

Ионные жидкости – прорыв в новое измерение?

Доктор
химических наук
Л.М.Кустов



В начале 1980-х ионными жидкостями назвали новый класс жидких при комнатной температуре веществ на основе расплавов солей. Кто-то может подумать, что ионная жидкость – это нечто вроде четвертого или пятого (если четвертым считать плазму) состояния вещества. Неужели такое бывает – жидкость, состоящая только из ионов?

Все знают, что такое поваренная соль, она же – хлорид натрия. Это твердое кристаллическое вещество,

но если его нагреть до 801°C , то оно плавится и переходит в жидкое состояние. Самая низкая точка плавления – у эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$ ($+144^{\circ}\text{C}$), тем не менее это все равно выше температуры кипения воды. Однако если ионы натрия в NaCl заменить на более объемные органические катионы (ионы алкиламмония или алкилимидазолия, – см. рис. 1), а ионы хлора – на объемные органические или неорганические анионы (BF_4^- , PF_6^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, Al_2Cl_7^- и др.), то может



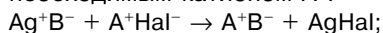
получиться соль, которая плавится при температуре ниже комнатной! Это и есть ионная жидкость. Вообще выбор «комнатной» температуры достаточно условен, потому что к ионным жидкостям причисляют соли, которые плавятся при температуре до -100°C . (Впрочем, известны ионные жидкости, остающиеся в жидком состоянии и при -95°C .) Основное отличие этих систем от обычных растворов в том, что они состоят не из молекул, а из ионов. Соответственно необычны свойства и поведение таких жидкостей.

Мы привыкли к тому, что все лучшее, что изобрело человечество, будь то телевизор или лампочка, впервые появилось в России. Ионные жидкости — не исключение. Первое такое соединение состава $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ с температурой плавления 12°C получил российский ученый Пауль Вальден в 1914 году. (Правда, в то время никто не называл это ионной жидкостью.) С 1940 по 1980 год были синтезированы самые различные типы этих веществ. Более того, хлоралюминаты подробно исследовали с практическим прицелом — их планировали использовать для электрохимического нанесения алюминиевых покрытий, а также в качестве электролита в батареях подводных лодок.

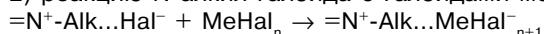
Теперь уже не секрет, что первые работы, посвященные низкотемпературным ионным жидкостям, были сделаны в закрытых учреждениях Вооруженных сил США. Однако до 90-х годов систематических исследований все-таки почти не было. А вот с 1990 года начался «бум»: интерес к ионным жидкостям стал расти все ускоряющимися темпами. Оказалось, что это огромный класс соединений. Потенциально ионных жидкостей бесконечно много, а фактически их число лимитировано доступностью подходящих органических молекул (катионов) и неорганических, органических или металлокомплексных анионов. По различным оценкам, число возможных комбинаций катионов и анионов в таких соединениях может достигать 10^{18} — примерно на восемь порядков больше, чем всех известных на сегодня органических веществ.

Сделать ионную жидкость несложно даже в промышленном масштабе. Чаще всего применяют три основных метода синтеза:

1) реакцию обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион V^- , и галоидным производным с необходимым катионом A^+ :



2) реакцию N-алкил галоида с галоидами металла:



3) реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

Так какие же преимущества имеют эти соединения перед обычными органическими растворителями? Первое и очень важное свойство: все они остаются жидкими в очень широком диапазоне температур (от -90 — 70°C

до 300 — 350°C) и устойчивы до 200°C , а некоторые и до 400 — 450°C . Для сравнения: у воды и органических растворителей этот диапазон не превышает 100°C , а у аммиака, в котором проводят некоторые реакции, только 44°C . Второе важнейшее свойство — ионные жидкости очень хорошие растворители, причем не только для неорганических и органических, но и полимерных материалов. Причем это высокополярные, но слабокоординирующие растворители. Еще один важный момент: некоторые ионные жидкости имеют кислотные, а также суперкислотные свойства, очень важные в катализе. Впрочем, бывают и основные ионные жидкости. Для промышленных процессов весьма существенно, что у многих из них очень низкое давление насыщенных паров. Есть у них и другие полезные свойства: негорючесть, низкая токсичность, высокая ионная проводимость.

