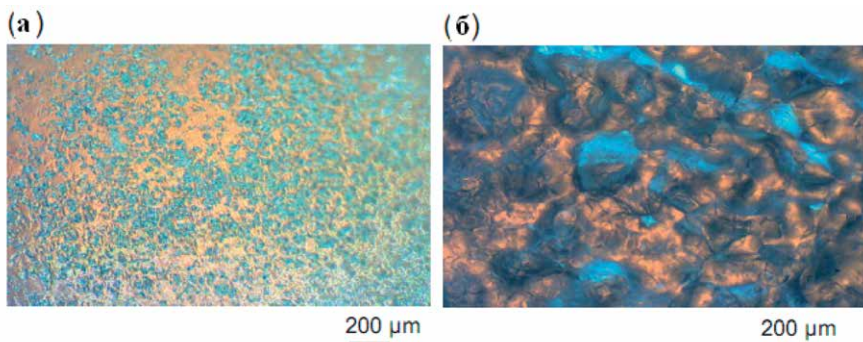


Рис. 12.11. Микрофотографии ($\times 40$) пленок ПММА/ $[C_4MIm][PF_6]$ при соотношении компонентов 1:1, сформированных в ацетоне (а) и хлороформе (б) [72]

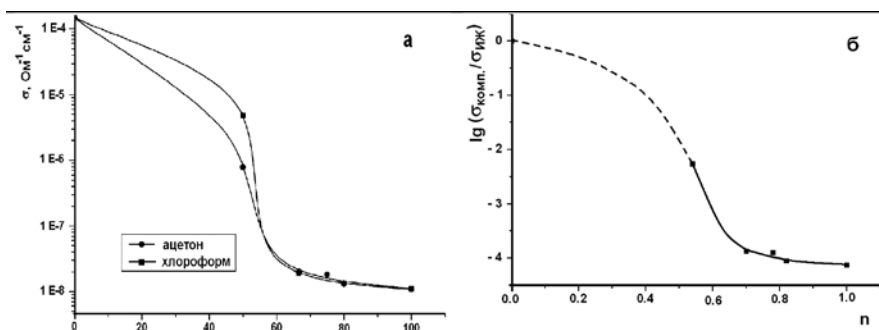


Рис. 12.12. Зависимость а) удельной объемной электропроводности и б) $\lg(\sigma_{\text{комп.}}/\sigma_{C_4MImPF_6})$ от содержания ПММА в тонкопленочном композите [71]

Гидрофильные полимеры, например, полиэтиленгликоль с не слишком высокой степенью полимеризации, могут образовывать устойчивые смеси с гидрофильными ИЖ. В работе [24] показано, что в расплавленном состоянии PEG_{1500} хорошо совместим с $[C_4MIm][Br]$ в широком диапазоне составов и образует прозрачные, фазово-устойчивые композиты. Однако PEG_{40000} образует с этой ИЖ мутные, расслаивающиеся во времени смеси. После охлаждения обе смеси застывают в виде непрозрачной однородной массы. Уже при массовом соотношении PEG_{1500} - $[C_4MIm][Br]$ 3:1 (содержание примеси воды 40 мольн.%) образуется фазово-устойчивый композит, а электропроводность смеси возрастает при увеличении содержания ИЖ, причем

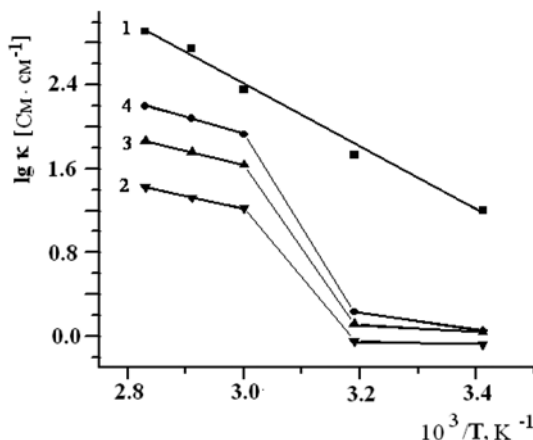


Рис. 12.13. Зависимость $\lg \kappa$ от T^{-1} для композитов PEG-[C₄MIm][Br]-H₂O при соотношении компонентов, масс. %: 0–98.7–1.3 (1), 94.0–5.0–1.0 (2), 87.2–11.4–1.4 (3), 72.7–25.3–2.0 (4) [24]

изменение агрегатного состояния смеси в температурном диапазоне 40–60 °С сопровождается скачкообразным изменением электропроводности (рис. 12.13). При комнатной температуре данные смеси имеют электропроводность на уровне 10^{-5} См·см⁻¹, характерную для большинства твердых растворов солей в полимерах [66, 72]. Температурное поведение расплава подчиняется уравнению Аррениуса, а величина эффективной энергии активации удельной электропроводности составляет 20–30 кДж/моль⁻¹ и линейно снижается с уменьшением содержания ИЖ в композите.

12.1.5. Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в ионных жидкостях

Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в ионных жидкостях в значительной степени определяют уникальные физико-химические свойства этих соединений. Взаимодействие катиона и аниона в молекуле, например 1-бутил-3-метилимидазолия [C₄MIm][X] (рис. 12.14), происходит, главным образом, за счет сильных электростатических связей и более слабых водородных связей C–H...X, в основном через атомы водорода, связанные с углеродными атомами ароматического кольца и алифатических заместителей. Ионы одной молекулы через Н-связи взаимодействуют с ионами другой молекулы, образуя протяженную трехмерную структуру [73–76].

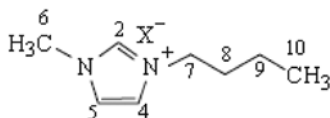


Рис. 12.14. Структура ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$.

Внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия в ионных жидкостях 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$ и взаимодействия с одноименными неорганическими солями и полимерами различной природы исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии (Avatar 360 FT-IR ESP) [8, 14, 70, 77–83]. ИК-спектры пропускания $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$ с гидрофильными анионами $[\text{Br}^-]$, $[\text{HSO}_4^-]$, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]$ ($[\text{OTf}^-]$) и гидрофобными анионами $[\text{BF}_4^-]$, $[\text{PF}_6^-]$ и $[\text{TFSI}^-]$ приведены на **рис. 12.15**.

В спектрах ИЖ выделяются две основные области спектра: первая из них при частоте $\nu > 2700 \text{ см}^{-1}$ связана с валентными колебаниями С–Н-связей ароматического кольца и алифатических заместителей, вторая – при $\nu < 1700 \text{ см}^{-1}$ – с валентными и деформационными колебаниями связей различных атомных групп катиона и аниона. Известно, что две (иногда три) полосы в области $3000\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям спаренных ароматических атомов С4–Н,

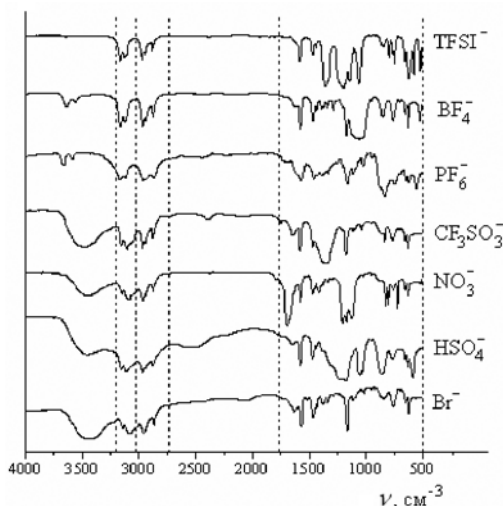


Рис. 12.15. ИК-Фурье спектры пропускания ионных жидкостей $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{X}]$ [8, 14, 71, 77]

C5–H и C2–H, три или четыре полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ – к колебаниям C–H-связи алифатических групп CH_2 и CH_3 [73–75]. Образование водородной связи C–H $\cdots$ X вызывает удлинение C–H-связи и сдвиг соответствующей полосы в низкочастотную область спектра (красный сдвиг, $+\Delta\nu$); ослабление водородной связи C–H $\cdots$ X вызывает укорачивание C–H-связи и сдвиг в высокочастотную область спектра (синий сдвиг, $-\Delta\nu$) [76]. Смещения характеристических частот или появление новых полос в ИК-спектре являются признаком внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Анализ **рис. 12.15** показал, что в ионных жидкостях $[\text{Br}]^-$, $[\text{HSO}_4]^-$, $[\text{NO}_3]^-$ и $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ существуют сильные водородные связи C2–H $\cdots$ X, это приводит к значительному перекрытию ароматического и алифатического участков спектра. В спектрах ионных жидкостей $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ и $[\text{TFSI}]^-$ эти участки разделены, что свидетельствует о слабых водородных взаимодействиях ионов.

Исследования показали, что ионные жидкости через водородные связи могут взаимодействовать с одноименными солями металлов и полимерами, молекулы которых содержат акцепторы и / или доноры протонов. При этом в ИК-спектрах полученных композитов наблюдаются сдвиги характеристических частот относительно этих частот в спектрах исходных компонентов. Молекулярные структуры некоторых полимеров приведены на **рис. 12.16**.

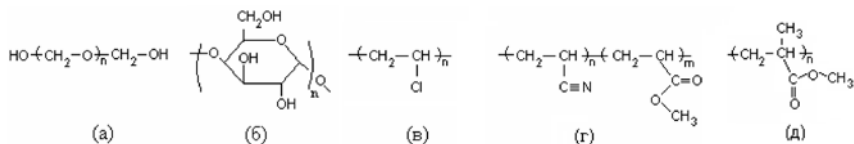


Рис. 12.16. Структуры полимеров (а) полиэтиленгликоля PEG, (б) гидратцеллюлозы HC, (в) поливинилхлорида PVC, (г) полиакрилонитрил-со-метилакрилата PAN-со-MA и (д) полиметилметакрилата PMMA

На **рис. 12.17 а** в качестве примера приведены сдвиги частот в спектре ионной жидкости C_4MImBr (2.6 масс.% H_2O) в присутствии солей AgBr , TaBr_5 , из которых следует, что при добавлении бромидов серебра и тантала наблюдаются разнонаправленные сдвиги $\Delta\nu\text{C2-H}$ и $\Delta\nu\text{C4,5-H}$, значения которых изменяются с увеличением концентрации соли. Синие сдвиги $\Delta\nu\text{C2-H}$, наблюдаемые во всей концентрационной области TaBr_5 и при концентрации $\text{AgBr} > 18$ масс.%, свидетельствует о взаимодействии компонентов в основном через водородную связь C2–H $\cdots$ Br $\cdots$ (M^{+2}Br_2) [77].

Спектры смеси состава $x\text{C}_4\text{MImBr}$ (2.6 масс.% H_2O) – PEG400 в области концентрации ионной жидкости $x < 50$ масс.% характеризуются

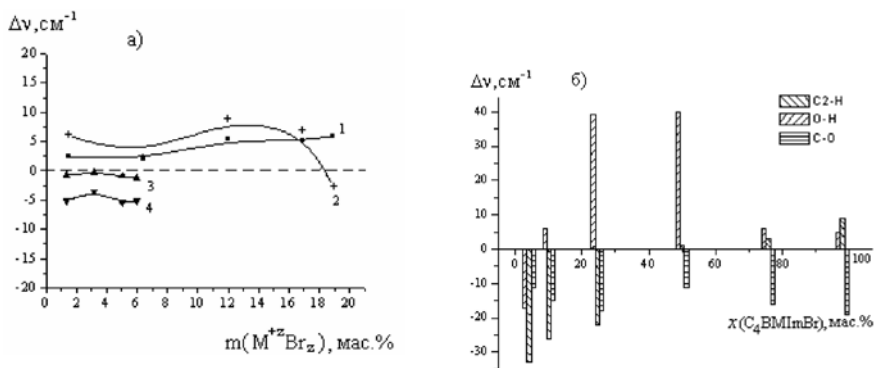


Рис. 12.17. Сдвиги характеристических частот в ИК спектрах систем (а) $[C_4MIm][Br]$ (2.6 масс.% H_2O) – $M^{+}Br_2^{-}$, $M = Ag$ (1,2), Ta (3,4), $\nu C_{4,5}-H$ (1,3) и $\nu C_{2}-H$ (2,4) [77]; (б) $x C_4BMImBr$ (2.6 масс.% H_2O) – PEG400 [78]

значительными синими сдвигами $\Delta\nu C_{2}-H$, а также сдвигами $+\Delta\nu O-H$ и $-\nu C-O$ полимера; при $x > 50$ масс.% имеет место инверсия $\Delta\nu C_{2}-H$ (рис. 12.17 б) [78]. Полученные данные доказывают, что взаимодействие компонентов смеси происходит через анион ИЖ и концевые гидроксильные группы полимера PEG (рис. 12.16 а) посредством водородных связей $Br \cdots HO$, а также через эфирный кислород полимера с наиболее кислым протоном второго углеродного атома $C_{2}-H \cdots O-C$.

В работах [79, 80] было показано, что ионные жидкости $[C_4MIm][X]$ с анионами $[Cl]^{-}$, трифторацетата $[CF_3CO_2]^{-}$ и $[TSFI]^{-}$ хорошо сорбируются и удерживаются пленками из природного полимера гидратцеллюлозы HC (рис. 12.16 б). В то же время пленки из синтетических полимеров, например поливинилхлорида PVC (рис. 12.16 в), практически индифферентны к этим солям. Однако если последние содержали растворенную HC, то пленки из PVC удерживали до 30–45 % таких ИЖ. На основании спектрофотометрических исследований было установлено, что HC взаимодействует с анионами ИЖ через гидроксильные группы, образуя многочисленные водородные связи $X \cdots HO$. Значения сдвигов $\Delta\nu C_{2}-H$ составили -29 , -12 и -3 см^{-1} для $[Cl]^{-}$, $[CF_3CO_2]^{-}$ и $[TSFI]^{-}$ ионных жидкостей, соответственно. Таким образом, сила водородного связывания HC с исследуемыми ИЖ уменьшается в ряду $[Cl]^{-} > [CF_3CO_2]^{-} \gg [TSFI]^{-}$. Растворенная в ИЖ гидратцеллюлоза взаимодействует и с ИЖ, и с PVC (через H-связь $Cl \cdots HO$), промотируя таким образом удержание ИЖ в пленке из PVC.

Взаимодействия в системе $(100-x-y)PAN-co-MA - xPEG400 - y[C_4MIm][X]$, где $X = Cl^{-}$ и $[CF_3SO_3]^{-}$, PAN-co-MA – сополимер полиакри-

лонитрила и метилакрилата (**рис. 12.16 г**), исследовали в частотных областях различных атомных групп, способных к донорно-акцепторным взаимодействиям [81]. На **рис. 12.18 а** в качестве примера приведены ИК-спектры отражения пленок композита различного состава в области колебаний ОН-связей полимера и ароматических С–Н-связей катиона имидазолия. Видно, что положения этих полос являются суперпозициями. Для определения частот колебаний указанных связей использовали метод разложения спектра на гауссианы. Значения сдвигов $\Delta\nu_{\text{C4,5-H}}$, $\Delta\nu_{\text{C2-H}}$ и $\Delta\nu_{\text{OH}}$, полученных для композита 30PAN-*co*-MA/20PEG400/50[C₄MIm][CF₃SO₃], приведены на **рис. 12.18 б**.

На основании полученных результатов установлено следующее:

- полимер PEG400 посредством концевых ОН-групп взаимодействует с протоно-акцепторными атомами N и O сополимера, образуя поперечно-связанную структуру полимерной матрицы PAN-*co*-MA – PEG;
- катионы и анионы ионных жидкостей [C₄MIm][X] взаимодействуют с ОН- и СО-группами PEG400 и с CN, C = O и СО-группами PAN-*co*-MA, образуя Н-связи.

