

УДК 541.48-143:542.97

Ионные жидкости как каталитические среды

Л. М. Кустов, Т. В. Васина, В. А. Ксенофонтов

ЛЕОНИД МОДЕСТОВИЧ КУСТОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией исследования и разработки полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ИОХ РАН), заведующий лабораторией экологической химии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: гетерогенный катализ, наноматериалы, суперкислоты, спектроскопические методы исследования, ионные жидкости.

ТАМАРА ВЛАДИМИРОВНА ВАСИНА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОХ РАН. Область научных интересов: гетерогенный катализ, суперкислоты, ионные жидкости.

ВЛАДИСЛАВ АНАТОЛЬЕВИЧ КСЕНОФОНТОВ — кандидат химических наук, сотрудник Московского представительства компании Johnson-Matthey. Область научных интересов: катализ, суперкислоты, ионные жидкости.

119913 Москва, Ленинский просп., д. 47, ИОХ РАН, тел. (095)137-29-35, E-mail lmk@ioc.ac.ru

Несмотря на существование широкого набора известных катализаторов, химическая технология и органический синтез постоянно нуждаются в новых, более эффективных и экологически приемлемых катализаторах, реакционных средах и растворителях. При разработке и усовершенствовании промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Достижения последних лет в химии расплавов солей, как правило, образованных органическими катионами, которые принято называть «ионными жидкостями» или «низкотемпературными расплавами солей», могут частично решить упомянутые выше проблемы. По крайней мере, с появлением этого нового класса растворителей и каталитических сред у ученых появилась надежда, что использование ионных жидкостей поможет улучшить ряд технологических процессов и создать новые процессы «зеленой» химии.

В начале 1980-х гг. ионными жидкостями назвали новый класс жидких при комнатной температуре веществ на основе расплавов солей. Вообще говоря, выбор комнатной температуры достаточно условен и к ионным жидкостям причисляют соли, которые плавятся и при более высокой температуре — до ~ 100 °С, хотя известны ионные жидкости, остающиеся в жидком состоянии и при -80 °С. В отличие от молекулярных систем эти системы состоят, в основном, из ионов. Свойства и поведение таких жидкостей при использовании их в качестве растворителей или катализаторов (каталитических сред) сильно отличаются от свойств молекулярных жидкостей. Требования к свойствам растворителей обычно включают растворяющую или экстрагирующую способность, полярность, лиофильность, летучесть, вязкость. Однако «зеленая» химия предъявляет к растворителям новые, более жесткие требования: низкая воспламеняемость и взрывоопасность, негорючесть, низкая летучесть (давление паров) при сохранении приемлемой вязкости, безвредность для окружающей среды.

В последние годы растет количество обзоров, публикаций и патентов, посвященных различным аспектам приготовления, исследования свойств и использования ионных жидкостей, в том числе и в катализе [1–6]. Первая ионная жидкость $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ с температурой плавления 12 °С была получена российским ученым Паулем Вальденом в 1914 г. [7] (в то время никто не называл ее ионной жидкостью). В период с 1940 по 1980 гг. были синтезированы ионные жидкости различных классов, а хлоралюминатные ионные жидкости достаточно подробно исследовались с точки зрения их использования для нанесения алюминиевых покрытий электрохимическим методом. Однако до 90-х годов систематические исследования ионных жидкостей практически не проводились. Также не исследовалась возможность их использования в качестве катализаторов или сред для каталитических процессов. С 1990 года интерес к ионным жидкостям стал расти ускоряющимися темпами. Количество публикаций в центральных журналах к 2004 г. превысило 1000, а число патентов достигло примерно 200. В конце 90-х—начале 2000-х гг. появилось несколько обзоров, посвященных ионным жидкостям [1–6, 8–22], а позднее — книга под редакцией П. Вассершайда и Т. Вэлтона [23].

В настоящем обзоре проанализированы наиболее значимые и перспективные с точки зрения авторов работы по катализу в ионных жидкостях, даны общие сведения об их получении и свойствах. Отдельно обсуждаются результаты, полученные авторами при исследовании кислотных ионных жидкостей в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Таким образом, авторы не претендуют на полноту изложения материала и отсылают пытливого читателя к вышеупомянутым обзорам и книге.

Следует отметить, что расплавы неорганических солей изучались ранее различными исследовательскими группами. Неорганические соли и даже их эвтектические смеси имеют слишком высокие температуры плавления, и ни одна из таких солей или их смесь не была жидкой при комнатной температуре. Самая низкая точка плавления эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$

+144 °С, уже лежит за пределами обозначенного для ионных жидкостей температурного интервала (отметим, что типичный температурный интервал для процессов органического синтеза и двухфазного катализа лежит в пределах от 0 °С до ~100 °С). Большинство неорганических солей плавятся в интервале 600—1000 °С и не представляют практического интереса для органической химии и катализа.

Если же соль состоит из неорганического аниона, например, образованного галогенидом металла (AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- , GaCl_4^- и др.), или SO_4^{2-} , NO_3^- , PF_6^- , BF_4^- и т.д. и органического катиона типа N-алкилпиридиния, диалкилимидазолия или полиалкиламмония, то температура плавления таких ионных жидкостей снижается до комнатной температуры и ниже (даже достигает -96 °С [23]).

Первые работы, посвященные низкотемпературным ионным жидкостям, были выполнены Остерьянгом [24], Вилксом [25] и Седдоном [26]. Исторический экскурс в химию ионных жидкостей и первые их исследования, проводившиеся в Академии военно-воздушных сил США дан в работе Вилкса [22]. Публикации, в которых ионные жидкости впервые использовались как реакционные среды или в качестве катализаторов для органического синтеза, появились в конце 80-х годов. Вначале кислые ионные жидкости рассматривали как эффективные катализаторы Фриделя—Крафтса [27], в то время как расплавы фосфониевых галогенидов успешно использовали для реакций нуклеофильного замещения в ароматическом кольце [28].

Как оказалось в дальнейшем, ионные жидкости являются эффективными катализаторами многих процессов переработки углеводородов, таких как олигомеризация, алкилирование, диспропорционирование и некоторых других.

Ионные жидкости являются уникальными объектами для химических исследований, использования их в катализе, органическом синтезе и других областях, включая биохимические процессы [2]. Количество ионных жидкостей, описанных в литературе в настоящее время очень велико (около 300). Это и уже хорошо известные до 90-х годов ионные жидкости, в частности: пиридиниевые, имидазолиевые, полиалкиламмониевые, и синтезированные относительно недавно: гуанидиниевые, пиперидиниевые, пирролиевые, пирролидиниевые, морфолиниевые, холиниевые, пиперазиниевые, тиазолиевые и др. производные гетероциклических соединений; полициклические, ионные жидкости с мостиковыми структурами, биядерные или поляидерные, цвиттер-ионные, гидрофобные (фторированные), хиральные.

Интерес к фторированным ионным жидкостям в настоящее время постоянно растет, поскольку фторированные системы нечувствительны к присутствию воды и других протонных веществ, имеют низкие температуры плавления, невысокую вязкость и обладают рядом других преимуществ ионных жидкостей, особенно в электрохимических процессах. В последнее время было опубликовано несколько статей, посвященных синтезу и свойствам фторированных ионных жидкостей [9, 19, 29]. Следует особо отметить композиции из ионных жидкостей и полимерных

гелей [30], а также комплексы, приготовленные с использованием анионов H_nF^{n-1} .

Хорошо известны следующие важные преимущества ионных жидкостей перед обычными органическими растворителями.

Широкий диапазон температур жидкого агрегатного состояния — около 300—400 градусов, от -80 °С до 350 °С. Для сравнения вода и органические растворители находятся в жидком состоянии в значительно более узком диапазоне — около 100 °С, а аммиак, в котором также проводят некоторые реакции, — лишь 44 °С. Это преимущество ионных жидкостей чрезвычайно важно для химической технологии.

Ионные жидкости являются хорошими растворителями для широкого круга неорганических, органических и полимерных материалов, высокополярными, но слабокоординирующими. Они негорючи, малотоксичны и удобны в использовании.

Для некоторых ионных жидкостей характерна кислотность по Бренстеду или Льюису, а также суперкислотные свойства, которые контролируются и варьируются в широких интервалах.

Ионные жидкости имеют очень низкое давление насыщенных паров и характеризуются высокой термической устойчивостью (многие устойчивы до 200 °С, а некоторые — и при более высоких температурах, до 450 °С).

В то же время, ионные жидкости — новый и далеко еще не изученный класс соединений, поэтому некоторые из упомянутых преимуществ могут быть преувеличены, и возможно, ионные жидкости не станут полноценной альтернативой традиционным растворителям в органических синтезах в процессах «зеленой» химии. Некоторые их недостатки уже известны, какие-то могут обнаружиться в процессе дальнейшего исследования и использования. В любом случае, к применению ионных жидкостей следует относиться с известной долей осторожности, и необходим детальный анализ всех «pro» и «contra».

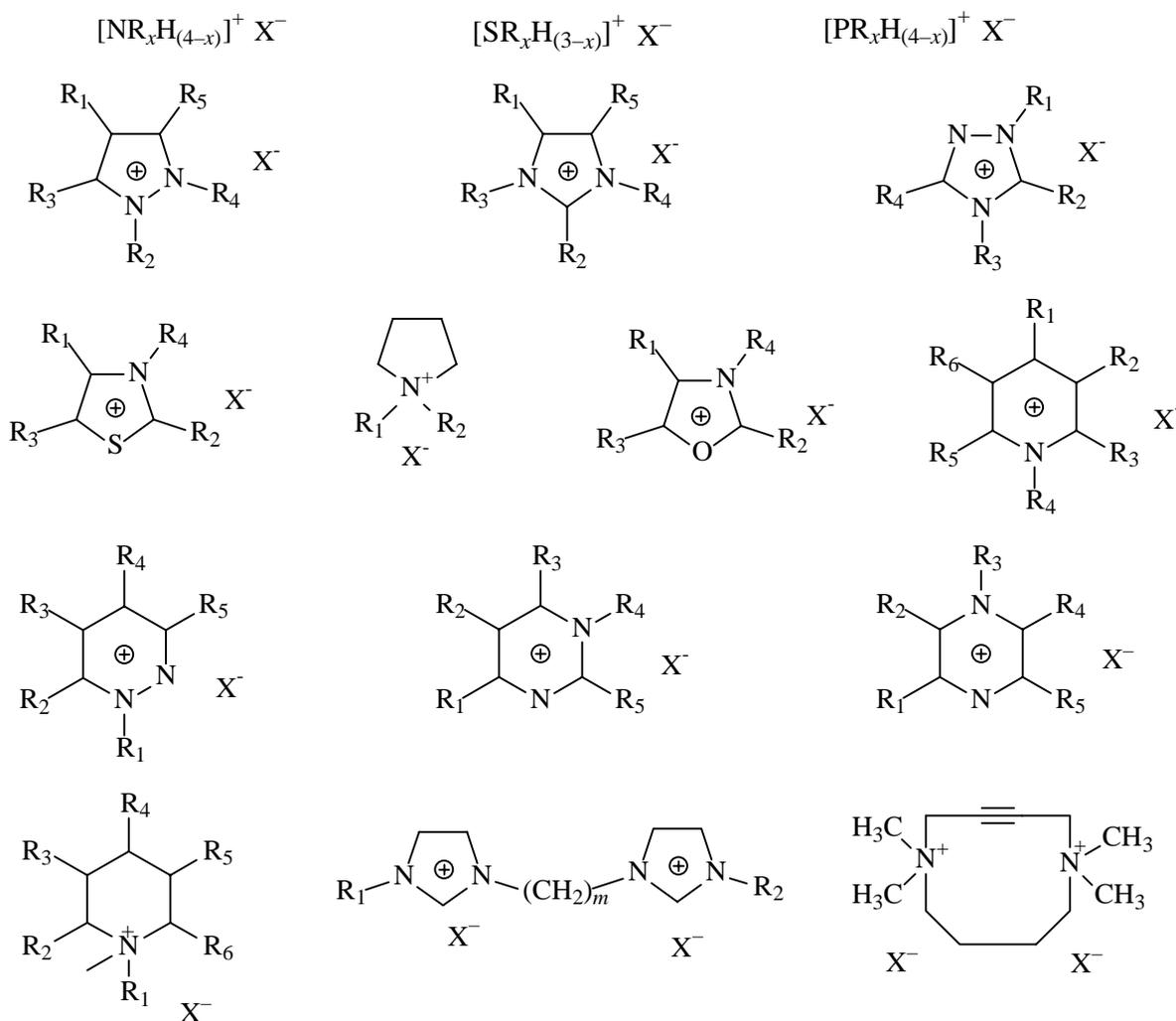
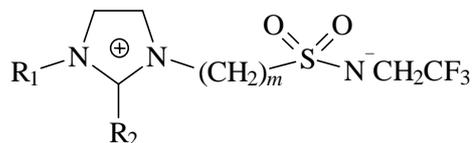
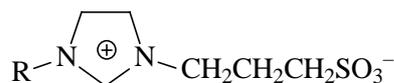
В настоящем обзоре внимание уделено тем особенностям, преимуществам и недостаткам ионных жидкостей, которые определяют эффективность их использования в качестве катализаторов, каталитических сред или растворителей. Ионные жидкости — это уникальные и еще совершенно не изученные объекты в катализе. Благодаря своим сильным поляризующим и неординарным сольватирующим свойствам, они лишь в редких случаях выполняют роль просто растворителя, а в большинстве примеров демонстрируют собственную каталитическую активность, действуют как сокатализаторы, промоторы или стабилизирующие среды или активные матрицы для растворенных каталитических фаз. Поэтому, в общем случае, мы рассматриваем ионные жидкости как каталитические среды.

В обзоре в первую очередь анализируются работы, в которых 1) сообщается об использовании ионных жидкостей в промышленно важных процессах, 2) однозначно продемонстрированы их преимущества перед обычными растворителями, 3) описаны новые применения ионных жидкостей в каталитических процессах, особенно в тех, где обычные растворители не используются.

Приготовление ионных жидкостей

В настоящее время существует достаточно большое количество публикаций, посвященных синтезу различных по составу и структуре ионных жидкостей, в том числе комбинаторному синтезу и скринингу ионных жидкостей в каталитических реакциях. Особо следует отметить патент фирмы Sumux, в котором описано большое число ионных жидкостей и обсуждается целый ряд каталитических реакций, в которых они могут быть использованы [31]. Потенциально количество ионных жидкостей практически безгранично и лимитируется лишь доступностью подходящих органических молекул (катионные частицы) и неорганических, органических и металлокомплексных анионов. По различным оценкам количество возможных комбинаций катионов и анионов в таких ионных жидкостях может достигать 10^{18} . На схеме 1 представлены некоторые наиболее изученные ионные жидкости, описанные в литературе.

