

УДК 541.64:542.952

## ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ – НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СИНТЕЗА ПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. Я. С. Выгодский, Е. И. Лозинская, А. С. Шаплов

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмиянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Представлены данные о строении, свойствах и применении принципиально новых растворителей – ионных соединений, находящихся в жидком состоянии при комнатной или при близкой к ней температуре. В ионных жидкостях эффективно осуществлены такие промышленно важные органические реакции, как алкилирование, ацилирование, циклоприсоединение, гидрирование, некоторые процессы олигомеризации и полимеризации. Ионные растворители иногда выступают и в роли катализаторов или сокатализаторов химических реакций.

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с ухудшением экологической обстановки в мире остро стоят вопросы создания “чистых” химических производств, разработки технологических рециклов и новых каталитических систем. Одним из перспективных направлений для решения этих проблем является поиск альтернативы для общепринятых, так называемых молекулярных органических растворителей, которые используются широко в больших объемах и часто представляют собой токсичные, легколетучие и легковоспламеняющиеся жидкости.

Этим обусловлен огромный научный интерес к ионным соединениям, находящимся в жидком состоянии при комнатной или при близкой к ней температуре. В литературе используются различные термины при описании этих веществ: безводная органическая соль, жидкая органическая соль, расплавленная соль.

В наиболее общем случае ионная жидкость – это вещество, состоящее только из ионов. Под такое определение подходят и обычные неорганические соли и их сплавы при соответствующих температурах плавления, например,  $\text{NaCl}$  при  $803^\circ\text{C}$ ,  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_2$  (48.5 : 51.5) при  $145^\circ\text{C}$ ,  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3$  (50 : 50) при  $220^\circ\text{C}$ . Однако количество неорганических солей, являющихся жидкостями при комнатной температуре, ограничено ( $T_{\text{пл}}\text{GaI}_3 = 10^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}}\text{TiCl}_3 = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}}\text{SnBr}_4 = 30^\circ\text{C}$ ) [1]. Известно также несколько неорганических “квази-расплав-

ленных солей”, образующих стабильные жидкые системы при этих температурах [2].

В настоящее время благодаря направленному выбору исходных реагентов стало возможным получение смесей органических солей с галогеналюминатами ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ), которые остаются жидкими даже при температурах намного ниже комнатной [3]. Такие органические соли чаще всего состоят из органического катиона и неорганического аниона.

Ионные жидкости обладают рядом привлекательных свойств с точки зрения использования их в качестве растворителей [4].

1. Температуры плавления этих жидкостей лежат в широком интервале температур от  $-90$  до  $+200^\circ\text{C}$ .

2. Ионные жидкости, имея низкое давление паров, нелетучи и, следовательно, их можно использовать в системах с глубоким вакуумом.

3. В ионных жидкостях хорошо растворяются самые различные органические, неорганические, металлоорганические соединения, что позволяет в одной фазе получить необычное сочетание реагентов.

4. Они весьма хорошо смешиваются с обычными молекулярными растворителями (ацетонитрилом, бензолом, толуолом, хлористым метиленом) [5].

5. Ионные жидкости характеризуются высокой химической и термической стабильностью [6].

E-mail: yasvyg@ineos.ac.ru (Выгодский Яков Семенович).

6. Изменением соотношения компонентов в сплавах органических солей с галогеналюминатами ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ) можно регулировать кислотность таких систем.

7. Являясь безводными аprotонными веществами, ионные жидкости предотвращают сольватацию, сольволиз и стабилизируют ряд соединений, которые неустойчивы в большинстве молекулярных растворителей [7, 8].

8. Ионные жидкости проявляют катализическую активность в различных химических реакциях, например реакциях Дильса–Альдера [9–11] и Фриделя–Крафтса [12, 13].

9. Они характеризуются высокой удельной электропроводностью.

10. Ионные жидкости имеют низкую динамическую вязкость и плотность, близкую к единице [14].

11. Модификация структуры катиона и анионный обмен позволяют в широких пределах варьировать свойства ионной жидкости, например, возможно повышение гидрофобности системы увеличением длины цепи алкильного заместителя катиона или заменой имеющегося аниона на  $\text{BF}_4^-$  или  $\text{PF}_6^-$  [15, 16].

Большой вклад в разработку методов синтеза, исследование свойств жидких органических солей и их хлоралюминатных сплавов внесли Osteryoung [17, 18], Hussey [7, 19], Wilkes [5], Chauvin и Olivier [20–22], Seddon [3].

На недавней встрече (“Green Industrial Application of Ionic Liquids”, апрель 2000 г., Гераклион, Крит), посвященной экологически безвредному использованию жидких органических солей в промышленности, особое внимание было обращено на экологическую и экономическую целесообразность замены органических растворителей на ионные жидкости [23].

Цель настоящего обзора – обобщить и проанализировать сведения о строении, свойствах и применении новых перспективных реакционных сред с тем, в частности, чтобы привлечь к ним также внимание специалистов в области синтеза полимеров. За последние 4–5 лет опубликовано много работ, посвященных использованию жидких органических солей в реакциях алкилирования, ацилирования, циклоприсоединения, гидрирования [9–13, 16, 20, 22], но очень мало сведений о применении ионных жидкостей в синтезе полимеров.

Учитывая механизм полимеризационных и поликонденсационных процессов, основное внимание обращено на органические реакции, протекающие по механизму замещения и присоединения, уже успешно осуществленные в ионных средах (электрофильное замещение по Фриделя–Крафтсу, циклоприсоединение по Дильсу–Альдеру, нуклеофильное замещение). Кроме этого, сделан обзор имеющихся в литературе работ в области полимеризации олефинов, ароматических углеводородов и гетероциклов.

## ТЕРМИНОЛОГИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ

В последнее время преимущественно применяется термин “ионные жидкости”, поскольку ранее используемое словосочетание “расплавленные соли” (или просто расплавы) ассоциируется с высокотемпературными, коррозийными, вязкими веществами. В действительности ионные жидкости могут быть жидкостями при столь низких температурах, как  $-96^\circ\text{C}$ , они имеют низкую вязкость и прости в обращении. Поэтому использование термина “расплавленные соли” для описания этих новых систем является архаичным и нежелательным. Seddon [3] ввел новый для химии термин – neoteric<sup>1</sup>. В англоязычной научной литературе он служит для определения нового класса растворителей, которые имеют замечательные свойства и огромный потенциал для промышленного применения.

В литературе термином “ионные жидкости” называют соединения, различные по химическому строению, но одинаковые по природе. Наиболее полное определение, по-видимому:

*“ионные жидкости” – это чисто органические соли, либо смеси органических и неорганических солей, которые находятся в ионном жидкком состоянии при комнатной или близкой к ней температуре.*

## КЛАССИФИКАЦИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Жидкие органические соли различают в зависимости от структуры катиона и аниона и от состава композиции.

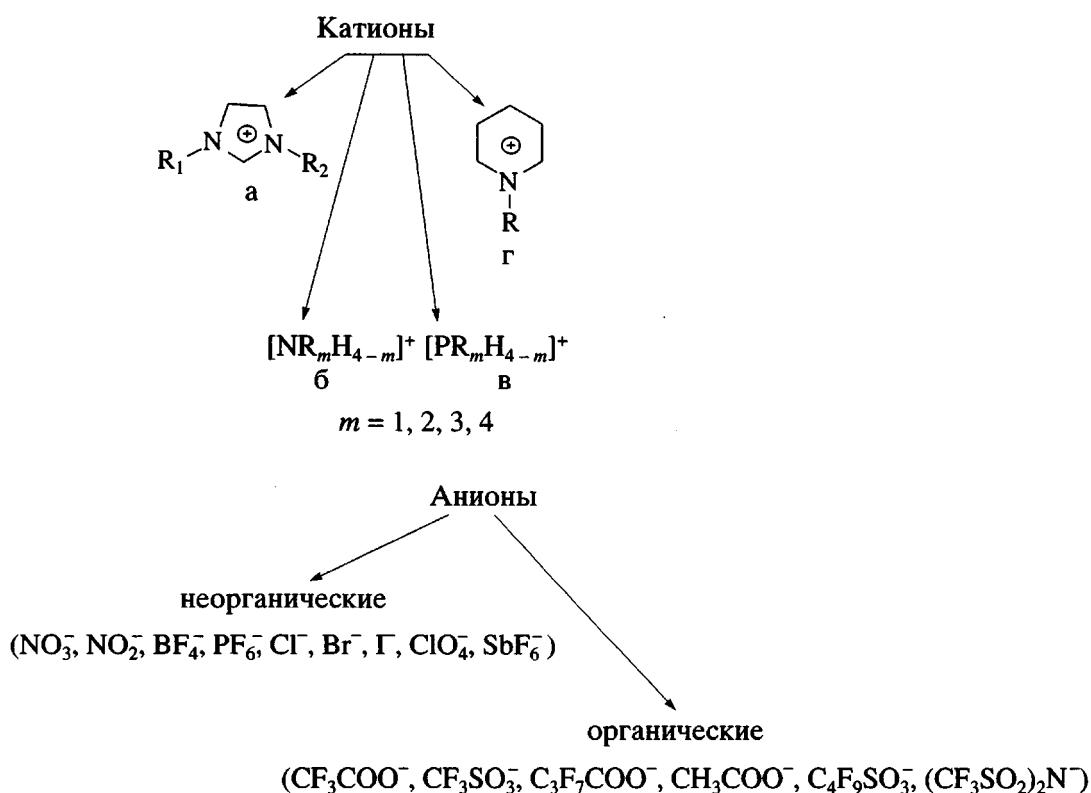
### Классификация по катиону и аниону

Ионные жидкости состоят из анионов и катионов. В роли катиона выступает объемное кватер-

<sup>1</sup> Слово neoteric в Оксфордском Английском Словаре означает: недавний, новый, современный.

низованное соединение, а в роли противоиона – небольшой неорганический или органический анион.

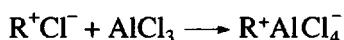
В качестве органического катиона используют 1,3-диалкилимидаэолий (а), алкиламмоний (б), алкилфосфоний (в), 1-алкилпиридиний (г).



### Классификация по составу композиции

Ионная жидкость состоит из одной органической соли или представляет собой композицию. Более широкое применение получили не однокомпонентные ионные жидкости, а бинарные смеси органических и неорганических солей, так называемые галогенметаллатные ионные жидкости [5, 24–26], состоящие из галоидного соединения 1,3-диалкилизамещенного имидазола, его аналогов или галоидного соединения алкилизамещенного пиридина, а также соединения общей формулы  $R_nMtHal_{3-n}$ , где R – алкильный радикал  $C_1-C_6$ , Mt – алюминий, железо или галлий, Hal – атом галогена и  $n = 0, 1$  или  $2$ .

Свойства галогенметаллатной ионной жидкости зависят от соотношения этих двух компонентов и характеризуются мольной долей  $R_nMtHal_{3-n}$  ( $X$ ). Например, при использовании  $AlCl_3$ ,  $X = 0.5$ ,  $n = 0$ , имеет место реакция



( $R^+$  – органический катион).