1
В верхней части изображены примеры формул ионных жидкостей. А на фотографии можно увидеть смесь, где нижняя фаза — ионная жидкость

Однако все не так радужно, как может показаться на первый взгляд. Ионные жидкости — новый и еще не очень изученный класс соединений, поэтому некоторые из преимуществ могут быть и преувеличены. Сейчас на них возлагают большие надежды, но оправдаются ли они — покажет будущее. Одни недостатки уже известны, другие могут обнаружиться в процессе исследования и использования. Пока что ионные жидкости дороги для

В Европе и США обучению «зеленой химии» уделяют огромное внимание: школьникам рассказывают о ней с шести лет, в Интернете есть специальные обучающие сайты. В последние 5–10 лет регулярно проводятся конференции и симпозиумы, посвященные «зеленой химии и проблемам устойчивого развития», существуют специальные премии и журналы. В России этой науки официально пока нет.

широкого применения. Конечно, стоимость ионных жидкостей будет уменьшаться, как это всегда происходит с новыми продуктами, но и тогда, скорее всего, их будут использовать только в тонком органическом синтезе, электрохимии и других областях, где им нет замены. Ионные жидкости, впрочем, можно использовать многократно, что уменьшает стоимость процесса с их участием. Так что в этой области еще необходим детальный анализ всех pro и contra.

Сегодня стремительно растет количество обзоров, публикаций и патентов, посвященных приготовлению, свойствам и использованию ионных жидкостей. Их исследуют как потенциальные растворители в органическом синтезе, как каталитические среды и электролиты, с их помощью синтезируют новые материалы, например для оптоэлектронных устройств и сенсоров.

Сейчас в литературе описано около 500 ионных жидкостей. Это и хорошо известные еще с 80-х (пиридиниевые, имидазолиевые, полиалкиламмониевые), и синтезированные относительно недавно (гуанидиниевые, пиперидиниевые, пирролиевые, пирролидиниевые, морфолиновые, холиновые, пиперазиниевые, тиазолиевые и др). Есть полициклические ионные жидкости, с мостиковыми структурами, биядерные или полиядерные, цвиттерионные, гидрофобные (фторированные), хиральные. Попробуем из большого количества работ составить портрет этого класса соединений и подробнее рассмотреть их положительные качества.

Большинство ионных жидкостей — довольно плотные (обычно 1,1–1,3 г/см³) и вязкие (более 30–40 сП): ведь фактически это расплавы. Как положительное их свойство отмечают стабильность при высоких температурах.

Но это свойство сильно зависит от природы катиона и аниона. Например, алкиламмониевые соли наименее стойки (до 80–150°C), а имидазолиевые и пиридиниевые соли намного стабильнее. Один из лидеров термической устойчивости — ионная жидкость [EMIM][(CF₃SO₂)₂N], которая выдерживает нагревание до 400–450°C. Кстати, разлагаются некоторые из этих соединений (в частности, те, что на основе AlCl₃) могут не только от высоких температур, но и при действии на них других веществ, например воды.

К воде ионные жидкости относятся совершенно по-разному. Те из них, что содержат AlCl₃, — гидролизуются, хотя гораздо медленнее, чем AlCl₃, а ионные жидкости с анионами Cl⁻, CF₃COO⁻ или CF₃SO₃⁻ образуют с водой гомогенные смеси. Ионные жидкости с тем же катионом, но с анионом PF₆⁻ или (CF₃SO₂)₂N⁻ почти не смешиваются с водой и обладают сильными гидрофобными свойствами (а значит, их можно использовать в двухфазных системах с водой). Фосфатные ионные жидкости также имеют ярко выраженные гидрофобные свойства. А вот если анионом будет BF₄⁻, то такая ионная жидкость смешивается с водой в любых пропорциях.

Теперь о том, как в них растворяются газы. Они почти не растворяются в ионных жидкостях, поскольку это полярные среды. Но если газ необходим для какой-либо конкретной реакции, то, чтобы растворить водород, кислород или оксид углерода, можно добавить перфторированные углеводороды — как известно, они-то хорошо растворяют газы (ведь именно из перфторанов изготавливают «голубую кровь»). Совсем другое дело — сверхкритический жидкий CO₂, — он хорошо растворяется в некоторых имидазолиевых ионных жидкостях. Это свойство можно использовать для экстракции и разделения, а также для некоторых каталитических реакций.

Химия зеленеет

Термин «зеленая химия» кажется сочетанием несочетаемых слов, как, например, «живой труп» у Л.Н.Толстого. Это обманчивое впечатление. «Зеленая химия» — новая философия химии, новый язык, помогающий взглянуть на химическую отрасль не только с утилитарных позиций (получение прибыли, производство продуктов, которые имеют спрос), но и с общегуманитарных. Цель этой новой философии — свести на нет усилия экологов по очистке нашей планеты от вредных выбросов, большая часть которых — результат работы химических производств. Основные принципы «зеленой химии» сформулировал Пол Анастас — один из руководителей Агентства защиты окружающей среды США (см. также «Химию и жизнь», 2004, № 6).