Недавно в литературе [32] появились сведения о цвиттер-ионных жидкостях со следующими структурами:

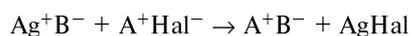


$R_i = H$, алкил, арил, гетарил, аллил и др., в том числе функциональные группы, $x = 1-4$, $m = 2, 3$
 $X^- = [BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$, $[NO_3]^-$, $[NO_2]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[AlkSO_3]^-$, $[ClO_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[CH_3COO]^-$, $[CuCl_2]^-$, $[Cu_2Cl_3]^-$, $[Cu_3Cl_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[AlBr_4]^-$, $[AlI_4]^-$, $[AlCl_3Et]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, $[Al_3Cl_{10}]^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $[BR_4]^-$, $[N(CN)_2]^-$, $[Me(CO)_n]^-$ и др.

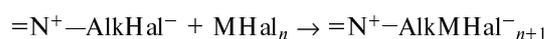
Интересно отметить, что цвиттер-ионные жидкости сами не проводят электрический ток, но если в них внесены другие ионы, то электропроводность значительно возрастает.

Методы приготовления достаточно просты и могут быть легко масштабированы. Наиболее употребительны три основных метода синтеза [3, 8, 33, 34]:

1) реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион B^- , и галогенпроизводным с необходимым катионом A^+ :



2) реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:



3) реакции ионного обмена на ионообменных смолах или глинах.

Другим практически важным направлением синтеза ионных жидкостей является их приготовление «*in situ*» непосредственно в реакторе [35, 36]. В этом случае соответствующий N-алкил галогенид и галогенид металла смешиваются в реакторе, и ионная жидкость образуется непосредственно перед запуском химического процесса или каталитической реакции.

Наиболее часто ионные жидкости готовят на основе смеси хлорида алюминия с органическими хлоридами. При смешении двух твердых веществ происходит экзотермическая реакция, и образуются эвтектические смеси с температурами плавления вплоть до -90°C . Это, как правило, прозрачная бесцветная или желто-коричневая жидкость (цвет обусловлен наличием примесей и локальными перегревами реакционной массы в процессе приготовления ионной жидкости).

Новые возможности с точки зрения использования в катализе открывает работа [37], в которой описан синтез ионной жидкости с анионом $[Co(CO)_4]^-$. Соль была получена взаимодействием $Na[Co(CO)_n]$ и 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида.

Особый интерес представляют методики синтеза, в которых не используются галогенсодержащие соединения, в частности хлориды, так как очистка ионных жидкостей от примесей хлора, резко ухудшающего их свойства в электрохимических процессах и в каталитических реакциях, особенно катализируемых комплексами металлов, представляет собой важнейшую и сложную задачу. Здесь следует упомянуть работы по синтезу ионных жидкостей с метил- и этилсульфатными анионами [38] из алкилимидазола и диалкилсульфата. Для очистки ионных жидкостей от хлорид-ионов используются электрохимические методы, ионный обмен на подходящих анионитах, однако, наиболее важным является выбор метода синтеза без использования хлорсодержащих исходных соединений.

Отметим также ионные жидкости, обладающие ярко выраженными кислотными свойствами и стабильные по отношению к влаге. Известно, что основным недостатком металлгалогенидных ионных жидкостей, например, на основе хлорида алюминия, является их гигроскопичность, что осложняет их получение и практическое использование. Были получены ионные жидкости на основе хлоридов цинка и олова, устойчивые к влаге, за счет использования аммоний-

ных солей с функциональными группами в боковой (алкильной) цепи [39].

Определенный интерес представляют и фосфатные ионные жидкости с ярко выраженными гидрофобными свойствами. Речь идет не только о хорошо изученных (кстати, не совсем оправдавших возлагавшиеся на них надежды) гексафторфосфатах, но и об ионных жидкостях с анионом PO_4^{3-} и с полиаммонийными макроциклическими катионами [40].

В последние годы все более широко исследуются фосфониевые ионные жидкости с катионом R_4P^+ (где R — алкил, арил и др.), промышленный синтез которых налажен компанией Cytec [41].

Особое значение в тонком органическом синтезе имеют хиральные каталитические системы. Обычно используют комплексы металлов с хиральными лигандами либо нанесенные на носитель металлы с адсорбированным на поверхности хиральным модификатором. Возможен также вариант индуктивного влияния хиральной подложки, например полимера или хитозана, содержащих хиральные центры, на активность металлов в асимметрическом катализе. Чрезвычайно любопытны попытки синтезировать хиральные ионные жидкости с целью их использования в качестве среды (матрицы) в реакциях асимметрического синтеза. При этом возможно введение хиральных центров как в катион, так и в анион. Хоуворт и соавторы [42] описали синтез и применение в реакции Дильса—Альдера хиральных ионных жидкостей с имидазолиевым катионом. Следует отметить также работы П. Вассершайда [43]: использование легко синтезируемых энантиомерных производных оксазолина, природного алкалоида эфедрина и других производных (аминоспиртов) позволило синтезировать ряд новых хиральных ионных жидкостей с интересными свойствами, причем синтез может быть масштабирован до нескольких сотен грамм продукта. Сэддон и соавторы [44] исследовали ионные жидкости, в которых хиральный центр присутствует в анионе, а не в катионе. Полученные системы были испытаны в реакции Дильса—Альдера, хотя можно было бы выбрать и более интересную реакцию с целью эффективного использования хиральности среды. Еще одна интересная работа касается синтеза хиральных ионных жидкостей с плоским катионом, содержащим асимметрический центр (циклофаны на основе имидазола) [45].

Серьезной проблемой при синтезе ионных жидкостей, особенно в отсутствие растворителя, является выделение значительного количества тепла, например в экзотермической реакции взаимодействия галогенидов алкиламмония и галогенидов металла. С целью смягчения условий процесса приготовления ионных жидкостей и устранения возможности образования примесей, ухудшающих качество продукта, в ряде работ синтез проводили в микроволновых печах [46, 47] или в условиях обработки ультразвуком [48]. При этом возрастал выход продукта реакции, сокращалось время процесса, снижалось содержание примесей в продукте, а в ряде случаев удавалось вообще избежать стадии очистки ионной жидкости.

В последнее время появились сообщения о возможности нанесения ионных жидкостей на подходящие носители с целью: 1) улучшения выделения продуктов и отделения катализатора от реакционной сме-

си, 2) увеличения селективности за счет эффекта пор носителя и 3) облегчения регенерации или повторного использования катализатора. В настоящее время опубликовано относительно большое количество данных, которые демонстрируют значительные преимущества гетерогенизированных ионных жидкостей. Для приготовления таких систем рекомендуется использовать следующие носители: Al_2O_3 , SiO_2 , микропористые полимеры, носители на основе углей, глины, мезопористые материалы (MCM-41).

Патент фирмы Akzo Chemical [49] показывает несомненное преимущество ионных жидкостей, нанесенных на твердые подложки. Ионная жидкость, синтезированная из триметиламмоний гидрохлорида и хлорида алюминия и нанесенная на микропористый полимерный носитель (ACCUREL), использовалась в реакции олигомеризации олефинов и оказалась стабильной в течение 30 циклов.

В работах [50–53] были приготовлены и исследованы в реакции алкилирования ароматических углеводородов олефинами металлгалогенидные ионные жидкости, нанесенные на поверхность SiO_2 , мезопористого силиката MCM-41 или угля. При синтезе использовались три метода нанесения: (1) пропитка носителя ионной жидкостью, (2) химическая прививка ионной жидкости через анион Al_2Cl_7^- , FeCl_4^- или SnCl_5^- и (3) прививка через органический катион. В первом случае использование катализатора в жидкофазном процессе приводило к удалению значительной части ионной жидкости с катализатора в жидкую фазу и невозможности повторного использования каталитической системы. В случае химически связанной с носителем ионной жидкости катализаторы работали достаточно стабильно, иногда наблюдалось снижение активности гетерогенизированного катализатора в сравнении с ионной жидкостью в двухфазной системе (ионная жидкость + углеводородная фаза). Кроме того, для гетерогенизированных систем наблюдается частичная потеря активности вследствие прочной адсорбции некоторых побочных тяжелых продуктов реакции (олигомеров, смол) на поверхности катализатора.

Возможность гетерогенизации комплексов металлов (Pd, Rh) и ионных жидкостей на полимерных носителях, например, сополимере винилиденфторида и гексафторпропилена, описана в работах [54, 55]. Полученные системы были испытаны в модельной реакции гидрирования пропилена.

Физико-химические свойства ионных жидкостей

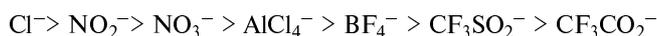
Наиболее важными характеристиками ионных жидкостей являются: гигроскопичность, гидрофильность или гидрофобность, полярность, кислотность (протонная и апротонная), ионная проводимость, температура плавления и температурный интервал жидкого состояния, вязкость, термическая стабильность, способность растворять комплексы металлов, соли, органические вещества и газы.

Для исследования ионных жидкостей используются методы ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии и Рамановская спектроскопия, различные электрохимические методы [10, 11, 57–61]. Например, методом ЯМР на ядрах ^{27}Al были исследованы хлоралюминатные ионные жидкости [60], которые обладают сильными кислотными, а следовательно и каталитическими свойст-

вами в реакциях алкилирования и ацилирования по Фриделю—Крафтсу, изомеризации парафинов и др. (см. ниже). Это исследование позволило оценить соотношение анионов AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- в ионных жидкостях различного состава.

Температура плавления. Способность низкотемпературных расплавов солей оставаться жидкими в широком температурном интервале является важной характеристикой ионных жидкостей, особенно, если они используются в качестве каталитических сред и растворителей. В настоящее время не существует теоретических зависимостей температуры плавления ионных жидкостей (и других параметров) от их состава и природы катиона и аниона.

Зависимость температуры плавления от длины радикала в типичных ионных жидкостях, содержащих в качестве катиона производные имидазолия или пиридиния, имеет четкий минимум для радикалов C_3 – C_5 . Уменьшение длины радикала ведет к увеличению ионности структуры, что повышает температуру плавления. Температуры плавления систем с радикалами C_3 – C_5 лежат, как правило, в интервале от -10°C до $+10^\circ\text{C}$. На снижение температуры плавления ионных жидкостей положительно влияют следующие особенности органических катионов: низкая симметрия, слабые межмолекулярные взаимодействия, отсутствие водородных связей и однородное распределение заряда в катионе. Также принято считать, что увеличение размера аниона ведет к снижению температуры плавления. Установлено, что примеси хлорид-ионов в ионной жидкости способствуют повышению температуры плавления. Этот эффект связан, главным образом, с образованием водородных связей в присутствии хлорид-ионов. Кроме того, введение фтора в структуру ионных жидкостей, как правило, понижает температуру плавления, и известны системы с температурами плавления от -40°C до -90°C . Для низкотемпературных расплавов солей с одинаковым катионом был составлен следующий ряд анионов, соответствующий понижению температуры плавления:



Было установлено, что для ионных жидкостей, содержащих имидный анион, например бис-трифлатимид, замена одной из ацильных групп в составе аниона и переход к несимметричным имидным структурам понижает температуру плавления и вязкость ионной жидкости [63].

Плотность и вязкость. Большинство ионных жидкостей характеризуются высокой плотностью (более $0,9 \text{ г/см}^3$, обычно $1,1$ – $1,3 \text{ г/см}^3$) и обладают относительно высокой вязкостью (более 30–40 сП). Плотность ионных жидкостей увеличивается при введении в структуру брома вместо хлора или фтора. Плотность комплексов, например, диалкилимидазолий хлорида с хлоридом алюминия, также увеличивается при переходе от структур с метильными группами к ионным жидкостям с длинноцепочечными заместителями.

Для ионных жидкостей высокая плотность и вязкость объясняются в литературе образованием некоторой упорядоченной структуры (домены, цепочки, ионные пары, квазимолекулярные упаковки, ассоциаты).

Динамическая вязкость определяется природой катиона и аниона. В случае хлоралюминатных ионных жидкостей более значительное влияние на этот параметр оказывает молярное отношение органический амин : хлорид алюминия. Обычно, чем выше кислотность ионной жидкости (то есть чем выше содержание хлорида алюминия), тем ниже вязкость. Например, основные ионные жидкости с $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ могут быть на порядок более вязкими, чем кислые аналоги с $X(\text{AlCl}_3) > 0,5$. Этот факт следует учитывать при разработке катализаторов на основе ионных жидкостей.

Стабильность и температура разложения ионных жидкостей. Ионные жидкости, в зависимости от природы катиона и аниона, обладают различной термической стабильностью. Разложение ионных жидкостей можно наблюдать как при воздействии на них других веществ, например протонных, таких как вода, которая легко разлагает ионные жидкости, содержащие AlCl_3 , так и при действии на них высоких температур. В последнем случае, температура разложения определяется природой органического амина. Например, алкиламмониевые соли наименее стабильны и могут подвергаться реакциям трансалкилирования и деалкилирования при нагревании до $150\text{ }^\circ\text{C}$ (в некоторых случаях — до $80\text{ }^\circ\text{C}$), в то время как имидазолиевые и пиридиниевые соли намного стабильнее. Примером термически устойчивой ионной жидкости может служить ионная жидкость $[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (EMIM — 1-этил-3-метилимидазолий), которая выдерживает нагревание до $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ [64]. Многие ионные жидкости, например, пиридиниевые и имидазолиевые, можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности в температурном интервале от 0 до $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Например, как среда для электрохимии, система $\text{AlCl}_3\text{—EtMeImCl}$ обладает такими несомненными преимуществами, как низкая температура плавления (до $-90\text{ }^\circ\text{C}$ при определенных соотношениях органической и неорганической солей), химической и термической стабильностью, высокой собственной электрической проводимостью и широким электрохимическим окном. Серия имидазолиевых ионных жидкостей была исследована [56] методами ДТА/ТГА и ДСК, и были сделаны некоторые выводы об их термической стабильности. По сравнению с пиридиниевыми ионными жидкостями, имидазолиевые ионные жидкости менее стабильны, при условии, что в их состав входят те же анионы. Для ряда ионных жидкостей получены фазовые диаграммы и имеются кристаллографические данные (в тех случаях, когда они образуют кристаллические фазы).

На фазовой диаграмме одной из наиболее широко изученных кислотных ионных жидкостей — 1-этил-3-метилимидазолий хлорид/ AlCl_3 — есть два четких минимума при молярных содержаниях хлорида алюминия около 0,4 и 0,65, соответствующих нейтральной и кислой ионным жидкостям [62].

Растворимость и смешиваемость ионных жидкостей с органическими соединениями, газами и растворителями. Растворимость различных веществ в ионных жидкостях зависит от их природы и диэлектрической проницаемости, а также от полярности ионной жидкости. Такие хлорсодержащие полярные соединения,

как хлористый метилен и хлороформ с диэлектрической проницаемостью $\epsilon \sim 8\text{--}10$ легко смешиваются с ионными жидкостями.