Исследовали внутри- и межмолекулярные взаимодействия в системе [C₄MIm][PF₆] – PMMA, где PMMA – полиметилметакрилат (**рис. 12.16 д**) [72, 82, 83]. Устойчивый композит получили в виде гетерогенной пленки состава 1/1. Изменения формы и положения полос в спектре композита по сравнению исходными компонентами свидетельствовали о взаимодействиях в системе. Частоты характеристических колебаний определяли разложением соответствующих участков спектра на составляющие Гаусса. Для примера на **рис. 12.19 а, б** пред-

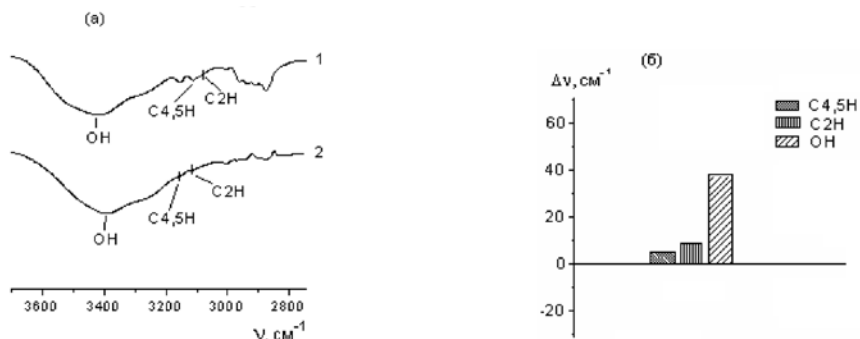


Рис. 12.18. (а) ИК-спектры отражения пленок состава (1) 30PAN-*co*-MA/20PEG400/50[C₄MIm][OTf] и (2) 35PAN-*co*-MA/15PEG400/50[C₄MIm][Cl] [34]; (б) Сдвиги характеристических частот C4,5–H, C2–H и ОН-связей в пленках состава 30PAN-*co*-MA/20PEG400/50[C₄MIm][TfO] [34]

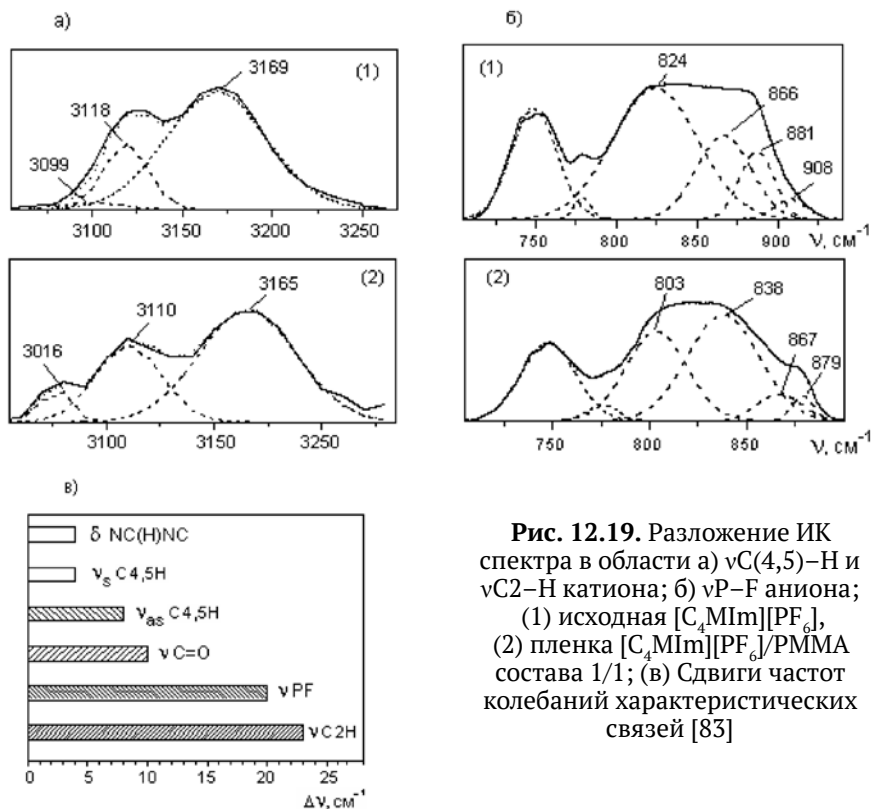


Рис. 12.19. Разложение ИК спектра в области а) $\nu\text{C}(4,5)\text{-H}$ и $\nu\text{C2-H}$ катиона; б) $\nu\text{P-F}$ аниона; (1) исходная $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$, (2) пленка $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]/\text{PMMA}$ состава 1/1; (в) Сдвиги частот колебаний характеристических связей [83]

ставлены результаты фиттирования профиля спектра в области колебаний связей катиона и аниона. Установлено, что моды $\nu\text{C2-H}$ и $\nu\text{P-F}$ ионной жидкости, а также $\nu\text{C=O}$ полимера претерпевают красные сдвиги (рис. 12.19 в). Очевидно, взаимодействие компонентов происходит за счет образования водородной связи $\text{C2-H}\cdots\text{O}=\text{C}$. Кроме того, значительные красные сдвиги $\nu\text{C2-H}$ и $\nu\text{P-F}$ можно объяснить только ассоциацией катиона и аниона ионной жидкости, находящейся в полимере в состоянии жидкой дисперсной фазы. Следовательно, анионы BMImPF_6 , слабо ассоциированные в объеме ионной жидкости, способны к дополнительной ассоциации друг с другом в том случае, если она заключена в порах малого размера.

Таким образом, из полученных данных следует, что водородные связи, которые носят кооперативный характер, играют решающую роль в образовании межмолекулярных взаимодействий ионных жидкостей с комплементарными органическими и неорганическими соединениями.

12.2. Электрохимическое осаждение металлов в имидазольных ионных жидкостях

Исследования последних десятилетий в области электрохимического применения ионных жидкостей показали, что они могут быть успешно применены для электрохимического осаждения различных металлов и сплавов [84–89]. Привлекательные для технологического применения высококонцентрированные растворы солей металлов в ИЖ можно получить, если растворение соли сопровождается образованием комплексных металлсодержащих анионов [26, 55–57, 90, 91]. Известны и охарактеризованы ионные жидкости, содержащие анионы $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{InCl}_4]^-$, $[\text{NiCl}_4]^{2-}$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{ZnCl}_3]^-$ и др. Обычно такие ИЖ готовят путем простого смешивания соответствующих галоидных солей металла и диалкилимидазолия, реже – путем анодного растворения соответствующего металла в ионной жидкости [92, 93]. При этом состав металлсодержащих анионов зависит от молярного соотношения исходных компонентов. Так, например, при смешении ZnCl_2 и хлорида 1-этил-3-метилимидазолия возможно получение комплексных анионов состава $[\text{ZnCl}_3]^-$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$, а также полиядерных комплексных анионов $[\text{Zn}_2\text{Cl}_5]^-$, $[\text{Zn}_3\text{Cl}_7]^-$ [90]. В хлоркупратных ионных жидкостях с Cu(I) показано присутствие анионов $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$ [91] и т. п.

12.2.1. Электрохимическое осаждение серебряных покрытий из ионных жидкостей

Большое внимание уделяется электрохимическому выделению серебра из ионных жидкостей [96–100]. Ионы серебра восстанавливаются необратимо из хлоралюминатных, тетрафторборатных, гексафторфосфатных, холинхлоридных ИЖ. При этом качественные, с хорошими декоративными свойствами, осадки могут быть получены лишь при низких значениях плотностей тока и перенапряжений [89, 99]. Галоидные соли диалкилимидазолия также могут быть успешно использованы для электрохимического выделения серебра, например, из растворов AgBr в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ [9, 61, 101].

Процесс катодного восстановления серебра на платиновом электроде в ИЖ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ -AgBr при температуре 70 °C изучен методом циклической вольтамперометрии на платиновом электроде, который после прохождения катодной составляющей потенциодинамического импульса ведет себя подобно серебряному электроду [101]. Циклическая поляризационная кривая Pt электрода в исследованной ИЖ

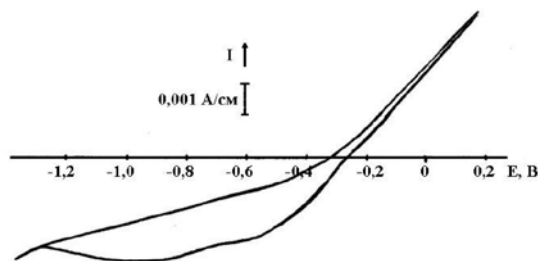


Рис. 12.20. Циклическая вольтамперограмма Pt электрода в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]-AgBr$. Концентрация $AgBr$ $0,81 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ $[C_4MIm][Br]$. Скорость развертки потенциала $10 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура 70°C [101]

приведена на **рис. 12.20**. Анализ экспериментальных данных показал, что восстановление $Ag(I)$ протекает необратимо. Коэффициенты переноса катодного процесса α имеют значения 0.56 и 0.16, а коэффициенты диффузии серебросодержащих ионов $D_{Ag(I)}$ равны $0.48 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $3.3 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в ионных жидкостях с концентрацией $AgBr$ 0.81 и 1.53 моль/кг $[C_4MIm][Br]$ соответственно. Полученные значения $D_{Ag(I)}$ по порядку величины хорошо согласуются с $D_{Ag(I)}$, полученным методом хроноамперометрии в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]-AgBr$ [9] и $[C_2MIm][BF_4]$ [96].

Зависимость катодного выхода серебра по току от плотности тока, как показано в **табл. 12.3**, имеет ниспадающий характер. Он обусловлен тем, что при повышении плотности тока и приближении ее значения к предельному диффузионному ярко выражена тенденция к образованию порошкообразного осадка, что сопровождается механическими потерями последнего. Присутствие на поверхности осажденного металла «глянцевого», напоминающего эмаль, слоя обусловлено формированием пленки $AgBr$, так как сходное качество поверхности, как было показано в [102], присуще серебру при его анодном окислении в $[C_4MIm][Br]$.

Таблица 12.3. Влияние плотности тока на выход по току при катодном осаждении серебра из расплава $[C_4MIm][Br]-AgBr$. Концентрация $AgBr$ $0.81 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ $[C_4MIm][Br]$ [101]

Плотность тока, $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$	Выход по току, %	Внешний вид электролитического осадка серебра
0.5	100	Плотный, светлый, мелкокристаллический, «глянцевый»
0.75	87	—
1.0	75,5	Плотный, светлый, мелкокристаллический,
1.5	65	Серый порошок, легко удаляемый с поверхности электрода

12.2.2. Электрохимическое осаждение меди из ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ - $CuBr_2$

Ряд исследований посвящен изучению процессов катодного восстановления меди из ионных жидкостей [11, 84, 92, 103–105]. Из смеси тетрафторбората и хлорида 1-этил-3-метилимидазолия ($[C_2MIm][BF_4]$ и $[C_4MIm][Cl]$ соответственно), содержащей соль $Cu(I)$, могут быть получены плотные, с хорошей адгезией, мелкокристаллические осадки красно-коричневого цвета на платине, вольфраме и стеклоуглероде [92]. В обзоре [84] отмечено, что из растворов $CuCl_2$ в хлоралюминатной ионной жидкости на стеклоуглеродном и вольфрамовом электродах электрохимическое восстановление меди происходит в две одноэлектронные стадии: $Cu^{2+} + Cu^+ + Cu$. При высоком перенапряжении идет соосаждение меди и алюминия. Авторы работы [103] наблюдали электрохимическое образование трехмерных зародышей и прогрессивный рост осадка металлической меди на стеклоуглеродном и никелевом субстратах в низковязкой ионной жидкости дицианимиде 1-этил-3-метилимидазолия ($[C_2MIm][DCA]$), содержащей $CuCl$ или $CuCl_2$.

Электроосаждение меди на платиновую подложку в $[C_4MIm][Br]$ - $CuBr_2$. В работах [11, 104, 105] изучен процесс катодного восстановления меди в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ - $CuBr_2$ на платиновом электроде при повышенных температурах. Медь восстанавливается в пределах «электрохимического окна» растворителя ($[C_4MIm][Br]$) без разложения последнего. На циклической поляризационной кривой (рис. 12.21) регистрируются два катодных максимума тока (I_k и II_k), соответствующие двум одноэлектронным стадиям восстановления меди (II) до металлической меди. Если катодный предел развертки потенциала ограничить первым максимумом тока поляризационной кривой I_k , то в анодном полуцикле максимум тока I_a , соответствующий окислению металлической меди, отсутствует [104]. Обе стадии восстановления $Cu(II)$ до Cu протекают необратимо; коэффициенты переноса катодного процесса равны 0.58 (I_k) и 0.46 (II_k) в расплавах с концентрацией $CuBr_2$ 0.1÷1.5 моль·кг⁻¹ $[C_4MIm][Br]$. Коэффициент диффузии разряжающихся $Cu(II)$ -содержащих ионов $-D_{Cu(II)} = 1.3 \times 10^{-7}$ и 1.6×10^{-7} см²·с⁻¹ в расплавах с концентрацией $CuBr_2$ 0.1 и 1.5 моль·кг⁻¹ $[C_4MIm][Br]$, соответственно. Значения величины $D_{Cu(II)}$ соизмеримы с таковыми, полученными для смеси $[C_4MIm][BF_4][Cl]$ - $CuCl_2$ [92, 103]. Полученные значения $D_{Cu(II)}$ по порядку величины близки к значениям коэффициентов диффузии $Cu(II)$ -содержащих электрохимически активных частиц в ИЖ $[C_2MIm][EtSO_4]$ [106], полученных методом хроноамперометрии.



Рис. 12.21. Циклическая вольтамперограмма платинового электрода в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ - $CuBr_2$ (содержание $CuBr_2$ 0.1 моль·кг⁻¹ $[C_4MIm][Br]$). Температура 60 °С, $V = 0.005$ В·с⁻¹. Площадь электрода – 0.7 см² [104]

Металлическая медь в виде компактного слоя осаждается на платине в том случае, когда потенциал электрода составляет $\sim -(1.8 \div 2.0)$ В, т. е. когда достигнут потенциал реакции перехода $Cu(I) \rightarrow Cu(0)$, и процесс протекает в стационарном состоянии. Слой меди полублестящий, с хорошей адгезией к подложке.

При изменении плотности тока j_k от 1.25 до 2.0 мА·см⁻² величина катодного выхода по току (ВТ) возрастает от 76 до 98 %. При более высоких плотностях тока ($j_k \geq 2$ мА·см⁻², 60 °С, содержание $CuBr_2$ 1.2 моль·кг⁻¹ $[C_4MIm][Br]$) наблюдаются осцилляции потенциала электрода (**рис. 12.22**). Внешний вид получаемого при этом осадка меди зависит от того, при каком значении потенциала прерван процесс осаждения. При максимальных значениях потенциала медь осаждается в виде порошка, при минимальных – в виде компактного слоя. Такие колебания потенциала электрода могут приводить к образованию слоистой структуры гальванического осадка. Периодическое изменение потенциала наблюдали при катодном осаждении ряда металлов, включая медь, из водных растворов [107]. Это явление связывают преимущественно с наличием падающей ветви (отрицательного сопротивления) поляризационной кривой, ведением процесса при плотностях тока, превышающих предельную, либо возможностью пассивации катодной поверхности.

Электроосаждение тонких пленок меди на титан и тантал в $[C_4MIm][Br]$ - $CuBr_2$ [11, 105]. Поляризационные кривые, полученные в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ - $CuBr_2$ с высоким содержанием $CuBr_2$ (1.5 моль·кг⁻¹ $[C_4MIm][Br]$) при 60–70 °С на платиновом и титановом

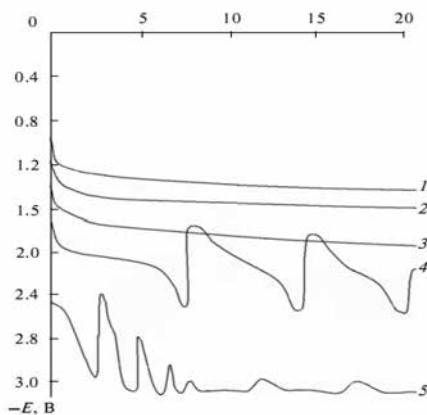


Рис. 12.22. Хронопотенциограммы процесса электрохимического восстановления Cu (II) на платиновом электроде из бинарного расплава с содержанием CuBr_2 1.2 моль·кг⁻¹ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ при 50 °C и плотностях тока, мА·см⁻²: 1.25 (1), 1.5 (2), 1.75 (3), 2.0 (4) и 2.75 (5) [104]

электродах показаны на **рис. 12.23 а** и **12.23 б** соответственно. На титановом электроде регистрируются два хорошо выраженных максимума тока C_1 и C_2 , которые соответствуют двум последовательным одноэлектронным стадиям восстановления медь (II)-содержащих ионов, как это описано выше. Качественные осадки могут быть получены при тех значениях j_c , которым соответствует перенапряжение катодной реакции $\sim -(1.8 \div 2.0)$ В (восходящая ветвь второго максимума тока, то есть достижению потенциала реакции Cu(I)Cu(0) , **рис. 13.23 б, в**). Полученные значения ΔE удовлетворительно согласуются с результатами работы [106] по электроосаждению меди на никель и стеклоуглерод в $[\text{EMIm}][\text{EtSO}_4]$.

Диапазон оптимальных плотностей тока j_c , в котором металлическая медь выделяется в виде качественного компактного слоя на Ta и Ti, был определен гальваностатическим методом. На **рис. 12.24** приведены хронопотенциограммы восстановления меди на титановом электроде. В оптимальном диапазоне плотностей катодного тока при повышении j_c потенциал электрода незначительно смещается в отрицательном направлении, при этом время, необходимое для достижения значения потенциала реакции восстановления Cu (I) до Cu (0) и его поддержания на требуемом уровне, сокращается при повышении плотности тока.