Такая смесь солей называется нейтральной и представляет собой практически чистую тетрахлоралюминатную ионную жидкость. При добавлении к нейтральной смеси хлорида алюминия комплекс  $AlCl_4^-$  переходит в гептахлоралюминатную форму  $Al_2Cl_7^-$  и смесь приобретает свойства кислоты Льюиса. Если в смеси избыток органической соли ( $X < 0.5$ ), то она содержит свободные ионы хлора, которые не связаны с алюминием. Такая ионная жидкость уже является основанием Льюиса.

Известны ионные жидкости, представляющие собой тройные смеси, когда к галогеналюминатной ионной жидкости добавляют галоидное соединение  $m \geq 1$  алкилизамещенного четвертичного аммония или галоидное соединение  $m \geq 1$  алкилизамещенного фосфония [27].

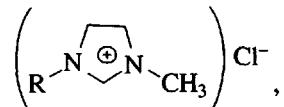
## СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ (ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ)

Первая органическая ионная жидкость – нитрат этиламмония ( $\text{EtNH}_3\text{NO}_3$ ) с  $T_{\text{пл}} = 12^\circ\text{C}$  была описана еще в 1914 г. [28]. В 1951 г. Hurley и Wier [29] впервые получили смеси  $(\text{EtPy})\text{Br}/\text{AlCl}_3$  с различным содержанием компонентов и определили, что при мольном соотношении 0.33 : 0.67 зависимость  $T_{\text{пл}}$  от мольной доли  $\text{AlCl}_3$  в композиции имеет резкий минимум  $T_{\text{пл}} = -40^\circ\text{C}$ , а смеси солей с мольной долей  $\text{AlCl}_3 X < 0.67$  при комнатной температуре уже находятся в твердой фазе. Ostertag и Gale [26] в 1978 г. предложили другую систему  $(\text{BuPy})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ , которая плавится ниже  $40^\circ\text{C}$  в широком диапазоне мольных соотношений от 1 : 0.75 до 1 : 2. Работы 70-х годов касались в основном солей алкилпиридиния –  $\text{BuPy}^+$  [24, 25, 30] и  $\text{EtPy}^+$  [30–32]. Было показано, что галогеналюминатные соли 1-алкилзамещенного пиридина прекрасно подходят на роль сред при исследовании электрохимических свойств металлоорганических и алкилароматических соединений [31], при анализе спектральных характеристик ароматических углеводородов [24].

В 1977 г. Chan и др. [33] синтезировали серию солей, состоящих из катиона 1,3-диалкилимидаэзоля в комбинации с различными анионами ( $\Gamma$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ). Большинство из них представляет собой при комнатной температуре жидкости либо кристаллы с  $T_{\text{пл}}$  до  $100^\circ\text{C}$ . Приведенные экспериментальные данные позволили установить некоторые зависимости  $T_{\text{пл}}$  от строения соли, подтвержденные в дальнейшем другими авторами [3, 5, 6, 14] – введение в 1, 2 или 4 положение аллильных заместителей или заместителей, содержащих группы Ph или  $\text{NO}_2$ , повышает  $T_{\text{пл}}$ ; соль с  $\text{BPh}_4^-$  имеет самую высокую  $T_{\text{пл}} = 140^\circ\text{C}$ ; по мере увеличения массы катиона в ряду имидазолов с  $\text{Me}-$ ,  $\text{Et}-$ ,  $\text{Pr}$ -заместителями  $T_{\text{пл}}$  уменьшается; симметричность катиона повышает  $T_{\text{пл}}$ :  $(1,3\text{-Me}_2\text{im})\text{I} - 88^\circ\text{C}$ ,  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{I} - 79\text{--}80^\circ\text{C}$ ,  $(1\text{-Bu-3-Meim})\text{I} -$  жидкость при комнатной температуре.

Именно несимметричная природа катиона  $(1\text{-Et-3-Meim})^+$  [34], обуславливает понижение температуры плавления соответствующих солей на  $100^\circ\text{C}$  по сравнению с зеркально симметричными и копланарными ( $\text{BuPy}$ ) $^+$  аналогами [3]. Восстановительный потенциал катионов 1,3-диалкилимидаэзоля на 0.8 В меньше, чем у катионов 1-алкилпиридиния, и они не восстанавливаются алюминием в хлоралюминатной смеси с ос-

новными свойствами. Поэтому, начиная с 80-х годов, большинство исследований посвящено солям, в состав которых входит катион 1,3-диалкилимидаэзоля. Наиболее изучен хлорид 1-этил-3-метилимидаэзоля  $[(1\text{-Et-3-Meim})^+\text{Cl}^-]$  и его сплавы с  $\text{AlCl}_3$ , синтезированные впервые Wilkes и др. в 1982 г. [5]. В этой работе также впервые были получены другие хлориды 1,3-диалкилимидаэзоля



где  $\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Bu}$ .

С увеличением массы катиона наблюдалось уменьшение  $T_{\text{пл}}$  (за исключением соли с  $\text{Vi}$ -заместителем, которая плавилась при более высокой температуре, чем соль с  $\text{Pr}$ -заместителем).

Было найдено, что хлоралюминат  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  представляет собой жидкость при комнатной температуре в очень широком интервале  $X = 0.33\text{--}0.67$ . Кроме того, при  $X = 0.66$  достигается самая низкая из всех известных для хлоралюминатных жидкостей  $T_{\text{пл}} = -96^\circ\text{C}$  [14]. Fannin и др. [14] на основе экспериментальных данных рассчитали динамическую вязкость  $\eta$ , плотность  $\rho$ , удельную электропроводность  $\sigma$  хлоралюминатов серии гомологов 1,3-диметилимидаэзоля, описанной в работе [5], а также впервые синтезированного  $(1,3\text{-Bu}_2\text{im})\text{Cl}$ . Расчеты показали, что при  $X = \text{const}$  по мере увеличения массы катиона  $\rho$  и  $\sigma$  хлоралюминатов плавно уменьшаются. Наивысшие значения  $\sigma = (3\text{--}8) \times 10^{-4}$  ( $\Omega \text{ m}$ ) $^{-1}$  достиглись в эквимольных смесях ( $X = 0.5$ ). Плотность солей при  $X = 0.5$  колеблется в интервале  $\rho = 1080\text{--}1320 \text{ кг/m}^3$ . Зависимость  $\eta$  от размера диалкилимидаэзоля неоднозначна: вязкость ионной жидкости  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (при  $X = 0.5$ )  $\eta = 20 \text{ мПа с}$ , что намного ниже, чем у других исследованных жидкостей, в том числе  $(1,3\text{-Me}_2\text{im})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ . Электрохимическое окно стабильности для этих соединений  $>3.0$  В. Ионная жидкость  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  смешивается с бензолом и толуолом в количестве до 50 об. %, с ацетонитрилом – в любых соотношениях.

До 90-х годов ионные жидкости практически всегда использовали в виде смеси органической соли и галогеналюмината. Большим недостатком таких систем является гигроскопичность и чувствительность к влаге (хлоралюминатные ( $\text{Al}^{3+}$ ) ионные жидкости легко гидролизуются водой с выделением  $\text{HCl}$ ), а также активность по отношению ко многим органическим реагентам.

В 1992 г. Wilkes и Zaworotko [15] сообщили о синтезе гидрофобной ионной жидкости с катионом  $(1\text{-Et}\text{-}3\text{-Meim})^+$  и противоионом  $\text{BF}_4^-$ , которая имеет следующие свойства:  $T_{\text{пл}} = 12.5^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 1290 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $\eta = 37.7 \text{ мПа с}$ ,  $\sigma = 1.4 \times 10^{-4} (\text{Ом м})^{-1}$  [35]. В 1994 г. был осуществлен синтез соли  $(1\text{-Et}\text{-}3\text{-Meim})\text{PF}_6^-$  реакцией обмена  $(1\text{-Et}\text{-}3\text{-Meim})\text{Cl}$  с  $\text{HPF}_6$  [36]. Соль имеет  $T_{\text{пл}} = 60^\circ\text{C}$ , что делает ее несколько менее привлекательной по сравнению с солью  $\text{BF}_4^-$ . Еще более широкой областью жидкофазного состояния характеризуются ионные соли, в которых один из атомов азота имидазольного цикла вместо этильного заместителя содержит бутильный [37]:  $(1\text{-Bu}\text{-}3\text{-Meim})\text{BF}_4$ ,  $(1\text{-Bu}\text{-}3\text{-Meim})\text{PF}_6^-$ . Их температура стеклования составляет  $-81$  и  $-61^\circ\text{C}$  соответственно.

Отличительными свойствами таких новых ионных жидкостей, сравнительно легко образующихся при комнатной температуре, являются гидрофобность, относительная устойчивость к действию влаги и воздуха. В них хорошо растворяются многие органические вещества [38] и комплексы переходных металлов [39, 40]. Благодаря этим качествам их применение в межфазном катализе [37, 39–41] и в экстракционных процессах [38, 42, 43] оказалось очень эффективным.

Cooper и O'Sullivan [44] получили гидрофобную соль ( $T_{\text{пл}} = -9^\circ\text{C}$ ) с органическим фторосодержащим анионом, таким как трифторметансульфонат:  $(1\text{-Et}\text{-}3\text{-Meim})^+(\text{CF}_3\text{SO}_3^-)$ .

Ряд гидрофобных ионных жидкостей был синтезирован и охарактеризован Bonhôte и др. [6]. Эти органические соли состояли из катиона 1,3-диалкилимидазоля или его 2- и 4,5-метилзамещенных аналогов и следующих анионов:  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ —ацетат ( $\text{AcO}^-$ ),  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ —трифторацетат ( $\text{TA}^-$ ),  $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ —гептафтобутаноат (**NB**),  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ —трифторметансульфонат (трифлат,  $\text{TfO}^-$ ),  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ —нонафтобутансульфонат и  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ —бис-[трифторметилсульфонил]амид (бис(трифлил)амид,  $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ).

Авторы попытались установить корреляцию между химическим строением солей и их физическими свойствами. 2- и 4,5-Замещенные имидазолы были выбраны, чтобы определить влияние водородной связи  $\text{C}(2)\text{--H}\dots\text{X}^-$  и  $\text{C}(4)\text{--H}\dots\text{X}^-$  на  $\eta$  и  $T_{\text{пл}}$  солей. Выбор анионов перфторированной

серии обусловлен сильной делокализацией в них отрицательного заряда, что препятствует образованию водородных связей с протонами имидазольного цикла.

При поиске структур с низкими  $T_{\text{пл}}$ , небольшими  $\eta$  и высокими значениями  $\sigma$  могут быть учтены выводы, сделанные авторами на основе экспериментальных данных.

1. К повышению электропроводности солей приводит уменьшение размера катиона и аниона. Так, соль  $(1\text{-Et}\text{-}3\text{-Meim})\text{TfO}^-$  имеет электропроводность выше, чем соль  $(1\text{-Bu}\text{-}3\text{-Etim})\text{Tf}_2\text{N}^-$  на  $4.5 \times 10^{-5} (\text{Ом м})^{-1}$ . В этом случае, когда соответствующие значения  $\rho$  и  $\eta$  были одинаковыми, определяющую роль сыграли различия в ММ и размерах радиусов анионов.

2. Следует стремиться к уменьшению симметрии катиона имидазола, так как соли с симметричным строением катионов  $(1,3\text{-Me}_2\text{im})^+$  и  $(1,3\text{-Et}_2\text{im})^+$  характеризуются более высокими температурами плавления, чем соли с асимметричным катионом.