Однако растворимость углеводородов в ионных жидкостях ограничена: например, алканы и циклоалканы не смешиваются с ионными жидкостями, в то время как олефины и ароматические соединения растворяются в ионных жидкостях в той или иной степени, в зависимости от олеофильных свойств ионной жидкости. Чем длиннее углеводородная цепочка заместителя у атома азота в органическом фрагменте ионной жидкости, тем легче в них растворяются олефины и ароматические углеводороды. Однако большинство используемых органических растворителей и реагентов не смешиваются с ионными жидкостями, что значительно упрощает их использование в двухфазных системах и облегчает процедуру разделения.

Различно поведение ионных жидкостей по отношению к воде: многие ионные жидкости, содержащие AlCl_3 , подвергаются гидролизу, тогда как комплексы имидазолия с Hal^- , CF_3COO^- или CF_3SO_3^- образуют с водой гомогенные смеси. С другой стороны, ионные жидкости с тем же катионом, но с PF_6^- или $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ в качестве аниона практически не смешиваются с водой и обладают сильными гидрофобными свойствами. Благодаря этому, они могут быть использованы в двухфазных системах с водой. Ионные жидкости с BF_4^- в качестве аниона смешиваются с водой в любых пропорциях и используются в качестве растворителей, например в каталитических реакциях с участием комплексов переходных металлов.

Для катализа принципиальное значение имеет способность ионных жидкостей растворять газы различной природы (H_2 , O_2 , CO_2 , CO и др.). В литературе последних лет достаточно много внимания уделено исследованиям системы сверхкритический CO_2 /ионная жидкость. В работах Бреннеке [65] было обнаружено, что сверхкритический CO_2 хорошо растворяется в некоторых имидазолиевых ионных жидкостях. Это свойство может быть использовано как для разработки новых технологий для экстракции и разделения, так и для создания новых каталитических методов, основанных на применении сочетания ионных жидкостей и сверхкритического CO_2 .

Использование сверхкритического CO_2 благоприятно не только для разделения веществ, но и для проведения реакций с участием газов: водорода, оксида углерода, кислорода — гидрирования, гидроформилирования, окисления. Углекислый газ, растворяясь в ИЖ в большом количестве, облегчает растворение водорода и кислорода в смеси с CO_2 . В то же время ионная жидкость растворяет металлокомплексные катализаторы, например, Уилкинсона, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, которые не растворимы в сверхкритическом CO_2 .

В работе [66] было установлено, что растворимость многих газообразных углеводородов, а также аргона и кислорода во фторфосфатных ионных жидкостях, например BMIM- PF_6 (BMIM — 1-бутил-3-метилимидазолий), изменяется согласно закону Генри, тогда как водород, CO и азот практически не растворимы в этих растворителях. Однако растворимость водорода возрастает в 4 раза при переходе к тетрафторборатной ионной жидкости [67]. Обычно растворимость газов уменьшается при повышении температуры прак-

тически вне зависимости от природы растворителя, однако в случае фторборатных и фторфосфатных ионных жидкостей растворимость кислорода возрастает [68].

Комплексы и соли переходных металлов, часто используемые в гомогенном катализе, могут прекрасно растворяться в ионных жидкостях, и это обстоятельство делает их хорошей альтернативой традиционным растворителям. Отметим, что использование некоторых комплексов металлов в гомогенном катализе ограничивается именно их низкой растворимостью в органических растворителях.

Обсуждая сольватационные свойства ионных жидкостей, следует отметить спектроскопические исследования поглощения сольватохромных красителей, которые позволяют оценить полярность ионных жидкостей с помощью метода, предложенного Рейнхардтом [69]. Используя краситель 2,4,6-трифенилпиридиний N-4-(2,6-дифенил) феноксид бетаин, как сольватохромный агент, можно сравнивать полярность ионных жидкостей, которая оказывается выше, чем полярность $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ и H_2O .

Образование катион-радикалов из ароматических углеводородов, таких как антрацен, при взаимодействии их с ионными жидкостями, является еще одним подтверждением сильных кислотных свойств ионных жидкостей. Широко известно, что сильные льюисовские центры способны активировать ароматические углеводороды через одноэлектронный перенос с образованием катион-радикалов, которые легко можно обнаружить с помощью метода ЭПР.

Ионные жидкости обладают очень высокой ионной проводимостью [70] и поэтому их использование в электрохимии, электрокатализе и гальванотехнике представляет несомненный промышленный интерес. Этой области применения ионных жидкостей посвящен обзор О.К. Лебедевой и соавторов в настоящем номере журнала.

Кислотные свойства ионных жидкостей Кислотные свойства ионных жидкостей, в основном, определяются двумя факторами: природой аниона и мольным соотношением органической и неорганической солей [71]. Ионные жидкости с хлоридом алюминия, фторидами фосфора и бора используются наиболее часто и достаточно подробно изучены. Типичными примерами являются расплавы солей, получаемые из безводного хлорида алюминия и кватернизованной соли аммония, например, хлорида 1-этил-3-метилимидазолия (EtMeImCl), алкилпиридиния и др. Ионная жидкость $\text{AlCl}_3\text{—EtMeImCl}$ включает в себе целый набор ионных жидкостей, физические свойства которых и льюисовская кислотность определяются мольным соотношением входящих в нее солей. Реакция автосольволиза, отвечающая за кислотность этих расплавов протекает следующим образом:



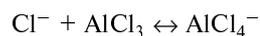
Константа равновесия этой реакции при 30 °С составляет 10^{-18} . Эта реакция объясняет существование в хлоралюминатных ионных жидкостях так называемой «латентной» или скрытой кислотности. Действительно, при наличии в системе хлорид-ионов, кото-

рые проявляют свойства основания Льюиса, кислотность ионной жидкости будет изменяться за счет сдвига равновесия.

Поскольку ионные жидкости содержат галогениды металлов, чаще всего они обладают льюисовской кислотностью. Ионные жидкости с льюисовской кислотностью, кроме органического катиона, содержат преимущественно анионы Al_2Cl_7^- и AlCl_4^- , хотя в них обнаружены и более тяжелые анионы. Ионную жидкость называют основной (несмотря на то, что она все еще обладает кислотностью), если она содержит органический катион и анионы Cl^- и AlCl_4^- и доля галогенида металла в ней меньше 0,5. Если $X_{\text{MHaln}} = 0,5$ — ионная жидкость нейтральна, при $X_{\text{MHaln}} > 0,5$ ионная жидкость обладает сильными кислотными, а в некоторых случаях и суперкислотными свойствами.

Кислотность ионных жидкостей может возникать и в результате образования HCl при частичном гидролизе галогенидметаллатного аниона.

В случае ионных жидкостей на основе галогенидов металлов, источником льюисовской кислотности является присутствие ионов $\text{M}^n\text{Hal}_{n+1}$ и особенно поляридных анионов таких как Al_2Cl_7^- или $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$. Сдвиг равновесия от основной формы (анион Cl^-), к нейтральной (анион AlCl_4^-) и кислой форме (анион Al_2Cl_7^-) для ионных жидкостей можно представить следующим образом:



Например, в [59] приведены данные спектроскопии КР для ионной жидкости N-*n*-бутилпиридиний хлорид— AlCl_3 с различным содержанием хлорида алюминия. Из спектров видно, что при мольном соотношении компонентов ионной жидкости 1 : 1, хлорид алюминия представлен ионами AlCl_4^- , при соотношении 1 : 2 в составе ионной жидкости присутствуют только ионы Al_2Cl_7^- , а при соотношении компонентов равном 1 : 1,5 в ионной жидкости присутствуют ионы AlCl_4^- и Al_2Cl_7^- в равном количестве.

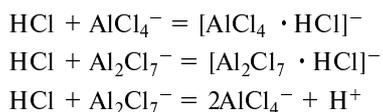
Во многих случаях ионные жидкости проявляют и брэнстедовскую кислотность [72]. Протонная кислотность может быть связана с наличием протона на кватернизованном атоме азота, или с протоном, содержащимся в анионе, например, HSO_4^- , H_2PO_4^- . Кроме того, в случае N-гетероциклических катионов, например, имидазолия или пиридиния, содержащиеся в цикле протоны могут обладать сильными кислотными свойствами.

Количественное исследование протонной кислотности нейтральной ионной жидкости проводили спектроскопическим методом, определяя степень протонирования слабого основания — 9,10-диметилантрацена в зависимости от парциального давления газообразного HCl над буфером нейтрального расплава, приготовленного добавлением галогенида щелочного металла к кислому расплаву. Степень протонирования слабого основания является функцией парциального давления паров HCl над расплавом и зависит от природы иона металла: Na, K или Li, входящего в состав буферной соли. Было показано, что различия в поведении галогенидов щелочных металлов, с которыми связаны свойства суперкислотных протонов, возникают вследствие разной растворимости продуктов, образующихся

из галогенидов металлов в нейтральных расплавах. LiCl менее растворим, чем NaCl, который, в свою очередь, растворим в меньшей степени, чем KCl. Таким образом, в присутствии избытка галогенида щелочного металла ионные жидкости проявляют «скрытую» кислотность. Этот эффект играет важную роль во многих каталитических процессах [73].

Явление суперкислотности ионных жидкостей наблюдается, в основном, для расплавов, содержащих хлорид алюминия [74]. Часто это связано с присутствием сухого HCl, растворенного в ионной жидкости. Значение функции кислотности Гаммета H_0 для таких систем ($H_0 = -18$) показывает, что кислотные свойства ионных жидкостей сравнимы с кислотными свойствами HF-TaF₅ ($H_0 = -16$) и «магической кислоты» HF-SbF₅ или FSO₃H-SbF₅ ($H_0 = -25$). Все эти системы являются значительно более сильными кислотами, чем 100% H₂SO₄ ($H_0 = -12$, граница суперкислотности), твердые суперкислоты и гетерополиокислоты, такие как SO₄²⁻/ZrO₂ ($H_0 = -16$), H₃PW₁₂O₄₀ ($H_0 = 13,5$) или H-Nafion ($H_0 = -12$).

Хлористый водород, растворенный в ионной жидкости, может участвовать в образовании делокализованных и чрезвычайно реакционноспособных протонов, сообщая ионной жидкости суперкислотные свойства за счет реакций [74, 75]:



Аддукт $[\text{Al}_2\text{Cl}_7 \cdot \text{HCl}]^-$, скорее всего, имеет строение $\text{AlCl}_4^- \cdot \text{HCl} \dots \text{AlCl}_4^-$, которое объясняет причины суперкислотности.

Теоретические исследования ионных жидкостей

Как ни странно, теоретические исследования ионных жидкостей практически отсутствуют. Хотя можно предполагать, что расчеты *ab initio* затруднены необходимостью учета электростатических взаимодействий в ионных жидкостях, а все виды квантовохимических расчетов сталкиваются с проблемой выбора базиса и размера кластера для расчетов. В литературе встречаются исследования ионных жидкостей, проведенные с использованием методов моделирования, в том числе Монте-Карло [76] и молекулярной динамики [77]. В первом случае были получены такие термодинамические характеристики ионных жидкостей, как молярный объем, плотность энергии когезии, изотермическая сжимаемость, коэффициент объемного термического расширения и др., а во втором — локальная структура сольватов таких малых молекул, как вода, метанол, пропан и диметиловый эфир, растворенных в ионных жидкостях.

Ионные жидкости в катализе и органическом синтезе

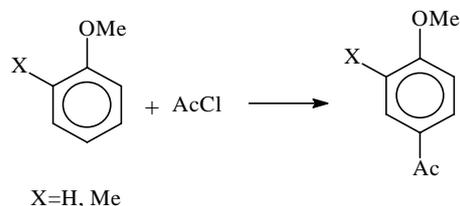
Алкилирование и ацилирование

Кислотные ионные жидкости на основе хлоридов металлов в настоящее время могут рассматриваться как альтернатива традиционным гетерогенным и гомогенным катализаторам, в частности, AlCl₃ и другим агрессивным катализаторам Фриделя—Крафтса. Фактически ионная жидкость на основе галогенидной соли металла представляет собой сильную льюисов-

скую кислоту, иммобилизованную в фазе ионной жидкости, по аналогии с системами, иммобилизованными (гетерогенизованными) на твердых носителях. Известно, что комплексы хлорида алюминия с кватернизованными производными азотсодержащих гетероциклов или алифатических аминов, такими, как полиалкиламмоний, N-алкилпиридиний, N,N-диалкилимидазолий и др., используются в качестве перспективных катализаторов для некоторых процессов нефтехимии, органического и тонкого органического синтеза [3—6, 8, 9]. Среди этих процессов наибольший интерес для промышленности представляют реакции димеризации, алкилирования, гидроформилирования, олигомеризации олефинов. Быстрое развитие этой области катализа требует как увеличения числа используемых ионных жидкостей, так и расширения областей их применения в катализе. В частности, активация насыщенных циклических и алифатических углеводородов в реакциях скелетной изомеризации, алкилировании и диспропорционировании с применением ионных жидкостей в качестве катализаторов представляется наиболее перспективной областью их использования.

Процессы Фриделя—Крафтса и связанная с ними химия карбкатионов являются важной областью для изучения возможностей применения ионных жидкостей. Поскольку и ароматические соединения, и карбкатионы хорошо растворяются в ионных жидкостях, а концентрация активных ионов Al₂Cl₇⁻ довольно высока, ионные жидкости являются идеальными реакторными (каталитическими средами) для этих реакций. Первичное образование реакционноспособных карбкатионов может протекать в ионных жидкостях при воздействии льюисовской кислоты на ацили или алкилгалогенпроизводные, при протонировании эфиров или молекул, содержащих кратные связи.

Типичным примером ацилирования по Фриделю—Крафтсу является ацилирование алкилароматических углеводородов и ферроцена [78, 79]. Эти реакции чрезвычайно важны для тонкого органического синтеза, и ионные жидкости открывают уникальные возможности, поскольку твердые кислотные катализаторы, такие как цеолиты и твердые суперкислоты, не могут эффективно катализировать реакции этого типа из-за сильной адсорбции образующихся продуктов, протекания побочных реакций и дезактивации катализатора. Успешное осуществление реакций ацилирования в ионных жидкостях было продемонстрировано в [80].

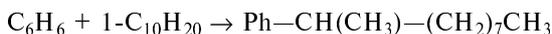


Ацилирование ферроцена ацил-хлоридами протекает с образованием моноацилированных продуктов с выходом 75% [79].

Алкилирование по Фриделю—Крафтсу — еще одна перспективная область применения ионных жидкостей [12, 13, 81—83]. Во многих статьях и патентах описано алкилирование ароматических углеводородов в ионных жидкостях. Тем не менее, эта область не

ограничивается реакциями электрофильного замещения, и большое число публикаций посвящено использованию ионных жидкостей в алкилировании изобутана бутенами с образованием изооктана или бензиновых фракций. Ионная жидкость 1-*n*-бутил-3-метилимидазолий хлорид—AlCl₃ использовалась как катализатор алкилирования изобутана бутенами. В результате протекания реакции алкилирования были получены 2,2,4-триметилпентан и диметилгексаны [84].