Качественные слои меди на тантале и титане с выходом по току, близким к 100 % (в расчете на Cu (II)), из ионной жидкости с концентрацией CuBr_2 1.2 моль/кг $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ были получены в интервале температур 55–70 °C и при плотностях тока $3 \div 7$ мА/см². При температуре 55 °C и $j > 4$ мА/см² пленки меди имели характерный металлический блеск. В других условиях получали светлые полублестящие покрытия розового цвета. Повышение температуры ионной жидко-

Рис. 12.23. Поляризационные кривые катодного восстановления Cu(II) из различных ИЖ на Pt (а) and Ti (б, в) электродах при следующих условиях: а, б – при потенциодинамической поляризации в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$ при концентрации $\text{CuBr}_2 = 1.5 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$, $V = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, 70°C ; в – при потенциостатической поляризации в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2-\text{F}^-$ при концентрации $\text{CuBr}_2 = 1.2 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ и при концентрации $\text{F}^- = 0.9 \text{ г} \cdot \text{ион} \cdot \text{кг}^{-1}$ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$ при 60°C [11]

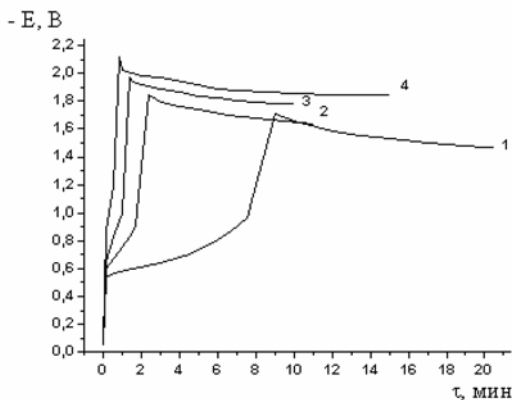
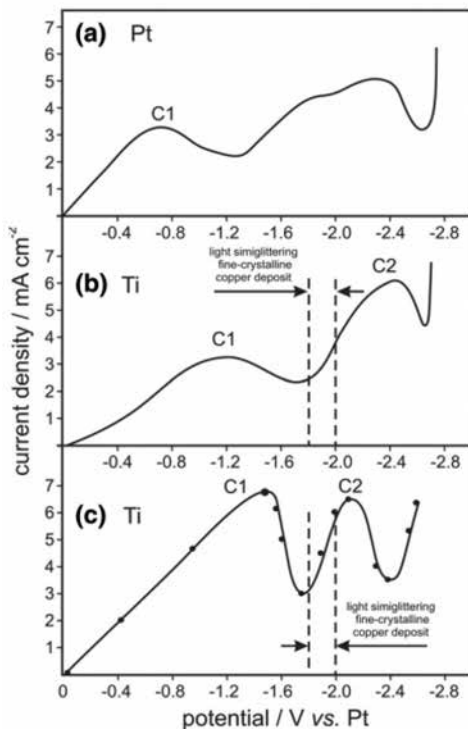


Рис. 12.24. Хронопотенциограммы процесса электрохимического восстановления Cu(II) на титановом электроде из ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$ (1.2 моль $\text{CuBr}_2/\text{кг}$ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$). Температура 55°C . Плотность тока, $\text{мА} \cdot \text{см}^{-2}$: 1.6 (1), 1.95 (2), 3.1 (3) и 3.2 (4) [11]

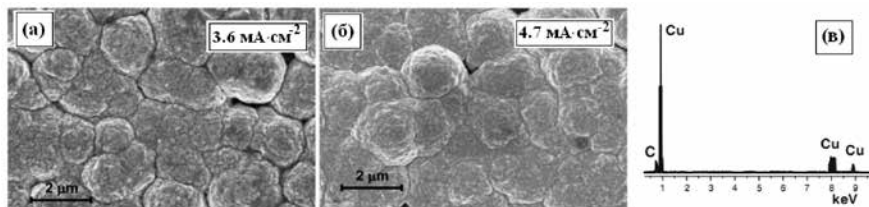


Рис. 12.25. Электронные микрофотографии (а, б) и состав (EDX профиль) (в) медного осадка, полученного при различных плотностях тока в ИЖ $[C_4MIm][Br]-CuBr_2$ ($1.2 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$) при 55°C в течение 1 часа [11]

сти с 55°C до 70°C позволяет повысить скорость электроосаждения почти в 2 раза. На **рис. 12.25** показаны электронные фотографии медных осадков, полученных при содержании $CuBr_2$ $1.2 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ в оптимальном диапазоне плотности тока. Полученные медные осадки беспористые, компактные и однородные, не имеют в своем составе остатков ИЖ.

За пределами указанного диапазона плотностей тока (потенциалов) на электродах выделяются порошкообразные темные осадки. Вместе с тем даже при высоком качестве осажденной пленки металла наблюдается низкая адгезия покрытия к титану и танталу; для обеспечения хорошей (по ГОСТ 9.302-88) адгезии пленки меди к субстрату требуется отжиг в вакууме при температуре $\sim 200^\circ\text{C}$. Повышению адгезии покрытия к подложке способствует введение в состав ИЖ аниона-активатора (F^-), что способствует снижению пассивационных явлений в начальные моменты осаждения меди.

На **рис. 12.23** с приведена потенциостатическая катодная поляризационная кривая электроосаждения меди на титановом электроде из ИЖ с добавкой иона F^- (0.9 г-ион/кг смеси $[C_4MIm][Br]-CuBr_2$). На ней выделена область потенциалов, где происходит электрохимическое осаждение меди на тантал и титан. Получаемый в этом диапазоне потенциалов осадок светлый, полублестящий, мелкокристаллический, обладает хорошей адгезией к титановой подложке, может иметь толщину до 2 мкм. Электроосаждение меди из фторидсодержащей ионной жидкости характеризуется значительно менее высоким выходом по току (**табл. 12.4**), величина которого, а также толщина пленки меди зависят от времени проведения процесса и снижаются при его увеличении, что связано с коррозионными потерями металла.

Таблица 12.4. Показатели процесса катодного осаждения медного покрытия на титановом электроде в потенциостатическом режиме ($\Delta E_c = 2 \text{ В}$) в электролите $[C_4MIm][Br]-CuBr_2-F^-$. Температура 60°C [105]

τ , мин	Q , А·с	δ , мкм	ВТ, %
4	0.5	0.7	31
5	0.93	1.4	33
6	1.4	2.1	33
10	3.1	2.1	15
13	5.4	0.7	3

12.3. Коррозионные свойства имидазольных ионных жидкостей

Как было отмечено, благодаря специфическому химическому поведению и уникальным физическим свойствам ионные жидкости являются жидкофазными материалами с высоким потенциалом технологического применения. Однако для коммерческого применения в некоторых областях (смазочные материалы, теплоносители, электролиты для литий-ионных аккумуляторов и электрохимических конденсаторов, и т. п.) немаловажное значение приобретает коррозионная активность этих солей.

Коррозия – это самопроизвольно протекающий процесс окисления металла при его взаимодействии с окружающей средой. Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость. В ионных жидкостях коррозия протекает по электрохимическому механизму, при этом металл подвергается анодной поляризации. Коррозия металлов в отдельных узлах установок под воздействием ИЖ может снижать надежность оборудования и его эффективность, резко ухудшать функциональные свойства изделий, в которых используются ионные жидкости. Результаты ряда исследований указывают на активное взаимодействие металлов с ИЖ, в результате которого происходит как окисление металла, так в ряде случаев и деструкция ионной жидкости [108–114].

12.3.1. Коррозия и анодное окисление меди в ионных жидкостях на основе $[C_4MIm][Br]$

Медь и латунь проявляют сравнительно низкую коррозионную стойкость в ионных жидкостях различного состава, в том числе с катионами N,N'-диалкилимидазолия, причем скорость коррозионно-

го разрушения чувствительна к составу и температуре коррозионной среды [114]. В $[C_4MIm][N(Tf)_2]$ коррозионное поведение меди и латуни при комнатной температуре характеризуется низкими плотностями тока коррозии ($j_{\text{cor}} = 0.1\text{--}1.2 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$), однако при повышении температуры до 70°C значения j_{cor} резко возрастают; при температуре 150°C медь показывает значительную убыль веса; при температурах выше 275°C медный образец полностью разрушается [109–111].

В работах [104, 115, 116] изучено электрохимическое окисление и коррозионное поведение меди в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ и ее смесях с $CuBr_2$ при различных температурах. В естественно аэрированной ИЖ $[C_4MIm][Br]$ коррозия меди протекает с кислородной деполаризацией, и ток коррозии определяется предельным диффузионным током кислорода (рис. 12.26, диаграммы 1–3) [116]. Плотность предельного диффузионного тока не зависит от времени выдержки образца в ИЖ (1–3 ч) и находится в пределах $39\text{--}41 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$ (30°C). При анодных плотностях тока до $5 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ в $[C_4MIm][Br]$ медь растворяется со 100 %-м выходом по току в расчете на $Cu(I)$; при более высоких плотностях тока окисление меди происходит до хорошо растворимых соединений $Cu(II)$ [115]. В ходе анодной поляризации поверхность меди растравливается и покрывается тонкой белой пленкой $CuBr$, легко удаляемой механически. Образование фазовой пленки этого малорастворимого соединения не отмечено, т. к. бромид-ионы образуют устойчивые комплексные соединения с катионами $Cu(I)$. Таким образом, процесс, протекающий на поверхности анода, можно представить в виде следующих реакций:

$\lg j, [A \cdot cm^{-2}]$

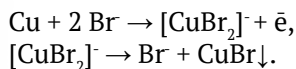
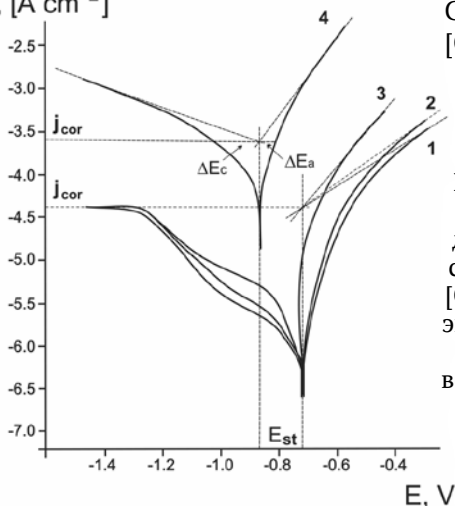


Рис. 12.26. Польаризационные диаграммы медного электрода в $[C_4MIm][Br]$ (1–3) и в ИЖ с содержанием $CuBr_2$ 0.4 моль/кг $[C_4MIm][Br]$ (4) при 30°C . Время экспозиции образцов – 1 ч (1, 4), 2 ч (2) и 3 ч (3). Скорость развертки потенциала $1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ [116]

В дальнейшем соединения Cu (I) могут подвергаться окислению растворенным в $[C_4MIm][Br]$ кислородом до Cu (II) либо диспропорционировать.

Формирующаяся пленка не пассивирует металл, но влияет на кинетику коррозионного процесса. По данным гравиметрических измерений, скорость коррозии меди в $[C_4MIm][Br]$ со временем снижается благодаря образованию поверхностной пленки продуктов коррозии, но существенно возрастает при повышении температуры (табл. 12.5). Однако при повышенной температуре (70 °C) торможение коррозионного процесса выражено в наибольшей степени, что, по-видимому, обусловлено также и снижением концентрации окислителя – растворенного кислорода. Известно [117], что растворимость O_2 в ИЖ с катионом $[C_4MIm]^+$ крайне низкая: в интервале температур 20–100 °C при атмосферном давлении она составляет 0.02–0.03 моля на 1 кг ИЖ и снижается при повышении температуры. Из табл. 12.5 видно, что значения плотности тока коррозии Cu в $[C_4MIm][Br]$, рассчитанные по гравиметрическим данным, и предельный диффузионный ток кислорода имеют близкие значения.

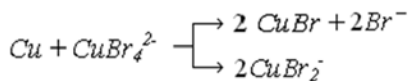
Коррозионное поведение меди в $[C_4MIm][Br]$ -CuBr₂ имеет особенности, обусловленные присутствием Cu (II)-содержащих ионов. Показано [104], что зависимость стационарного потенциала E_{st} от

Таблица 12.5. Массовый показатель скорости коррозии ($V_k \times 10^4$, г·см⁻²·ч⁻¹) и плотность тока коррозии (j_{cor} , мкА·см⁻²) меди в ионных жидкостях $[C_4MIm][Br]$ и $[C_4MIm][Br]$ -CuBr₂ в зависимости от времени контакта с коррозионной средой [116]

m_{CuBr_2} , МОЛЬ·КГ ⁻¹ ВМImBr	t, °C	Показатели скорости коррозии меди при различном времени экспозиции образцов									
		0.5 ч		1 ч		1.5 ч		2 ч		3 ч	
		V_k	j_{cor}	V_k	j_{cor}	V_k	j_{cor}	V_k	j_{cor}	V_k	j_{cor}
0	20	0.3	26	0.2	16	0.2	18	–	4.2	–	–
	30	–	–	0.7	56	–	–	0.5	39	0.5	45
	70	6.5	549	1.3	[39]* 105	1.0	–	0.6	[40]* 47	–	[41]* –
0.4	20	4.1	346	1.9	162	2.1	173	2.0	170	–	–
	30	–	–	3.3	280	–	–	2.6	223	1.5	126
	70	12.5	1056	9.4	[251]* 791	10.8	912	9.4	791	–	–
1.2	70	16.7	1409	10.0	845	11.7	989	8.7	748	–	–

[*] – значения j_{cor} , полученные из поляризационных диаграмм

$\lg m_{\text{CuBr}_2}$ нелинейна и характеризует необратимость процесса на границе раздела фаз металл | электролит. Необратимость обусловлена интенсивной коррозией в данной ИЖ, которая обладает ярко выраженными окислительными свойствами, а взаимодействие Cu с Cu (II)-содержащими ионами возможно по схеме [104]:



Ионы Cu (I) в дальнейшем могут окисляться растворенным кислородом до Cu (II). Непосредственное участие Cu (II)-содержащих ионов в качестве окислителя в коррозионном процессе иллюстрируют данные, приведенные в табл. 12.5, где показано, что при введении 0.4 моль $\text{CuBr}_2/\text{кг}$ $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ массовый показатель скорости коррозии V_k возрастает на порядок. Скорость коррозии меди в присутствии CuBr_2 высока и сопоставима с таковой в водном растворе H_2SO_4 с добавками CuSO_4 [118]. Влияние концентрации двубромистой меди на величину V_k в наибольшей степени проявляется в начале эксперимента, затем значения V_k при различных концентрациях CuBr_2 выравниваются и стабилизируются. Наиболее вероятной причиной снижения V_k является образование пленки продуктов окисления меди, слабо сцепленной с поверхностью [115].

В $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$ площадка предельного диффузионного тока окислителя – Cu (II)-содержащих ионов – на поляризационной диаграмме не наблюдается (рис. 12.26, диаграмма 4). Коррозия меди протекает с катодным контролем скорости, плотность тока коррозии $j_{\text{cor}} = 251 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$. j_{cor} , полученные гравиметрическим и электрохимическим методом, как и в случае $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$, имеют близкие значения.

Высокая коррозионная активность $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2/\text{Cu}$ проявляется при анодном растворении меди. Циклические вольтамперограммы медного электрода имеют широкий анодный максимум, переходящий в плато предельного тока (рис. 12.27). Ток сохраняет значение, близкое к предельному, при изменении направления разворота потенциала, что характерно для случаев анодного окисления меди в растворах с высокой химической активностью по отношению к первичным продуктам ее анодного окисления (ЕС-процесс [119–121]). Из зависимостей $j(\sqrt{v})$ найдены плотности тока химического растворения анодных продуктов, которые совпадают по порядку величины с j_{cor} .

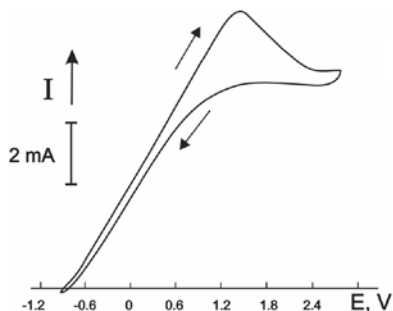
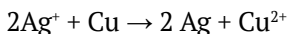


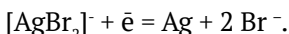
Рис. 12.27. Циклическая вольтамперограмма медного электрода в ионной жидкости с содержанием CuBr_2 1.2 моль/кг $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ при температуре 70 °С. Скорость развертки потенциала 20 мВ·с⁻¹, площадь электрода 0.32 см² [116]

12.3.2. Коррозионная система $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{AgBr}|\text{Cu}$

В коррозионной системе $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{AgBr}|\text{Cu}$ возникает так называемая цементационная пара, в результате чего более благородный металл (Ag) вытесняется из расплава менее благородным (Cu) по реакции:



Цементация рассматривается как особый случай коррозионного процесса, который сопровождается непрерывным изменением поверхности, а также сдвигом потенциала корродирующего металла в положительную сторону. В ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{AgBr}$ потенциал медного электрода быстро облагораживается и устанавливается на уровне $E_{\text{ст}} = -(0.11-0.14)$ В (в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ $E_{\text{ст}} = -0.54$ В), а в дальнейшем принимает значение -0.09 В [122, 123]. Установившееся компромиссное значение потенциала очень близко к значению стационарного потенциала $E_{\text{ст}}$ серебряного электрода в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ в присутствии собственных ионов [101]. Это обусловлено формированием серебряного покрытия с малым количеством сквозных пор. На **рис. 12.28** представлена диаграмма Эванса для цементационной системы Ag (I)/Cu в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$. Из диаграммы следует, что коррозионный ток в этих условиях может достигать значений свыше 0.4 мА·см⁻². Медь окисляется с кинетическим контролем скорости процесса [115], восстановление Ag (I)-содержащих ионов протекает с диффузионным контролем скорости, т. е. коррозия меди протекает с анодным контролем скорости процесса, степень анодного контроля = 0.83. С учетом состояния ионов серебра в расплаве катодная реакция в цементационной системе $([\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{AgBr})|\text{Cu}$ может быть записана [9, 61, 101]:



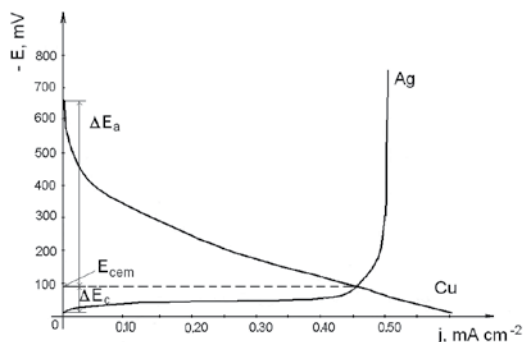


Рис. 12.28. Коррозионная диаграмма цементационной системы Ag (I)/Cu. Содержание AgBr 1.225 моль/кг $[C_4MIm][Br]$. Скорость сканирования потенциала $0.5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, температура 25°C [123]

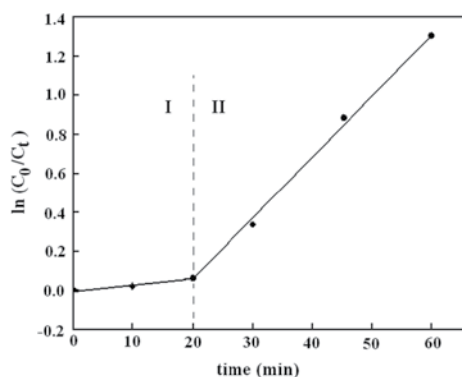


Рис. 12.29. Кинетическая кривая для коррозионной системы Ag (I)/Cu в $[C_4MIm][Br]$. C_0 и C_t – начальная и текущая концентрация ионов цементируемого металла соответственно [123]

Установлено наличие двух этапов процесса коррозии меди в $[C_4MIm][Br]$ -AgBr (**рис. 12.29**). На первом скорость восстановления ионов Ag (I) ниже, чем на втором, а значения констант скорости сопоставимы с таковыми для водных растворов и равны $5.1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ и $5.3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно для первого и второго участков кинетической зависимости [122, 123].