3. Катионы и анионы должны иметь сильно делокализованные заряды. Анионы  $\text{AcO}^-$  и  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  оказывают противоположное действие на свойства солей. Ацетат-ион со слабой делокализацией заряда имеет максимальную (из изученных в работе анионов) основность и, следовательно, склонен к образованию сильных водородных связей. Несмотря на то, что молекулярная масса  $\text{AcO}^-$  меньше, чем у перфторированного аналога  $\text{TA}^-$ , наличие более прочных водородных связей приводит к тому, что  $\eta$  ацетатной соли в 4.63 раза больше.

4. Имидазольном кольце атом  $\text{C}(2)$  не должен быть алкилирован. Вопреки предположению, что подавление образования водородных связей  $\text{C}(2)\text{--H}\dots\text{X}^-$  путем замещения протона алкильным заместителем уменьшает  $T_{\text{пл}}$  и  $\eta$ , метилирование и этилирование  $\text{C}(2)$  приводит к увеличению этих характеристик. Метилирование в 5- положении также повышает  $T_{\text{пл}}$ , хотя и в меньшей степени.

5. Для понижения вязкости ионной жидкости необходимо сочетание невысокой ММ и подвижности боковой цепи. Удлинение боковой цепи или ее перфторирование увеличивает  $\eta$ .

Все полученные органические соли смешиваются с жидкостями со средней и высокой диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon > 7$ ): спиртами, кетонами, дихлорметаном, ТГФ; не смешиваются с неполярными жидкостями ( $\epsilon < 4.3$ ): алканами, диоксаном, толуолом, диэтиловым эфиром.

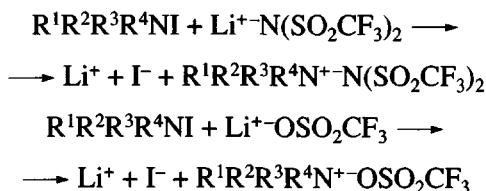
Впервые полученные *бис*-(трифлил)амиды 1,3-диалкилзамещенного имидазола проявляют исключительное сочетание свойств: гидрофобность (содержание воды < 3 мас. %), низкие  $T_{пл}$  (от -30°C до комнатной), высокая термостабильность (400°C), электрохимическая стабильность (электрохимическое окно стабильности > 4 В), высокая электропроводность (до  $\sigma = 8.8 \times 10^{-5}$  (Ом м)<sup>-1</sup>), низкая динамическая вязкость  $\eta = 34\text{--}88$  мПа с.

В связи со способностью понижать температуру стеклования полимерных электролитов [45] *бис*-(трифлил)амидный анион характеризуется как “пластифицирующий ион”. Универсальность данного свойства  $Tf_2N^-$  была подтверждена на 1,3- и 1,2,3-замещенных имидазольных структурах [6, 41], а также на солях тетраалкиламмония [46].

*Бис*-(трифлил)амидный ион вызывает значительное понижение  $T_{пл}$  солей 1-алкил-2-метил-3-бензилимидазола. Замена иодид иона на  $Tf_2N^-$  в серии этих солей приводит к тому, что  $T_{пл}$  понижается на ~100°C и в некоторых случаях становится даже ниже комнатной [41].

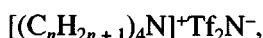
В таблице приведены температуры плавления (стеклования) для наиболее известных солей 1,3-диалкилимидазола.

Sun и др. [46] синтезировали жидкие органические соли на основе кватернизированного аммония и гидрофобных анионов ( $Tf_2N^-$  и  $TFO^-$ ) реакцией соответствующего тетраалкиламмоний иодида с солью лития в воде при комнатной температуре

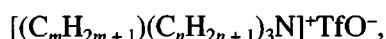
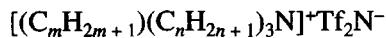


Поскольку полученные соли гидрофобны, по окончании синтеза наблюдается расслоение реакционной массы или выпадение осадка.

Использованные катионы имеют как симметричное, так и несимметричное строение:

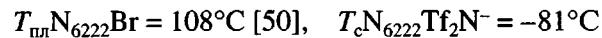
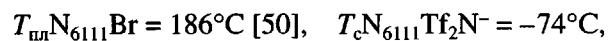
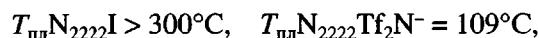


где  $n = 1, 2, 3, 4$ .



где  $m = 6, 7, 8$ ;  $n = 1, 2, 3$ .

Значительная степень асимметрии достигалась введением одной длинной углеводородной цепочки с числом атомов углерода  $m = 6, 7, 8$ . *Бис*-(трифлил)амиды тетраалкиламмония характеризуются существенно более низкой  $T_{пл}$ , чем соответствующие симметричные и несимметричные галогениды тетраалкиламмония:



(цифры при атоме азота соответствуют числу атомов углерода в каждом из четырех алкильных заместителей).

Все несимметричные *бис*-(трифлил)амиды и трифлаты тетраалкиламмония содержат воду в количестве менее 0.1 мас. %,  $\rho = 1020\text{--}1330$  кг/м<sup>3</sup>,  $\eta = 75.5\text{--}606$  мПа с,  $\sigma = 1.7 \times 10^{-7}\text{--}6.7 \times 10^{-6}$  (Ом м)<sup>-1</sup>,  $T_{пл}$  близка к комнатной или ниже ее. Температура фазового перехода некристаллических солей лежит в интервале температур стеклования -81...-55°C. Необходимо отметить, что алкиламмонийные катионы характеризуются большей электрохимической стабильностью, чем катионы имидазолия. Электрохимическое окно *бис*-(трифлил)амидов тетраалкиламмония > 4.5 В, это одно из самых больших значений, полученных до настоящего момента для ионных жидкостей.

Была подтверждена гипотеза о том, что несимметричные аммонийные катионы дестабилизируют твердое состояние и, следовательно, понижают  $T_{пл}$ ,  $\eta$  и увеличивают  $\sigma$  солей. Еще в 1978 г. Gordon и Subba Rao [51] на примере изомеров хлорида тетра-*n*-пентиламмония показали, что низкие  $T_{пл}$  достигаются в тех случаях, когда все алкильные группы различны, а противоионами являются  $ClO_4^-$  и  $Br^-$ .

*Бис*-(трифлил)амиды весьма перспективны для использования в органическом синтезе, электрохимии, при создании фотоэлектрохимических (солнечных) батарей. Недавно появилось сообщение [52] о применении (1-Et-3-Meim)<sup>+</sup>  $Tf_2N^-$  в качестве растворителя и стабилизатора при получении кремниевого аэрогеля.

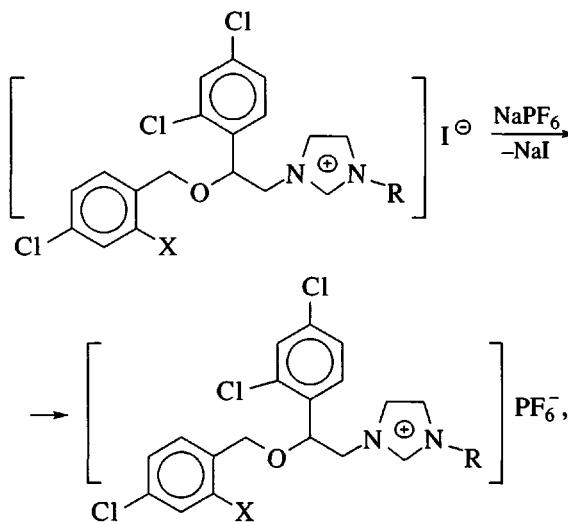
Имеются также сведения о хлоралюминатах кватернизированного аммония. Jones и Blomgren [53] изучали бинарную смесь хлорида триметилфениламмония и  $AlCl_3$ . При  $X = 0.67$  ионная

## Температуры плавления (стеклования) солей 1,3-диалкилимидаэола

Катион	Анион	$T_{\text{пл}} (T_c), ^\circ\text{C}$	Литера-тура	Катион	Анион	$T_{\text{пл}} (T_c), ^\circ\text{C}$	Литера-тура
$[\text{1,3-Me}_2\text{im}]^+$	$\text{Cl}^-$	71–73	[47]	$[\text{1,3-Et}_2\text{im}]^+$	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	-9	[6]
		125	[14]		$\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$	(-50...-30)	[6]
		124.5–128	[5]		$\text{CF}_3\text{COO}^-$	-14	[6]
	$\text{I}^-$	76	[6]		$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	28	[6]
		88	[33]		$[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$	-3	[6]
	$[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$	22	[6]		$\text{I}^-$	128	[33]
	$\text{CF}_3\text{COO}^-$	52	[6]		$\text{Br}^-$	<-25	[9]
	$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	39	[6]			<-25	[47]
	$\text{Cl}^-$	Жидкость при комнатной температуре	[33]			53	[6]
		84	[14]		$\text{CF}_3\text{COO}^-$	(-50...-30)	[6]
$[\text{1-Et-3-Meim}]^+$		82–87	[5]		$[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$	14	[6]
	$\text{I}^-$	79–80	[33]		$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	23	[6]
		76	[6]		$\text{Br}^-$	Жидкость при комнатной температуре	[6]
		81	[33]		$\text{Cl}^-$	65–69	[5]
		81	[48]		$\text{I}^-$	65	[14]
	$\text{Br}^-$	77	[49]			Жидкость при комнатной температуре	[33]
		81	[33]		$\text{Br}^-$	Вязкая жидкость при комнатной температуре	[6]
		81	[48]			Вязкая жидкость при комнатной температуре	[33]
	$\text{BF}_4^-$	76.5	[6]		$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	16	[6]
		15	[36]		$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	20	[6]
$\text{PF}_6^-$		15	[5]		$[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$	-4	[6]
		15	[15]		$\text{CF}_3\text{COO}^-$	(-50...-30)	[6]
	$\text{PF}_6^-$	12–12.5	[35]		$\text{PF}_6^-$	(-61)	[37]
		58–60	[5]		$\text{BF}_4^-$	(-81)	[38]
		58–62	[10]		$\text{ClO}_4^-$	Жидкость при комнатной температуре	[10]
		58–62	[36]		$\text{Cl}^-$	55	[14]
	$\text{NO}_3^-$	38–41	[10]		$\text{I}^-$	58–61	[47]
		38	[15]			Жидкость при комнатной температуре	[33]
	$\text{NO}_2^-$	55	[15]		$\text{Br}^-$	(-25)	[6]
	$\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	70	[15]		$\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	2	[6]
$\text{ClO}_4^-$		Жидкость при комнатной температуре	[33]		$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$	21	[6]
		-45			$[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$	(-50...-30)	[6]
	$\text{CH}_3\text{COO}^-$				$\text{CF}_3\text{COO}^-$	(-50...-30)	[6]
					$\text{Cl}^-$	58–66	[33]
					$\text{I}^-$	Жидкость при комнатной температуре	[33]

жидкость плавится при  $-75^{\circ}\text{C}$ . Значения  $\sigma = 10^{-6}\text{--}10^{-5}$  ( $\text{Ом м}$ ) $^{-1}$ , электрохимическое окно  $\sim 3$  В.