Другим примером применения ионных жидкостей в алкилировании является получение линейных алкилбензолов из бензола и терминальных олефинов или 1-алкилгалогенидов [83]. Известно, что катализаторами этой реакции являются твердые кислоты, однако побочные реакции (переалкилирование, изомеризация линейных цепочек и их положения в кольце, крекинг и конденсация) снижают эффективность твердых кислот. Было показано, что в ионных жидкостях, причем не только таких типично кислотных как хлоралюминатные ионные жидкости, но и в бисульфатных (содержащих анион HSO₄⁻) в смесях с серной кислотой, эта реакция протекает с высоким выходом и селективностью [85, 86]:



Добавление к системе безводного HCl приводит к увеличению активности, а также к изменению распределения продуктов алкилирования (образуется преимущественно 2-фенилдекан).

Реакции Фриделя—Крафтса (как алкилирование ароматических углеводородов алкенами, спиртами или хлоралканами, так и ацилирование ароматических субстратов под действием галогенацилов, ангидридов кислот и других ацилирующих агентов) могут эффективно катализироваться трифлатами редкоземельных металлов (алкилирование) [87], меди, цинка и олова (ацилирование) [88], причем проведение реакции в среде ионной жидкости способствует возрастанию активности. Вместе с тем, в реакции алкилирования различные ионные жидкости ведут себя по-разному, в зависимости от природы аниона: фторантимонаты и фторфосфаты показывают исключительно высокую активность, а во фторборатах и трифлатах, также как и в обычных растворителях, например, в нитробензоле, воде, ацетонитриле, нитрометане, хлористом метиле, реакция не идет. В ацилировании выход продукта возрастает почти в 2 раза в сравнении с обычными растворителями, преимущественно образуется *para*-изомер ацилированного продукта (в случае использования анизольного и других феноксипроизводных в качестве субстратов).

При нанесении ионной жидкости методом химической прививки на носитель (силикагель, уголь, силикат типа МСМ-41) активность ионной жидкости сохраняется и наиболее активной системой является ионная жидкость с анионом на основе хлорида железа(III), однако в процессе использования наблюдается сдвиг каталитически активной фазы хлорида железа в раствор и падение активности в последующих циклах [89].

В литературе описаны примеры алкилирования и ацилирования по Фриделю—Крафтсу не только с использованием ароматических субстратов, но и гетероциклических соединений, например индолов сложного строения. При использовании гетерогенных ки-

слотных катализаторов (цеолиты) в этом случае наблюдается эффект отравления катализатора исходным соединением, тогда как в ионных жидкостях реакция протекает в мягких условиях [90]. К сожалению, авторы ничего не сообщают о возможности повторного использования ионной жидкости в том же процессе.

Другим примером алкилирования с использованием ионных жидкостей в качестве каталитической среды может служить *S*-алкилирование фенола *tert*-бутанолом в BMIM-PF₆. Основным продуктом реакции является 2,4-ди-*tert*-бутилфенол, образующийся с выходом около 90% [91]. Описаны также примеры *O*-алкилирования, в частности 2-нафтола, протекающего в BMIM-PF₆ с выходом около 94% и селективностью выше 99% [92].

Реакции этерификации спиртов, близкие по механизму к реакциям алкилирования, также были изучены в ионных жидкостях [93, 94]. В хлоралюминатных ионных жидкостях продукты легко отделяются от реакционной смеси, так как не смешиваются с ионной жидкостью [93]. Синтез сложных эфиров аминокислот, имеющих важное значение как интермедиаты в химической и фармацевтической промышленности, в обычных растворителях протекает со значительными осложнениями, так как аминокислота обычно существует в виде цвиттер-иона. При использовании *N*-этилпиридиний трифторацетата в качестве растворителя и каталитической среды процесс этерификации аминокислот протекает с высокими конверсиями [94]. Другие примеры этерификации в ионных жидкостях (1-метилимидазолий гексафторфосфат, алкилимидазолий гидросульфат и др.), демонстрирующие явные преимущества последних перед обычными растворителями, описаны в [95, 96].

Олигомеризация и димеризация олефинов

Процессы олигомеризации и полимеризации олефинов в присутствии катализаторов Циглера—Натта на основе галогенидов металлов с льюисовской кислотностью постоянно развиваются. Недавние достижения в этой области связаны с разработкой внутрисферного одноцентрового металлоценового катализатора полимеризации (фирмы Дау Кемикал и Экссон). Ионные жидкости могут дать новый импульс в разработке эффективных катализаторов для димеризации α -олефинов, их олигомеризации, полимеризации и сополимеризации [14—18, 97—103]. О высокой эффективности ионных жидкостей впервые сообщалось в публикациях и патентах Французского Института нефти, посвященных димеризации, олигомеризации и полимеризации этилена, пропилена и бутенов [16—20, 100—107]. В этих исследованиях было показано, что комплексы Ni действуют как катализаторы, а ионные жидкости — как подходящая среда, идеально растворяющая эти комплексы и сокатализатор полимеризации. В настоящее время только олигомеризация бутенов рассматривается как промышленный процесс (Difasol process), основанный на использовании ионной жидкости. Этот процесс является альтернативой разработанному ранее Французским Институтом нефти процессу олигомеризации бутенов (Dimersol process). Согласно данным этих публикаций, ионная жидкость может использоваться в качестве катализатора повторно (до 30 раз без регенерации и потери активности).

Димеризация пропилена в присутствии ионных жидкостей также заслуживает внимания, поскольку в качестве продуктов можно получать разные углеводороды состава C_6 , используя комплексы никеля в качестве катализатора.

Также было обнаружено, что комплексы палладия, растворенные в ионной жидкости $BMIM-BF_4^-$, проявляют активность в гидродимеризации бутадиена-1,3 [108].

Описанные выше реакции были рассмотрены с точки зрения селективного получения α -олефинов, в частности из этилена в присутствии никелевого фосфинового комплекса был получен с селективностью около 95% 1-гексен [109]. В других растворителях, изученных для сравнения, числа оборота для этой реакции были почти на порядок ниже, чем в случае проведения реакции в алкилимидазолий гексафторфосфатных ионных жидкостях. В качестве активного центра реакций олигомеризации этилена и других олефинов в ионных жидкостях с растворенными никелевыми комплексами постулируется образование никельгидридного комплекса [110]. Использование буферных добавок к хлоралюминатной ионной жидкости ($LiCl$, органические основания) позволяет значительно увеличить активность каталитической системы при сохранении высокой селективности по линейным продуктам [111]. Этот эффект авторы объясняют образованием дополнительных сильных кислотных центров из димерного аниона $Al_2Cl_7^-$.

Эти исследования послужили основой для создания непрерывной технологии димеризации бутена-1 в реакторе типа «петли» (loop reactor) [112].

Известны примеры использования ионных жидкостей в качестве среды в процессе полимеризации этилена в присутствии металлоценовых катализаторов (Cp_2TiCl_2) и $AlCl_3-nR_n$ как сокатализаторов. В одной из этих работ [113] использовалась хлоралюминатная ионная жидкость и приведены данные ЯМР, свидетельствующие о важной роли комплексообразования между металлоценом и $AlCl_3$.

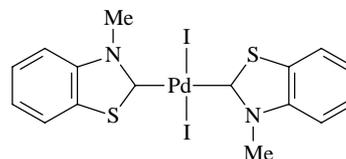
Среди других работ, посвященных полимеризации в ионных жидкостях, хотелось бы отметить публикацию [114], в которой изучена полимеризация фенилацетилена в присутствии комплексов $Rh(I)$. Получен продукт с молекулярным весом около 200000 и исключительно высокой степенью стереорегулярности (содержание *цис*-замещенных звеньев достигало 100%). Этот полимер интересен своими фото- и электрохимическими свойствами, а реакция полимеризации фенилацетилена, помимо основной задачи получения полимера, может представлять не меньший интерес как способ удаления фенилацетилена из стирола в промышленной технологии получения полистирола.

В последние годы опубликовано множество работ по использованию ионных жидкостей в процессах полимеризации разных субстратов, протекающих по разным механизмам, в том числе и в присутствии катализаторов. Заинтересованный читатель может обратиться к обзору Я.С. Выгодского и сотрудников в настоящем выпуске журнала, а также к ранее опубликованному обзору тех же авторов [10].

Реакция Дильса—Альдера и другие реакции образования C—C-связей

Ионные жидкости также можно использовать в различных реакциях конденсации как в качестве ката-

лизаторов, так и растворителей. Многочисленные примеры использования ионных жидкостей в реакциях конденсации по Хеку, Стилле, Негиши, Сузуки, Мукаями и др. даны в обзорах [4—6, 8]. Однако эти реакции достаточно эффективно протекают и в обычных растворителях. В ионных жидкостях во многих примерах отмечается лишь некоторое (10—50%) увеличение активности и сокращение времени реакции. Оправданием для включения этих процессов в настоящий обзор служат два обстоятельства: во-первых, ионные жидкости допускают возможность рециклизации, во-вторых, будучи нанесенными на твердые носители, они предоставляют дополнительные преимущества. Так, например, было показано, что реакция Хека в присутствии карбеновых комплексов палладия без фосфиновых лигандов [115, 116] может быть осуществлена с высокими выходами продукта.



При использовании ацетата палладия и трифенилфосфиновых лигандов в ионных жидкостях различной природы на начальном этапе реакции Хека образуются наночастицы палладия размером около 0,8—1,6 нм, которые стабилизированы в ионной жидкости, а также фосфиновыми лигандами [117]. Строение этих частиц изучено методом спектроскопии EXAFS. Использование фосфалладоциклических комплексов дает дополнительные возможности увеличения производительности каталитической системы [118].

Гетерогенные Pd-катализаторы для реакции Хека в ионных жидкостях описаны в работах [119—121]. Наиболее изучены системы Pd/C и Pd/SiO₂. Наибольшие опасения были связаны с возможностью смыва палладия в процессе использования, что должно приводить к необратимой потере активности. Действительно, выход продукта снижался с 93 до 80% к пятому циклу, однако промывка каталитической системы водой полностью восстанавливала активность.

Весьма эффективным методом повышения производительности этой же системы оказалось использование СВЧ-нагрева реакционной смеси, при этом время реакции сокращалось до 1—2 мин [120]. Достаточно эффективные катализаторы были получены и при использовании Pd/SiO₂ в ионной жидкости [121].

Отметим без детального обсуждения лишь ряд работ по другим реакциям конденсации: Сузуки [122—124], Троста—Цудзи [125], Виттига [126], Стилле [127], Негиши [128], бензоиновая конденсация [129]. Так же как и с использованием СВЧ нагрева значительное сокращение времени процесса достигается благодаря применению ультразвуковой обработки системы, например, в случае реакции Сузуки в отсутствие фосфиновых лигандов [130]. В реакцию вовлекаются также обычно менее активные или вовсе неактивные хлорароматические субстраты.

Реакции Дильса—Альдера, как известно, протекают в мягких условиях даже в отсутствие катализатора. Однако использование ионной жидкости в качестве

катализатора может увеличить региоселективность циклоконденсации с образованием желаемого эндо- или экзо-аддукта. Это было продемонстрировано на примере реакции метилакрилата с циклопентадиеном [131]. В продуктах реакции был обнаружен, в основном, эндо-аддукт (97%). Аналогичные данные были получены при взаимодействии изопрена с акролеином, как диенофилом и другими более сложными субстратами [132, 133]. Еще одним преимуществом ионных жидкостей по сравнению с водой и другими растворителями в реакциях Дильса—Альдера является возможность использования реагентов, чувствительных к присутствию влаги. В качестве катализатора этой реакции были использованы также некоторые трифлаты, например скандия [134], которые увеличивают скорость реакции Дильса—Альдера на порядок, особенно в ионных жидкостях в сравнении с хлористым метиленом.

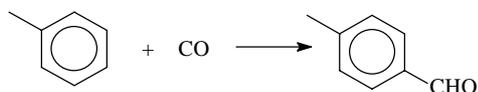
Широкий спектр реакций образования C—C-связей в ионных жидкостях обрисован в недавнем обзоре В. Кало [135]. Помимо перечисленных выше реакций конденсации и кросс-сочетания приведены реакции получения циклических карбонатов, циклопропанов, фурановых производных, арилирования аллильных спиртов, алкоксикарбонилирования карбонильных соединений, карбонилирования арилгалогенидных субстратов, синтез диарилакрилатов, арилкетонов и др. Особое внимание уделяется свойствам наночастиц палладия, образующихся в ионных жидкостях. Отмечается также исключительно высокая активность тетрабутиламмонийбромидной ионной жидкости в ряде реакций.

Реакции расщепления молекул

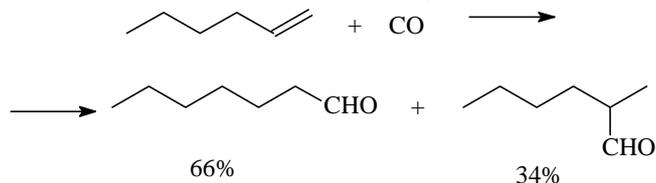
Применение ионной жидкости для переработки высокомолекулярных углеводов описано в [136—141]. Ионная жидкость с высокой термической стабильностью, содержащая в качестве аниона $Al_2Cl_7^-$, использовалась в гидрокрекинге тяжелых нефтяных остатков. Оказалось, что эта ионная жидкость является эффективным катализатором и остается активной в повторных экспериментах. Ионные жидкости на основе хлорида железа также привлекают внимание как катализаторы конверсии тяжелых углеводов.

Карбонилирование и гидроформилирование

Карбонилирование ароматических углеводов по Гаттерману—Коху является уникальным одностадийным методом получения ароматических альдегидов из углеводов. В качестве катализаторов этого процесса обычно используют льюисовские кислоты, такие как $AlCl_3$ и другие галогениды металлов, которые, как известно, обладают целым рядом недостатков, в частности, не могут быть использованы повторно. Ионные жидкости оказались чрезвычайно эффективными катализаторами этой реакции с высокой региоселективностью по *para*-изомеру, хотя их повторное использование не обеспечивает сохранения исходной активности.