Данный коррозионный процесс исследован методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) в области I и II кинетической кривой [123]. На **рис. 12.30** показаны диаграммы Найквиста,

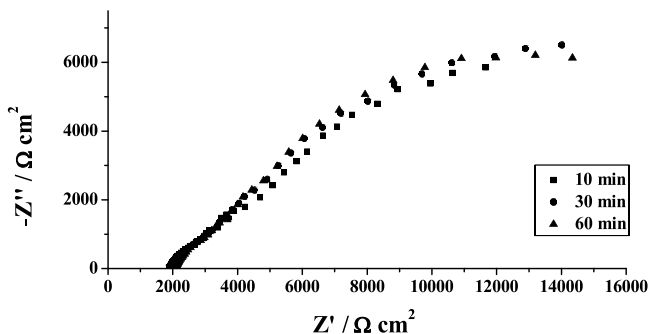


Рис. 12.30. Диаграммы Найквиста для Cu в ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{AgBr}$ при различном времени экспозиции [123]

соответствующие различному времени процесса; две перекрывающиеся полуокружности соответствуют двум постоянным времени коррозионного процесса. Наибольшие изменения отмечены в промежутке времени 10–30 мин, что соответствует переходу из области I в область II кинетической кривой. Для моделирования импедансного спектра были использованы эквивалентные электрические схемы, показанные на **рис. 12.31**. Определение значений элементов эквивалентной цепи проводили при помощи расчетной программы ZView 2.

Анализ параметров эквивалентных электрических схем показал, что сопротивление электролита в порах покрытия (R_{po}) возрастает с увеличением времени контакта меди с коррозионной средой, что связано с постепенным изменением геометрических размеров пор при формировании слоя серебра. Для схемы (а) отмечено снижение сопротивления переноса заряда R_{ct} на границе раздела между корродирующим металлом и продуктами коррозии, наиболее существенное при переходе из области I в область II кинетической кривой. Схема (b) позволяет разделить сопротивление переноса заряда в анодном и катодном процессах, а также отслеживать их изменение в процессе гальванической коррозии металлов. R_{ct}^c реакции восстановления $\text{Ag (I)} \rightarrow \text{Ag (0)}$ показывает наиболее существенное снижение при переходе из области I в область II кинетической кривой, в дальнейшем сохраняет квазипостоянное значение. Вместе с тем R_{ct}^a реакции окисления $\text{Cu (0)} \rightarrow \text{Cu (I, II)}$ снижается в течение всего времени эксперимента. R_{ct}^a превышает R_{ct}^c в 2–3 раза. Это соотношение подтверждает высокую степень анодного контроля скорости исследуемого процесса, рассчитанную на основании значений электродных потенциалов.

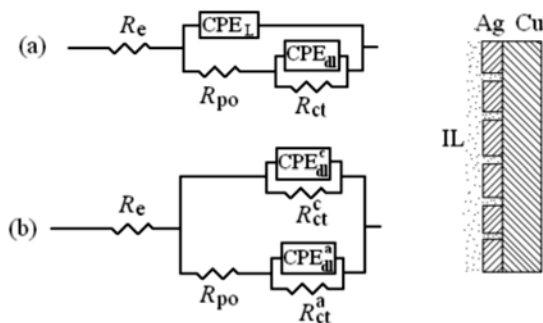


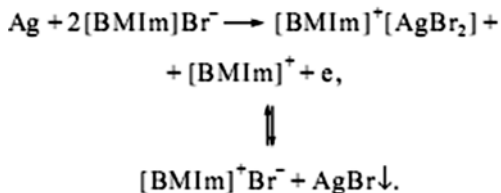
Рис. 12.31. Эквивалентные электрические схемы, использованные для моделирования коррозии меди в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ -AgBr [123]

Здесь: R_e – сопротивление электролита между исследуемым и контурным электродами; R_{po} – сопротивление электролита в порах покрытия; в схеме (a): CPE_L и CPE_{dl} – элемент постоянной фазы, характеризующий дисперсию емкости покрывающего слоя и двойного электрического слоя соответственно; R_{ct} – сопротивление переноса заряда на границе раздела *корродирующий металл* | *продукты коррозии*; в схеме (b): CPE_{dl}^a и CPE_{dl}^c – элемент постоянной фазы, характеризующий дисперсию емкости двойного электрического слоя на анодных и катодных участках поверхности, соответственно; R_{ct}^a и R_{ct}^c – сопротивление переноса заряда в анодной и катодной реакциях, соответственно.

Следует отметить, что процесс коррозии меди локализуется в порах покрытия на границе раздела *ИЖ* | *Cu* и протекает благодаря поддержанию электролитического контакта между металлом и покрытием.

12.3.3 Анодное окисление и коррозия серебра в ионных жидкостях на основе $[C_4MIm][Br]$

При анодном окислении серебра (Ср999) в $[C_4MIm][Br]$ наблюдается монотонное возрастание тока и совпадение прямого и обратного хода поляризационной кривой в области анодных потенциалов (рис. 12.32), пассивация электрода не происходит [102]. В области катодных потенциалов после предшествующей анодной поляризации регистрируются одна или две катодные волны тока, соответствующие восстановлению продуктов окисления серебра. При плотности тока до $1.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ поверхность растравлена и покрыта легко удаляемой пленкой желтого цвета (AgBr), пленка образована по механизму *растворение – осаждение*:



При дальнейшем повышении плотности тока пленка становится более плотной, трудно удаляемой с поверхности, возможны смена механизма электрохимического окисления серебра и образование AgBr по реакции: $\text{Ag} + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}\downarrow + e^-$. Выход металла по току в расчете на Ag^+ достаточно высок (табл. 12.6). Тафелевский наклон поляризационной кривой (120 мВ) и значение плотности тока обмена $(6.5 \pm 0.4) \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ указывают на необратимость электродного процесса.

В ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ - AgBr (8–25 мольн.% AgBr) значение стационарного потенциала $E_{\text{ст.}}$ серебряного электрода устанавливается долго (более часа), возрастая во времени, и при обычных температурах (20 °C) слабо зависит от содержания AgBr , изменяясь в пределах от -0.007 до -0.015 В (в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ при 20 °C $E_{\text{ст.}} = -0.550 \text{ В}$, Pt ЭС) [101]. Величина $\Delta E_{\text{ст.}}/\Delta T$ изменяется от -2 мВ·град. K^{-1} до -1 мВ·град. K^{-1} при увеличении содержания AgBr . При повышенных температурах (40–

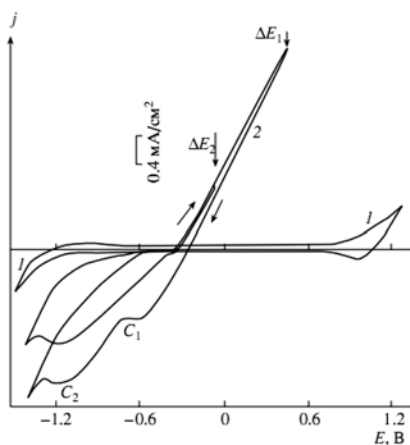


Рис. 12.32. Циклические вольтамперограммы, полученные в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ на платиновом (1) и на серебряном (2) электродах. Скорость развертки потенциала $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$, температура 18 °C [102]

Таблица 12.6. Выход по току при анодном окислении серебра в $[C_4MIm][Br] \cdot H_2O$ [102]

Плотность тока, $mA \cdot cm^{-2}$	Выход по току, %	Состояние поверхности электрода
0.7	98 (в расчете на Ag^+), убыль массы электрода	травление
1.5	76 (в расчете на Ag^+), убыль массы электрода	травление
3.3	48 (в расчете на Ag^+), убыль массы электрода	травление
5.9	67 (в расчете на $AgBr$), прирост массы электрода	плотная желтая пленка
12.6	84 (в расчете на $AgBr$), прирост массы электрода	плотная желтая пленка

50 °C) стационарное состояние в исследуемой системе устанавливается быстрее, концентрационная зависимость $E_{ст.}$ хорошо выражена, величина $\Delta E_{ст.}/\Delta \lg m = 0.066-0.070$ В (здесь m – молярная концентрация $AgBr$), что соответствует квазиобратимому протеканию одно-электронного процесса на границе раздела фаз $ИЖ | Ag$. Отклонение от обратимости в рассматриваемой системе обусловлено коррозией серебра. При сравнительно небольшом времени экспозиции образца (0.5 часа) скорость коррозии серебра экспоненциально возрастает при увеличении содержания $AgBr$ в расплаве (**рис. 12.33**) и снижается во времени вне зависимости от содержания $AgBr$. Одна из возможных причин резкого возрастания коррозионных потерь серебра – его

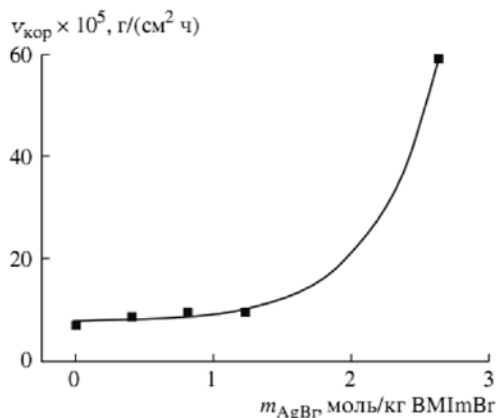


Рис. 12.33. Зависимость скорости коррозии серебра ($V_{корр} \times 10^5$, $г \cdot см^{-2} \cdot ч^{-1}$) от содержания $AgBr$ в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]-AgBr$. Температура 70 °C, время экспозиции образца 0.5 часа [101]

способность вступать в расплавах во взаимодействие с собственными ионами по реакции [124]: $\text{Ag}^+ + \text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}_2^+$.

Торможение коррозионного процесса во времени обусловлено, вероятно, образованием поверхностного слоя AgBr , формирование которого может происходить как при ионизации серебра, так и в результате диссоциативного распада комплексных анионов $[\text{AgBr}_2]^-$ ионной жидкости при адсорбции на поверхности металла [102].

12.3.4. Коррозия алюминия в ионных жидкостях с катионом $[\text{C}_4\text{MIm}]^+$

Коррозионное поведение алюминия как конструкционного и функционального материала в различных электрохимических устройствах (электрохимические накопители и преобразователи электрической энергии) активно исследуется в ионных жидкостях [125–130]. С учетом специфики области практического применения в исследованиях используют в основном ионные жидкости с катионами N,N -диалкилимидазолия либо N,N -диалкилпирролидиния с различными анионами [125, 128–130].

Коррозия и анодное окисление алюминия при повышенной температуре

В ионных жидкостях при обычной температуре потенциал алюминиевого электрода с естественной оксидной пленкой достигает стационарного значения в течение 1.5–2 часов. Величина $E_{\text{ст}}$ мало зависит от содержания воды в гидрофобных ИЖ ($[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{N}(\text{Tf})_2]$) и устанавливается на уровне $-(0.87-1.05)$ В относительно Pt ЭС . В гидрофильной ИЖ ($[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}]$), где содержание воды может изменяться в широких пределах, $E_{\text{ст}}$ тем отрицательнее, чем выше содержание воды, и изменяется от -0.89 В (1.1 масс.% H_2O) до -1.11 В (26.60 масс.% H_2O). [131]

Существенное влияние на коррозионный процесс оказывает температура среды. При 85°C алюминиевая фольга с естественной оксидной пленкой (толщина не превышает 10 нм [132]) наиболее активно взаимодействует с ИЖ в первые часы контакта. В этот промежуток времени происходит деструкция естественной оксидной пленки по механизму питтингообразования, и в дальнейшем коррозионный процесс локализуется в питтингах. На **рис. 12.34** показана поверхность Al фольги, подвергнутой коррозионным испытаниям в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$, где видны локально расположенные на расстоянии 1–1.5 мкм друг от друга островковые образования продуктов коррозии, возник-

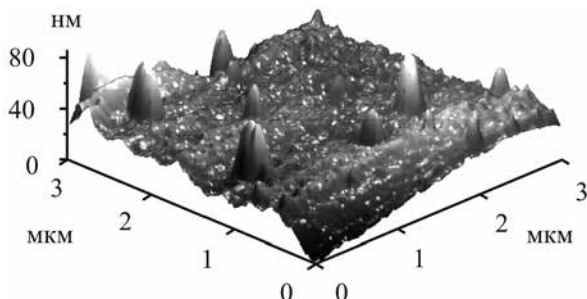


Рис. 12.34. Топология поверхности алюминиевой фольги с естественным оксидным слоем после 60 часов выдержки в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$ при 85°C [131]

шие, вероятно, в области дефектов оксидной пленки. Взаимодействие $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{OTf}]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ с алюминием характеризуется протекающей с большей или меньшей скоростью пассивацией активной поверхности фольги в питтингах и образованием резистивного слоя. Пассивирующая способность ИЖ в данных условиях снижается в ряду $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6] \geq [\text{C}_4\text{MIm}][\text{N}(\text{Tf})_2] > [\text{C}_4\text{MIm}][\text{OTf}]$.

Принципиально отличается от рассмотренного выше коррозионное поведение Al в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}]$. В хлорид-содержащей ИЖ во время эксперимента происходит резкое снижение сопротивления электролита в электрохимической ячейке, обусловленное, по-видимому, изменением состава ионной жидкости. Образование AlCl_3 как продукта коррозии алюминия, а затем аниона AlCl_4^- [133] приводит к резкому возрастанию гидрофильности $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}]$ [26] и, несмотря на повышенную температуру, существенному ее обводнению (до 22.99 масс.% H_2O). Увеличение содержания воды сопровождается прогрессирующим снижением вязкости и, соответственно, электрического сопротивления электролита. Накопление влаги может также вызвать гидролиз AlCl_4^- -иона, повышение кислотности коррозионной среды и, таким образом, повышение растворимости продуктов коррозии. Совокупность этих процессов приводит к тому, что, в отличие от других изученных ИЖ, в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}]$ происходит непрекращающееся развитие процесса питтингообразования.

Подтверждением повышения коррозионной активности хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия при увеличении содержания примеси воды являются анодные поляризационные кривые Al (рис. 12.35), полученные в относительно сухой и существенно обводненной $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}]$ (содержание примеси воды 1.1 и 26.6 масс.% соответственно). На анодной поляризационной кривой наблюдаются осцил-

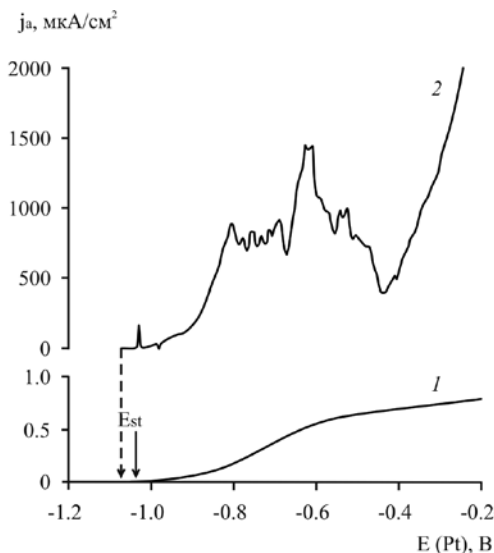


Рис. 12.35. Анодные поляризационные кривые алюминиевого фольгового электрода в $[C_4MIm][Cl]$ с содержанием воды: 1.1 масс.% (1) и 26.6 масс.% (2). Температура 85 °С. Скорость развертки потенциала 5 мВ с⁻¹ [131]

ляции тока, обусловленные конкуренцией процессов образования и растворения оксидного слоя. В условиях коррозии алюминия скорость образования Al_2O_3 будет ниже скорости его растворения, и это препятствует пассивации питтингов.