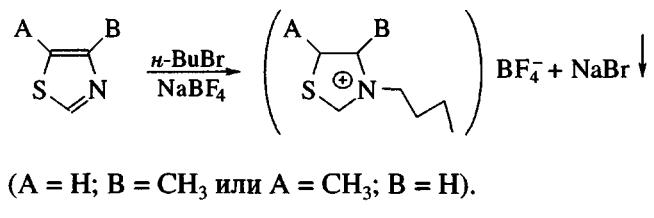
В последние годы интенсивно проводятся работы по расширению числа катионов, используемых для создания органических ионных жидкостей [54–56]. Алкилированием биоактивных молекул миконазола и эконазола алкилиодидами в ТГФ получены бледно-желтые кристаллические соли [54], из которых реакцией обмена с  $\text{NaPF}_6$  синтезировали соединения, стабильные на воздухе при  $T \geq 150^{\circ}\text{C}$  [55]



где  $X = \text{H}$  ( эконазол ) или  $\text{Cl}$  ( миконазол );  $R = \text{Me}$  ( I ),  $\text{Et}$  ( II ),  $\text{Bu}$  ( III ), и  $(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$  ( IV ).

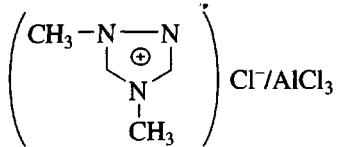
Длина цепи заместителей имидазольного кольца определяет область жидкофазного состояния этих соединений. Так, при комнатной температуре соединение I представляет собой кристаллический продукт, II – персистентную жидкость, III – стеклообразную массу, IV – воскообразную массу. Кроме того, было обнаружено, что растворы соединения IV в бензole образуют гели, структура которых подобна структуре гелей тетраалкиламмонийных солей с длинными алкильными радикалами.

Новые низкоплавкие ионные жидкости [56] получены алкилированием 4-метил- или 5-метилтиазола бутилбромидом с последующим обменом  $\text{Br}^-$  на  $\text{BF}_4^-$ .



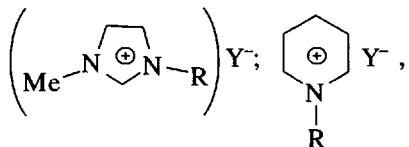
После обработки ионных органических солей раствором триэтиламина их использовали в качестве катализатора (вместо цианидов) в реакции бензоиновой конденсации бензальдегида. Для обоих соединений конверсия составляет 80%.

Vestergaard и др. [57] изучили систему 1,4-диметил-1,2,4-триазолий хлорид –  $\text{AlCl}_3$



Данная смесь солей является жидкостью при комнатной температуре, когда мольная доля  $\text{AlCl}_3 X > 0.5$ .

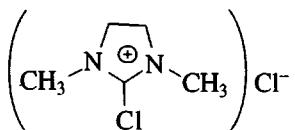
Bowlas и др. [58] провели исследование физических свойств серии солей имидазолия и пиридиния, в которых алкильную группу варьировали от  $\text{C}_2\text{H}_5$  до  $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$



где  $R = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ;  $Y = \text{Cl}; \text{CoCl}_4; \text{NiCl}_4$ .

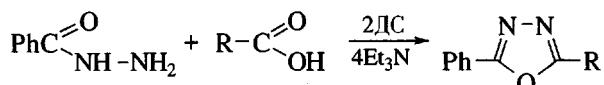
Соединения с  $n = 12\text{--}18$  отличаются ЖК-свойствами, образуя упорядоченную смектическую фазу в температурном интервале  $40\text{--}290^{\circ}\text{C}$ . Даные исследования продемонстрировали, что изменением длины алкильных заместителей можно легко осуществлять дизайн структур с предсказуемыми ЖК-свойствами. Было также высказано предположение, что упорядоченная природа таких ионных жидкостей может способствовать проявлению их катализитической активности в химических реакциях.

Isobe [59, 60] предложил использовать ионную жидкость 2-хлор-1,3-диметилимидазолийхлорид (ДС)



в качестве дегидратирующего агента в реакциях этерификации бензойной кислоты этанолом, дегидратации ароматических оксимов и ароматических формамидов, при переходе от карбоновых кислот к ангидридам, а также для синтеза разнообразных гетероциклов, например для синтеза

1,3,4-оксациазолов реакцией гидразидов с карбоновыми кислотами



### СИНТЕЗ СОЛЕЙ 1,3-ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННОГО ИМИДАЗОЛА

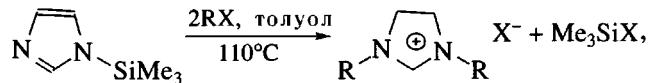
Учитывая, что в настоящее время изучены и распространены ионные жидкости на основе солей 1,3-диалкилизамещенного имидазола, ниже рассмотрены подробнее методы их синтеза.

В зависимости от природы исходных реагентов соли 1,3-диалкилизамещенного имидазоля получают в одну или в две стадии, а именно синтез 1-алкилизамещенного имидазола и его последующая кватернизация.

Хлоралюминатная ионная жидкость образуется при смешении 1,3-диалкилизамещенного имидазола и  $\text{AlCl}_3$  (сублимированного при  $220^\circ\text{C}$ ) в сухой инертной атмосфере [5].

#### Одностадийные методы

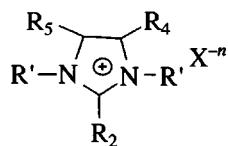
Harlow и др. [47] предложили использовать триметилсилилизамещенный имидазол в качестве исходного реагента для синтеза солей 1,3-диалкил- и 1,3-дibenзилзамещенных симметричных имидазолов.



где  $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $R = \text{Me}, \text{Pr}, \text{Bu}, \text{Bz}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ .

Реакцию проводят в анаэробных и безводных условиях (для предотвращения гидролиза триметилсилилизамещенного имидазола) в кипящем толуоле. Кроме удобства и экономичности необходимо отметить еще одно преимущество данного метода, а именно высокую чистоту получаемых соединений, так как побочные продукты легколетучи или растворимы в толуоле. Выход продукта колеблется в зависимости от строения радикала в пределах 34–98%.

Способ, позволяющий получать более разнообразные по строению симметричные соли



( $X$  – анион,  $n$  – заряд аниона,  $R'$  – углеводородный заместитель,  $R_2 = \text{H}, \text{Ph}$ , алкил  $C_{1-4}$ ,  $R_4 = R_5 = \text{H}$ , углеводородный заместитель) описан Arduengo [61].

В качестве исходных реагентов используют  $\alpha$ -дикетоны, альдегиды, первичные амины и  $\text{HCl}$ . Например, реакцией изопропиламина и *n*-формальдегида (2:1) в толуоле в присутствии  $\text{HCl}$  получен хлорид 1,3-диизопропилимидазола с выходом 99%, содержащий, однако, небольшие количества сильно окрашенных и трудно удаляемых примесей.

Наиболее распространенным способом получения галогенидов симметричного и несимметричного 1,3-диалкилизамещенного имидазоля является реакция кватернизации 1-алкилизамещенного имидазола галогеналканом. В качестве исходного реагента используют доступные алкилизамещенные имидазолы: 1-метил-, 1,2-диметилимидазолы. Реакции проводят в сухой инертной атмосфере. Газообразные галогеналканы (хлорметан, хлорэтан) предварительно конденсируют и затем смешивают (в большом избытке) с 1-алкилизамещенным имидазолом.

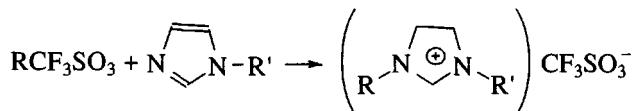
По такой методике впервые синтезированы  $(1,3\text{-Me}_2\text{im})\text{Cl}$  и  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl}$ . Реакцию осуществляли в автоклаве при интенсивном перемешивании реакционной смеси в течение 48 ч [5]. Синтез солей 1-пропил- и 1-бутил-гомологов проводили самым обычным образом (так как исходные галогеналканы являются жидкостями) при кипячении реакционной смеси в течение 24 ч.

Реакцией 1-метилимидазола с различными галогеналканами (мольное соотношение 1 : 3) получен ряд 1,3-диалкилизамещенных имидазолов, в которых один из углеводородных заместителей содержит шесть и более атомов углерода [62]. Реакции проводили в вакуумированной системе в течение одной недели при  $100^\circ\text{C}$ . Выход продуктов 86–97%.

Chan и др. [33] кватернизовали 1-алкилизамещенные имидазолы метилиодидом пятичасовым кипячением в бензоле. Жидкий слой соли отделяли и промывали бензолом, а растворитель отгоняли. Выход продуктов 57–97%.

В качестве растворителя в реакциях кватернизации использовали также 1,1,1-трихлорэтан [6] инертный по отношению к активным алкилирующим агентам, имеющий сравнительно высокую температуру кипения и не растворяющий соли 1,3-диалкилизамещенного имидазола. Алкилирование 1-алкилизамещенных имидазолов галогеналканами осуществляли при энергичном перемешивании в течение 2 ч в кипящем растворителе. Выход продуктов 48–99.3%.

Также в 1,1,1-трихлорэтане взаимодействием 1-алкилимидазолов с метилтрифлатом при комнатной температуре были получены новые гидрофобные соли имидазола – трифлаты (см. выше) с выходом 76–94% [6].



(R, R' – алкил).

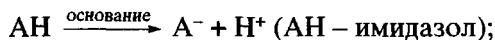
Для предотвращения гидролиза метилтрифлата реакцию проводили в инертной атмосфере и безводном растворителе. При использовании в качестве метилирующего агента метилфтората получен (1-Et-2,3-Me<sub>2</sub>im)CF<sub>3</sub>COO с выходом ≤44%.

### Двустадийные методы

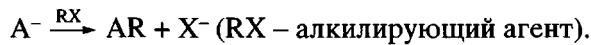
Монолкилзамещенные имидазолы синтезируют из имидазола и соответствующего алкилирующего агента: алифатических спиртов или эфиров [63], галогеналканов [6, 64–69] или диалкилсульфатов [65]. Затем 1-алкилзамещенный имидазол квaternизуют по методикам, описанным выше.

В общем виде реакцию алкилирования имидазола можно представить как двухступенчатый процесс:

1 – депротонирование

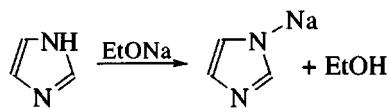


2 – нуклеофильное замещение

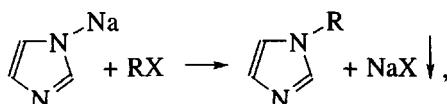


В качестве основания используют щелочные металлы (K или Na) [64], EtONa [6], KOH или NaOH [65, 68].

Можно обе стадии проводить последовательно в одном реакционном сосуде и одном и том же растворителе [6, 63, 67–69]. Так, депротонирование имидазола происходит при перемешивании с EtONa в абсолютированном этиловом спирте [6].

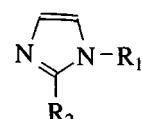


При последующем добавлении галогеналкана имеет место нуклеофильное замещение



где X = Br, Cl, I. Выход продукта составляет 30–50%.