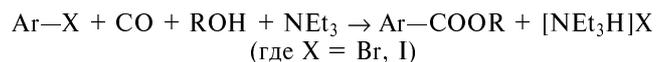


Другим методом получения альдегидов является гидроформилирование олефинов на Rh, Pt, Co, или Ru-катализаторах, которые слишком дороги. Однако растворенные (фактически иммобилизованные) в имидазолиевой ионной жидкости с гексафторфосфатом в качестве аниона, ацетилацетонатные, карбонильные и металлоценовые комплексы этих металлов демонстрируют высокую активность и селективность в получении продуктов гидроформилирования при возможности рециклизации катализаторов [142—145]:



При использовании родиевых карбонил-ацетилацетонатных комплексов обнаружена линейная корреляция активности системы с растворимостью 1-гексена в ионной жидкости. Соотношение альдегидов линейного и изостроения достигает 13, что выгодно отличает ионные жидкости от обычных растворителей, в которых это соотношение обычно ниже. В случае использования новых фенилгуанидиниевых дифосфиновых лигандов удалось увеличить это отношение до 21 [146], а позднее, с использованием еще более сложных лигандов (Xantphos) — почти до 50 [147]. Разработан непрерывный процесс гидроформилирования 1-гексена с использованием сверхкритического CO_2 с растворенными газами и субстратом, циркулирующего в системе [148]. Однако в этом случае соотношение альдегидов линейного и изостроения не превышает 6.

Карбонилирование арилгалогенидных производных с использованием палладиевых катализаторов значительно ускоряется в ионных жидкостях в сравнении со спиртами в качестве растворителя [149].



Система может быть использована повторно несколько раз без снижения активности.

Гидрирование

Хотя ионные жидкости и не активны в реакциях гидрирования и гидрогенолиза, они могут быть успешно использованы как подходящие растворители для комплексов благородных, переходных и других металлов, проявляющих высокую активность и селективность в этих процессах. Особо следует выделить реакции асимметрического гидрирования, которые будут рассмотрены несколько позже вместе с другими процессами асимметрического катализа.

Субстратами реакций гидрогенизации, описанных в литературе, были циклогексен, циклогексадиен, 1-пентен, ароматические углеводороды, включая стирол и фенилацетилен, сорбитовая кислота, сополимеры акрилонитрила и бутадиена [4—6, 8, 9]. В обычных растворителях эти реакции протекают достаточно эффективно, и, казалось бы, ионные жидкости вряд ли смогут улучшить какие-либо показатели процесса. Тем не менее, в литературе имеется ряд примеров, демонстрирующих некото-

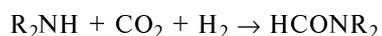
рые, хотя и не революционные преимущества ионных жидкостей, как минимум - возможность их рециклизации и повторного использования.

Наиболее впечатляющий пример: в случае гидрирования циклогексадиена в ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий-SbF₆⁻ с использованием комплекса Rh(nbd)PPh₃-PF₆ (nbd — норборнадиен) была достигнута очень высокая селективность (98% при конверсии 96%) по циклогексену [150]. Практически во всех известных классических системах эта реакция не останавливается на циклогексене и идет до конца (образование циклогексана), лишь с использованием рутениевых катализаторов и специальных условий процесса (высокие давления, большой избыток паров воды для подавления второй стадии) возможно получение циклогексена. Однако в ионной жидкости с анионом BF₄⁻ катализатор оказался малоактивным, этот эффект был объяснен присутствием примесных хлорид-ионов, дезактивирующих катализатор. Эти данные еще раз ставят в разряд первостепенной важности вопрос очистки ионных жидкостей, которая имеет исключительное значение в двух областях применения ионных жидкостей — электрохимии и металлокомплексном катализе, где ничтожные примеси хлорид-ионов или исходного амина могут свести на нет усилия по достижению наилучших показателей процесса. При гидрировании 1-пентена катализатор в 5 раз более активен в ионной жидкости BMIM-SbF₆, чем в ацетоне, а смыв родия в органический слой не превышает уровня детектирования (ниже 0,02%).

Последующие достижения в области исследования катализаторов гидрирования основаны на использовании ионных жидкостей в качестве растворителей для рутениевых катализаторов и связаны со стереоселективным гидрированием, например, сорбитовой кислоты в *цис*-3-гексеную кислоту [151]. При этом наблюдалось трехкратное увеличение активности катализатора в сравнении с обычными растворителями (гликоли). Это подтверждает вывод о том, что ионная жидкость имеет многофункциональное назначение в каталитических процессах и ее следует рассматривать как каталитическую среду, а не просто как растворитель.

Гидрирование 1-децена в системе сверхкритический CO₂—ионная жидкость BMIM-PF₆ протекало в двухфазной системе на 98% при парциальном давлении водорода 48 бар и общем давлении 207 бар (частота оборотов реакции 410 ч⁻¹) [152]. Декан легко отделялся от CO₂ декантированием, а в автоклав вновь вводилась порция 1-децена, водорода и CO₂, необходимых для восстановления условий реакции. Все повторялось четырежды и каждый раз превращение 1-децена в декан происходило на 98%, что доказывало эффективность регенерации катализатора Уилкинсона RhCl(PPh₃)₃, который использовался в реакции и хорошо растворялся в ионной жидкости, будучи практически не растворимым в сверхкритическом CO₂.

В той же системе было изучено образование формамидов в реакции:



Конверсия в системе сверхкритический CO₂—ионная жидкость составляла 100% и была в 3—5 раз выше, чем в сверхкритическом CO₂, селективность достигала 99%, а

время реакции сокращалось в 3 раза при проведении реакции при более низкой температуре.

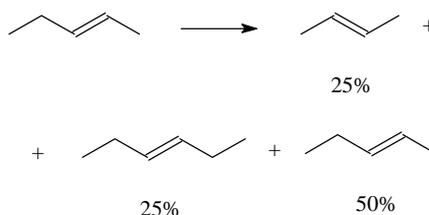
Гидрирование других ненасыщенных и ароматических субстратов [153, 154], сополимеров акрилонитрила и бутадиена [155], стирола [156] и фенилацетилена [157] являют новые свидетельства высокой эффективности ионных жидкостей в процессах гидрогенизации. В частности, при гидрировании стирола активность металлокомплексных катализаторов (карбонильные комплексы осмия, рутения и железа) возрастает в 3—6 раз в сравнении с органическими растворителями.

В литературе описаны также примеры гидроцианирования олефинов [158], гидрирования нитроароматики под действием формиата аммония [159], а также гидрохлорирования CCl₄ [160] и галогенбензолов [161]. В случае гидрохлорирования CCl₄ с использованием хлорида палладия в ионной жидкости Bu₄NCl образуются углеводороды C₁—C₅, однако катализатор быстро дезактивируется, по-видимому, вследствие образования палладиевой черни. Гораздо лучшие результаты получены с использованием гетерогенного катализатора (Pd/C), диспергированного в ионной жидкости BMIM-PF₆ в двухфазной системе с водой.

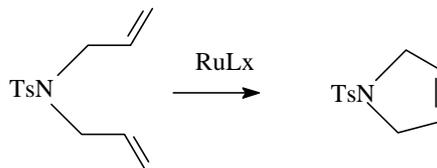
В этой связи нельзя не упомянуть работу [162], в которой показана возможность использования ионной жидкости, содержащей переходный металл в составе аниона Co(CO)₄ или Mn(CO)₅, в реакции дебромирования бромацетофенона или бромацетонафта, выход ацетофенона и ацетонафта достигал 70—100%.

Метатезис

Диспропорционирование олефинов, особенно с функциональными группами, представляет интерес как метод получения ценных продуктов. Возможность использования ионных жидкостей в этой реакции была впервые показана на примере метатезиса 2-пентена в присутствии W(OAc)₂Cl₂ в качестве катализатора, растворенного в BMIC-AlCl₃-AlEtCl₂ [163]:

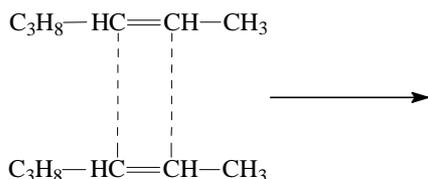


Другие примеры реакций метатезиса, в частности гомометатезиса (две молекулы субстрата реагируют между собой), метатезиса с раскрытием или закрытием цикла, с использованием рутениевых карбеновых комплексов (так называемые катализаторы Граббса) даны в работах [164—166]. Эти катализаторы хорошо растворяются и стабилизируются в нейтральных ионных жидкостях с анионами BF₄⁻, PF₆⁻, OTf⁻. В случае метатезиса с закрытием цикла реакция идет со 100% выходом и селективностью в BMIM-OTf [165]:



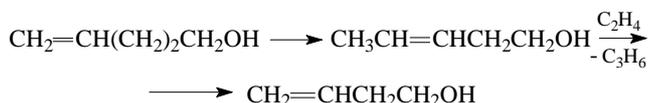
Описана также реакция метатезисной полимеризации норборнадиена с раскрытием цикла с использованием того же карбенового комплекса рутения, однако повторные эксперименты оказались невозможны (лишь 3–4 цикла) [167].

В наших работах [168, 169] было показано, что превращения 1-гексена в нейтральных ионных жидкостях типа BMIM-BF₄ в присутствии WCl₅ или MoCl₅ протекают через промежуточную стадию изомеризации двойной связи, в результате метатезис приводит к олефину, укороченному на 2 атома углерода (не 5-децен, как ожидается, а 4-октен):



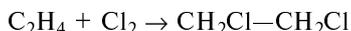
Конверсия 1-гексена достигает 29%, т.е. близка к термодинамическому пределу при комнатной температуре, при которой проводилась реакция. Селективность по 4-октену составляла около 80%, остальное — 5-децен. Использование промотирующих добавок (SnR₄, Ph₃SnCl, Bu₃SnO) способствовало увеличению активности катализатора в 1,5–2 раза, при этом селективность по 1-октену возрастала до 97%, а в случае применения WCl₄ как катализатора — до 99%.

Была исследована также реакция этенолиза 4-пентен-1-ола в той же системе (WCl₅ + SnMe₄ + BMIM-BF₄), конверсия достигала 80%:

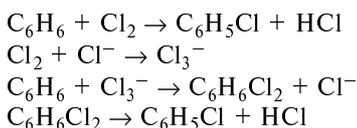


Галогенирование

В литературе уже имеются некоторые данные о галогенировании олефинов, ароматических и ацетиленовых углеводородов в ионных жидкостях [170, 171]. Так, например, хлорирование этилена ведет к образованию дихлорэтана со 100% выходом [171]:



В случае хлорирования бензола наблюдается образование монохлорида через образование активной частицы Cl₃⁻:



Окисление органических соединений

На сегодняшний день перечень реакций окисления в ионных жидкостях, в отличие от реакций других типов, невелик. Осуществлено окисление кислородом ароматических альдегидов до карбоновых кислот в BMIM-PF₆ в присутствии никелевых комплексов с выходом около 60–70% [172], эпоксилирование олефинов и аллильных производных спиртов под дейст-

вием метилтриоксорения и гидропероксида мочевины (конверсия и селективность достигали 100%) [173], окисление воздухом алифатических и ароматических, в том числе бензиловых спиртов в альдегиды и кетоны на рутениевых катализаторах (фосфиновые и хлоридные комплексы) с выходом до 99% [174, 175]. Относительно работы [174] следует упомянуть, что в некоторых ионных жидкостях (с анионами BF₄⁻ и PF₆⁻) реакция не проходила, а наилучшие показатели процесса получены в тетраметиламмоний гидроксиде и Аликвате 336 (коммерческое название агента для межфазного катализа — триоктилметиламмонийхлорида). В работе [175] обычные ионные жидкости были неплохими средами при использовании ацетата палладия в качестве прекурсора катализатора, а основным продуктом окисления бензилового спирта в отсутствие воды был бензальдегид, а в присутствии воды — бензойная кислота. Эта же система была испытана и в окислении этилбензола в фенилэтанол или ацетофенон, выход превышал 50%, однако в отсутствие ионной жидкости преобладал ацетофенон.

Рутениевые катализаторы (тетрапропиламмоний перрутенат) также были изучены в окислении спиртов в альдегиды и кетоны кислородом либо N-метилморфолин-N-оксидом [176]. Бензиловые спирты окислялись лучше, чем алифатические спирты.

Осмиевые катализаторы, которые, как хорошо известно из работ Нобелевского лауреата Б. Шарплесса, активны в реакции дигидроксилирования олефинов с получением диолов, также были изучены в ионных жидкостях. N-метилморфолин-N-оксид, перекись водорода или трет-бутилгидропероксид окисляли олефины [177] с выходами до 100%:



Процессы асимметричного окисления рассмотрены ниже.

Среди других процессов окисления в ионных жидкостях следует упомянуть получение полифениленов, политиофенов, полианилинов и полипиролов электрокаталитическим окислением исходных мономеров. Одна из первых работ в этой области была выполнена в России в ИХФ РАН [178].

Удаление сераорганических соединений из углеводородов

Для удаления сераорганических соединений (тиофены, бензтиофены, дибензтиофены) из углеводородных смесей (бензин, дизельное топливо) используют методы гидроочистки, которые, однако, становятся малоэффективными, когда речь идет об очень малых концентрациях серы (около 50 ppm). Ионные жидкости были изучены на предмет удаления тиофенов либо путем экстракции [179], за счет гораздо более высокой растворимости тиофенов в ионных жидкостях в сравнении с углеводородами, особенно алифатическими, которые составляют основу бензина и дизельного топлива, либо путем каталитических превращений сернистых соединений в более тяжелые продукты [180] (конденсация, полимеризация, электрокаталитическая поликонденсация).

Примеры асимметричного катализа

Среди немногочисленных, но постоянно расширяющихся примеров асимметричного катализа в ионных жидкостях следует выделить реакции гидрирования, эпоксилирования и дигидроксилирования

олефинов, альдолизации и некоторые другие реакции тонкого органического синтеза. Совсем недавно появился замечательный обзор [181], в котором собраны и систематизированы практически все имеющиеся сведения о протекании энантиоселективных реакций в низкотемпературных расплавах солей.

Реакции асимметрического синтеза требуют присутствия в системе хиральных центров, которые в случае использования ионных жидкостей в качестве каталитической среды могут быть созданы одним из трех следующих способов.

1. Использование хирального катализатора, например, салицилиденовых (саленовых) комплексов переходных металлов в эпоксидировании олефинов или комплексов с хиральными, как правило, фосфиновыми лигандами (BINAP, DIPAMP и др.).

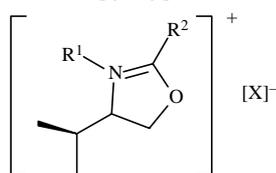
2. Введение хирального модификатора в систему, как это практикуется в случае гетерогенных систем (обычные катализаторы типа Pt/C или Pd/SiO₂ модифицируются природными или синтетическими оптически активными алкалоидами, например, цинхонином, цинхонидином и др.).

3. Применение хирального носителя или среды (в нашем случае — хиральной ионной жидкости); этот подход редко работает, так как индукция оптической активности с носителя, например, хитозана или другого хирального полимера на реакционный комплекс осложняется целым рядом факторов (стерических, электронных и пр.).

Все имеющиеся в литературе примеры связаны с использованием первого и третьего подходов, хотя второй подход кажется ничуть не сложнее остальных, видимо, время еще не пришло, ведь работы по энантиоселективным реакциям в ионных жидкостях начались лишь в 2000—2001 гг., хотя самая первая работа появилась в 1997 г. [182].

