

УДК 661.73-14:542.61

Новые перспективные ионные жидкости*

Н. В. Игнатьев, У. Вельц-Бирман, Х. Вильнер

НИКОЛАЙ ВЛАДИМИРОВИЧ ИГНАТЬЕВ — кандидат химических наук, научный сотрудник отдела новых химических материалов фирмы Merck KGaA (Германия). Область научных интересов: химия и электрохимия фторорганических соединений. E-mail nikolai.ignatiev@merck.de

УРС ВЕЛЬЦ-БИРМАН (URS WELZ-BIERMANN) — сотрудник Merck KGaA (Германия). E-mail urs.wel-biermann@merck.de

Merck KGaA, New Business-Chemicals, Frankfurter Strasse 250, D-64293, Darmstadt, Germany, tel. + 49-203-3792339, fax +49-203-3792231

ХЕЛЫГЕ ВИЛЬНЕР (H. WILLNER) — Inorganic Chemistry, Bergische University Wuppertal, Gauss-Strasse 20, D-47097, Wuppertal, Germany.

Введение

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 [1].

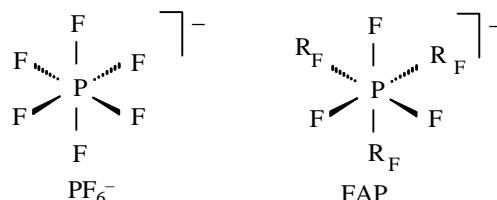
За последние годы на тему ионных жидкостей было опубликовано много обзоров и монографий [1–7]. Термин «ионные жидкости» означает вещества, которые являются жидкостями при температуре ниже 100°C и состоят из органических катионов, например, 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония, триалкилсульфония и разнообразных анионов: Cl⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [SbF₆]⁻, CF₃SO₃⁻, [(CF₃SO₂)₂N]⁻, ROSO₃⁻, RSO₃⁻, ArSO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, NO₃⁻, [Al₂Cl₇]⁻ [1–3].

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.

Широко известные ионные жидкости с гидрофобным гексафторфосфат-анионом [PF₆]⁻ или гидрофильным тетрафторборат-анионом [BF₄]⁻ не устойчивы к гидролизу, особенно при повышенной температуре [8]. Свойства ионных жидкостей (гидролитическая и электрохимическая стабильность, вязкость) можно улучшить, применяя новое поколение анионов, разработанных фирмой Merck KGaA (Дармштадт, Германия). Например, ионные жидкости с анионом трис(перфторалкил)трифторфосфат (FAP-анион) про-

являют исключительно высокую стабильность к гидролизу по сравнению с гидролитически нестабильным анионом [PF₆]⁻ [8].

Нестабильность гексафторфосфат-аниона обусловлена возможностью протонирования по атому фтора в протонных средах. В результате этого процесса появляется возможность элиминирования HF с последующим гидролизом водой. Этот механизм гидролиза солей [PF₆], например LiPF₆, широко обсуждается в литературе [9, 10]. Для устранения этого недостатка анионов гексафторфосфата замена нескольких атомов фтора гидрофобными перфторалкильными группами является перспективным методом повышения стабильности фторфосфатов к гидролизу.



Перфторалкильные группы являются сильными σ-акцепторными лигандами, и в результате, оставшиеся связи P–F в FAP-анионе становятся менее чувствительными к гидролизу.