Алкилирование проводят также в ацетоне при комнатной температуре в присутствии порошкообразного KOH [68]. При продолжительности реакции всего 10 мин удается получить целевой продукт с выходом 91%



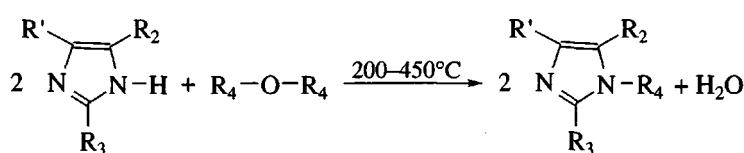
(R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

Реакция проходит также и в двухфазной системе (ацетон/40–50%-ный раствор KOH в воде), но выход продукта только 60–65%, что значительно ниже, чем при использовании порошкообразного KOH [69].

Известен также метод с использованием металлического калия в качестве депротонирующего агента [64]. К расплаву калия, диспергированному при интенсивном перемешивании в безводном бензole, постепенно добавляют имидазол. После прикатывания соответствующего алкилирующего агента и кипячения в течение 10 ч получают соответствующие имидазольные производные с выходом 50–70%.

Описано получение алкилпроизводных имидазола в среде жидкого аммиака в присутствии нитрата железа [67]. По окончании реакции и после удаления аммиака остаток растворяют в воде, продолжительно экстрагируют хлороформом и после перегонки в вакууме получают алкилимидазол с выходом 72%.

Различные высокочистые N-замещенные имидазолы были получены с выходом 70–80% реакцией имидазола с алифатическими спиртами и эфирами при 200–450°C в присутствии катализаторов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; TiO<sub>2</sub>/5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; пемза/5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5% Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [63].



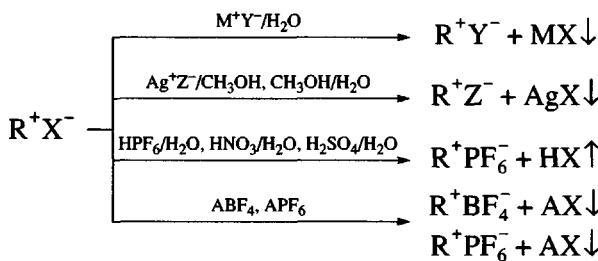
Здесь  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – H, алкил, циклоалкил или ароматическая группа,  $R_4$  – H или алкил.

Предложено алкилирование азолов галоген-алканами или диалкилсульфатами, при котором депротонирование и нуклеофильное замещение проводят последовательно в разных растворителях [65]. Эквимольную смесь имидазола и 33%-ного водного раствора щелочи выдерживают 10 мин при 100°C с последующим удалением воды. Образующийся кристаллический порошок натриевой или калиевой соли имидазола смешивают с алкилирующим агентом в  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{EtOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  или ДМФА при  $-25^\circ\text{C}$ , в результате чего получают алкилазолы с выходом 70–98%.

## ИОННЫЙ ОБМЕН

Реакции ионного обмена играют важную роль в регулировании свойств органических солей. Направленный выбор анионов позволяет оптимизировать область жидкофазного состояния и катализическую активность ионного растворителя, его устойчивость к действию влаги и кислорода воздуха, растворимость реагентов и продуктов реакций.

Описанные в литературе методики ионного обмена могут быть представлены схематически следующим образом:

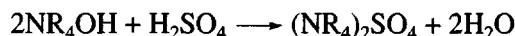


Здесь  $R^+$  – органический катион;  $X = Br, I, CF_3SO_3$ ,  $CF_3COO$ ;  $Z = CH_3COO, CF_3COO, C_3F_7COO, NO_2$ ,  $NO_3, BF_4, SO_4, BPh_4$ ;  $M^+Y^- = Li^+(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $K^+C_4H_9SO_3^-$ ;  $A = Na^+, NH_4^+$ .

Реакции обмена органических солей (1-Et-3-Meim)X (X = Cl [15], I [36]) с соответствующими солями серебра проводили в метаноле и смеси MeOH–H<sub>2</sub>O. Получены нитрат, нитрит, ацетат и сульфат 1,3-диалкилзамещенного имидазола, а также гидрофобная соль (1-Et-3-Meim)BF<sub>4</sub>. Описана реакция (1-Et-3-Meim)Br с Ag BPh<sub>4</sub> в абсолютированном метаноле [33]. Водорастворимые ацетаты, трифторацетаты и гептафтторбутонаты синтезировали из солей серебра и галогенидов 1,3-диалкилимидазолия [6].

(1-Et-3-Meim)PF<sub>6</sub> [36] и (1-Bu-3-Meim)PF<sub>6</sub> [38] получены в 60%-ном водном растворе гексафторфосфорной кислоты. Более дешевый (бессеребряный) и удобный (безводный) способ – это реакция обмена галогенидов 1,3-алкилимидаэзоля с солями щелочных металлов или аммония в ацетоне при комнатной температуре [35, 37].

Сульфат тетраалкиламмония был синтезирован кислотно-основной нейтрализацией [70]



При реакции обмена в водной среде избыток воды удаляли в вакууме, хотя часто это не удается провести количественно [38]. Так, по данным микроанализа [5] на 1 моль вещества приходится 0.1–0.3 моля воды.

Бис-(трифлил)амиды 1,3-диалкилимидазолия получали [6] реакцией соответствующих галогенидов или трифлатов с  $\text{Li}^+(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  в водных растворах, нанофторметаноаты – по аналогичной реакции с  $\text{K}^+\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_4^-$ .

# ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И КАТАЛИЗАТОРА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

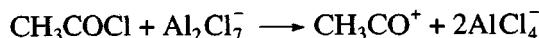
## *Реакции алкилирования, ацилирования и Дильса–Альдера*

Первое сообщение об использовании жидкых органических солей в качестве растворителя и катализатора реакции Фриделя–Крафтса появилось в 1976 г. [71]. Исследовали электрохимическое окисление гексаметилбензола в смеси  $(EtPy)Br/AlCl_3$  (1 : 2)/бензол. Смесь продуктов содержала пента-, тетра-, trimetilbenзол и дифенилметан. По мнению авторов, данная смесь образуется в результате серии реакций Фриделя–Крафтса, инициированных окислением гексаметилбензола.

Boon и др. [12] реакции алкилирования и ацилирования бензола проводили в  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (1 : 2). В процессе алкилирования были получены как моноалкилбензол, так и полиалкилированные продукты. Примечательно, что в некоторых случаях алкилирование происходило даже при  $-25^\circ\text{C}$ , когда растворитель все еще оставался жидким. Ацилирование приводило к образованию только моноацилированного бензола (ацетофенона), причем с ростом содержания  $\text{AlCl}_3$  в смеси скорость реакции повышалась. Этот факт свидетельствует о том, что ионная жидкость не только служит реакционной средой, но и проявляет каталитическую активность. Катализатором ацилирования является анион  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , образующийся в ионной жидкости

при избытке  $\text{AlCl}_3$  ( $X = 0.67$ ). Даже при использовании катализитических количеств  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  в течение нескольких минут наблюдалось полное превращение бензола в ацетофенон.

При взаимодействии  $\text{CH}_3\text{COCl}$  с эквимольным количеством  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$



электрофил переходил в активированную форму – ион карбония, который даже удалось выделить из ионной жидкости в виде игольчатых кристаллов.

В такой же хлоралюминатной жидкости были ацилированы и другие ароматические соединения (толуол, анизол, хлорбензол) с выходом, отвечающим лучшим литературным данным (89–99%), кроме того, достигалась высокая региоселективность [13].

На примере реакции бензола с ацетилхлоридом были продемонстрированы технологические преимущества использования ионной жидкости в реакции Фриделя–Крафтса [72]. Реакцию проводили в ионной жидкости  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl}/\text{FeCl}_3$ , которая являлась реакционной средой и катализатором одновременно. Ионный растворитель не образует комплексы с полученным кетоном и последний легко выделяется перегонкой. Очищенный растворитель может быть полностью восстановлен и использован многократно без снижения катализической активности. Кроме того, для выделения продукта не нужно применять воду, следовательно, отсутствуют водные отходы, требующие дополнительной, тщательной очистки (нейтрализация, экстракция). Ионная жидкость с успехом заменила токсичные, легколетучие и воспламеняющиеся жидкости (циклогексан, нитробензол).

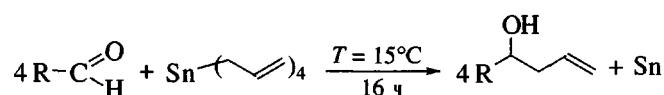
Осуществлено [73] алкилирование ароматических углеводородов (бензола, нафтилина) алкенами (этиленом) в присутствии ионной катализитической жидкости, состоящей из а)  $\text{R}_n\text{MtHal}_{3-n}$  ( $\text{Mt} = \text{Al}, \text{Ga}$ ,  $\text{R} = \text{C}_{1-6}$ ,  $\text{Hal}$  – галоген,  $n = 0, 1$  или  $2$ );

б) галогенида 1,3-диалкилимида (золя) ( $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{C}_{1-18}$ ) или галогенида 1-алкилпиридиния.

То, что ионная жидкость  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{I}/\text{AlCl}_3$  ( $1 : 2$ ) плавится при температуре ниже комнатной, было использовано в реакции с термически неустойчивым металлоорганическим реагентом [74]. Реакцией ферроцена с уксусным ангидрилом в инертной атмосфере при  $0^\circ\text{C}$  получен ацетилферроцен с выходом 31–72%. Более высокий выход 80–96% достигался при использовании смеси ионной жидкости с толуолом, в которой ферроцен лучше растворяется. Важно, что даже при избытке уксусного ангидрида не наблюдалось образования ни ацетилированного толуола, ни диацетилированного продукта – бис-(ацетилцикlopентадиенил) $\text{Fe}$ .

Введение в практику атмосфера- и влагостойких органических солей [15] значительно расширило возможности применения ионных жидкостей в качестве растворителей в органических синтезах.

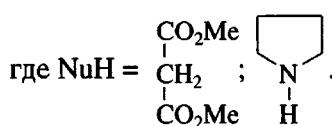
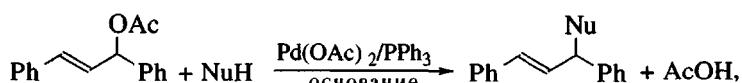
Соли  $(1\text{-Bu-3-Meim})\text{PF}_6$  и  $(1\text{-Bu-3-Meim})\text{BF}_4$  оказались прекрасными растворителями для аллилирования ароматических и алифатических альдегидов тетрааллилстаннаном [43]:



(выход 66–96%).

Наиболее легко реакция протекала при участии ароматических альдегидов. Продукт, выделенный из реакционной среды экстракцией диэтиловым эфиrom, характеризуется высокой степенью чистоты и не содержит примесей олова. Оставшуюся после экстракции ионную жидкость использовали еще дважды, при этом выход моноаллилированного спирта не изменялся.