При изучении анодного окисления алюминиевого фольгового электрода в ионных жидкостях $[C_4MIm][PF_6]$, $[C_4MIm][OTf]$ и $[C_4MIm][N(Tf)_2]$ было показано, что тонкая естественная оксидная пленка не предохраняет металл от анодного окисления [38]. На анодной ветви циклических поляризационных кривых алюминиевого электрода наблюдается волна тока, высота которой возрастает с увеличением скорости развертки потенциала и температуры. Сопряженная с анодной катодная волна тока отсутствует, что свидетельствует о необратимости анодного и формировании резистивного слоя оксида алюминия по реакции: $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$, поэтому при повторном потенциодинамическом импульсе электрохимический отклик, соответствующий реакции окисления металла, в исследуемой системе отсутствует вплоть до потенциала, соответствующего реверсу. Подобное анодное поведение было установлено для ниобия и тантала в обводненной ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ [134].

Исследования, проведенные на алюминии в $[C_4MIm][PF_6]$, показали, что плотность тока j анодной волны зависит от содержания смеси воды: при увеличении c_{H_2O} от 0.1 до 0.3 масс.% значение j (при $V=5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$) возрастает более чем в 17 раз, что связано с повышением скорости электрохимической реакции оксидообразования с участием

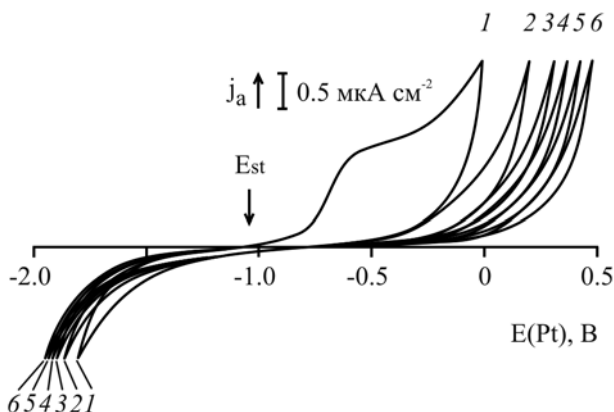


Рис. 12.36. Циклические вольтамперограммы Al фольгового электрода в ионной жидкости $[C_4MIm][N(Tf)_2]$. Температура 85 °C, скорость развертки потенциала 10 мВ с⁻¹. Цифры на рисунке соответствуют номеру цикла сканирования потенциала [131]

воды при отсутствии химической реакции растворения оксида в ИЖ. При многократном циклировании потенциала анодный процесс смещается в область более положительных потенциалов из-за возрастающей от цикла к циклу толщины пассивирующей пленки и, соответственно, падения потенциала в ней. Кроме того, формирующийся оксидный слой способствует увеличению перенапряжения катодного процесса и, таким образом, расширению электрохимического окна (например, в $[C_4MIm][PF_6]$ на 0.2–0.3 В в 10м–20м циклах) в катодном направлении. Аналогичное анодное поведение алюминия установлено и в других исследованных ионных жидкостях (**рис. 12.36**).

Таким образом, процесс коррозии алюминия с естественной оксидной пленкой протекает по механизму питтингообразования, причем в зависимости от природы аниона ионной жидкости возможны как пассивация, так и активация питтингов. По коррозионной активности исследуемые ионные жидкости располагаются в ряд: $[C_4MIm][Cl] \gg [C_4MIm][OTf] > [C_4MIm][N(Tf)_2] \geq [C_4MIm][PF_6]$.

Длительная коррозия в ионных жидкостях

Объективную оценку активности коррозионных сред, в частности ионных жидкостей, можно получить при проведении длительных коррозионных испытаний и в условиях ограниченного контакта с атмосферой, так как при комнатной температуре исследуемые ИЖ в различной степени поглощают атмосферную влагу. Состояние

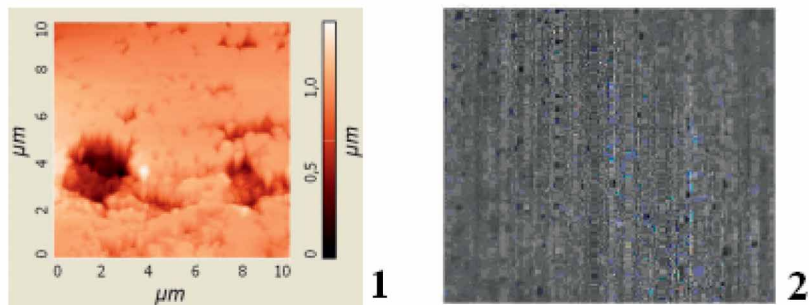


Рис. 12.37. Изображения испытуемой травленной алюминиевой фольги, полученные методами атомно-силовой (1) и оптической (2) микроскопии ($\times 100$) до проведения коррозионных испытаний [135]

насыщения электролита атмосферной влагой достигается обычно на 2–3 сутки как для открытой коррозионной ячейки, так и для ячейки с плотно притертой (но не герметично закрытой) крышкой. По нашим данным, гигроскопичность рассматриваемых ИЖ снижается в ряду: $[\text{Cl}]^- > [\text{TA}]^- \geq [\text{Br}]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{N}(\text{Tf})_2]^- \geq [\text{PF}_6]^-$, а содержание примеси воды в открытой коррозионной ячейке может достигать соответственно 25.36, 13.85, 13.56, 3.33, 1.76, 0.44 и 0.37 масс.% при температуре $23 \pm 1^\circ \text{C}$ и относительной влажности воздуха 91 %. В работе [135] были приведены результаты длительных (12 мес.) коррозионных испытаний травленной алюминиевой фольги (**рис. 12.37**) с удельной емкостью $85 \text{ мкФ} \cdot \text{см}^{-2}$. Периодически проводилось измерение электрических параметров фольги – сопротивления и емкости. В ходе испытаний контролировали температуру электролита, которая, как и температура окружающей среды, в течение года изменялась в пределах от 20 до 27°C .

Было установлено, что без контакта с атмосферным воздухом в ионных жидкостях $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{OTf}]$ и $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ видимые ($\times 100$) изменения структуры фольги отсутствуют, а ионные жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$, $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ и $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{TA}]$ вызывают глобальные коррозионные разрушения испытуемого материала (**рис. 12.38**). Емкость является параметром, наиболее чувствительным к изменению структуры поверхности металла, и, поскольку на измеряемую электрическую емкость влияет также электропроводность электролита, были проанализированы зависимости удельной емкости фольги от проводимости межэлектродного промежутка $C_{\text{уд}} - G_{\text{эл}}$. Эти зависимости имеют линейный вид для систем ИЖ | Al с высокой коррозионной стойкостью фольги и нелинейны при активном коррозионном процессе. На основе зависимостей $C_{\text{уд}} - G_{\text{эл}}$ можно

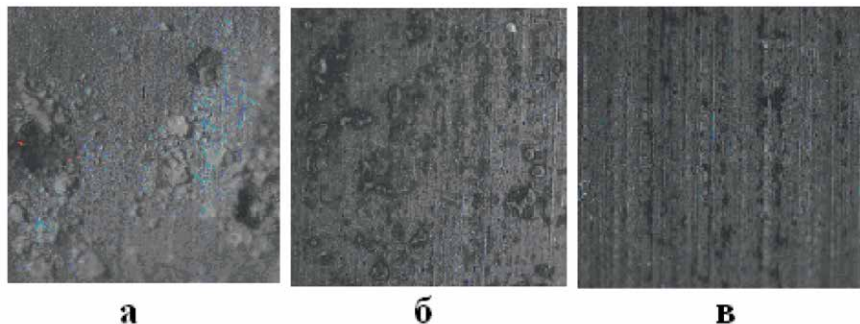


Рис. 12.38. Изображения испытуемой травленной алюминиевой фольги, полученные методом оптической микроскопии ($\times 100$) после 12 месяцев экспозиции в а) $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$, б) $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$, в) $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{TA}]$ [135]

определить время начала коррозионного разрушения фольги, которому соответствует начало отклонения исследуемой зависимости от линейности. Согласно этим зависимостям, в данных условиях время инициации коррозии фольги в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ и $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ составило 1 месяц, в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{TA}]$ – 5 месяцев.

12.3.5. Анодное окисление тантала и ниобия в ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$

Достаточно важной задачей при промышленном использовании ионных жидкостей является подбор металлических материалов, обладающих коррозионной устойчивостью в данных средах. К наиболее химически стойким металлам относятся так называемые пассивирующиеся металлы, в том числе тантал и ниобий. В работе [134] методом одноимпульсной циклической вольтамперометрии изучено анодное окисление тантала и ниобия при температуре 70°C в ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ с различным содержанием примеси воды. На **рис. 12.39** приведены типичные поляризационные кривые танталового и ниобиевого электродов в расплаве $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ в присутствии примеси воды. Процесс электрохимического окисления этих металлов является необратимым, при этом тантал менее активен в расплаве, чем ниобий, так как токи окисления последнего существенно выше. Вторичный подъем тока, наблюдаемый при потенциале $E > 0.6\text{ В}$, обусловлен электрохимической декомпозицией растворителя – окислением бромид-иона ИЖ; значение потенциала этой реакции не зависит от химической природы металла.

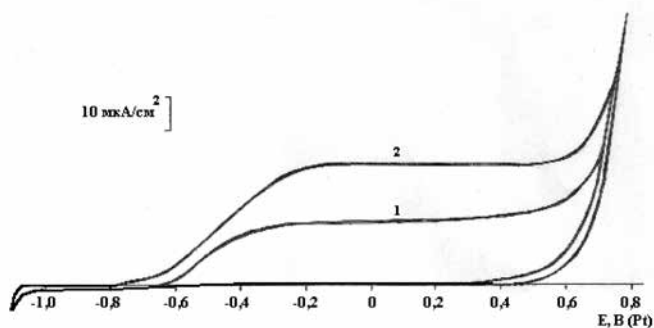


Рис. 12.39. Циклические вольтамперо-граммы тантала (1) и ниобия (2) в $[C_4MIm][Br]$ (2,6 % H_2O) при 70 °C. $V = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ [134]

Однако область потенциалов, где регистрируется электрохимический отклик, связанный с присутствием примесей воды в расплаве $[C_4MIm][Br]$, определяется химической природой применяемых электродных материалов (отрицательнее -0.5 В на Pt, отрицательнее -1 В на оксидированном Ti). Предельные плотности тока $j_{\text{пр}}$ анодного окисления тантала и ниобия, а также максимальной плотности тока восстановления воды зависят от содержания примеси воды в расплаве (рис. 12.40).

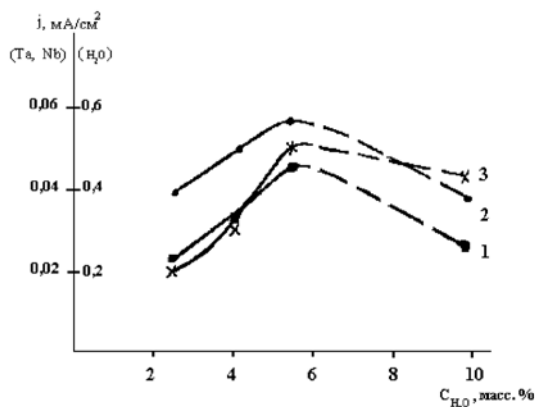


Рис. 12.40. Предельные токи $j_{\text{пр}}$ окисления тантала (1) и ниобия (2) и максимальный ток восстановления H_2O на платиновом электроде (3) в 12.3.5. Анодное окисление тантала и ниобия в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ в зависимости от содержания воды при 70 °C. $V = 5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ [134]

Из рисунка следует, что вода является непосредственным участником процесса электрохимического окисления вентильных металлов в ионной жидкости, так как в интервале концентраций H_2O 2.6÷5.5 масс.% $j_{\text{пр}}$ пропорциональна $C_{\text{H}_2\text{O}}$. При таких концентрациях молекулы воды изолированы друг от друга, но при более высоком содержании примеси воды происходит ее структурирование и образование кластеров, существенно снижающих подвижность (и активность) молекул H_2O , что приводит и к снижению скорости окисления исследуемых металлов.

Значения коэффициентов анодирования Ta и Nb в $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ с примесью воды имеют тот же порядок величины, что и в водных растворах. Формирование оксидов тантала и ниобия происходит по сложному параболическому закону; при повышении поляризации электрода – по обратному логарифмическому закону роста пленки (характерно для вентильных металлов), однако при этом экспериментально наблюдается значительно меньшая химическая устойчивость тонких оксидных слоев, сформированных на ниобии, по сравнению оксидными пленками на тантале.

12.3.6. Прикладное значение коррозионных процессов в ИЖ

Выравнивающие свойства ионной жидкости $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$

Хорошо известно, что формирование пленок (или вязкого слоя) продуктов растворения металла способствует созданию благоприятных условий для выравнивания его поверхности (полирования) [136]. Важно, чтобы образующаяся пленка 1) не пассивировала металл и имела минимальную адгезию к обрабатываемой поверхности; 2) обеспечивала доступ окислителя к обрабатываемой поверхности; 3) имела соизмеримые скорости образования и растворения. Ионная жидкость $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$, как отмечено выше, обладает перечисленными свойствами. Выдержка медного образца в ионном расплаве $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]-\text{CuBr}_2$ сопровождается визуально определяемым полирующим эффектом [116]. При температуре 30 °C и концентрации CuBr_2 1.2 моль/кг $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Br}]$ относительное изменение среднеарифметического отклонения профиля электрода (R_a) снижается в ~ 2 раза, причем такой результат достигается в первые 30 мин и далее стабилизируется. Повышение температуры до 50 °C не приводит к более значительному снижению величины R_a . Топология поверхности образцов меди до и после обработки приведены на **рис. 12.41**.

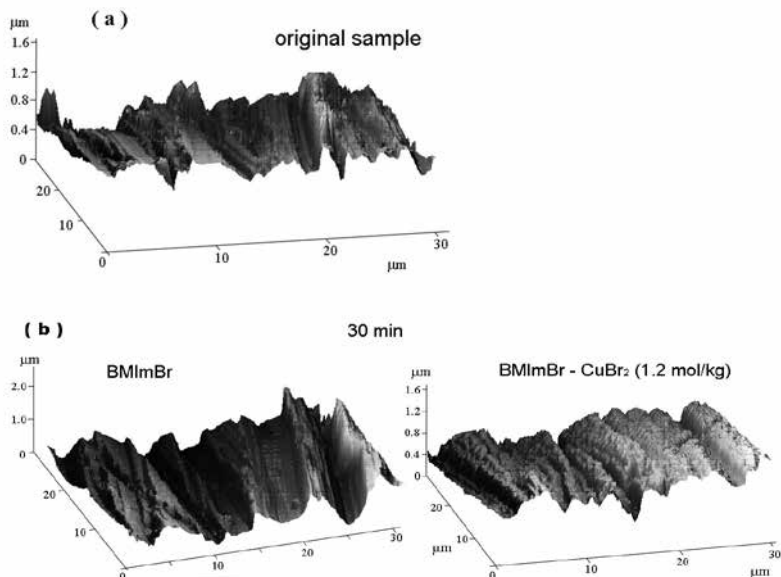


Рис. 12.41. АСМ-изображение поверхности медного образца: (а) – в исходном состоянии; (б) – после выдержки в $[C_4MIm][Br]$ и в ИЖ 1.2 моль $CuBr_2$ /1 кг $[C_4MIm][Br]$. Время выдержки 30 мин, температура 30 °C [116]

Бестоковое осаждение серебряного покрытия на меди

Цементационная система $[C_4MIm][Br]-AgBr/Cu$ успешно может быть применена для получения качественных серебряных покрытий на медной подложке [122, 123]. На **рис. 12.42** показаны SEM-изображения серебряного покрытия, образовавшегося на меди в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]-AgBr$ в течение 1, 10 и 60 мин. EDX-спектры, соответствующие этим поверхностям, показаны на **рис. 12.43**. Очевидно, что в начале процесса в покрытии уже сформированы наноразмерные поры, которые в дальнейшем будут обеспечивать электролитический контакт анодных и катодных участков поверхности металла. Благодаря порам процесс цементации в системе $Ag(I)/Cu$ (в $[C_4MIm][Br]$) может продолжаться длительное время, хотя поры постепенно уменьшаются. Образующиеся кристаллиты серебра достаточно однородны по величине, но их размер зависит от продолжительности процесса и не превышает 500 нм.