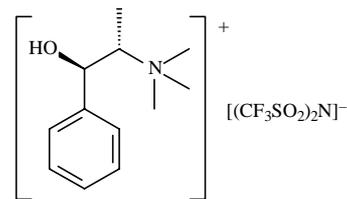
Несколько оригинальных работ по синтезу хиральных ионных жидкостей [183—185], надеемся, послужат стимулом к дальнейшим массированным атакам на этот новый класс ионных жидкостей. Пока этот подход представляется самым дорогостоящим (ведь ионная жидкость — это среда, а не собственно катализатор, взятый в очень небольшой концентрации), если только хиральные ионные жидкости не будут полностью рециклизуемы в процессах асимметрического катализа. В этих работах синтезированы системы на основе оксазолина (структура I), эфедрина (структура II), полиалкиламмониевых солей (структура III), плоских хиральных циклофановых структур IV, а также лактатов. Все эти ионные жидкости оказались жидкими при температурах, близких к комнатной (т. пл. от -18 для III до 98 °С для IV), а жидкость III имела даже хорошую вязкость. К сожалению, эти хиральные ионные жидкости не были исследованы в реакциях асимметрического гидрирования или других процессах.

Структура I

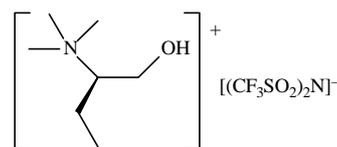


R¹ = метил, R² = этил, [X]⁻ = [PF₆]⁻

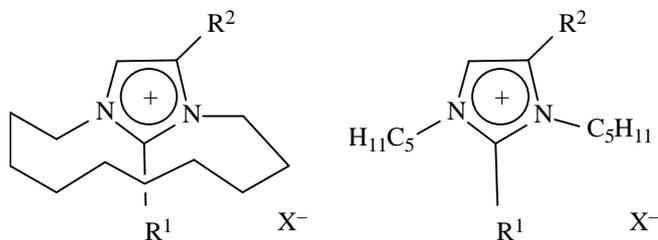
Структура II



Структура III



Структуры IV



1: R¹ = R² = H

2: R¹ — метил, R² — H

3: R¹ = R² — метил

4: R¹ = R² = H

5: R¹ = R² = метил

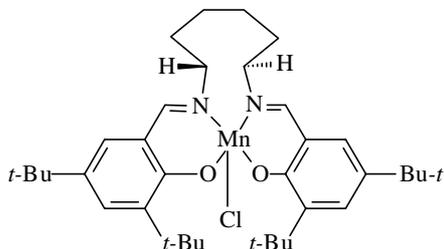
X⁻ = Br⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (C₂F₅SO₂)₂N⁻,
(1S)-(+)-10-камфорсульфонат

Гидрирование 2-арилакриловых кислот, продукты которого имеют практическое применение в фармацевтике (ибупрофен и напроксен), было исследовано с использованием катализатора [RuCl₂-(S)-BINAP]₂-NEt₃ в BMIM-BF₄ [182]. Получены приемлемые значения энантиомерного избытка (ee) — около 70–90%, а ионная жидкость могла использоваться повторно.

В [67] та же ионная жидкость, которая хорошо растворяет водород, в отличие от ее аналога с анионом PF₆⁻, была изучена в гидрировании (Z)-α-ацетамидокоричной кислоты в присутствии родиевого хирального комплекса. Несмотря на то, что процесс идет лучше всего не в ионной жидкости, а в пропанол, где водород растворяется еще лучше, было установлено, что активность катализатора симбатно возрастает с увеличением растворимости водорода в ионной жидкости.

Гетерогенизированная система, состоящая из ионной жидкости, нанесенной методом пропитки на полимер, и хирального родиевого или рутениевого катализатора, описана в [186]. Она использовалась для гидрирования различных модельных субстратов, включая 2-циклогексен-1-он, 1,3-циклооктадиен и метиловый эфир ацетоуксусной кислоты. В последнем примере был осуществлен энантиомерный синтез соответствующего оптически активного спирта с избытком 97% и показана возможность многократного использования катализатора.

Эпокси́дирование олефинов под действием NaOCl с применением хиральных саленовых марганцевых комплексов в ионных жидкостях BMIM-PF₆ [187] также оказалось эффективным, при этом энантиомерный избыток достигал 96%. Активность системы, однако, несколько снижалась от цикла к циклу.



Еще одним примером этого направления исследований служит работа [188], в которой изучалось асимметрическое дигидроксилирование олефинов с осмиевым катализатором в BMIM-PF₆. В систему были введены хиральные лиганды. Хотя выход и энантиомерный избыток были достаточно высоки, обнаружен эффект удаления части осмия из ионной жидкости.

В присутствии *L*-пролина как хирального катализатора в имидазолиевых ионных жидкостях с разными анионами была проведена реакция асимметрического синтеза альдолей [189, 190] и показана возможность рециклизации (ее ~80–90%). В другой работе тех же авторов сделана попытка проведения энантиоселективного аллилирования [191] в присутствии фосфиновых комплексов Pd(0).

Среди удачных примеров применения ионных жидкостей в асимметрическом синтезе следует привести работы, посвященные энантиоселективному присоединению алкинов к иминам на комплексах меди [192], кросс-альдолизации [193], циклопропанированию (катализатор — комплекс меди) [194], раскрытию цикла эпоксидов (катализатор — саленовый комплекс хрома) [195], синтезу циангидринов на саленовых комплексах ванадила [196], электрофильному фторированию силиленолов [197].

Биокатализ в ионных жидкостях

Первые работы по биокатализу в ионных жидкостях появились в 2001 г. и пока их сравнительно немного. В целом, оценка оптимистичная, однако, имеющихся данных явно недостаточно, чтобы однозначно сделать выводы о перспективах использования ионных жидкостей в биокатализе.

Синтез алифатических полиэфиров в BMIM-PF₆, катализируемый липазой [198], получение сложных эфиров в шести разных ионных жидкостях в присутствии липазы или α -химотрипсина [199], ацилирование октанола-1 винилацетатом [200], восстановление алифатических кетонов в присутствии дрожжевых препаратов (в том числе энантиоселективный синтез ряда спиртов, ее = 95%) [201], эпокси́дирование и реакции конденсации (альдольная, Михаэля) в присутствии пролина и альдозы, в частности для получения ряда фторированных соединений [202] — это практически весь список работ по биокатализу. В [199] было проведено адекватное сравнение ионных жидкостей с другими растворителями (бутанол, гексан), которое свидетельствует о 2–3-кратном увеличе-

нии активности при использовании липазы, но значительном ее падении в случае α -химотрипсина. Авторы [200] использовали сверхкритический CO₂ для того, чтобы сделать процесс непрерывным (установка, проточная по CO₂). При исследовании восстановления алифатических кетонов в присутствии дрожжевых препаратов [201] оказалось, что активность сильно зависит от наличия и концентрации воды в системе.

В работе [181] был обнаружен эффект значительного (в 25 раз) увеличения энантиоселективности процессов трансэтерификации и кинетического разрешения рацемических смесей спиртов в ионных жидкостях в сравнении с обычно используемыми толуолом и ТГФ. Отмечается увеличение энантиоселективности процессов в ионных жидкостях с анионом PF₆⁻, в отличие от систем с анионом BF₄⁻. В дополнение к улучшению энантиоселективности в ионных жидкостях в сравнении с традиционными растворителями существенно увеличивается также термическая устойчивость ферментов. Так активность липазы в метил-*трет*-бутиловом эфире падает в 50 раз с увеличением температуры реакции от комнатной до 55 °С, а в ионных жидкостях активность сохраняется на первоначальном уровне и при более высокой температуре (около 90 °С).

Реакции тонкого органического синтеза, помимо некоторых уже обсуждавшихся выше, являются той областью, где ионные жидкости изучаются широким фронтом. Химики-синтетики, использующие ионные жидкости в своих исследованиях, обычно рассматривают их лишь как новый класс растворителей, не задумываясь об их каталитических или промотирующих свойствах. Тем не менее, для целого ряда реакций органического синтеза, приведенных в табл. 1, показано, что ионные жидкости по многим параметрам превосходят известные растворители и вносят свой «каталитический» вклад в протекание реакции.

Изомеризация парафинов и алкилароматических углеводородов в ионных жидкостях

Отдельно мы хотели бы рассмотреть работы по изомеризации насыщенных алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов в ионных жидкостях, выполненные авторами в ИОХ РАН. Поскольку эти реакции протекают по кислотному механизму, были использованы ионные жидкости, содержащие AlCl₃.

В наших работах [225, 226] было установлено, что в присутствии ионных жидкостей протекает реакция изомеризации *n*-алканов C₅–C₇ при температурах 20–60 °С. Конверсия *n*-алканов достигает 50–60% при селективности образования изоалканов до 95%. Сравнение ионной жидкости на основе хлорида алюминия с известными кислотными катализаторами изомеризации парафинов (твердые и жидкие суперкислоты, твердый AlCl₃) приведено в табл. 2.

Из этих данных видно, что ни концентрированная серная кислота, ни гетерополикислота, ни сульфатированный оксид циркония, который, как известно, является активным суперкислотным катализатором изомеризации парафинов при температурах выше 150–180 °С, не проявляют сколь-нибудь заметной активности при температурах ниже 90 °С. Даже твердый AlCl₃ способен активировать парафин лишь при 90 °С, а при комнатной температуре его активность ничтожна. Кроме того, этот «катализатор» нельзя

Примеры реакций тонкого органического синтеза в ионных жидкостях

Реакция	Продукт	Литература
Перегруппировка Бекмана	ϵ -Капролактан	[203, 204]
Гидратация фенилацетилена	Ацетофенон	[205]
Сшивание арилгалогенидов	Несимметричные бис-арилы	[206]
Гидроарилрование алкинов	3-Арилхинолины	[207]
Конденсация Михаэля	Ди- и трикетоны сложного строения	[208]
1,3-диполярное циклоприсоединение с образованием 5-членных гетероциклов	Оксазолиновые структуры	[209]
Введение цианогруппы нуклеофильным замещением	Ароматические цианопроизводные	[210, 211]
Этерификация салицилата натрия	Бензилсалицилат	[212]
Синтез карбаматов	Карбаматы первичных и вторичных аминов	[213]
Реакция Сакураи (взаимодействие α,β -ненасыщенных кетонов с аллилтриалкилсиланами)	Ненасыщенные кетоны сложного строения	[214]
Циклизация фенилэтиламидов по Бишлеру—Напиральскому	Изохинолины	[215]
Арирование акрилатов	β -Арилкетоны	[216]
Аллилборирование альдегидов и кетонов	Аллилные производные спиртов	[217]
Конденсация карбонильных соединений с соединениями с активными метиленовыми группами в присутствии аминов (реакция Кнёвенагеля)	Различные непредельные соединения, в том числе циклические	[218]
Аллилирование тетрааллилоловом	Аллилные производные спиртов	[219]
Реакция Бэйлиса—Хиллмана (взаимодействие метилакрилата с бензальдегидом)	Ненасыщенные кетоны сложного строения	[220]
Реакция Розенмунда-фон-Брауна (взаимодействие арилгалидов с цианидом натрия)	Цианоароматические соединения	[221]
Анелирование по Робинсону (реакция <i>транс</i> -халкона с этиловым эфиром ацетоуксусной кислоты)	Циклические ненасыщенные кетоны	[222]
Конденсация по Кнёвенагелю	Дицианопроизводные	[222]
Синтез α -аминофосфонатов	α -Аминофосфонаты	[223]
Аллил-алкилирование	Синтоны на основе малоновой кислоты	[224]

использовать повторно, в отличие от ионной жидкости, которая хотя и теряет частично активность, может быть возвращена в циклический процесс.

Таблица 2

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

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

Влияние структуры и состава ионных жидкостей на их активность в изомеризации *n*-гептана

Для исследования влияния природы органического амина в составе ионных жидкостей на их каталитические свойства в сравнимых условиях нами была изучена их активность в реакции изомеризации *n*-алканов. Были синтезированы и исследованы следующие ионные жидкости (схема 2).

Эти ионные жидкости использовались в качестве катализаторов изомеризации *n*-гептана. Реакцию проводили в двухфазной системе при температуре 40 °C. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

Среди исследованных ионных жидкостей можно выделить наиболее активные в превращении *n*-гептана: это ионные жидкости на основе *N*-алкилпиридиний хлоридов с алкильной группой *n*-бутил- и *n*-пентил- и хлорида алюминия, а также ионную жидкость триметиламмоний гидрохлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.). Существенно меньшую активность в изомеризации