1. Лучше предотвращать образование выбросов и побочных продуктов, чем заниматься их утилизацией, очисткой или уничтожением.

2. Стратегия синтеза должна быть выбрана таким образом, чтобы ВСЕ материалы, использовавшиеся в процессе синтеза, в максимальной степени вошли в состав продукта.

Здесь надо вспомнить понятие атомной экономии, или атомной эффективности, которое предложили в разных модификациях Б.Трост и Р.Шелдон. В качестве примеров реакций с высокой атомной эффективностью можно привести реакции метатезиса (диспропорционирования)



2
Гибкие батарейки с нанесенной на бумагу ионной жидкостью

Перейдем от общей картины к отдельным работам, которые ведутся широким фронтом во всем мире. Чтобы популярная статья не превратилась в научный обзор (тема и так непростая), не будем претендовать на полноту информации, а ограничимся только несколькими примерами.

Кислотные ионные жидкости на основе хлоридов металлов вполне могли бы заменить традиционные гетерогенные и гомогенные катализаторы алкилирования, ацилирования и олигомеризации (в частности, отпала бы необходимость в использовании $AlCl_3$ и других агрессивных катализаторов). Фактически ионная жидкость на основе галогенида соли металла — это сильная льюисовская кислота, иммобилизованная в фазе ионной жидкости (по аналогии с системами, иммобилизованными на твердых носителях).

Типичный пример ацилирования по Фриделю—Крафтсу — ацилирование алкилароматических углеводородов. Это очень важная реакция для тонкого органического синтеза, но те твердые кислотные катализаторы (цеолиты и твердые суперкислоты), которые обычно используют в

олефинов, Дильса—Альдера, реакции конденсации и кросс-сочетания, алкилирования. В них исходные соединения и вспомогательные вещества практически полностью включаются в состав конечного продукта. Примерами реакций с низкой атомной эффективностью могут служить реакции окисления стехиометрическими окислителями (хроматы, перманганаты) и реакции восстановления с использованием $NaBH_4$, $LiAlH_4$. Сокращение числа стадий — эффективный путь повышения атомной экономии.

3. По возможности нужно применять такие синтетические методы, которые используют как можно менее токсичные вещества.

4. Нужно производить химические продукты с минимальной токсичностью при сохранении их функциональной эффективности.

Это особенно важно при производстве пестицидов и других средств защиты растений узкого спектра действия. Если исследователи поймут механизм защиты данного растения, то станет возможным целевой синтез продуктов, содержащих лишь ту функциональную группу или фрагмент структуры, который нужен для эффективного действия препарата. А общая токсичность соединения будет меньше. Хороший пример — использование феромонов вместо традиционных инсектицидов.

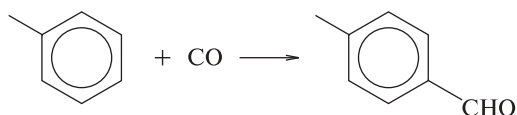
ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

этой реакции, не работают в полную силу: образующиеся полярные продукты блокируют кислотные центры, неминуемо идут побочные реакции и катализатор теряет активность. Вот тут ионные жидкости открывают уникальные возможности.

Еще одна реакция, в которой перспективы кажутся весьма привлекательными, — олигомеризация и полимеризация олефинов. О высокой эффективности ионных жидкостей в этих процессах впервые сообщил французский Институт нефти, где был разработан промышленный процесс олигомеризации бутенов с использованием ионной жидкости (процесс «Дифазол»).

Во всеобщему удивлению выяснилось, что ионная жидкость с анионом $Al_2Cl_7^-$ оказалась хорошим катализатором переработки высокомолекулярных углеводородов. Ее можно использовать в гидрокрекинге тяжелых нефтяных остатков. Более того, есть данные, что эта ионная жидкость оставалась активной и в повторных экспериментах.

Еще один пример — карбонилирование ароматических углеводородов. Обычно в этих реакциях используют льюисовские кислоты (такие, как $AlCl_3$) и другие галогениды металлов, которые, как известно, не лишены недостатков. В частности, их нельзя использовать повторно. Ионные жидкости также катализируют эту реакцию, правда, при повторном использовании постепенно теряют свою активность.



ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

В последнее время широким фронтом ведутся также работы по получению биоразлагаемых полимеров для современных упаковок, в том числе и для пищевых продуктов.

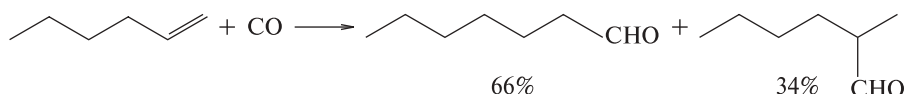
5. Использование вспомогательных веществ (растворителей, экстрагентов и др.) по возможности должно быть сведено к минимуму.

Это совершенно понятно, поскольку растворители и экстрагенты не входят в состав конечного продукта (их атомная эффективность равна нулю). Между тем они — значительная и довольно дорогостоящая часть производства.

В качестве альтернативы можно использовать новые растворители: ионные жидкости, фторированные рас-



Другой метод получения альдегидов — гидроформирование олефинов на родиевых, платиновых, кобальтовых или рутениевых катализаторах, которые слишком дороги. Однако комплексы этих металлов, растворенные (практически иммобилизованные) в имидазолиевой ионной жидкости с гексафторфосфатом в качестве аниона, показывают высокую активность и селективность в этой реакции. Но главное — катализаторы в такой форме можно использовать повторно.



Среди новых областей использования ионных жидкостей обязательно нужно, и, может быть, даже в первую очередь, упомянуть электроосаждение металлов. Причем не только тех, которые легко получить из водных растворов, но и более капризных металлов, для покрытия которыми применяют экзотические методы с использованием высокого вакуума и элементоорганических соединений. Уже удалось создать таким способом покрытия из ниобия, тантала, вольфрама, рения и других металлов.

Вообще, перечень новых применений ионных жидкостей непрерывно пополняется. Их пытаются использовать как электролиты в литиевых перезаряжаемых батареях, элементах солнечных батарей, как растворители для переработки твердых отходов (в том числе отработанного ядерного топлива), для экстракции и концентрирования различных веществ, среды для переноса тепла, агенты для удаления твердых минеральных отложений, светочувствительные материалы, пластификаторы полимеров, антимикробные агенты, растворители для получения наночастиц оксидов, металлов и халькогенидов...

Буквально месяц назад опубликована статья, в которой описаны гибкие батарейки с нанесенной на бумагу ионной жидкостью (рис. 2).

Вобщем, как уже, наверное, понятно, химики пробуют проводить в ионных жидкостях почти все известные процессы. Где-то результат блестящий, где-то не очень. Так или иначе, благодаря многообразию и особенностям их свойств ионные жидкости отлично проявили себя в катализе, органическом синтезе, электрохимии и синтезе новых материалов.

Что касается «экологичности» этих соединений, то в последующих исследованиях многое может быть переоценено. Хотя уже то, что их можно использовать повторно без дополнительной очистки и перегонки, их негорючесть и низкое давление насыщенных паров делают ионные жидкости полноправными участниками «зеленой химии». Даже если не учитывать выигреш в производительности, эффективности или селективности, которые во многих случаях очевидны (примеры некоторых реакций мы привели). Сегодня ионные жидкости из-за их высокой стоимости вряд ли будут применяться в многотоннажных процессах (если только не обнаружатся дополнительные преимущества). А вот малотоннажная химия, в первую очередь металлокомплексный катализ и электрохимия, — наиболее вероятные области их использования.



творители, работающие в двухфазных системах, сверхкритические среды (двуокись углерода, легкие углеводороды, фреоны), а также воду. Наконец, некоторые процессы можно проводить вообще без растворителя.

6. Энергетические расходы должны быть пересмотрены и минимизированы. По возможности химические процессы нужно проводить при низких температурах и давлениях.

Использование катализаторов, применение СВЧ-излучения для нагрева, параллельных схем, в которых тепло экзотермической реакции ис-

пользуется в параллельно протекающей эндотермической, эффективное использование тепла (в западной науке даже есть специальная дисциплина heat management — управление теплом) — все эти подходы нужно задействовать, чтобы превратить экологически малопривлекательные процессы в «зеленые». Напомним, что энергия — это эквивалент, измеряемый в кубометрах и тоннах природного газа или нефтепродуктов. А если посмотреть с другой стороны — это эквивалент, измеряемый в тоннах CO₂, выбрасываемого в атмосферу.

7. Сырье для получения продукта должно быть возобновляемым, а не исчерпаемым, если это экономически целесообразно и технически возможно.

