

Несмотря на существование широкого набора известных катализаторов, химическая технология и органический синтез постоянно нуждаются в новых, более эффективных и экологически приемлемых катализаторах, реакционных средах и растворителях. При разработке и усовершенствовании промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Современный подход к решению проблемы замены летучих органических соединений, используемых в качестве растворителей в органическом синтезе, включает применение ионных жидкостей. Использование ионных жидкостей в качестве новых реакционных сред может решить проблему эмиссии растворителей и повторного использования дорогостоящих катализаторов. Термин «ионные жидкости» означает вещества, которые являются жидкостями при температуре ниже 100°C и состоят из органических катионов, например, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония, триалкилсульфония и разнообразных анионов: Cl⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, CF₃SO₃⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, ROSO₃⁻, RSO₃⁻, ArSO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, NO₃⁻, [Al₂Cl₇]⁻. Природа аниона оказывает большое влияние на свойства ионных жидкостей - температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность и вязкость. Полярность, а также гидрофильность или гидрофобность ионных жидкостей можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион, и каждый новый анион и катион дает дополнительные возможности для варьирования свойств ионных жидкостей. Повышенное внимание к ионным жидкостям обусловлено наличием у них следующих специфических свойств: 1. Широкий интервал жидкого состояния (> 300 °C) и низкие температуры плавления (Тпл 100 °C). 2. Высокая удельная электропроводность. 3. Хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным неорганическим, металлоорганическим и органическим соединениям и полимерам [1] природного и синтетического происхождения. 4. Каталитическая активность, обуславливающая повышение селективности [2] органических реакций и выхода целевого продукта. 5. Нелетучесть, возможность многократного использования. 6. Негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность и обусловленное этим отсутствие вредного воздействия на окружающую среду. 7. Безграничные возможности в направленном синтезе ионных жидкостей с заданными свойствами. Качества 3 и 4 делают ионные растворители особенно привлекательными в синтезе полимеров. Ионные жидкости являются уникальными объектами для химических исследований, использования их в катализе, органическом синтезе [1] и других областях, включая биохимические процессы. Количество ионных жидкостей, описанных в литературе в настоящее время очень велико (около 300). Потенциально

количество ионных жидкостей 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} . На рисунке 1 представлены некоторые наиболее изученные ионные жидкости, описанные в литературе. Методы приготовления достаточно просты и могут быть легко масштабированы. Наиболее употребительны три основных метода синтеза: - реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион B^- , и галогенопроизводным с необходимым катионом A^+ : $Ag^+B^- + A^+Hal^- \rightarrow A^+B^- + AgHal^-$ - реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла: $=N^+ - AlkHal^- + MHal_n \rightarrow N^+ - AlkMHal_{1-n+1}$ - реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах. Рис. 1 – Ионные жидкости ($R_i = H$, алкил, арил, гетарил, аллил и др., в том числе функциональные группы, $x = 1-4$, $m=2, 3$. $X^- = [BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[NO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[AlkSO_3]^-$, $[ClO_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3COO]^-$, $[CuCl_2]^-$, $[Cu_2Cl_3]^-$, $[Cu_3Cl_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[AlI_4]^-$, $[AlCl_3Et]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $[BR_4]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[Me(CO)_n]^-$ и др.) Другим практически важным направлением синтеза ионных жидкостей является их приготовление непосредственно в реакторе. В этом случае соответствующий N-алкил галогенид и галогенид металла смешиваются в реакторе, и ионная жидкость образуется непосредственно перед запуском химического процесса или каталитической реакции. Наиболее часто ионные жидкости готовят на основе смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами. При смешении двух твердых веществ, происходит экзотермическая реакция, и образуются эвтектические смеси с температурами плавления вплоть до $-90^\circ C$. Это, как правило, прозрачная бесцветная или желто-коричневая жидкость (цвет обусловлен наличием примесей и локальными перегревами реакционной массы в процессе приготовления ионной жидкости). Ионные жидкости, благодаря многообразию и особенностям своих свойств, оказались весьма привлекательными для катализа и органического синтеза. Что касается «экологичности» ионных жидкостей, многое должно быть и будет переоценено в последующих исследованиях, хотя, в целом, уже то, что они рециклизуемы, негорючи и имеют низкое давление насыщенных 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 ионные жидкости вряд ли найдут широкое применение в многотоннажных процессах, если только не будут найдены дополнительные преимущества гетерогенизированных систем. В то же время, малотоннажная химия, в первую очередь металлокомплексный катализ, может оказаться благодатной областью их использования, также как и электрохимия в целом и электрокатализ в частности.