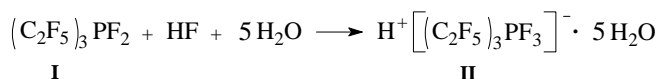
Новые гидрофобные ионные жидкости

Синтез и свойства ионных жидкостей с FAP-анионом

Недавно фирма Merck KGaA (Дармштадт, Германия) разработала простые методы синтеза ионных жидкостей с трис(перфторалкил)трифторфосфат-анионом (FAP-анионом) вместо аниона [PF₆]. Получение ионных жидкостей с FAP-анионом основано на использовании трис(перфторалкил)трифторфосфорной кислоты типа (II) или ее солей [11, 12]. Трис(перфторалкил)трифторфосфорная кислота (HFAP) (II) может быть получена не только в воде, но и в органических растворителях, например, в спиртах или

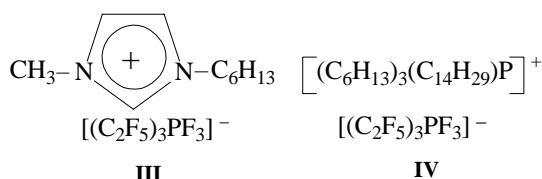
* Перевод с английского канд. хим. наук Федоровской Э.А.

диалкиловых эфирах, или других растворителях, способных сольватировать протон [12].

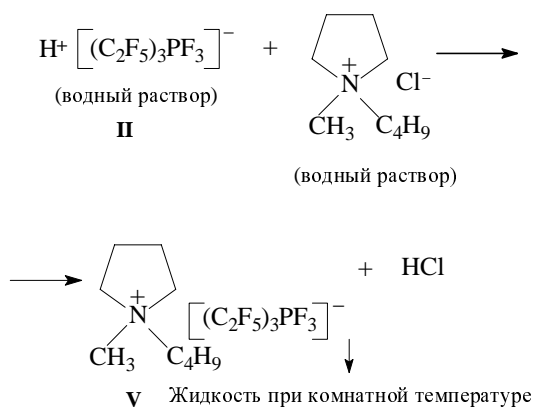


Фосфоран (I) получается с высоким выходом путем электрохимического фторирования (ECF, Simons-процесс) фосфинов в безводной фтористоводородной кислоте (HF) [13, 14].

Водный раствор кислоты II устойчив при комнатной температуре в течение длительного времени и может быть использован в качестве удобного исходного вещества для получения различных ионных жидкостей и электропроводных солей, содержащих FAP-анион, например:



Обычно синтез ионных жидкостей с FAP-анионом проводят в воде.



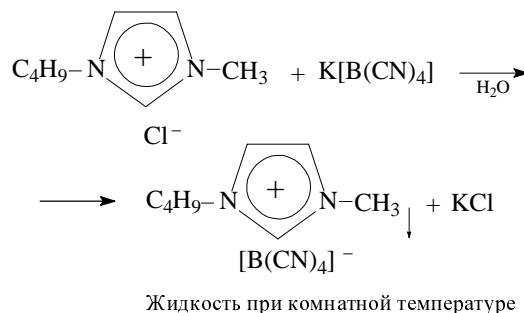
1-Гексил-3-метилимидазолий-FAP (III) при комнатной температуре представляет собой гидрофобную ионную жидкость, которая поглощает очень мало воды (максимально 0,2%). Она может быть легко получена с очень низким содержанием хлорида и воды (0,001–0,0015%). 1-Гексил-3-метилимидазолий-бис(трифторметилсульфонил)имид и 1-бутил-3-метилимидазолий [PF₆]⁻ способны поглотить значительно больше воды — 1,07 и 2,26 % соответственно. 1-Гексил-3-метилимидазолий-FAP (III) обладает высокой устойчивостью к гидролизу (после 5 ч кипячения в воде образование HF не детектируется), широкой областью электрохимической устойчивости (больше 6 В) и низкой вязкостью (74,3 мм²/с при 20 °С; 29,8 при 40 °С; 14,8 при 60 °С и 8,4 при 80 °С).

Синтез и свойства ионных жидкостей с тетрацианоборатным анионом

Тетрацианоборатный анион [B(CN)₄]⁻ является структурным аналогом аниона [BF₄]⁻. Интересно отметить, что замена четырех атомов фтора в [BF₄]⁻ на циано-группы полностью меняет свойства этого аниона. Органические соли (ионные жидкости) с тетрацианоборатным анионом сравнительно мало раство-

римы в воде и не гидрофильны, как ионные жидкости с анионом [BF₄]⁻.