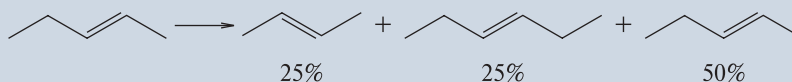
Сегодня наиболее привлекательными считают растительные масла (особенно пальмовое), целлюлозу, хитин и получаемый из него хитозан, биомассу и бытовой мусор. Углекислый газ также рассматривают как возобновляемое сырье.

8. Вспомогательные стадии (защита функциональных групп, введение блокирующих заместителей и прочее) должны быть по возможности исключены.

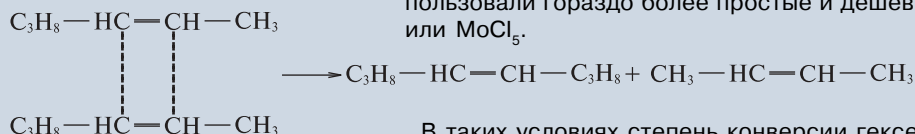
Ионные жидкости в ИОХе



Реакция метатезиса



В наших работах для метатезиса гексена-1 в ионной жидкости типа BMIM-BF₄ (BMIM – катион 1-бутил-3-метилимидазолия) мы использовали гораздо более простые и дешевые катализаторы – WCl₅ или MoCl₅.



В таких условиях степень конверсии гексена-1 оказалась близка к термодинамическому пределу (реакция проходила при комнатной температуре). Если же в реакционную смесь добавить SnR₄, Ph₃SnCl, Bu₂SnO или некоторые кремнийорганические соединения, то активность катализатора увеличивалась в полтора-два раза, а селективность – до 97–99%.

Интересно, что в таких системах (ионная жидкость + WCl₆) удается осуществить даже метатезис олефинов с функциональными группами, который не получается на обычных гетерогенных катализаторах, содержащих рений.

Что касается реакции изомеризации насыщенных углеводородов в ионных жидкостях, на нее мы даже получили патент. Поскольку эти реакции протекают по кислотному механизму, мы использовали ионные жидкости, содержащие AlCl₃ и другие хлориды металлов (льютсовские кислоты). Хлорид алюминия фактически находится в иммобилизованном состоянии в ионной жидкости. Этим и объясняется разница в каталитической активности ионной жидкости и порошкообразного AlCl₃.

Обычно для изомеризации парафинов применяют твердые кислотные катализаторы (цеолиты), которые работают только при высоких температурах (выше 200–250°C), но, по теории, сильно разветвленные изомеры должны образовываться как раз при низких температурах. Оказалось, что с ионными жидкостями изомеризация *n*-алканов C₅–C₈ протекает при температуре 20–60°C (табл.). Конверсия *n*-алканов достигает 50–60% при селективности образования продуктов до 95%.

Таблица

Сравнение активности различных кислотных катализаторов в изомеризации *n*-октана

Катализатор	T, °C	Конверсия, %
Ионная жидкость на основе AlCl ₃	30	40
AlCl ₃	30	1,8
	90	32
SO ₄ /ZrO ₂	90	1,5
H ₄ PW ₁₂ O ₄₀	20	1,6
	90	1,1
H ₂ SO ₄ конц.	90	0

ПРОБЛЕМЫ И МЕТОДЫ НАУКИ

Сейчас эти операции особенно многочисленны в фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности.

9. Каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические.

Этот принцип совершенно очевиден. Основная идея «зеленой химии» – учиться у природы. Можно эффективно комбинировать различные подходы: например, биокатализ и электрохимию в водной среде; СВЧ-активацию и катализ и многое другое.

10. Химические продукты должны выбираться таким образом, что-

бы после их использования они не накапливались в окружающей среде, а разрушались до безвредных продуктов.

11. Вещества, используемые в производстве, и их агрегатное состояние в химических процессах нужно выбирать так, чтобы минимизировать вероятность непредвиденных несчастных случаев, включая утечки, взрывы и пожары.

Этот принцип исключительно важен, поскольку химия – это многовариантная наука и часто для получения одного и того же продукта можно использовать различные реагенты и технологии. Достаточно вспомнить тра-

гедию индийского города Бхопал, когда на заводе компании «Юнион Карбайд» произошел выброс метилизоцианата, в производстве которого использовали фосген, и погибли тысячи людей. Позже фирма «Дюпон» разработала новый метод получения метилизоцианата без фосгена.

12. Нужны аналитические методы контроля в реальном режиме времени, чтобы предотвратить образование вредных веществ.

В последние годы разработано много новых и очень чувствительных экспресс-методов анализа для этих целей.