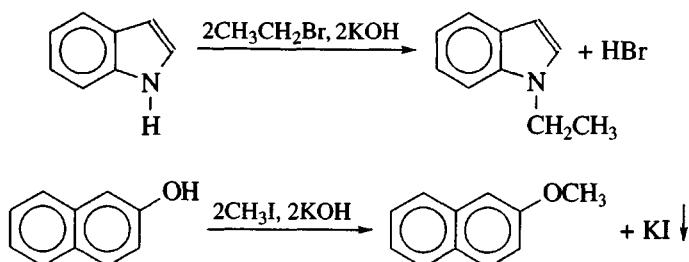
Chen с сотрудниками [75] осуществили алильное алкилирование метиленовых соединений и пирролидина в жидкой ионной среде  $(1\text{-Bu-3-Meim})\text{BF}_4$ , содержащей палладиевый катализатор.



При соотношении  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 : \text{PPh}_3 = 1 : 4$  достигнута 100%-ная конверсия. Смесь органических соединений и катализатора в ионной жидкости представляла собой гомогенную реакционную среду, выделение катализатора из которой весьма затруднительно. Замена  $\text{PPh}_3$  на гидрофильный фосфин позволила от гомогенного катализа перейти к

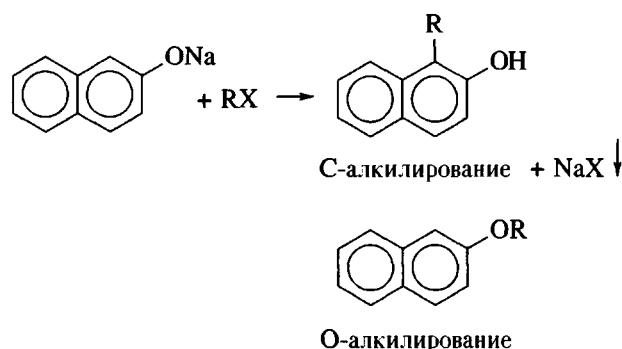
гетерогенному и трижды осуществить рецикл ионной жидкости, содержащей катализатор, без потери катализитической активности.

Earle и др. [16] в гидрофобной ионной жидкости (1-Et-3-Meim)PF<sub>6</sub> провели алкилирование индола по атому азота и 2-нафтола по атому кислорода



Экстракцией диэтиловым эфиром продукт выделили из реакционной среды с выходом более 90%. Высущенный в вакууме растворитель был использован повторно без существенного уменьшения конверсии и селективности реакции.

Для сравнения новых ионных растворителей с классическими растворителями было проведено О-алкилирование 2-нафтоксида Na бензилгалогенидами в молекулярных аprotонных растворителях (ГФ, ДМФА, ДМСО) и ионной среде (Bu<sub>4</sub>N)Br; (Bu<sub>4</sub>P)Br; (Bu<sub>4</sub>P)Cl; (1-Et-3-Meim)Br [76].



(X = Br, Cl; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup>).

Установлено, что в ионных жидкостях реакции протекают с высоким выходом О-алкилированного продукта, достигающим 93–97%, что практически совпадает с данными для аprotонных диполярных растворителей (ДМФА, ДМСО).

Подобные региоселективные реакции алкилирования [16, 76] и аллилирования [75] относятся к реакциям нуклеофильного замещения. Обычно используют диполярные аprotонные растворители (ДМФА, ДМСО), ускоряющие данные процес-

сы. К их недостаткам относятся следующие: они токсичны и очень трудно удаляются из продукта. В ионной жидкости замещение идет с близкими скоростями, продукт легко удаляется из сферы реакции, а растворитель может быть использован вторично.

Катионы тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония и 1,3-диалкилимидазолия имеют низкую сольватирующую способность по отношению к анионам, так как положительный заряд окружен длинными алифатическими группами. Этим фактом можно объяснить то, что по своим свойствам они близки к диполярным аprotонным растворителям.

Эффективность ионных жидкостей в реакциях Фриделя–Крафтса и реакциях алкилирования по гетероатомам заключается в том, что они стабилизируют органические катионы и проявляют каталитическую активность в реакциях электрофильного замещения, обеспечивают высокую селективность в реакциях нуклеофильного замещения [13, 76], позволяют снижать температуру реакции (до –25°C [12]), легко выделяются и могут быть использованы в рецикле [72, 75].

Реакцию Дильса–Альдера проводят во многих полярных и неполярных средах [77, 78]. Известно, что в результате (4π + 2π)-циклоприсоединения образуются два изомерных продукта: эндо и экзо. Полярный растворитель стабилизирует более полярный (эндо) активированный комплекс и увеличивает селективность реакции, за меру которой принимается соотношение выходов эндо- и экзо-продуктов. На скорость и селективность реакции Дильса–Альдера сильное влияние оказывают кислоты Льюиса и Бренстеда.

Некоторые исследователи, изучая реакцию Дильса–Альдера в среде жидких органических солей с низкими  $T_{\text{пп}}$ , независимо друг от друга пришли к выводу о том, что ионные жидкости идеально подходят в качестве катализатора и реакционной среды для проведения реакций  $(4\pi + 2\pi)$ -цикло-присоединения. Изучали взаимодействие циклопентадиена с метилакрилатом [10, 11, 79], диметилмалеинатом [11], метакролеином и кротоновым альдегидом [9], метилвинилкетоном [79]. В этих реакциях использовали ионные жидкости, представляющие собой нитрат этиламмония [79], соли 1,3-диалкилимида зола в чистом виде [9, 10] или их смеси с  $\text{AlCl}_3$  [11].

При сравнении выхода продукта, селективности, константы скорости реакций, проведенных в ионных средах, с аналогичными показателями для реакций в традиционных полярных растворителях было показано, что максимальные значения селективности, равные 19, и константы скорости реакции второго порядка  $k = 297 \times 10^{-4}$  л/моль с были получены в слабокислой хлоралюминатной жидкости  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl} : \text{AlCl}_3 = 0.48 : 0.51$  [11]. Эти значения существенно превышают соответствующие характеристики процесса, проведенного в общепринятом для данных реакций полярном растворителе – воде (селективность 9.3;  $k = 30 \times 10^{-4}$  л/моль с). Прямое влияние ионной жидкости как катализатора демонстрирует то, что при переходе от слабоосновной смеси ( $0.52 : 0.48$ ) к смеси со слабокислыми свойствами ( $0.49 : 0.51$ ) селективность процесса возрастает более, чем в 3 раза.

В работе [9] также доказана катализическая роль ионной жидкости в реакции Дильса–Альдера при  $-25^\circ\text{C}$ . В диэтиловом эфире в аналогичных условиях реакция практически не идет.

В отличие от воды жидкие органические соли хорошо растворяют многие органические соединения. Они могут служить альтернативой для воды не только, когда реагенты в ней нерастворимы, но и в случае их повышенной чувствительности к кислороду воздуха и влаге [79]. Для этих целей предлагаются гидрофобные, атмосферо- и влагостойкие ионные жидкости [10]  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{X}$  и  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Y}$ , где  $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ;  $\text{Y} = \text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,

$\text{NO}_3^-$ . Реакция диена с диенофилом проходит в двухфазной системе с выходом 91% и селективностью 4.3. По окончании взаимодействия реагентов органический слой декантируют, ионную жидкость после экстракции можно использовать неоднократно.

Высокие скорости, селективность реакций Дильса–Альдера, протекающих с хорошими вы-

ходами в ионной жидкости, а также стабильность растворов органических веществ в этой среде позволяют сделать вывод о том, что ионные растворители могут с успехом заменять молекулярные растворители и использоваться в промышленных масштабах.

### Синтез олигомеров и полимеров в среде ионных жидкостей

Еще в 80-х годах Osteryoung и др. показали, что ионные жидкости являются хорошими электролитами для различных электрохимических реакций, включая получение электропроводящих полимеров [80–82]. К настоящему времени известно несколько десятков исследований, посвященных синтезу олигомеров и полимеров в таких средах. В этих работах в качестве мономеров были использованы MMA, олефины (этилен, пропилен, *n*-бутилен-1), ароматические углеводороды (бензол, этилбензол, антрацен, нафталин, флуорен) и гетероциклические соединения (пиррол, тиофен).

Цикл работ Carlin и др. [83–85] посвящен полимеризации этилена. Высказано предположение, что ионная природа и сильная кислотность (по Льюису) жидких органических солей должны способствовать катализу полимеризации олефинов хлоридами переходных металлов IV группы. В работе [84] в качестве катализатора использовалась смесь  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{AlEtCl}_2$ , растворенная в ионной жидкости со слабокислыми свойствами:  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl} : \text{AlCl}_3 = 1.0 : 1.1$ . Барботирование этилена через этот раствор при давлении 1 атм приводит к очень быстрому образованию коричневато-зеленых хлопьев ПЭ с  $T_{\text{пп}} = 120\text{--}130^\circ\text{C}$ . Таким образом, впервые была продемонстрирована принципиальная возможность катализитической полимеризации этилена в среде жидких органических солей. Количественный выход полимера был достигнут в присутствии катализитической системы  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlCl}_{3-n}\text{R}_n$ , где  $\text{Cp}$  – циклопентадиенил,  $\text{R} = \text{Me, Et, n} = 0, 1, 2$  [83]. Из трех использованных катализаторов Циглера–Натта  $\text{Cp}_2\text{MtCl}_2$  ( $\text{Mt} = \text{Ti, Zr, Hf}$ ) наибольшую активность проявил  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ . Этот результат авторы объяснили образованием прочных комплексов между  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{AlCl}_3$  состава 1 : 1, которые не образуются в случае  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ .

Олигомеризацию этилена проводили также в порах мембранны из полиэфирсульфона, иммобилизованный ионными жидкостями  $[(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl} : \text{AlCl}_3 = 1.0 : 1.1$  или  $(1\text{-Et-3-Meim})\text{Cl} : \text{AlCl}_3 : \text{MtCl} = 1.0 : 1.1 : 0.1$ , где  $\text{Mt} = \text{Li, Na, K}$ ] в присутствии катализатора  $\text{Ni(II)}$  и сокатализаторов  $\text{NiCl}_2$  [ $\text{P}(\text{циклогексил})_3\text{I}_2$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ] [85]. Продукт реакции

представляет собой преимущественно бутеновую фракцию, тогда как в ионной жидкости, не содержащей катализатор, наблюдалось появление и более высоких фракций углеводородов до  $C_6$ .

Описана [86, 87] димеризация и олигомеризация пропилена в присутствии Ni(II) комплекса в качестве катализатора. Катализатор [86] растворяли в слабокислой ионной жидкости, состоящей из  $AlCl_3$  и галогенида четвертичного аммония. Через 1 ч после начала реакции наблюдалось выпадение осадка, содержащего 85% димеров. Находящийся в жидкой фазе катализатор использовали пятикратно без ухудшения катализитической активности.

Для получения гексана димеризацией пропилена применяли также хлоралюминатные ионные жидкости и другого состава [87]:

1.  $AlCl_3$  или  $EtAlCl_2$  ( $X = 0.6\text{--}0.7$ ).

2. (1-Bu-3-Meim)Cl, или (BuPy)Cl, или *n*-тетрабутилфосфонийхлорид  $Bu_4PCl$ .

Максимальный выход гексана не превышал 32–38%.