Наличие двух этапов («медленного» и «быстрого») в процессе формирования пленки серебра отражается на параметрах получаемого

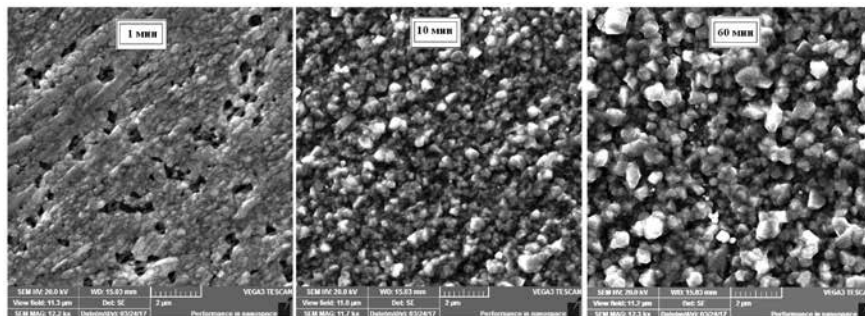


Рис. 12.42. SEM-изображения серебряного покрытия, полученного на медной подложке в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]$ -AgBr в течение различного времени [123]

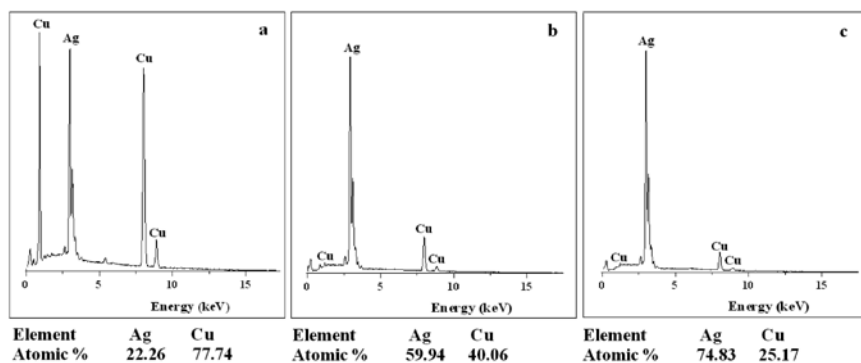


Рис. 12.43. EDX-профиль медного образца после нанесения цементационного покрытия в течение 1 (а), 10 (b) и 60 (с) минут [123]

серебряного покрытия. В **табл. 12.7** приведены результаты измерения блеска Ag-покрытия. Видно, что блеск мало изменяется в интервале времени 5–20 мин и существенно быстрее снижается в дальнейшем. Этот параметр непосредственно связан с толщиной слоя и размером кристаллов серебра.

Методом оптической микроскопии установлено, что разделительные слои между серебряным покрытием и медной подложкой

Таблица 12.7. Влияние продолжительности контактного обмена на блеск получаемого серебряного покрытия [123]

τ, мин	5	10	20	30	45	60	1080
Блеск, %	55.9	52.9	49.7	41.2	23.5	11.8	7.9

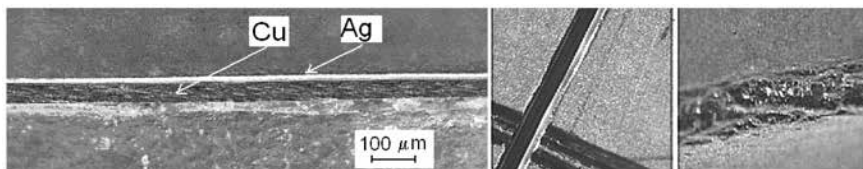


Рис. 12.44. Визуальная характеристика слоя серебра, осажденного бестоковым методом на меди в ионной жидкости $[C_4MIm][Br]-AgBr$ в течение 60 мин [123]

отсутствуют, поверхность меди не растравлена. Адгезия контактного покрытия к медной основе была испытана методами перегиба и нанесения сетки царапин. На **рис. 12.44** показано, что слой серебра прочно сцеплен с основой и не отслаивается при этих воздействиях.

12.4 Электрохимическая устойчивость ионных жидкостей

Применение ионных жидкостей в электрохимических процессах базируется на их высокой электрохимической устойчивости, соизмеримой с устойчивостью многих известных органических растворителей, но при этом ИЖ более экологичны вследствие крайне низкого давления паров. Область потенциалов электрохимической устойчивости («электрохимическое окно», ЭО) этого нового класса органических растворителей при удачной комбинации *катион – анион* может достигать 4–6 В [137, 138]. Предел катодной стабильности обычно определяется катионом, а анодный предел – анионом, но тип противоиона может влиять на предел катодной устойчивости [138]. Для различных ИЖ были определены катодный и анодный пределы электрохимического окна на различных электродах. Например, при использовании стеклоуглеродного рабочего электрода катодный предел ЭО последовательно изменяется в ряду катионов ИЖ следующим образом: тригексил(тетрадецил)фосфоний > *n*-этил-*N,N*-диметил-2-метоксиэтиламмоний > 1-гексил-1-метилпирролидиний > 1-бутил-1-метилпирролидиний > 1-этил-3-метилимидазолий > *n*-метоксиэтил-*N*-метилморфолиний $\approx$ 1-(2-метоксиэтил)-1-метилпиперидиний > триэтилсульфоний > *N*-бутил-3-метилпиридиний $\approx$ *N*-гексилпиридиний $\approx$ *N*-(3-гидроксипропил)пиридиний; электрохимическая устойчивость анионов ИЖ снижается в последовательности: бис(трифторметилсульфонил)имид > трис(пентафторэтил)трифторфосфат > трифторметансульфонат > дицианамид > трифторацетат

[140]. Тем не менее сравнение пределов устойчивости различных ионных жидкостей затруднено, поскольку вольтамперометрические кривые, показывающие диапазон стабильности, измеряются на различных электродных материалах, а ионные жидкости содержат различное количество примесей, существенно влияющих на величину ЭО [141]. Чтобы получить достаточно надежные значения анодного и катодного предела стабильности ионной жидкости, в качестве рабочих электродов необходимо использовать те, которые имитируют электроды, используемые в реальных электрохимических процессах и устройствах.

При использовании ионных жидкостей в электрохимических процессах неизбежны окисление и восстановление их компонентов, приводящие к частичной декомпозиции ИЖ и изменению ее состава, особенно при длительном ведении процесса электролиза. Это обусловлено применением недостаточно очищенных ИЖ, сложным механизмом электродных процессов с участием анионов, катионов и промежуточных продуктов электрохимических реакций. Изучение этой проблемы актуально, и изложенные данные дают представление о возможных путях и продуктах электрохимического окисления / восстановления компонентов ионных жидкостей при достижении и превышении анодного / катодного пределов «электрохимического окна», о влиянии материала электрода на кинетику и состав продуктов разложения ИЖ.

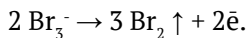
12.4.1. Анодное окисление ионных жидкостей

Окислительной декомпозиции в области анодных потенциалов подвержены, главным образом, анионы ИЖ. Анодный предел «электрохимического окна» и состав продуктов окисления ИЖ зависят от материала электрода, а также от качественного и количественного состава примесей.

Cl⁻, Br⁻-ионы. Ионы хлора и брома могут присутствовать в качестве примесей в любых ИЖ [26, 142], а также в виде простых или в составе комплексных анионов в хлор(бром)алюминатных ИЖ [143–148], могут быть введены в ионные жидкости в составе хлоридных (бромидных) солей металлов.

Предполагается, что продуктами анодного окисления хлорид- и бромид-ионов являются соответственно газообразные Cl₂ и Br₂, которые выделяются в атмосферу. Установлено, что в ионной жидкости [C₄MPyr][N(Tf)₂] в присутствии добавок [C₄MPyr][Br] при потенциалах, предшествующих потенциалу электрохимического окисления анио-

на $[N(Tf)_2]^-$ на $n\text{-TiO}_2$ аноде, может происходить фотоиндуцированное окисление ионов брома [149]:



Выделение газообразного хлора на графитовом аноде происходило при электролизе хлоралюминатной ИЖ [148]:

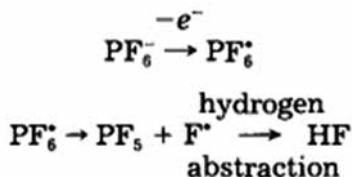


Вместе с тем при исследовании анодного окисления хлорид-иона, введенного в гексафторофосфат 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{PF}_6]$ в высоких концентрациях (в составе соли $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{Cl}^-]$), установлено, что окисление Cl^- -иона на платиновых и графитовых электродах не приводит к образованию газообразного хлора, и все анодные продукты, включая Cl_2 и Cl_3^- , остаются в ионной жидкости [150]. Также анализ анодных продуктов окисления DESs на основе хлорида холина (Reline, Ethaline и Maline), проведенный в работах [151, 152], показал отсутствие газообразного хлора, но было обнаружено значительное количество хлорированных органических соединений – хлоруксусного альдегида, 2-хлорметил-1,3-диоксолана, хлорметана, дихлорметана, хлороформа. Предполагается, что выделяющийся газообразный Cl_2 вступает в реакцию с хлорид-ионом, в избытке присутствующим в этих аналогах ионной жидкости, и образует комплексный Cl_3^- -анион, который является сильным окислителем. Наличие хлорированных продуктов приводит к негативному воздействию на окружающую среду, что ставит под сомнение широкомасштабное промышленное применение галоидных ИЖ. В работе [152], однако, отмечается, что добавки воды в DESs на основе хлорида холина существенно снижают количество образующихся высокотоксичных хлорорганических соединений. В то же время примеси воды в PF_6^- -содержащих ИЖ, напротив, способствуют гидролизу аниона и образованию токсичных и химически агрессивных веществ.

$[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ -ионы. Как показали исследования [131, 153–155], неорганические фторсодержащие анионы, несмотря на отмечаемую в большинстве работ достаточно высокую химическую и электрохимическую устойчивость, подвержены декомпозиции как при электролизе, так и при длительном контакте с некоторыми металлами.

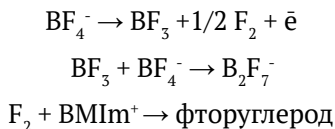
Так, авторы работы [153], исследуя электрохимическое окисление ИЖ с $[\text{PF}_6]^-$ -анионом при потенциалах, превышающих анодный предел «электрохимического окна», наблюдали газовыделение на платиновом и вольфрамовом электродах. Анализируя газообразные про-

дукты методом ИК-Фурье-спектроскопии в диапазоне длин волн от 4000 до 600 см⁻¹, они не смогли обнаружить в них PF₅, но обнаружили POF₃ и SiF₄, которые, как предполагается, являются продуктами взаимодействия PF₅ и HF со стеклом. Кроме того, как отмечают авторы, PF₅ может реагировать с примесью воды с образованием POF₃ и HF. Чтобы объяснить эволюцию газа, был предложен следующий механизм:



Электрохимическая декомпозиция аниона [PF₆]⁻ в области положительных потенциалов, сопровождающаяся, по-видимому, образованием HF, происходит и на алюминиевых электродах. Это косвенно подтверждается непрерывно возрастающей скоростью растворения металла при циклировании потенциала, появлением ионов H⁺ в ИЖ, а также изменением состояния внутренней поверхности стеклянной ячейки [131, 155].

Аналогично при электролизе [C₄MIm][BF₄] на аноде происходит декомпозиция [BF₄]⁻-иона [142]. Данные газовой хроматографии-масс-спектрометрии показали наличие в анодных продуктах BF₃ и фторуглерода. Авторы предложили следующий механизм электродного процесса.



Также взаимодействие BF₃ с примесью воды приведет к образованию HF и повышению химической агрессивности среды.

[N(Tf)₂]-ион. Ионные жидкости с бис(трифторметилсульфонил)имид-ионом довольно широко исследуются применительно к электрохимическим процессам и устройствам [52, 156, 157]. Этот слабо координирующий анион обеспечивает солям низкую температуру плавления и высокую электропроводность, а его гидрофобная природа облегчает процесс сушки данных ИЖ. Анион [N(Tf)₂]⁻ окисляется при относительно высоких анодных потенциалах, что подразумевает высокую стабильность ионных жидкостей на основе этого аниона [2]. Тем не менее авторы работы [158], проводившие электрохи-

мическое полирование титана в бис(трифторметилсульфонил)имиде триметил-N-гексиламмония ($[\text{TMHA}][\text{N}(\text{Tf})_2]$), отметили изменение цвета анолита, указывающее на декомпозицию ИЖ.

В работе [159] установлено, что при электрохимическом окислении меди в $[\text{C}_4\text{MPyr}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ при 70°C на ее поверхности формировалась пленка CuF_2 , хотя баланс заряд/масса соответствовал процессу $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+$. Вместе с тем при анодном окислении серебра пленка AgF не образовывалась. Сопоставляя эти данные, авторы пришли к выводу, что анион $[\text{N}(\text{Tf})_2]^-$ в данном процессе не подвергается прямому окислению, а напротив, химически восстанавливается промежуточными низковалентными частицами (Cu^+) по реакции: $\text{Cu}^+ + [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^- \rightarrow \text{CuF}_2 + [\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$. Декомпозиция $[\text{N}(\text{Tf})_2]^-$ иона в результате его катодного восстановления обсуждается в работах [160, 161 и др.], но и анодное окисление этого аниона также происходит, в результате чего образуются нейтральная летучая частица $[\text{N}(\text{Tf})_2]$ [161].

12.4.2. Катодное восстановление ионных жидкостей

У большинства ионных жидкостей катион восстанавливается гораздо легче, чем анион. Электрохимическое восстановление катионов ионных жидкостей приводит к образованию неустойчивых радикалов, которые могут разлагаться на нейтральные фрагменты и меньшие, более стабильные радикалы. В последующем радикалы могут взаимодействовать друг с другом с образованием нейтральных молекул, а также могут реагировать с алкенами с образованием более крупных радикалов [162].

$[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$ -катион. Квантово-химические расчеты выявили наиболее вероятные пути разложения катиона $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$, которые можно представить уравнениями, показанными на **рис. 12.45** [162]:

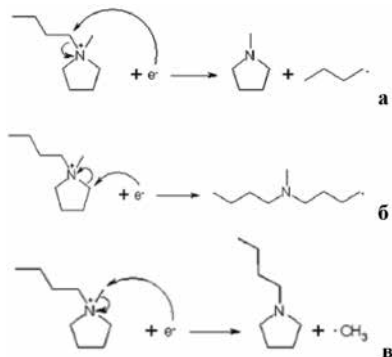


Рис. 12.45. Реакции катодного восстановления катиона $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$ с образованием:

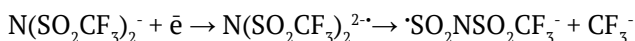
(а) метилпирролидина и бутил-радикала, (б) дибутилметиламин-радикала, (в) бутилпирролидина и метил-радикала

В продуктах катодного разложения ионной жидкости $[C_4MIm][N(Tf)_2]$ были обнаружены 1-метилпирролидин, октан, октен, 2-бутанол, дибутилметиламин, 1-бутилпирролидин.

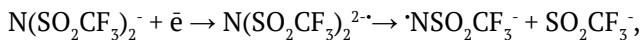
$[C_4MIm]^+$. Катион $[C_4MIm]^+$ также может подвергаться катодному восстановлению при осуществлении электрохимических процессов. При электрохимическом осаждении алюминия из ионной жидкости $[C_2MIm][Cl]-AlCl_3$ частичная декомпозиция катиона является необходимым условием получения нанокристаллического осадка [163]. Согласно квантово-химическим расчетам, подтвержденным экспериментально, при восстановлении катиона 1-бутил-3-метилимидазолия образуется стабильный радикал, претерпевающий последующие химические превращения, показанные на **рис. 12.46** [162]:

В работе [142] установлено, что $[C_4MIm]^+$ -катион подвергается реакции димеризации и деалкилирования на катоде после восстановления до карбена.

$[N(Tf)_2]^-$ -анион. При катодном восстановлении $[N(Tf)_2]^-$ -иона на графитовом и литиевом электродах происходит образование единственного газообразного продукта – трифторметана CHF_3 в результате следующих возможных реакций [160, 164]:



Образующийся CF_3^- -анион депротонирует органический катион с образованием молекулы CHF_3 . Кроме того, может протекать реакция



продукты которой подвергаются дальнейшему восстановлению с образованием CF_3^- -аниона:

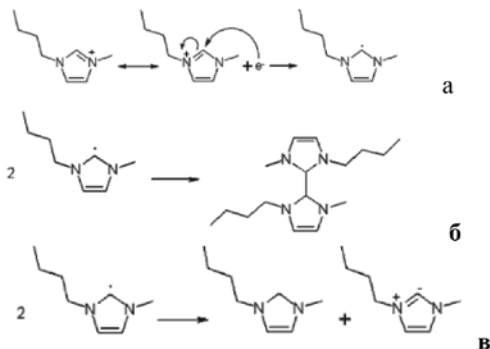
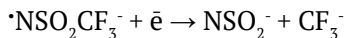
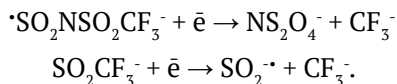


Рис. 12.46. Реакция катодного восстановления катиона $[C_4MIm]^+$ с образованием радикала 1-бутил-3-метилимидазолия (а) и последующие реакции его димеризации (б) и диспропорционирования (в)



[R'R₃P]⁺-катион. Тетраалкилфосфоний-катион восстанавливается с образованием радикала [165]: $\text{R}'\text{R}_3\text{P}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{PR}_3 + \cdot\text{R}'$

Также одноэлектронному восстановлению с образованием различных радикалов – промежуточных продуктов катодной декомпозиции – подвергается тетраалкиламмоний-катион [164].