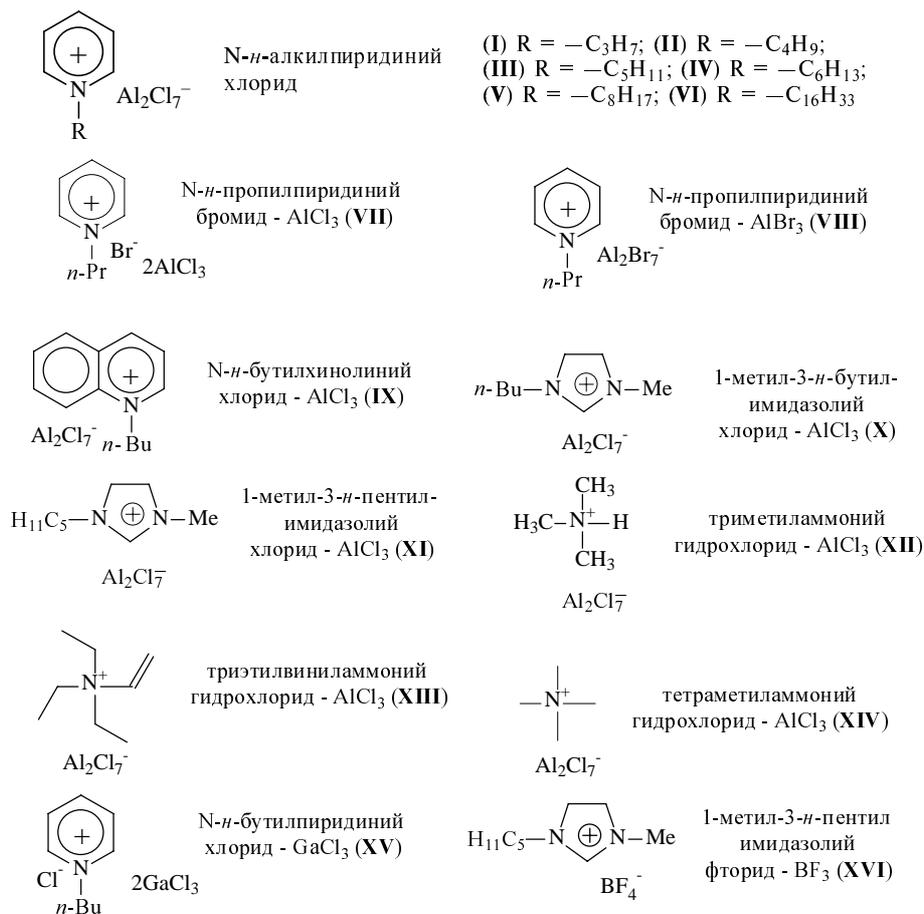


Схема 2

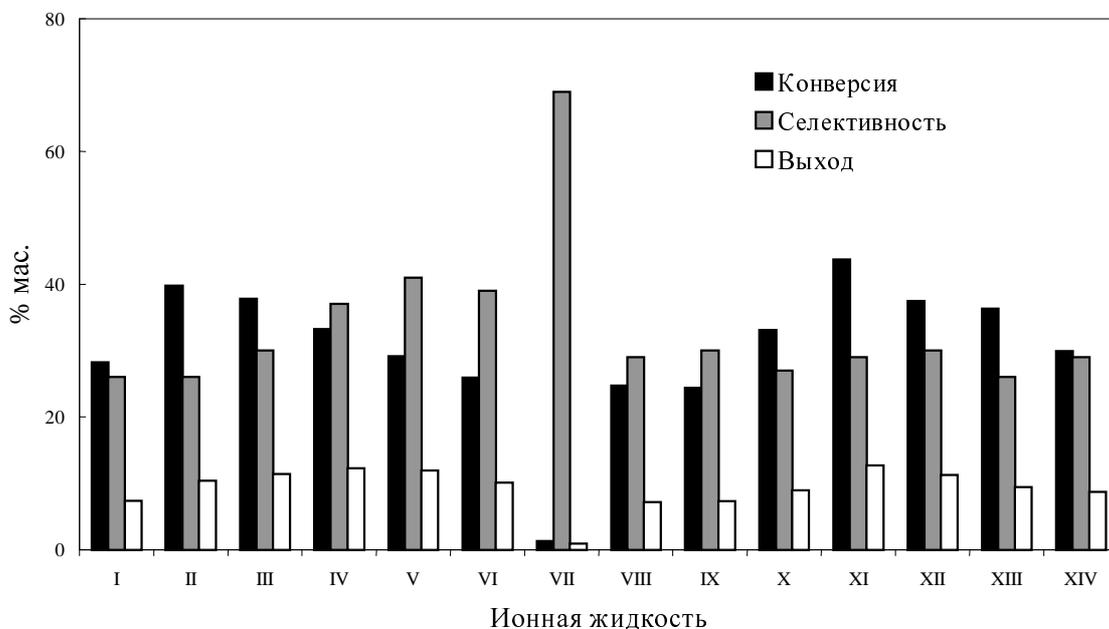


Рис. 1. Изамеризация *n*-гептана в ионных жидкостях различной структуры при температуре 40 °С и скорости перемешивания 450–500 об/мин (5 ч)

n-гептана проявили ионные жидкости *N*-*n*-бутилхинолиний хлорид- AlCl_3 (1 : 2 мол.) и 1,3-диалкилимидазолий хлорид- AlCl_3 (1 : 2 мол.). Наиболее эффективным для изомеризации *n*-гептана является анион Al_2Cl_7^- , обладающий наибольшей кислотностью. Ионные жидкости, содержащие слабые Льюисовские кислоты в своем составе, такие как BF_3 и GaCl_3 , в частности, 1-*n*-бутил-3-метилимидазолий- BF_4^- и *N*-*n*-бутилпиридиний хлорид- GaCl_3 (1 : 2 мол.), оказались неактивными в изомеризации *n*-гептана, даже при температуре 90 °С.

Таким образом, каталитическая активность ионных жидкостей зависит от их структуры и состава. В большей степени она связана с Льюисовской кислотностью хлорида алюминия, поскольку при радикальной замене органической части молекул ионной жидкости существенных изменений в их активности не наблюдалось. В то же время, активность ионных жидкостей в реакции изомеризации *n*-гептана сильно изменялась при замене хлорида алюминия на хлорид галлия или фторид бора. Показано, что существует сильное влияние мольного отношения органической составляющей и хлорида алюминия в составе ионной жидкости на ее активность в изомеризации углеводородов.

В заключение следует отметить, что наряду с изомеризацией *n*-гептана протекают процессы крекинга и диспропорционирования, приводящие к образованию легких $\text{C}_4\text{—C}_6$ углеводородов и более высокомолекулярных углеводородов состава $\text{C}_8\text{—C}_{12}$, в результате чего сильно снижается селективность процесса изомеризации. Однако селективность по сумме изопарафинов $\text{C}_4\text{—C}_{12}$ равна 95—100%.

Исследованная система фактически представляет собой хлорид алюминия, «иммобилизованный» в фазе ионной жидкости. Это объясняет значительное отличие каталитической активности ионной жидкости и порошкообразного AlCl_3 , многократное использование которого в качестве катализатора изученной реакции весьма затруднительно.

Влияние условий реакции и активирующих добавок на изомеризацию алканов

Для подавления конкурирующих с изомеризацией процессов крекинга и диспропорционирования, с целью повышения активности и селективности образования изомеров *n*-гептана, было изучено влияние некоторых активирующих добавок, инициирующих образование карбокатиона и способствующих переносу водорода в процессе изомеризации. В качестве добавок были выбраны: *трет*-бутилхлорид (*трет*- BuCl), метилциклопентан (МЦП), 1,3-диметилциклопентан (ДМЦП) и адамантан. На рис. 2 представлены данные о влиянии различных

добавок к сырью на активность и селективность ионной жидкости *N*-*n*-пентилпиридиний хлорид- AlCl_3 (1:2 мол.) в изомеризации *n*-гептана.

Как видно, наиболее эффективной добавкой к сырью, повышающей активность и селективность процесса изомеризации *n*-гептана в ионной жидкости, является адамантан. В его присутствии в два раза увеличивается конверсия *n*-гептана, а селективность образования изогептанов достигает 95%. В свою очередь, добавки циклоалканов, в частности, МЦП и 1,3-ДМЦП, повышают селективность процесса изомеризации, однако конверсия *n*-гептана в их присутствии снижается. В отличие от добавок адамантана и циклоалканов, в присутствии *трет*- BuCl конверсия *n*-гептана повышается, но, в основном, за счет усиления процесса крекинга, при этом селективность образования изогептанов заметно снижается.

Конверсия *n*-октана в присутствии адамантана повышается до 48,9% при селективности образования изооктанов 49%. Выход изооктанов при этом увеличивается в два раза и достигает 19,3%.

Также следует подчеркнуть, что изомеризация *n*-алканов в ионных жидкостях, в отличие от гетерогенных катализаторов, протекает в мягких условиях (0—60 °С), при атмосферном давлении, в отсутствие водорода и не требует присутствия благородных металлов в составе катализатора.

Каталитические свойства ионных жидкостей, нанесенных на носители

Принципиально важным для процесса изомеризации алканов является переход от двухфазной системы к гетерогенным катализаторам. В этой связи был приготовлен ряд катализаторов на основе нанесенной ионной жидкости триметиламмоний гидрохлорид- AlCl_3 (1 : 2 мол.) (TMAHX- AlCl_3) на различные носители: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, HZSM-5 и смесь 40% AlCl_3 + 60% Al_2O_3 . Синтезированные катализаторы были исследованы в превращениях *n*-гептана и 2-метилгексана в проточном реакторе.

Для повышения активности и селективности в реакции изомеризации использовали некоторые акти-

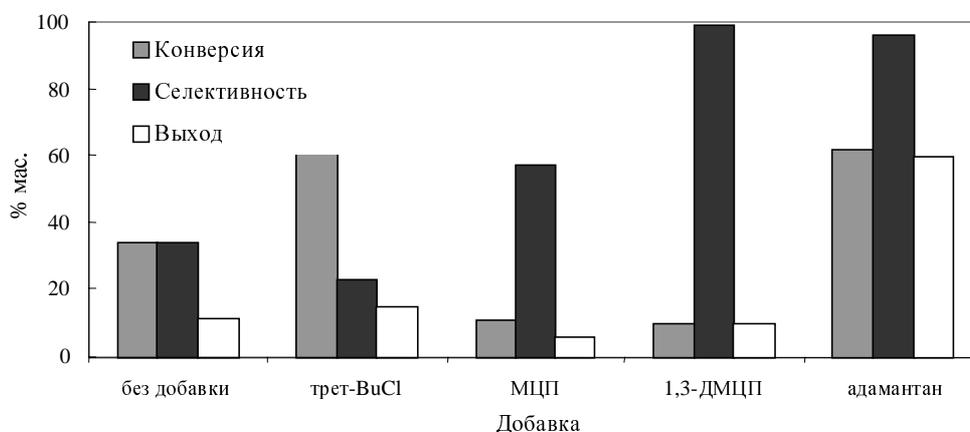


Рис. 2. Изомеризация *n*-гептана в ионной жидкости *N*-*n*-пентилпиридиний хлорид - AlCl_3 (1 : 2 мол.) в присутствии активирующих добавок (5 % мас.) ($T_{\text{реак}} = 30$ °С; скорость перемешивания 450—500 об/мин)

Таблица 3

Изомеризация 2-метилгексана и *n*-гептана* на нанесенной на Al₂O₃ ионной жидкости триметиламмоний гидрохлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.) (60% ТМАХ ИЖ) в проточном реакторе.

$T_{\text{реак.}} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{сырья}} = 1\text{ ч}^{-1}$, $P = 1\text{ атм.}$, $V_{\text{аргона}} = 200\text{ см}^3/\text{ч}$

Время, ч	Конверсия, %	Селективность, %	Выход, %(масс.)			
			Σизо-С ₇ H ₁₆	ди/моно	Σизо-С ₄ -С ₆ /Σн-С ₄ -С ₆	Σизо-С ₈ -С ₁₂
2	61,0	80,8	49,3	0,65	4,1/—	7,4
3	65,7	72,6	47,7	0,83	7,4/—	10,4
4	66,9	72,0	48,2	0,92	8,9/—	9,5
5	68,5	70,5	48,3	1,01	10,0/—	9,9
2*	17,0	21,2	3,6	0,71	10,1/0,2	3,1
3*	12,8	21,1	2,7	0,59	7,0/0,3	2,8

* в присутствии добавки 1-Cl-пропана (5%(масс.))

вирующие добавки к сырью, в частности, 1-хлорпропан, *трет*-бутилхлорид, метилциклопентан и адмантан.

В качестве примера в табл. 3 представлены данные по изомеризации 2-метилгексана и *n*-гептана в присутствии ионной жидкости ТМАГХ-AlCl₃ нанесенной на фторированный оксид алюминия. Реакцию проводили в потоке аргона при атмосферном давлении.

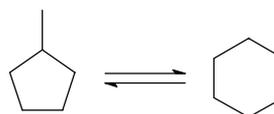
Как следует из приведенных данных, при изомеризации 2-метилгексана в присутствии ионной жидкости триметиламмоний гидрохлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.), нанесенной на фторированный оксид алюминия конверсия 2-метилгексана составила 60—70% при селективности образования изогептанов 70—80%. Отношение дизамещенных изогептанов к монозамещенным изомерам достигает 1,01, что в 3 раза выше, чем на гетерогенных катализаторах (~0,3).

Изомеризацию *n*-гептана на нанесенной на Al₂O₃-F ионной жидкости проводили в присутствии добавки 1-хлорпропана. Конверсия *n*-гептана составили 17% при селективности образования изогептанов 21%. Отношение дизамещенных изомеров к монозамещенным составило 0,71.

Превращения циклоалканов: сужение и расширение С₆- и С₅-циклов в присутствии ионных жидкостей

В работах [227, 228] исследована реакция взаимных превращений циклогексана (ЦГ) и метилциклопента-

на, протекающая почти до термодинамического равновесия в присутствии ионных жидкостей:



Эта реакция проводилась в нескольких ионных жидкостях, представленных ниже. Было показано, что по убыванию их активности в этой реакции ионные жидкости можно расположить в ряд, приведенный на схеме 3.

Согласно литературным данным, взаимные превращения циклоалканов протекают по карбокатионному механизму. Поэтому активность ионных жидкостей в этой реакции связана с наличием льюисовских кислотных центров в их составе. Известно также, что протоны органической части ионных жидкостей обладают брэнстедовской кислотностью, которая зависит от структуры органической соли.

Исследование взаимных превращений циклоалканов: сужение С₆- и расширение С₅-циклов проводили в присутствии следующих ионных жидкостей: триметиламмоний гидрохлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.), триэтиламмоний гидрохлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.), *N*-*n*-бутилпиридиний хлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.) и *N*-*n*-пентилпиридиний хлорид-AlCl₃ (1 : 2 мол.)

Таблица 4

Константы скорости реакции взаимных превращений циклогексана в метилциклопентан

Исходный углеводород, катализатор	$k_{-1}, \text{мин}^{-1}$	$k_1, \text{мин}^{-1}$
Циклогексан, триметиламмоний гидрохлорид-AlCl ₃	$3,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
Метилциклопентан, триметиламмоний гидрохлорид-AlCl ₃	$3,0 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$
Циклогексан, триэтиламмоний гидрохлорид-AlCl ₃	$1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
Метилциклопентан, триэтиламмоний гидрохлорид-AlCl ₃	$1,2 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-4}$
Циклогексан, <i>N</i> - <i>n</i> -бутилпиридиний хлорид-AlCl ₃	$1,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$	$3,2 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$
Метилциклопентан, <i>N</i> - <i>n</i> -бутилпиридиний хлорид-AlCl ₃	$8,4 \pm 0,8 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$
Циклогексан, <i>N</i> - <i>n</i> -пентилпиридиний хлорид-AlCl ₃	$2,8 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \pm 0,9 \cdot 10^{-5}$
Метилциклопентан, <i>N</i> - <i>n</i> -пентилпиридиний хлорид-AlCl ₃	$3,4 \pm 0,3 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-4}$

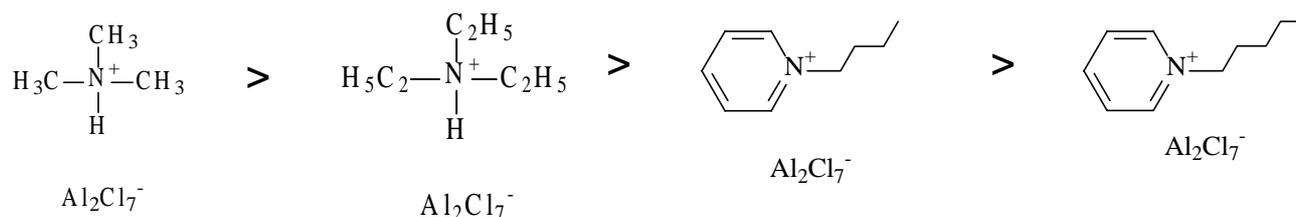


Схема 3

диний хлорид- AlCl_3 (1 : 2 мол.). Были определены константы скорости реакции взаимных превращений циклогексана и метилциклопентана. Установлено, что сужение C_6 - и расширение C_5 -циклов протекает вплоть до термодинамического равновесия уже при 60°C . В табл. 4 приведены значения констант скоростей для реакций сужения C_6 - и расширения C_5 -циклов, рассчитанные на основании полученных экспериментальных данных.