Abdul-Sada и др. [62, 88] впервые использовали ионную жидкость не в роли реакционной среды, а в качестве катализатора в процессах олигомеризации и полимеризации *n*-бутенов-1. Очищенную смесь углеводородов (изобутен, бутен-1, *цис*- и *транс*-бутен-2, насыщенные углеводороды) вводили в смесь гептана с ионной жидкостью, например 1,3-диалкилзамещенный имидазол, в котором один углеводородный заместитель  $-CH_3$ , а второй – углеводородная цепь с числом атомов углерода  $C \geq 6$ , и  $AlCl_3$  (2 : 1) [62]. Выход полибутина с  $M_n = 1042$  составил 76.8% от массы олефинов в исходной смеси.

Для полимеризации той же смеси углеводородов предложено [88] также использовать трехкомпонентную ионную жидкость, состоящую из: а)  $R_nMtHal_{3-n}$  ( $R$  – алкил  $C_{1-6}$ , Mt – Al или Ga, Hal – галоген,  $n = 0, 1, 2$ ); б) галогенида 1,3-диалкилзамещенного имидазола или галогенида 1-алкилзамещенного пиридина; в) галогенида кватернизованного аммония или фосфония.

$M_n$  полибутина, полученного в такой среде, составляет 1000, выход 68.5%.

В аналогичных условиях, но в отсутствие 1,3-диалкилзамещенного имидазола или 1-алкилзамещенного пиридина и хлорида алюминия получен полимер с той же  $M_n$ , но с существенно более низким выходом (42.5%).

Увеличение выхода продукта может быть обусловлено катализитическим эффектом ионной жидкости. Другие преимущества использования ионного растворителя сводятся к следующему.

Полимер в ходе синтеза выпадает в осадок и легко выделяется из сферы реакции, будучи практически не загрязненным катализатором.

Катализатор после отделения продукта можно использовать повторно.

Данный метод позволяет повысить степень полимеризации *n*-бутенов-1 по сравнению с обычной катионной полимеризацией.

В ряде исследований [89–91] проведена полимеризация бензола и его производных в реакционной среде, содержащей  $(BuPy)Cl : AlCl_3 = 1 : 2$  или  $(BuPy)Cl : AlCl_2(OC_2H_5) = 1 : 2$ . Данный способ получения поли-*n*-фенилена, по мнению авторов работ, имеет ряд преимуществ перед известными методиками [92].

Поли-*n*-фенилен, синтезированный в жидкой ионной среде разными методами (электрохимической полимеризацией [93] или полимеризацией в растворе [89]), характеризуется более высокой  $M_n$ . Степень полимеризации  $n$  достигает 90, тогда как в ранее опубликованных сообщениях  $n \leq 50$  [94]. Применение ионных жидкостей позволило улучшить растворимость олигомеров и тем самым увеличить степень полимеризации.

В результате электрохимической полимеризации бензола на поверхности электрода образуется поли-*n*-фенилен высокой степени чистоты.

Электрохимическую полимеризацию ряда ароматических соединений (бензол, нафталин, антрацен, дифениламин) проводили в растворителе с сильными кислотными свойствами – цетилпиридинийхлорид/ $AlCl_3$  (1 : 2) при комнатной температуре [95]. Полученные на аноде пленки поли-*n*-фенилена обладали высокой электропроводностью, порядка  $10^2$  ( $\Omega m$ ) $^{-1}$ . Линейное строение цепи поли-*n*-фенилена подтверждено различными спектральными методами [96, 97].

При электрохимическом окислении этилбензола в ионной жидкости [90] имело место образование разветвленного полимера сложного строения с высокой термостойкостью ( $\sim 450^\circ C$ ).

В ряде случаев при изучении реакций восстановления карбоциклических углеводородов (циклогексен, бензол, нафталин) в жидкой ионной среде авторы наблюдали образование нелетучего бесцветного масла – полициклогексана. Подавление процесса восстановления углеводородов полимеризацией происходило только в кислых хлор-

алюминатных ионных жидкостях, таких как (1-Et-3-Meim)Cl/AlCl<sub>3</sub> (0.33 : 0.67) [98] или (1-Bu-3-Meim)Cl/AlCl<sub>3</sub> (0.44 : 0.56) [37].

Как уже было сказано, тетрахлоралюминатная ионная жидкость с мольным избытком AlCl<sub>3</sub> является кислотой Льюиса. Она может стать суперкислотой при добавлении источника протонов, например соляной кислоты [99]. Изучена полимеризация бензола в ионной жидкости (1-Et-3-Meim)Cl/AlCl<sub>3</sub>/HCl с нейтральными, кислыми и суперкислыми свойствами [100]. Электрохимические исследования показали, что на полимеризацию бензола кислотность ионной среды влияет незначительно. Это объясняется тем, что бензол не образует аддуктов с AlCl<sub>3</sub> и слабо взаимодействует с протоном. Необходимо отметить, что еще одним преимуществом электрохимической полимеризации бензола в жидкой ионной среде является легкость образования полимера на электродах очень маленьких размеров (диаметром до 10 мкм).

Trivedi [95] в процессе электрохимической полимеризации антрацена и нафталина в среде цетилпиридиний хлорид/AlCl<sub>3</sub> (1 : 2) получил на аноде коричневые пленки полимеров и определил их электропроводность, равную 10<sup>-2</sup> и 8 × 10<sup>-3</sup> (Ом м)<sup>-1</sup> соответственно.

Окислением флуорена на аноде в сухой инертной среде при комнатной температуре получены полифлуореновые пленки [80]. Флуорен, аналогично бензолу, можно электрохимически полимеризовать как в кислой, так и в нейтральной среде, так как он не образует стабильных комплексов с AlCl<sub>3</sub>. В среде с основными свойствами ионы хлора окисляются легче, чем флуорен и полимеризация не идет. Полимер, вероятно, получается в результате образования связи между мономерными единицами в 2- и 7-положении и выделения двух протонов на одну мономерную единицу.

В противоположность бензолу и флуорену такие гетероциклические углеводороды, как пиррол [81, 101, 102], тиофен и битиофен [82], в кислой среде образуют стабильные комплексы с AlCl<sub>3</sub>, поэтому пленки полипиррола и политиофена получали электроокислением мономеров в нейтральной бинарной смеси: (1-Et-3-Meim)Cl : AlCl<sub>3</sub> = 1 : 1 [81, 82, 102] или (1-*n*-BuPy)Cl/AlCl<sub>3</sub> [101]. Образующиеся в жидкой ионной среде пленки более стабильны и имеют лучшие электрохимические характеристики по сравнению с аналогами, приготовленными в растворах ацетонитрила. После окисления полимерные пленки становятся электропроводя-

щими. Так, по данным Trivedi [95] электропроводность полипиррола, полученного в ионной жидкости, достигает 10 (Ом м)<sup>-1</sup>.

Для получения электропроводящих полимерных пленок из тиофена, 3-метил- и 3-этилтиофена в качестве среды использовали (Et<sub>4</sub>N)PF<sub>6</sub> [103]. Электропроводность полученных материалов составила 1.9, 5.1, 2.7 (Ом м)<sup>-1</sup> соответственно, что в 2–4 раза превышает электропроводность известных аналогов. Поли-3-этилтиофен был получен и охарактеризован в этой работе впервые.

В отличие от практически всех описанных выше реакций полимеризации в ионных жидкостях, которые представляли собой хлоралюминатные сплавы, недавно появились данные об эффективном использовании в радикальной полимеризации MMA однокомпонентной гидрофобной ионной жидкости (1-Bu-3-Meim)PF<sub>6</sub> [104]. При применении в качестве инициатора системы CuX(Cu<sup>1+</sup>) с алкилипиридилметаниминными лигандами после 5 ч выдержки при 30°C был получен ПММА высокой степени чистоты с  $M_n = 1.5 \times 10^4$  и коэффициентом полидисперсности 1.35.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионные жидкости обладают комплексом ценных свойств, которые открывают широкие перспективы для их внедрения в сферу крупнотоннажного химического производства (нефтехимическая, фармацевтическая промышленность). Замена легколетучих молекулярных растворителей на ионные растворители может способствовать улучшению состояния окружающей среды и интенсификации процессов, в которых ионные жидкости проявляют каталитическую активность и селективность. В отличие от воды и других гидроксилсодержащих растворителей в них хорошо растворяются самые различные неорганические, органические, металлоорганические соединения и полимеры. Хорошая растворимость веществ в низкотемпературных ионных жидкостях дает возможность уменьшить объемы реакторов, а широкий диапазон жидкофазного состояния –300°C (у воды, например, –100°C) – осуществить кинетический контроль процессов.

Анализ литературных данных за последние 25 лет показывает, что в среде жидких органических солей могут быть эффективно осуществлены такие промышленно важные органические реакции, как олигомеризация, полимеризация, алкилирование, ацилирование, гидрирование и циклоприсоединение. Лучше всего в ионных жидкостях протекают реакции, катализируемые основанием.

Однако известны и кислото-катализируемые реакции, такие как олигомеризация бутенов (катализируется кислотами Бренстеда), реакция Фриделя–Крафтса (катализируется кислотами Льюиса). Хорошая растворимость в ионных жидкостях разнообразных органических веществ (алифатических и ароматических соединений, альдегидов, карбоновых кислот, аминов, кетонов, гетероциклических соединений) позволяет надеяться на то, что замечательные свойства новых ионных растворителей могут быть использованы и в поликонденсационных процессах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 51.
2. Xu K., Zhang S., Angell C.A. // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. № 11. P. 3548.
3. Seddon K.R. // J. Chem. Tech. Biotechnol. 1997. V. 68. P. 351.
4. Welton T. // Chem. Rev. 1999. № 8. P. 2071.
5. Wilkes J.S., Levinsky J.A., Wilson R.A., Hussey Ch. L. // Inorg. Chem. 1982. V. 21. № 3. P. 1263.
6. Bonhôte P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M. // Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 5. P. 1168.
7. Hussey Ch.L. // Pure Appl. Chem. 1988. V. 60. № 12. P. 1763.
8. Hussey Ch.L., Barnard P.A., Sun I.W., Appleby D., Hitchcock P.B., Seddon K.R., Welton T., Zora J.A. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 9. P. 2590.
9. Howarth J., Hanlon K., Fayene D., McCormac P. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 17. P. 3097.
10. Fischer T., Sethi A., Welton T., Woolf J. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 4. P. 793.
11. Lee C.W. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 13. P. 2461.
12. Boon J.A., Levinsky J.A., Pflug J. L., Wilkes J.S. // J. Org. Chem. 1986. V. 51. № 4. P. 480.
13. Adams C.J., Earle M.J., Roberts G., Seddon K.R. // Chem. Commun. 1998. № 9. P. 2097.
14. Fannin A.A., jr., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R.L., Wilkes J.S., Williams J.L. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 12. P. 2614.
15. Wilkes J.S., Zaworotko M.J. // Chem. Commun. 1992. № 13. P. 965.
16. Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R. // Chem. Commun. 1998. № 20. P. 2245.
17. Osteryoung R.A. // NATO ASI Ser., Ser. C. 1987. V. 202 (Molten Salt Chem.). P. 329.
18. Gale R.J., Osteryoung R.A. // Molten Salt Techniques / Ed. by Lowering D.G., Gale R.J. New York: Plenum Press, 1983. V. 1. P. 55.
19. Hussey Ch. L. // Chem. Nonaqueous solutions/ Ed. by Mamantov G., Popov A. New York: VCH, 1994. P. 227.
20. Olivier H., Chauvin Y. // Proc. Electrochem. Soc. 1996. V. 96–7. P. 70.
21. Olivier H. // Aqueous – Phase Organomet. Catal/ Ed by Cornils B., Herrmann W.A. Weinheim: Wiley, 1998. P. 555.
22. Chauvin Y., Olivier-Bourbigou H. // CHEMTECH. 1995. V. 25. № 9. P. 26.
23. Freemantle M. // Chem. Eng. News. 2000. V. 78. № 20. P. 37.
24. Robinson J., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 2. P. 323.
25. Gale R.J., Osteryoung R.A. // Inorg. Chem. 1979. V. 18. № 6. P. 1603.
26. Gale R.J., Gilbert B., Osteryoung R.A. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. № 10. P. 2728.
27. Abdul-Sada A.A.K., Seddon K.R., Stewart N.J. Pat. 21872 WO. 1995.
28. Вальден П. // Бюлл. АН Российской Империи. 1914. С. 1800.
29. Hurley F.H., Wier T.P., jr. // J. Electrochem. Soc. 1951. V. 98. P. 203.
30. Robinson J., Bugle R.C., Chum H.L., Koran D., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 14. P. 3776.
31. Chum H.L., Koch V.R., Miller L.L., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 11. P. 3264.
32. Chum H.L., Koran D., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 1. P. 310.
33. Chan B.K.M., Chang N.-H., Grimmett M.R. // Aust. J. Chem. 1997. V. 30. P. 2005.
34. Abdul-Sada A.A.K., Greenway A.M., Hitchcock P.B., Mohammed T.J., Seddon K.R., Zora J.A. // Chem. Commun. 1986. № 24. P. 1753.
35. Fuller J., Carlin R.T., Osteryoung R.A. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144. № 11. P. 3881.
36. Fuller J., Carlin R.T., De Long H.C., Haworth D. // Chem. Commun. 1994. № 3. P. 299.
37. Suarez P.A.Z., Dullius J.E.L., Einloft S., De Souza R.F., Dupont J. // Polyhedron. 1996. V. 15. № 7. P. 1217.
38. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P., Visser A.E., Rogers R.D. // Chem. Commun. 1998. № 16. P. 1765.
39. Chauvin Y., Mussmann L., Olivier H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. V. 34. № 23/24. P. 2698.