Ионные жидкости с тетрацианоборатным анионом можно получить путем смешения водного раствора K[B(CN)₄] с водным раствором гидрофильной соли (хлорида, бромида, сульфата, трифторацетата, трифлата и т. д.) [15], например:



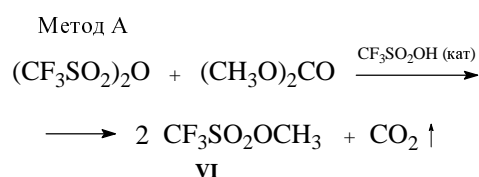
Тетрацианоборатные ионные жидкости менее вязки, чем ионные жидкости на основе тетрафторборатных анионов и более стабильны термически и электрохимически. 1-Бутил-1-метилпирролидиний [B(CN)₄]⁻ характеризуется интервалом электрохимической стабильности 5,5 В. Вязкость жидкого тетрацианобората 1-гексил-3-метилимидазолия составляет 65 мм²/с при 20 °С, что намного меньше вязкости тетрафторбората 1-гексил-3-метилимидазолия (195 мм²/с при 20 °С).

Смешивающиеся с водой ионные жидкости

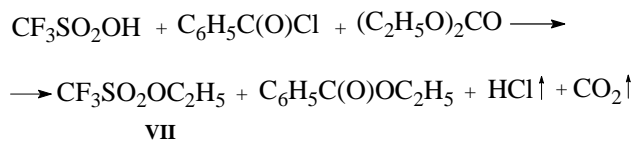
Выбор смешивающихся с водой ионных жидкостей относительно велик — это галогениды (хлориды, бромиды, иодиды), сульфаты, нитраты, трифторацетаты, тетрафторбораты, трифлаты и т.д. В настоящее время некоторые эти соли используют главным образом в качестве исходных веществ для синтеза других ионных жидкостей с помощью реакций обмена. Например, тетрафторборатные ионные жидкости можно получить по реакции обмена между соответствующими хлоридами и тетрафторборатом натрия в воде или органических растворителях [16–18]. Ионные жидкости, полученные по этой методике, обычно содержат много остаточного хлорида, который создает проблемы при применении этих солей в электрохимических процессах. Еще более сложные проблемы возникают при синтезе трифлатов этим методом, поскольку трифлаты высоко гигроскопичны.

Синтез ионных жидкостей на основе трифлатов

Синтез водорастворимых ионных жидкостей, содержащих анион трифторметансульфокислоты CF₃SO₂O⁻ (трифлаты), основан на прямом алкилировании аминов, фосфинов или гетероциклических соединений алкиловыми эфирами трифторметансульфокислоты CF₃SO₂OR. Процесс получения этих сильных алкилирующих реагентов был недавно [19, 20] разработан фирмой Merck KGaA.

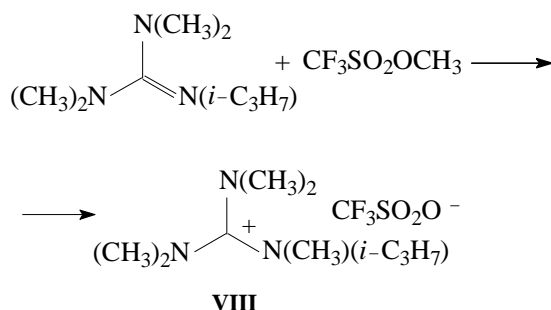


Метод В



В этих двух реакциях алкилкарбонаты служат нетоксичным и дешевым источником алкильных групп при получении алкилирующего реагента [19, 20].

Алкилтрифлаты являются очень сильными алкилирующими реагентами. Они значительно активнее алкилгалогенидов или диалкилсульфатов. При взаимодействии алкилтрифлата с органическим основанием быстро, практически с количественным выходом образуется соответствующая соль [20, 21].



