

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. ВЕРЕВИН (Гл. 7), А. С. ШАПЛОВ, Д. О. ПОНКРАТОВ, С. М. МОРОЗОВА,
Я. С. ВЫГОДСКИЙ (Гл. 8), С. В. СМЕРНОВА, 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
<i>Литература</i>	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
<i>Литература</i>	181

Глава 4

ТОКСИЧНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

К. С. Егорова, А. С. Дмитренко, 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
Заключение	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. Веревкин

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? $\Delta H_{\text{исп}}$ -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