40. Dyson P.J., Ellis D.J., Parker D.G., Welton T. // Chem. Commun. 1999. № 1. P. 25.
41. Golding J., McFarlane D.R., Forsyth M. // Molten Salt Forum. 1998. V. 5/6 (Molten Salt Chemistry and Technology 5). P. 589.
42. Freemantle M. // Chem. Eng. News. 1999. V. 77. № 19. P. 9.
43. Gordon Ch.M., McCluskey A. // Chem. Commun. 1999. № 15. P. 1431.
44. Cooper E.I., O'Sullivan E.J.M. // Proc. Electrochem. Soc. 1992. V. 92–16. P. 386.
45. Armand M., Gorecki W., Andreani R. // Abstrs. 2 Int. Symp. Polym. Electrolytes. London: Elsevier, 1990.
46. Sun J., Forsyth M., McFarlane D.R. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 44. P. 8858.
47. Harlow K.J., Hill A.F., Welton T. // Synthesis. 1996. № 6. P. 697.
48. Elaiwi A., Hitchcock P.B., Seddon K.R., Srinivasan N., Tan Y.-M., Welton T., Zora J.A. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995. № 21. P. 3467.
49. Sanders J.R., Ward E.H., Hussey Ch.L. // J. Electrochem. Soc. 1986. V. 133. № 2. P. 325.
50. Ford W.T., Hauri R.J., Hart D.J. // J. Org. Chem. 1973. V. 38. № 22. P. 3916.
51. Gordon J.E., SubbaRao G.N. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. № 24. P. 7445.
52. Dai S., Ju Y.H., Gao H.J., Lin J.S., Pennycook S.J., Barnes C.E. // Chem. Commun. 2000. № 3. P. 243.
53. Jones C.D., Blomgren G.E. // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 2. P. 424.
54. Davis J.H., Lake C.M., Bernard M.A. // Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 21. P. 5412.
55. Davis J.H., jr, Forrester K.J., Merrigan T. // Tetrahedron Lett. 1998. V. 39. № 49. P. 8955.
56. Davis J.H., jr, Forrester K.J. // Tetrahedron Lett. 1999. V. 40. № 9. P. 1621.
57. Vestergaard B., Bjerrum N.J., Petrushina I., Hjuler H.A., Gerg R.W., Begtrup M.J. // J. Electrochem. Soc. 1993. V. 140. № 11. P. 3108.
58. Bowles C.J., Bruce D.W., Seddon K.R. // Chem. Commun. 1996. № 14. P. 1625.
59. Isobe T. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 19. P. 6984.
60. Isobe T. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. № 19. P. 6989.
61. Arduengo A.J. Pat. 5077414 USA. 1991.
62. Abdul-Sada A.A.K., Ambler P.W., Hodgson P.K.G., Seddon K.R., Stewart N.J. Pat. 21871 WO. 1995.
63. Spaenig H., Steimmig A., Sand J. Pat. 3652581 USA. 1972.
64. Fournari P., Cointet P., Lavoron E. // Bull. Soc. Chim. France. 1968. № 6. P. 2438.
65. Begtrup M., Larsen P. // Acta. Chem. Scand. 1990. V. 44. P. 1050.
66. Haring M. // Helv. Chim. Acta. 1959. B. 42. S. 1845.
67. Roe A.M. // J. Chem. Soc. 1963. № 4. P. 2195.
68. Kikugawa Y. // Synthesis. 1981. № 2. P. 124.
69. Пожарский А.Ф., Аксимова В.А. // Практические работы по химии гетероциклов. М.: Химия, 1988. С. 95.
70. Poole G.K., Shetty P.H., Pool C.F. // Anal. Chim. Acta. 1989. B. 218. S. 241.
71. Koch V.R., Miller L.L., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 17. P. 5277.
72. Davey P.N., Newman C.P., Seddon K.R., Earle M.J. Pat. 19288 WO. 1999.
73. Abdul-Sada A.A.K., Atkins M.P., Ellis B., Hodgson P.K.G., Gordon P.K., Morgan M.L.M., Seddon K.R. Pat. 21806 WO. 1995.
74. Surette J. K.D., Green L., Singer R.D. // Chem. Commun. 1996. № 24. P. 2753.
75. Chen W., Xu L., Chatterton C., Xiao J. // Chem. Commun. 1999. № 13. P. 1247.
76. Bardi M., Brunet J.-J. // Tetrahedron Lett. 1992. V. 33. № 31. P. 4435.
77. Киселев В.Д., Коновалов А.И. // Успехи химии. 1989. Т. 58. № 3. С. 383.
78. Pindur U., Lutz G., Otto C. // Chem. Rev. 1993. V. 93. № 2. P. 741.
79. Jaeger D.A., Tucker Ch.E. // Tetrahedron Lett. 1989. V. 30. № 14. P. 1785.
80. Janiszewska L., Osteryoung R.A. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. № 1. P. 116.
81. Oudard J.F., Allendoerfer R.D., Osteryoung R.A. // J. Electroanal. Chem. 1988. V. 241. № 2. P. 231.
82. Janiszewska L., Osteryoung R.A. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 134. № 11. P. 2787.
83. Carlin R.T., Wilkes J.S. // J. Mol. Catal. 1990. V. 63. P. 125.
84. Carlin R.T., Osteryoung R.A., Wilkes J.S., Rovang J. // Inorg. Chem. 1990. V. 29. № 16. P. 3003.
85. Carlin R.T., Cho T.H., Fuller J. // Proc. Electrochem. Soc. 1998. V. 98–11. P. 180.
86. Chauvin Y., Commereuc D., Hirschauer A., Hugues F., Saussine L. Pat. 2611700 France. 1988.
87. Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I. // Chem. Commun. 1990. № 23. P. 1715.
88. Abdul-Sada A.A.K., Ambler P.W., Hodgson P.K.G., Seddon K.R., Stewart N.J. Pat. 21872 WO. 1995.

89. Кобрянский В.М., Арнаутов С.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 611.
90. Кобрянский В.М., Арнаутов С.А. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 12. С. 2060.
91. Arnautov S.A. // Synth. Met. 1997. V. 84. P. 295.
92. Kovacic P., Jones M.B. // Chem. Rev. 1987. V. 87. № 2. P. 357.
93. Kobryanskii V.M., Arnautov S.A. // Makromol. Chem. 1992. B. 193. № 2. S. 455.
94. Handbook of Conducting Polymers / Ed. by Terje A., Skotheim T.A. New York; Basel: Marcel Dekker, 1986. V. 1. P. 213.
95. Trivedi D.C. // Chem. Commun. 1989. № 9. P. 544.
96. Goldenberg L.M., Pelech A.E., Krinichnyi V.I., Roschupkina O.S., Zueva A.F., Lyubovskaya R.N., Efimov O.N. // Synth. Met. 1990. V. 36. P. 217.
97. Goldenberg L.M., Pelech A.E., Krinichnyi V.I., Roschupkina O.S., Zueva A.F., Lyubovskaya R.N., Efimov O.N. // Synth. Met. 1991. V. 41–43. P. 3071.
98. Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R. // Chem. Commun. 1998. № 9. P. 1043.
99. Zawodzinski T.A., jr, Osteryoung R.A. // Inorg. Chem. 1989. V. 27. № 24. P. 4383.
100. Goldenberg L.M., Osteryoung R.A. // Synth. Met. 1994. V. 64. P. 63.
101. Pickup P.G., Osteryoung R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 8. P. 2294.
102. Pickup P.G., Osteryoung R.A. // J. Electroanal. Chem. 1985. V. 195. P. 271.
103. Sato M., Tanaka S., Kaeriyama K. // Chem. Commun. 1985. № 11. P. 713.
104. Carmichael A.J., Haddleton D.M., Bon S.A.F., Seddon K.R. // Chem. Commun. 2000. № 14. P. 1237.

## Ion Liquids as Novel Promising Reaction Media for Organic and Polymer Syntheses

Ya. S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya, and A. S. Shaplov

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

**Abstract**—Data are presented concerning the structure, properties, and application of room-temperature ionic liquids, fundamentally novel solvents. Ionic liquids have shown their efficiency as a reaction medium for industrially important organic reactions, such as alkylation, acylation, cycloaddition, and hydrogenation, and for several oligomerization and polymerization processes. Ionic solvents act as catalysts or cocatalysts for some chemical reactions.

Сдано в набор 22.08.2001 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 40.0

Подписано к печати 25.10.2001 г.

Усл. кр.-отт. 13.8 тыс.

Тираж 340 экз.

Формат бумаги 60 × 88<sup>1/8</sup>

Уч.-изд. л. 39.4

Бум. л. 20.0

Зак. 2691

Свидетельство о регистрации № 0110165 от 04.02.93 г. в Министерстве печати и информации Российской Федерации

Учредители: Российская академия наук,

Отделение общей и технической химии РАН,

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6

Налоговая льгота – общероссийский классификатор продукции ОК-005-93, том 2; 952000 – журналы