Ионные жидкости на основе трифлатов, синтезированные таким способом, не содержат галогенидов и отличаются высокой термо- и электрохимической стабильностью. Трифторметансульфонат 1-бутил-1-метилпирролидиния имеет интервал электрохимической стабильности 6,6 В.

Трифлаты являются не единственным примером стабильных водорастворимых ионных жидкостей. Недавно фирма Merck KGaA разработала новые ионные жидкости с бис(перфторалкил)фосфинат-анионом $(\text{R}_F)_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ [22].

Синтез и свойства ионных жидкостей на основе бис(перфторалкил)фосфинатов

Синтез новых ионных жидкостей, предложенный фирмой Merck KGaA, основан на алкилировании органических соединений спиртами в присутствии трис(перфторалкил)фосфиноксида [23], например:



Эта чистая и очень удобная реакция [23] обладает большим преимуществом, поскольку в качестве алки-

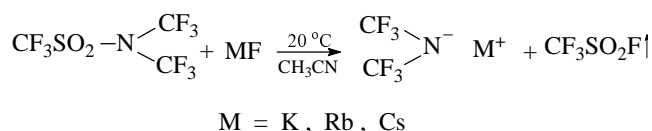
лирующих реагентов здесь используются дешевые и нетоксичные спирты вместо дорогостоящих и вредных веществ типа алкилгалогенидов или диалкилсульфатов. Образующийся в реакции газообразный $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$ является ценным побочным продуктом и может быть уловлен при низких температурах. Он принадлежит к новому классу хладагентов, не разрушающих озон, и производится сейчас в больших количествах в промышленности.

Ионные жидкости на основе бис(перфторалкил)-фосфинатов обладают высокой электрохимической стабильностью. Интервал электрохимической стабильности для бис(пентафторэтил)фосфината 1-этил-3-метилимидазолия составляет 6,2 В, т.е. больше, чем для соответствующих ионных жидкостей на основе трифлата или тетрафторбората имидазолия.

Синтез новых ионных жидкостей с высокой электропроводностью

Электропроводность чистой ионной жидкости зависит от ее вязкости (подвижности анионов), размера иона и межионного взаимодействия. Использование высокостабильных анионов типа трис(перфторалкил)трифторфосфата (FAP) и бис(трифторметилсульфонил)имида с низкой координирующей способностью позволяет получать ионные жидкости с исключительной высокой электрохимической стабильностью, но пониженной электропроводностью. По-видимому, это обусловлено очень большим размером анионов. В отличие от них, ионные жидкости с дицианамидным анионом, имеющим меньший ионный радиус, обладают высокой проводимостью (9,43 мСм/см для дицианамида 1-бутил-1-метилпирролидиния при 20 °С), но низкой электрохимической стабильностью. Недавно мы синтезировали ионные жидкости с бис(трифторметил)имид-анионом $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$; он имеет меньший ионный радиус, чем анион бис(трифторметилсульфонил)имида, но электрохимически более стабилен, чем $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$.

Этот анион можно получить методом *in situ* [24, 25], недавно разработанным фирмой Merck KGaA (Дармштадт, Германия). Метод основан на реакции фторидов щелочных металлов [24] или органических фторидов [25] с N,N-бис(трифторметил)трифторметансульфонамидом $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$. Реакция протекает очень быстро, при комнатной температуре, в полярных органических растворителях и приводит к образованию солей металла или органических солей с анионом $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$.



Это очень чистая реакция, т.к. побочный продукт $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$ (т. кип. -21°C) является газом при комнатной температуре. Его можно уловить с помощью диметиламина и превратить снова в исходное вещество, $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CF}_3)_2$, путем электрохимического фторирования [26].

Раствор $\text{Rb}[\text{N}(\text{CF}_3)_2]$ в ацетонитриле стабилен при комнатной температуре в течение длительного време-