Заключение

Несмотря на обширные всесторонние исследования ионных жидкостей и успехи, достигнутые в данной области, практическое применение этих веществ, особенно в области электрохимической технологии и в устройствах для хранения и преобразования электрической энергии, требует особого внимания и дополнительных данных, в частности об электрохимической устойчивости анионов и катионов ИЖ на различных металлах, а также о коррозионной активности ионных жидкостей при повышенных температурах и при длительном коррозионном воздействии на конструкционные и функциональные материалы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pinkert A., Marsh K. N., Pang S. et al. Ionic Liquids and Their Interaction with Cellulose // Chem. Rev. – 2009. – V. 109. № 12. – P. 6712–6728.
2. Galirnski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // Electrochim. Acta. – 2006. – V. 51. № 26. – P. 5567–5580.
3. Huddleston J. G., Visser A. E., Reichert W. M. et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // Green Chem. – 2001. – V. 3. № 4. – P. 156–164.
4. Fredlake C. P., Crosthwaite J. M., Hert D. G. et al. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data. – 2004. – V. 49. № 4. – P. 954–964.
5. Tomida D., Kumagai A., Qiao K. et al. Viscosity of [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄] at High Pressure // Int. J. Thermophys. – 2006. – V. 27. № 1. – P. 39–47.
6. Holbrey J. D., Reichert W. M., Swatllski R. P. et al. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-diakylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions // Green Chem. – 2002. – V. 4. № 5. – P. 407–413.
7. Gu Z., Joan F. B. Volume Expansivities and sothermal Compressibilities of Imidazolium and Pyridinium-Based Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data. – 2002. – V. 47. № 2. – P. 339–345.

8. Раменская Л. М., Гришина Е. П., Пименова А. М. и др. Влияние воды на физико-химические характеристики ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазола // ЖФХ. – 2008. – Т. 82. № 7. – С. 1246–1251.
9. Гришина Е. П., Раменская Л. М., Пименова А. М. Физико-химические свойства низкотемпературной ионной жидкости бромид серебра – бромид 1-бутил-3-метилимидазолия // ЖФХ. – 2009. – Т. 83. № 11. – С. 2072–2075.
10. Гришина Е. П., Кудрякова Н. О. Физические свойства низкотемпературной ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – пентабромид тантала // ЖФХ. – 2010. – Т. 84. № 3. – С. 589–593.
11. Grishina E. P., Kudryakova N. O., Ramenskaya L. M. et al. Properties of 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide–copper (II) bromide ionic liquid as electrolyte for electrochemical deposition of copper // Surf. Coat. Technol. – 2015. – V. 272. – P. 246–253.
12. Раменская Л. М., Гришина Е. П., Гусейнов С. С. Физико-химические свойства ионной жидкости с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия с неорганическими анионами // ЖФХ. – 2014. – Т. 88. № 6. – С. 1020–1025.
13. Grishina E. P., Ramenskaya L. M., Gruzdev M. S. et al. Water Effect on Physicochemical Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Based Ionic Liquids with Inorganic Anions // J. Mol. Liq. – 2013. – V. 177. – № 1. – P. 267–272.
14. Груздев М. С., Раменская Л. М., Червонова У. В. и др. Получение солей 1-бутил-3-метилимидазолия, их фазовое поведение и внутримолекулярные взаимодействия // ЖОХ. – 2009. – Т. 79. № 8. – С. 1360–1368.
15. Cammarata L., Kazarin S. G., Salter P. A. et al. Molecular states of water in room temperature ionic liquids // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2001. – V. 3. № 23. – P. 5192–5200.
16. Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Раменская Л. М. и др. Влияние температуры на транспортные свойства бис(трифторметилсульфонил)имидов 1-алкил-3-метилимидазолия // ЖФХ. – 2018. – Т. 92. – № 4. – С. 614–620.
17. Гришина Е. П., Раменская Л. М. Свойства ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидом серебра, меди и тантала // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2016. – Т. 59. Вып. 6. – С. 89–96.
18. Seddon K. R., Stark A., Torres M. J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids // Pure Appl. Chem. 2000. – V. 72. № 12. – P. 2275–2278.
19. Gómez E., Calvar N., Macedo E. A. et al. Effect of the temperature on the physical properties of pure 1-propyl 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and characterization of its binary mixtures with alcohols // J. Chem. Thermodyn. – 2012. – V. 45. № 1. – P. 9–15.
20. Wasserscheid P., Keim W. Ionic Liquids – New “Solutions” for Transition Metal Catalysis // Angew. Chem., Int. Ed. – 2000. – V. 39. № 21. – P. 3772–3789.
21. Zhao H. Current studies on some physical properties of ionic liquids // Phys. Chem. Liq. – 2003. – V. 41. № 6. – P. 545–557.
22. Endres F., Abedin Z.S.E. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – V. 8. № 18. – P. 2101–2116.
23. Раменская Л. М., Гришина Е. П., Кудрякова Н. О. Термохимические свойства ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолия бис(трифторметилсульфонил)имид в условиях равновесия с атмосферной влагой // ЖФХ. – 2018. Т. 92. № 1. – С. 30–35.
24. Раменская Л. М., Гришина Е. П. Физико-химические характеристики системы бромид 1-бутил-3-метилимидазолия–полиэтиленгликоль–вода // ЖФХ. – 2009. – Т. 83. № 6. – С. 1026–1031.
25. Раменская Л. М., Гришина Е. П., Манин Н. Г. и др. Оценка совместимости полиэтиленгликолей и бромид 1-бутил_3_метилимидазолия методом DSC-

- анализа // Сборник тезисов IV Всесоюзной научной конференции. Физикохимия процессов переработки полимеров. – Иваново, 2009. – С. 142.
26. *Wassersheid P., Welton. T. Ionic Liquids in Synthesis.* – Weinheim: Wiley-VCH. – 2003. – 364 p.
 27. *Асланов Л. А., Захаров М. А., Абрамычева Н. Л.* Ионные жидкости в ряду растворителей. – М.: МГУ, 2005. – 272 с.
 28. *Widegren J. A., Saurer E. M., Marsh K. N. et al.* Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – V. 37. № 6. – P. 569–575.
 29. *Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H.* Design of new ionic liquids by neutralization of imidazole derivatives with imide-type acids // *Electrochem. Solid-State Letters.* – 2001. – V. 4. № 6. – P. E25–E27.
 30. *McEwen A. B., Ngo H. L., LeCompte K. et al.* Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – V. 146. № 5. – P. 1687–1695.
 31. *Vila J., Varela L. M., Cabeza O.* Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids // *Electrochim. Acta.* – 2007. – V. 52. № 26. – P. 7413–7417.
 32. *Leys J., Wübbenhorst M., Menon C. P. et al.* Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids // *J. Chem. Phys.* – 2008. V. 128. № 6. – 064509. doi: 10.1063/1.2827462
 33. *Every H. A., Bishop A. G., MacFarlane D. R. et al.* Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2004. – V. 6. № 8. – P. 1758–1765.
 34. *Zech O., Stoppa A., Buchner R. et al.* The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion // *Chem. Eng. Data.* – 2010. – V. 55. № 5. – P. 1774–1778.
 35. *Stoppa A., Zech O., Kunz W. et al.* The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (35 to 95) °C. A. Variation of cation's alkyl chain // *J. Chem. Eng. Data.* – 2010. V. 55. – № 5. – P. 1768–1773.
 36. *Every H. A., Bishop A. G., MacFarlane D. R. et al.* Room temperature fast-ion conduction in imidazolium halide salts // *J. Mater. Chem.* – 2001. V. 11. № 12. – P. 3031–3036.
 37. *Vila J., Gines P., Pico J. M. et al.* Temperature dependence of the electrical conductivity in EMIM-based ionic liquids Evidence of Vogel–Tamman–Fulcher behavior // *Fluid Phase Equilibria.* – 2006. – V. 242. № 2. – P. 141–146.
 38. *Борзова Е. В., Гришина Е. П., Пименова А. М. и др.* Ионные жидкости – соли 1-бутил-3-метилимидазолия как электролиты для емкостных накопителей энергии // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* – 2013. – Т. 56. Вып. 9. – С. 83–87.
 39. *Hanke C. G., Lynden-Bell R. M.* A Simulation Study of Water–Dialkylimidazolium Ionic Liquid Mixtures // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. № 39. – P. 10873–10878.
 40. *Гришина Е. П., Пименова А. М., Раменская Л. М. и др.* Электрохимические свойства расплава 1-бутил-3-метилимидазолия бромид, содержащего примеси воды // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44. № 11. – С. 1352–1358.
 41. *Ивашкевич А. Н.* Процессы переноса и ассоциативные равновесия в многокомпонентных концентрированных растворах электролитов. Дисс. ... док. хим. наук. – Иваново, 1994. – 358 с.
 42. *Ивашкевич А. Н., Костынюк В. П.* Уравнение изотермы электропроводности жидких систем электролит-диэлектрик // *Электрохимия.* – 1987. – Т. 23. № 7. – С. 887–893.
 43. *Антропов Л. И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа. – 1975. – 568 с.

44. Cabeza O., Garcia-Garabal S., Segade L. et al. Physical Properties of Binary Mixtures of ILs with Water and Ethanol. A Review / In: Ionic Liquids: Theory, Properties, New Approaches. – InTech. – 2011. – P. 111–136.
45. Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K. et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. № 13. – P. 6103–6110.
46. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M. A. B. H. et al. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. № 39. – P. 19593–19600.
47. Tokuda H., Ishii K., Susan M. A. B. H. et al. Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3. Variation of Cationic Structures // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. № 6. – P. 2833–2839.
48. Widegren J. A., Saurer E. M., Marsh K. N. et al. Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity // J. Chem. Thermodynam. – 2005. – V. 37. № 6. – P. 569–575.
49. Tokuda H., Hayamizu K., Ishii K. et al. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – № 42. – P. 16593–16600.
50. Ramesh L., Gardas R. L., Freire M. G. et al. *PpT* Measurements of Imidazolium-Based Ionic Liquids // J. Chem. Eng. Data. – 2007. – V. 52. № 5. – P. 1881–1888.
51. Pan Y., Boyd L. E., Kruplak J. F. et al. Physical and Transport Properties of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Application to the Diffusion of Tris(2,2-bipyridyl)ruthenium (II) // J. Electrochem. Soc. – 2011. – V. 158. № 1. – P. F1–F9.
52. Appetecchi G. B., Montanino M., Carewskaa M. et al. Chemical–physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide-based ionic liquids // Electrochim. Acta. – 2011. – V. 56. № 3. – P. 1300–1307.
53. Bonhôte P., Dias A.P., Papageorgiou N. et al. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts // Inorg. Chem. – 1996. – V. 35. № 5. – P. 1168–1178.
54. Chiappe C., Pieraccini D. Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity // J. Phys. Org. Chem. – 2005. – V. 18. – № 4. – P. 275–297.
55. Yang J.-Z., Tian P., He L.-L. et al. Studies on room temperature ionic liquid InCl_3 –EMIC // Fluid Phase Equilibria. – 2003. – V. 204. № 2. – P. 295–302.
56. Hsiu S.-I., Huang J.-F., Sun I.-W. et al. Lewis acidity dependency of the electrochemical window of zinc chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids // Electrochim. Acta. – 2002. – V. 47. № 27. – P. 4367–4372.
57. Dyson P. J. Transition metal chemistry in ionic liquids // Trans. Metal. Chem. – 2002. – V. 27. – № 4. – P. 353–358.
58. Lipsztajn M., Osteryoung R. A. On Ionic Association in Ambient Temperature Chloroaluminate Molten Salt: Analysis of Electrochemical and Conductance Data // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132. – № 5. – P. 1126–1130.
59. Estager J., Holbrey J., Swadźba-Kwaśny M. Halometallate ionic liquids – revisited // Chem. Soc. Rev. – 2014. – V. 43. № 3. – P. 847–886.
60. Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Пименова А. М. и др. Транспортные свойства бинарного низкотемпературного ионного расплава BMImBr-CuBr_2 // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. – Т. 53. Вып. 6. – С. 103–106.
61. Гришина Е. П., Пименова А. М., Раменская Л. М. Электропроводность низкотемпературной ионной жидкости BMImBr-AgBr . Влияние концентрации и температуры // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – № 8. – С. 938–940.
62. Watanabe M., Yamada S.-I., Ogata N. Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridinium halide and aluminium chloride // Electrochim. Acta. – 1995. V. 40. № 13. – P. 2285–2288.

63. Watanabe M., Mizumira T. Conductivity study on ionic liquid / polymer complexes // Solid State Ionics. – 1996. – V. 86–88. Part 2. – P. 353–356.
64. Fuller J., Breda A. M., Carlin R. T. Ionic liquid–polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids // J. Electroanal. Chem. – 1998. – V. 459. № 1. – P. 29–34.
65. Noda A., Watanabe M. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts // Electrochim. Acta. – 2000. – V. 45. – № 8. – P. 1265–1270.
66. Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes // Electrochim. Acta. – 2001. V. 46. – № 10–11. – P. 1407–1411.
67. Tsuda T., Nohira T., Nakamoto Y. et al. A highly conductive composite electrolyte consisting of polymer and room temperature molten fluorohydrogenates // Solid State Ionics. – 2002. – V. 149. – P. 295–298.
68. Van Beek L. K. H. Dielectric Behavior of Heterogeneous Systems / in: *Progress in Dielectrics*. – Heywood, London, 1967. – V. 7. – P. 71–114.
69. Looyenga H. Dielectric constants of heterogenous mixtures // Physica. – 1965. – V. 31. № 3. – P. 401–406.
70. Lichtenecker K. Der elektrische Leitungswiderstand kunstlicher und naturlischer Aggregate // Phys. Z. – 1926. – V. 27. – P. 115–158.
71. Grishina E. P., Ramenskaya L. M., Mudrov A. N. Conductivity and dielectric properties of heterogeneous films based on homo- and copolymers of methyl (methacrylate) and vinyl pyrrolidone doped with ionic liquid // European Polymer Journal. – 2014. – V. 59. № 10. – P. 247–253.
72. Di Noto V., Lavina S., Longo D. et al. A novel electrolytic complex based on δ -MgCl₂ and poly(ethylene glycol) 400 // Electrochim. Acta. – 1998. – V. 43. № 10–11. – P. 1225–1237.
73. Kölle P., Dronskowski R. Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of the Ionic Liquid Compounds Butyldimethylimidazolium Hydrogen Sulfate, Chloride and Chloroferrate (II,III) // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. № 9. – P. 2803–2809.
74. Dupont J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids // J. Braz. Chem. Soc. – 2004. – Vol. 15. № 3. – P. 341–350.
75. Niedermeyer H., Hallett J. P., Villar-Garcia I. J. et al. Mixtures of ionic liquids // Chem. Soc. Rev. – 2012. – V. 41. № 23. – P. 7780–7802.
76. Hunt P. A., Ashworth C. R., Matthews R. P. Hydrogen bonding in ionic liquids // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. № 5. – P. 1257–1288.
77. Раменская Л. М., Гришина Е. П. Взаимодействие в бинарных системах бромидов 1-бутил-3-метилимидазолия, серебра (I) или тантала (V) по спектральным и термодинамическим данным // Коорд. химия. – 2010. – Т. 36. № 7. – С. 533–537.
78. Раменская Л. М., Гришина Е. П. Полимерные электролитные системы на основе полиэтиленгликолей и ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия // Сборник тезисов IV Всесоюзной научной конференции. Физико-химия процессов переработки полимеров. – Иваново, 2009. – С. 141.
79. Раменская Л. М., Гришина Е. П., Краева О. В. и др. Взаимодействие ионных жидкостей на основе катиона 1-бутил-3-метилимидазолия с гидратцеллюлозой по данным ИК спектроскопии // ЖОХ. – 2012. – Т. 82. № 9. – С. 1538–1541.
80. Раменская Л. М., Гришина Е. П., Краева О. В. Имобилизация ионных жидкостей с катионом имидазолия тонкослойными полимерными пленками // ЖОХ. – 2012. Т. 82. № 4. – С. 665–672.
81. Раменская Л. М., Краева О. В., Гришина Е. П. Межмолекулярные взаимодействия иммобилизованных полиакрилонитрил-со-метилакрилатом и полиэтиленгликолем ионных жидкостей на основе 1-бутил-3-метилимидазолия // Сборник тезисов XI Международной научной конференции Проблемы сольватации и комплексобразования. – Иваново, 2011. – С. 198–199.

82. Раменская Л. М., Гришина Е. П. Проводимость в взаимодействии в микрогетерогенной системе полиметилметакрилат – 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат // ЖОХ. – 2015. – Т. 85. № 6. – С. 1027–1032.
83. Ramenskaya L. M., Grishina E. P. Intensification phenomenon of weak ionic interactions of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid macro-dispersed in poly(methyl methacrylate): FTIR spectroscopic evidence // J. Mol. Liq. – 2016. – V. 218. (June) – P. 133–137.
84. Endres F. Ionic Liquids: Solvents for the Electrodeposition of Metals and Semiconductors // Chem. Phys. Chem. – 2002. – V. 3. № 2. – P. 144–154.
85. Buzzeo M. C., Evans R. G., Compton R. G. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry – a review // Chem. Phys. Chem. – 2004. – V. 5. № 8. – P. 1106–1120.
86. Endres F., El Abedin S. Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – V. 8. № 18. – P. 2101–2116.
87. Abbot A. P., McKenzie K. J. Application of Ionic Liquids to the Electrodeposition of Metals // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – V. 8. № 37. – P. 4265.
88. Tai C.-C., Su F.-Y., Sun I.-W. Electrodeposition of palladium-silver in a Lewis basic 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-tetrafluoroborate ionic liquid // Electrochim. Acta. – 2005. – V. 50. № 28. – P. 5504–5509.
89. Tench D. M., Warren L. F. Reversible electrodeposition device with ionic liquid electrolyte. US Patent 6552843.
90. Csihony S., Mehdi H., Horváth I. T. In situ infrared spectroscopic studies of the Friedel – Crafts acetylation of benzene in ionic liquids using $AlCl_3$ and $FeCl_3$ // Green Chem. – 2001. – V. 3. № 6. – P. 307–309.
91. Matsumoto K., Hagiwara R., Ito Y. Room temperature molten fluorometallates: 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluoronitrate (V) and hexafluorotantalate (V) // J. Fluorine Chem. – 2002. – V. 115. № 2. – P. 133–135.
92. Chen P.-Y., Sun I.-W. Electrochemical study of copper in a basic 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room temperature molten salt // Electrochim. Acta. – 1999. – V. 45. № 3. – P. 441–450.
93. Kazeminezhad I., Barnes A. C., Holbrey J. D. et al. Templated electrodeposition of silver nanowires in a nanoporous polycarbonate membrane from a nonaqueous ionic liquid electrolyte // Appl. Physics A. – 2007. – V. 86. № 3. – P. 373–375.
94. Xu X.-H., Hussey C. L. / Electrodeposition of Silver on Metallic and Nonmetallic Electrodes from the Acidic Aluminum Chloride–1-Methyl–3-Ethylimidazolium Chloride Molten Salt // J. Electrochem. Soc. – 1992. – V. 139. № 5. – P. 1295–1300.
95. Endres F., Freyland W. EC-STM Investigation of HOPG and Silver Electrodeposition on HOPG from the Acid Room-Temperature Molten Salt Aluminium Chloride – 1-Methyl-3-Butyl-Imidazolium Chloride // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. № 50. – P. 10229–10233.
96. Katayama Y., Dan S., Miura T. et al. Electrochemical Behavior of Silver in 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Molten Salt // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V. 148. № 2. – P. C102–C105.
97. He P., Liu H., Li Z. et al. Electrochemical Deposition of Silver in Room-Temperature Ionic Liquids and Its Surface-Enhanced Raman Scattering Effect // Langmuir. – 2004. – V. 20. № 23. – P. 10260–10267.
98. Basile A., Bhatt A. I., O'Mullane A. P. et al. An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology // Electrochimica Acta. – 2011. – V. 56. № 7. – P. 2895–2905.

99. Bomparola R., Caporali S., Lavacchi A. et al. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths // Surf. Coat. Technol. – 2007. – V. 201. № 24. – P. 9485–9490.
100. Abbot A.P., Nandhra S., Postlethwaite S. et al. Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid: a study using acoustic impedance spectroscopy, SEM and atomic force microscopy // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – V. 9. № 28. – P. 3735–3743.
101. Гришина Е. П., Пименова А. М., Раменская Л. М. Электрохимические свойства системы Ag – низкотемпературная ионная жидкость BMImBr-AgBr // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. № 12. – С. 1467–1472.
102. Гришина Е. П., Владимирова Т. В., Раменская Л. М. и др. Анодное окисление серебра в ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия бромиде. // Электрохимия. – 2007. – Т. 43. № 2. – С. 247–251.
103. Leong T.-I., Sun I.-W., Deng M.-J. et al. Electrochemical Study of Copper in the 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Dicyanamide Room Temperature Ionic Liquid // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V. 155. № 4. – P. F55–F60.
104. Гришина Е. П., Пименова А. М., Кудрякова Н. О. и др. Электрохимическое поведение меди в бинарной ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II) // Электрохимия. – 2012. – Т. 48. № 12. – С. 1279–1284.
105. Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Пименова А. М. Электрохимическое осаждение меди на титан и тантал из низкотемпературного ионного расплава бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди (II) // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2010. Т. 53. Вып. 7. – С. 97–100.
106. Liu T., Vilar R., Eugénio S. et al. Electrodeposition of nanocrystalline copper thin films from 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulphate ionic liquid. // J. Appl. Electrochem. – 2014. – V. 44. № 1. – P. 189–198.
107. Каданер Л. И., Федченко В. М., Ермолов И. Б. Периодические явления в электрохимических системах. // Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Электрохимия. – 1989. – Т. 30. – С. 170–231.
108. Perissi I., Caporali S., Fossati A. et al. Corrosion Resistance of Metallic Materials in Ionic Liquids // Advances in Chem. Research. – 2011. – V. 6. Chapter 12. – P. 315–322.
109. Perissi I., Bardi U., Caporali S. et al. High temperature corrosion properties of ionic liquids // Corros. Science. – 2006. – V. 48. № 9. – P. 2349–2362.
110. Bardi U., Caporali S., Ghezzi F. et al. Interaction between ionic liquids and metal alloys for thermal application // European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis. ECASIA'05 Vienna, Austria, September 25–30, 2005. Abstracts 1088.
111. Толстогузов А. Б., Барди У., Ченакин С. П. Исследование процессов коррозии металлических сплавов под действием ионной жидкости // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2008. – Т. 72. № 5. – С. 641–644.
112. Arenas M. F., Reddy R. G. Corrosion of steel in ionic liquids // J. Mining and Metallurgy. – 2003. – V. 39. № 1–2. – P. 81–91.
113. Jiménez A. E., Bermúdez M. D., Carrión F. J. et al. Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. // WEAR. – 2006. – V. 261. № 3–4. – P. 347–359.
114. Uerdingen M., Treber C., Balser M. et al. Corrosion behaviour of ionic liquids // Green Chem. – 2005. – V. 7. № 5 – P. 321–325.
115. Гришина Е. П., Раменская Л. М., Владимирова Т. В. и др. Кинетика анодного окисления меди в ионной жидкости – моногидрате 1-бутил-3-метилимидазолия // ЖПХ. – 2007. – Т. 80. № 2. – С. 249.
116. Гришина Е. П., Кудрякова Н. О., Пименова А. М. Коррозия и анодное окисление меди в ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид меди

- (II) // Физикохимия поверхности и обработка материалов. – 2017. – Т. 53. № 2. – С. 395–402.
117. Kumelan J., Kamps A. P.-S., Urukova I. et al. Solubility of oxygen in the ionic liquid [bmim][PF₆]: Experimental and molecular simulation results // J. Chem. Thermodyn. – 2005. – V. 37. № 6. – P. 595–602.
118. Киневский А. И. Скорость растворения меди в растворах содержащих серную кислоту и сульфат меди, в условиях постоянного насыщения раствора кислородом. // ЖПХ. – 1955. – Т. 28. № 10. – С. 1089–1097.
119. Гришина Е. П., Удалова А. М., Румянцев Е. М. Анодное окисление меди в концентрированных растворах серной кислоты // Электрохимия. – 2002. – Т. 38. № 9. – С. 1155–1158.
120. Гришина Е. П., Галанин С. И., Иванова О. А. Закономерности пленкообразования при электрохимическом полировании серебра и его сплавов с медью в тиосульфатных растворах // ЖПХ. – 2004. – Т. 77. № 8. – С. 1299–1302.
121. Гришина Е. П., Румянцев Е. М. Влияние концентрации серной кислоты на анодное поведение серебра в условиях потенциодинамической поляризации // Электрохимия. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 474–478.
122. Гришина Е. П., Пименова А. М., Раменская Л. М. Цементация серебра медью в ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия – бромид серебра // ЖПХ. – 2012. – Т. 85. – № 6. – С. 880–887.
123. Grishina E. P., Ramenskaya L. M. Silver cementation on copper in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide-silver bromide ionic liquid medium // J. Mol. Liq. – 2017. – V. 248. December 2017. – P. 963–971.
124. Делимарский Ю. К. Электрохимия ионных расплавов. – М.: Металлургия, 1978. – С. 219.
125. Peng C., Yang L., Wang B. et al. Electrochemical behavior of aluminum foil in 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids electrolytes // Chin. Sci. Bull. – 2006. – V. 51. № 23. – P. 2824–2830.
126. Mun J., Yim T., Choi C.Y. et al. Linear-sweep thermammetry study on corrosion behavior of Al current collector in ionic liquid solvent // Electrochem. Solid-State Lett. – 2010. – V. 13. № 8. A109–A111.
127. Kühnel R.-S., Balducci A. Comparison of the anodic behavior of aluminum current collectors in imide-based ionic liquids and consequences on the stability of high voltage supercapacitors // J. Power Sources. 2014. – V. 249. – P. 163–171.
128. Trombetta F., de Souza M. O., de Souza R. F. et al. Electrochemical behavior of aluminum in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid electrolytes for capacitor applications // J. Appl. Electrochem. – 2009. – V. 39. № 12. – P. 2315–2321.
129. Wang j., Yang L., Peng C. Investigation of the Anodic Behavior of Al in Room Temperature Ionic Liquid Electrolytes: BMI-BF₄, PP14-BF₄ and BMI-BF₄.PC // Chin.J.Chem. – 2009. – V. 27. № 11. – P. 2159–2165.
130. Trombetta F., de Souza R. F., de Souza M. O. et al. Stability of aluminium in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and ethylene glycol mixtures // Corros. Sci. – 2011. – V. 53. № 1 – P. 51–58.
131. Пименова А. М., Гришина Е. П., Борзова Е. В. и др. Влияние природы аниона на коррозию алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях при повышенной температуре // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2013. – Т. 56. № 10. – С. 98–103.
132. Герасимов В. В. Коррозия алюминия и его сплавов. – М.: Металлургия, 1967. – 116 с.
133. Lipsztajn M., Osteryoung R. A. On Ionic Association in Ambient Temperature Chloroaluminate Molten Salts: Analysis of Electrochemical and Conductance Data // J. Electrochem. Soc. – 1985. – V. 132. № 5. – P. 1126–1130.

134. Гришина Е. П., Раменская Л. М., Пименова А. М. Электрохимическое окисление тантала и ниобия в расплаве 1-бутил-3-метилимидазолия бромиды, содержащем примеси воды // *Электрохимия*. – 2008. – Т. 44. № 2. – С. 230–234.
135. Гришина Е. П., Пименова А. М., Борзова Е. В. и др. Коррозионная стойкость высокоемкой алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2014. – Т. 57. Вып. 9. – С. 78–82.
136. Грилихес С. Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
137. Zhang S., Sun N., He X. *et al.* Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. – 2006. – V. 35. Is. 4. – P. 1475–1517.
138. Zhang S., Lu X., Zhou Q. *et al.* Ionic Liquids: Physicochemical Properties. – Elsevier B.V. – 2009. – 478 p.
139. Sakaeb H., Matsumoto H., Tatsumi K. Discharge-charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room temperature ionic liquids based on quaternary ammonium cation – Effect of the structure // *J. Power Sources*. – 2005. – V. 146. Is. 1 – P. 693–697.
140. Hayyan M., Mjalli F. S., Ali Hashima M. *et al.* Investigating the electrochemical windows of ionic liquids // *J. Indust. Eng. Chem*. – 2013. – V. 19. № 1. – P. 106–112.
141. Siedlecka E.-M., Czerwica M., Stolte S. *et al.* Stability of Ionic Liquids in Application Conditions // *Cur. Org. Chem*. – 2011. – V. 15. № 12. – P. 1974–1991.
142. Xiao L., Johnson K. E. Electrochemistry of 1-Butyl-3-methyl-1H-imidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid // *J. Electrochem. Soc*. – 2003. – V. 150. № 6. – P. E307–E311.
143. Schaltin S., Ganapathi M., Binnemans K. *et al.* Modeling of Aluminium Deposition from Chloroaluminate Ionic Liquids // *J. Electrochem. Soc*. – 2011. – V. 158. № 10. – P. D634–D639.
144. Doyle K. P., Lang C. M., Kim K. *et al.* Dentrite-Free Electrochemical Deposition of Li-Na Alloys from an Ionic Liquid Electrolyte // *J. Electrochem. Soc*. – 2006. – V. 153. № 7. – P. A1353–A1357.
145. Carlin R. T. Microelectrode Evaluation of Transition Metal-Aluminum Alloy Electrodepositions in Chloroaluminate Ionic Liquids // *J. Electrochem. Soc*. – 1998. – V. 145. № 5. – P. 1598–1606.
146. Reddy R. G. Novel applications of ionic liquids in materials processing // *J. Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 165. № 1. – 012076. doi:10.1088/1742-6596/165/1/012076
147. Sanders J. R., Ward E. H., Hussey C. L. Aluminum Bromide-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Bromide Ionic Liquids I. Densities, Viscosities, Electrical Conductivities, and Phase Transitions // *J. Electrochem. Soc*. – 1986. – V. 133. № 2. – P. 325–330.
148. Hussey C. L., Sanders J. R. Aluminum Bromide-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Bromide Ionic Liquids II. Transport Numbers // *J. Electrochem. Soc*. – 1987. – V. 134. № 8. – P. 1977–1980.
149. Katayama Y., Koshizawa S., Miura T. Photoassisted Anodic Oxidation of Bromide on an n-Type Titanium Dioxide Electrode in an Amide-type Ionic Liquid // *ECS Transactions*. – 2010. – V. 33. № 7. – P. 503–507.
150. Sun H., Yu L., Jin X. *et al.* Unusual anodic behaviour of chloride ion in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // *Electrochem. Commun*. – 2005. – V. 7. № 7. – P. 685–691.
151. Haerens K., Matthijs E., Binnemans K. *et al.* Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues // *Green Chem*. – 2009. – V. 11. № 9. – P. 1357–1365.
152. Mareş Badea M. L., Cojocaru A., Anicăi L. Electrode Processes in Ionic Liquid Solvents as Mixtures of Choline Chloride With Urea, Ethylene Glycol or Malonic Acid // *U.P.B. Sci. Bull., Series B*. – 2014. – V. 76. № 3. – P. 21–32.

153. Koch V. R., Dominey L. A., Nanjundiah C. et al. Free Ionic Liquids – Comprising Solvent. The Intrinsic Anodic Stability of Several Anions // J. Electrochem. Soc. – 1996. – V. 143. № 3. – P. 798–803.
154. Suarez P. A. Z., Selbach V. M., Clarisse J. E. et al. Enlarged electrochemical window in dialkyl-imidazolium cation based room-temperature air and water-stable molten salts // *Electrochimica Acta*. – 1997. – V. 42. № 16. – P. 2533–2535.
155. Борзова Е. В. Коррозионно-электрохимическое поведение конденсаторных алюминиевых фольг в имидазольных ионных жидкостях. Дисс. ... канд. техн. наук. Иваново, 2013. – 129 с.
156. Best A. S., Bhatt A. I., Hollenkamp A. F. Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)imide Anion: Electrochemical Properties and Applications in Battery Technology // J. Electrochem. Soc. – 2010. – V. 157. № 8. – P. A903–A911.
157. Deng M.-J., Su C.-J., Hsu S. C. N. et al. The bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide–based room temperature ionic liquids used for several electrochemical applications // *ECS Transactions*. – 2007. V. 35. № 3. – P. 297–311.
158. Uda T., Tsuchimoto K., Nakagawa N. et al. Electrochemical Polishing of Metallic Titanium in Ionic Liquid // *Mater. Transactions*. – 2011. – V. 52. № 11. – P. 2061–2066.
159. Ismail A. S., S. Abedin S. Z., Höfft O. et al. Unexpected decomposition of the bis (trifluoromethylsulfonyl) amide anion during electrochemical copper oxidation in an ionic liquid // *Electrochem. Commun.* – 2010. – V. 12. № 7. – P. 909–911.
160. Howlett P. C., Izgorodina E. I., Forsyth M. et al. Electrochemistry at Negative Potentials in bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids // *Z. Phys. Chem.* – 2006. – V. 220. № 10. – P. 1483–1498.
161. Alwast D., Schnaidt J., Lawa Y. T. et al. A Novel Approach for Differential Electrochemical Mass Spectrometry Studies on the Decomposition of Ionic Liquids // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 197. – P. 290–299.
162. Kroon M. C., Buijs W., Peters C. J. et al. Decomposition of ionic liquids in electrochemical processing // *Green Chem.* – 2006. – V. 8. № 3. – P. 241–245.
163. Liu Q. X., El Abedin S. Z., Endres F.. Electrodeposition of Nanocrystalline Aluminum: Breakdown of Imidazolium Cations Modifies the Crystal Size // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V. 155. № 5. – P. D357–D362. 2008.
164. Markevich E., Sharabi R., Borgel V. et al. In situ FTIR study of the decomposition of N-butyl–N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquid during cathodic polarization of lithium and graphite electrodes // *Electrochim. Acta*. – 2010. – V. 55. № 8. – P. 2687–2696.
165. Vaughan J., Dreisinger D. Electrodeposition of Aluminum from Aluminum Chloride–Trihexyl(tetradecyl) Phosphonium Chloride // J. Electrochem. Soc. – 2008. – V. 155. № 1. – P. D68–D72.

Научное издание

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

Ответственный редактор
академик
А.Ю. ЦИВАДЗЕ

**Печатается по решению Ученого совета
Института химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской академии наук от 24.05.2018 г.**

Редактор
Д.Л. Лакербай

Компьютерная верстка
Н.А. Лабунская

Ответственные за выпуск
Л.С. Ефремова, В.А. Корнев

Подписано в печать 21.06.2019 г. Формат 60х90 1/16.
Печать офсетная. Печ. л. 42. Усл. печ. л. 42. Уч.-изд. л. 44,9.
Тираж 300 экз. Заказ № 17212.

Лицензия ЛР №049975 от 29.06.1999.

АО «Ивановский издательский дом»
153000, г. Иваново, ул. Степанова, 5
е-mail: 30-14-11@rambler.ru
Тел.: 8(4932) 30-14-11, 30-32-32