Константы k_1 и k_{-1} , полученные при проведении реакции сужения и расширения C_6 - и C_5 -циклов с разными исходными углеводородами (ЦГ и МЦП) для каждой ионной жидкости, довольно близки. Однако константы скоростей отличаются друг от друга при переходе от одной ионной жидкости к другой, что может быть связано как с различными кислотными свойствами, так и с различиями других физико-химических свойств ионных жидкостей, таких как вязкость, поверхностное натяжение и др.

Таким образом, активность ионных жидкостей в изомеризации циклических углеводородов в большей степени связана с наличием в их составе аниона Al_2Cl_7^- , однако зависит и от природы органического амина в их составе.

Изомеризация ксилолов в ионных жидкостях

В работе [229] нами была исследована реакция изомеризации *m*-, *n*- и *o*-ксилолов в ионной жидкости триметиламмоний гидрохлорид (ТМАГХ)— AlCl_3 и изучено влияние мольного соотношения органическая соль : AlCl_3 в составе ионной жидкости на ее активность и селективность в превращениях ксилолов.

Были исследованы каталитические свойства ионных жидкостей триметиламмоний гидрохлорид—хлорид алюминия с мольным отношением компонентов 1 : 2; 1 : 1,5 и 1 : 1,25. Изомеризацию ксилолов проводили при температурах 60 , 90 и 110°C . Результаты представлены в табл. 5 на примере изомеризации *m*-ксилола.

Как видно, при изомеризации *m*-ксилола наблюдаются следующие закономерности: увеличение конверсии *m*-ксилола и выхода *o*- и *n*-изомеров при повышении температуры реакции и рост активности ионной жидкости при изменении мольного отношения аммонийная соль : AlCl_3 от 1 : 1,25 до 1 : 2. В присутствии ионной жидкости состава 1 : 2 соотношение ксилолов достигает равновесной величины при 110°C . При изомеризации *m*-ксилола селективность сохраняется на довольно высоком уровне, около 80–90%, и снижается при повышении температуры реакции до 60–70%. В качестве побочных продуктов реакции наблюдается образование толуола и триметилбензолов.

Таблица 5

Изомеризация *m*-ксилола в ионной жидкости ТМАГХ— AlCl_3 с различным соотношением компонентов ионной жидкости

Соотношение ТМАГХ : AlCl_3	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия, %	Селективность изомеризации, %
1:2	60	13,0	85
1:1,5	То же	10,2	73
1:1,25	—	3,5	91
1:2	90	32,3	80
1:1,5	То же	19,1	78
1:1,25	—	4,0	90
1:2	110	52,5	61
1:1,5	То же	32,2	72
1:1,25	—	6,5	86

Таким образом, было показано, что содержание хлорида алюминия в составе ионной жидкости, существенно влияет на ее каталитические свойства, поскольку известно, что с его увеличением растет и кислотность ионной жидкости.

В заключение следует констатировать, что ионные жидкости, благодаря многообразию и особенностям своих свойств, оказались весьма привлекательными для катализа и органического синтеза. Что касается «экологичности» ионных жидкостей, многое должно быть и будет переоценено в последующих исследованиях, хотя, в целом, уже то, что они рециклизуемы, негорючи и имеют низкое давление насыщенных паров, делает их полноправными участниками «зеленой» химии, даже без учета тех выигрышей в производительности и селективности, примеры которых были даны в обзоре. Очевидно, из-за их высокой стоимости ионные жидкости вряд ли найдут широкое применение в многотоннажных процессах, если только не будут найдены дополнительные преимущества гетерогенизированных систем. В то же время, малотоннажная химия, в первую очередь металлокомплексный катализ, может оказаться благодатной областью их использования, также как и электрохимия в целом и электрокатализ в частности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Seddon K.P.* Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 5, с. 693.
2. *Freemantle M.* Chemical and Engineering News, 2000, p. 37.
3. *Wasserscheid P., Keim W.* Angew. Chem., Int. Ed, 2000, v. 39, p. 3772.
4. *Olivier-Bourbigou H., Magna L. J.* Mol. Catal., 2002, v. 182–183, p. 419.
5. *Gordon C.* Appl. Catal., 2001, v. 222, p. 101.
6. *Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E.* Catal. Today, 2002, v. 74, p. 157.
7. *Вальден П.* Бюлл. Росс. акад. наук (Санкт-Петербург), 1914, с. 1800.
8. *Welton T.* Chem. Rev., 1999, v. 99, p. 2071.
9. *Olivier H. J.* Mol. Catal., 1999, v. 146, p. 285.
10. *Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С.* Высокомолекулярное соедин., Сер. С., 2001, т. 43, с. 2350.
11. *Baudequin C., Baudoux J., Levillain J. e. a.* Tetrahedron: Asymmetry, 2003, v. 14, p. 3081.
12. *Carmichael A.J., Hardacre C., Holbrey J.D. e. a.* Electrochem. Soc. Proc., 1999, v. 41, p. 209.
13. *Davis J.H., Fox P.A.* Chem. Commun., 2003, p. 1209.
14. *Deetlefs M., Raubenheimer H.G., Esterhuysen M.W.* Catal. Today, 2002, v. 72, p. 29.
15. *Dupont J., de Souza R.F., Suarez P.A. Z.* Chem. Rev., 2002, v. 102, p. 3667.
16. *Dyson P.J.* Transition Metal Chem., 2002, v. 27, p. 353.
17. *Dyson P.J.* Appl. Organometal. Chem., 2002, v. 16, p. 495.
18. *Earle M.J., Seddon K.R.* Pure Appl. Chem., 2000, v. 72, p. 1391.
19. *Hagiwara R., Ito Y. J.* Fluorine Chem., 2000, v. 105, p. 221.
20. *Sheldon R.* Chem. Commun., 2001, p. 2399.
21. *Van Rantwijk F., Lau R.M., Sheldon R.A.* Trends in Biotechnology, 2003, v. 21, p. 131.
22. *Wilkes J.S.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 73.
23. *Ionic Liquids in Synthesis.* Eds. P. Wasserscheid, T. Welton. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002, 364 p.
24. *Osteryoung R.A.* In: Chemistry of Non-Aqueous Solutions. Eds. G. Mamantov, R. Marassi. NATO ASI Series, C: Math. and Phys. Sci., 1987, v. 202, p. 329.
25. *Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L.* Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 1263.
26. *Seddon K.R. J.* Chem. Tech. Biotechnol., 1997, v. 68, p. 351.
27. *Boon J.A., Levisky J.A., Pflug J.L., Wilkes J.S. J.* Org. Chem., 1986, v. 51, p. 480.
28. *Fry S.E., Pienta N.J. J.* Am. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 6399.
29. *Hagiwara R., Hirashiga T., Ito Y. e. a. J.* Fluorine Chem., 1999, v. 99, p. 1.
30. *Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T. J.* Electroanal. Chem., 1998, v. 249, p. 29.
31. Patent WO № 00/32572, 2000.
32. *Yoshizawa M., Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H. J.* Mater. Chem., 2001, v. 11, p. 1057.
33. Patent WO № 96/18459, 1996.
34. *Wilkes J.S., Zaworotko M.J.* Chem. Commun., 1992, p. 965.
35. Eur. Patent EP № 0 989 134 A1, 2000.
36. Patent WO № 98/50513, 1998.
37. *Brown R.J.C., Dyson P.J., Ellis D.J., Welton T.* Chem. Commun., 2001, p. 1862.
38. *Holbrey J.D., Reichert W.M., Swatloski R.P. e. a.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 407.
39. *Abbott A.P., Capper G., Davies D.L. e. a.* Chem. Commun., 2001, p. 2010.
40. *Lall S.I., Mancheno D., Castro S. e. a.* Ibid., 2000, p. 2413.
41. *Bradaric C.J., Downard A., Kennedy C. e. a.* Green Chem., 2003, v. 5, p. 12.
42. *Howarth J., Hanlon K., Fayne D., McCormac P.* Tetrahedron Lett., 1997, v. 38, p. 3097.
43. *Wasserscheid P., Boesmann A., Bolm C.* Chem. Commun., 2002, p. 200.
44. *Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R.* Green Chem., 1999, v. 1, p. 23.
45. *Ishida Y., Miyauchi H., Saigo K.* Chem. Commun., 2002, p. 2240.
46. *Varma R.S., Nambodiri V.V.* Ibid., 2001, p. 643.
47. *Nambodiri V.V., Varma R.S.* Tetrahedron Lett., 2002, v. 43, p. 5381.
48. *Leveque J.-M., Luche J.-L., Petrier C. e. a.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 357.
49. Patent WO № 99/03163, 1999.
50. *DeCastro C., Sauvage E., Valkenburg M.H., Hoelderich W.F.* J. Catal., 2000, v. 196, p. 86.
51. *Valkenburg M.H., DeCastro C., Hoelderich W.F.* Topics in Catal., 2001, v. 14, p. 139.
52. Patent WO № 01/32308, 2001.
53. *Valkenburg M.H., DeCastro C., Hoelderich W.F.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 88.
54. *Jyothi T.M., Kaliya M.L., Landau M.V.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2001, v. 40, p. 281.
55. *Carlin R.T., Fuller J.* Chem. Commun., 1997, p. 1345.
56. *Cho T.H., Fuller J., Carlin R.T.* High Temp. Mater. Process., 1998, v. 2, p. 543.
57. *Ngo H.L., LeCompte K.* Thermodynamica Acta, 2000, v. 357–358, p. 97.
58. *Dymek C.J., Wilkes J.S.* Polyhedron, 1998, v. 7, № 13, p. 1139.
59. *Gale R.J., Gilbert B., Osteryoung R.A.* Inorg. Chem., 1978, v. 17, № 10, p. 2728.
60. *Gray J.L., Maciel G.A. J.* Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 7147.
61. *Takahashi S., Koura N. J.* Chem. Soc., Faraday Trans, 1986, v. 82, № 2, p. 49.
62. *Fannin A.A., Floreani D.A. J.* Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 2614.
63. *Matsumoto H., Kageyama H., Miyazaki Y.* Chem. Commun., 2002, p. 1726.
64. *Bonhote P., Dias A.-P.* Inorg. Chem., 1996, v. 35, p. 1168.
65. *Blanchard L.A., Hancu D., Beckman E.J., Brenneke J.F.* Nature, 1999, v. 399, p. 28.
66. *Anthony J.L., Maginn E.J., Brenneke J.F. J.* Phys. Chem. B, 2002, v. 106, p. 7315.
67. *Berger A., de Souza R.F., Delgado M.R., Dupont J.* Tetrahedron: Asymmetry, 2001, v. 12, p. 1825.
68. *Husson-Borg P., Majer V., Gomes M.F.C. J.* Chem. Eng. Data, 2003, v. 48, p. 480.
69. *Reinhardt C.* Chem. Soc. Rev., 1992, p. 147.
70. *Ito K., Nishina N., Ohno N.* Electrochimica Acta, 2000, v. 45, p. 1295.
71. *Smith G.P., Dworkin A.S. J.* Am. Chem. Soc., 1989, v. 111, p. 525.
72. *Smith G.P., Dworkin A.S.* Ibid., 1989, v. 111, p. 5075.
73. US Patent № 5731101, 1998.
74. *Campbell J.L.E., Johnson K.E. J.* Am. Chem. Soc., 1995, v. 117, p. 7791.
75. *Trulove P.C., Sukumaran D.K., Osteryoung R.A.* Inorg. Chem., 1993, v. 32, p. 4396.
76. *Shah J.K., Brenneke J.F., Maginn E.J.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 112.
77. *Hanke C.G., Atamas N.A., Lynden-Bell R.M.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 107.

78. US Patent № 5824832, 1998.
79. *Surette J.K.D., Green L., Singer R.D.* Chem Commun., 1996, p. 2753.
80. Patent WO № 00/41809, 2000.
81. US Patent № 5994602, 1999.
82. Patent WO № 95/21806, 1995.
83. Patent WO № 98/03454, 1998.
84. *Chauvin Y., Hirschauer A., Olivier H. J.* Mol. Catal., 1994, v. 92, p. 155.
85. *Qiao K., Deng Y. J.* Mol. Catal. A: Chemical, 2001, v. 171, p. 81.
86. *Wasserscheid P., Sesing M., Korth W.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 134.
87. *Song C.E., Shim W.H., Roh E.J., Choi J.H.* Chem. Commun., 2000, p. 1695.
88. *Ross J., Xiao J.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 129.
89. *Valkenburg M.H., de Castro C., Hoelderich W.F.* Appl. Catal., A: General, 2001, v. 215, p. 185.
90. *Yeung K.S., Farkas M.E., Qiu Z., Yang Z.* Tetrahedron Letters, 2002, v. 43, p. 5793.
91. *Shen H-Y., Judeh Z.M.A., Ching C.B.* Ibid., 2003, v. 44, p. 981.
92. *Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R.* Chem. Commun., 1998, p. 2245.
93. *Deng Y., Shi F., Beng J., Qiao K. J.* Mol. Catal. A: Chem., 2001, v. 165, p. 33.
94. *Zhao H., Malhotra S.V.* In: Catalysis of Organic Reactions. Ed. D. Morrell. New York: Marcel Dekker, 2002, v. 83, p. 667.
95. *Zhu H.P., Yang F., Tang J., He M.Y.* Green Chem., 2003, v. 5, p. 78.
96. *Fraga-Dubreuil J., Bourahla K., Rahmouni M. e. a.* Catal. Commun., 2002, v. 3, p. 185.
97. Patent WO № 98/47616, 1998.
98. Patent WO № 95/21871, 1995.
99. *Einflot S., Dietrich F.K., De Souza R.F., Dupont J.* Polyhedron, 1996, v. 15(19), p. 3257.
100. *Chauvin Y., Einflot S., Olivier H.* Ind. Eng. Chem. Res., 1995, v. 34, p. 1149.
101. *Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I. J.* Chem. Soc., Chem. Commun., 1990, p. 1715.
102. *Olivier H., Laurent-Gerot P. J.* Mol. Cat. A, 1999, v. 148, p. 43.
103. US Patent № 5550304, 1996.
104. US Patent № 5502018, 1996.
105. Патент Франции № 2611700, 1988.
106. *Chauvin Y., Olivier H. e. a. J.* Catal., 1997, v. 165, p. 275.
107. *Dullius J.E.L., Suarez P.A.Z.* Organometallics, 1998, v. 17, p. 815.
108. US Patent № 5304615, 1994.
109. *Wasserscheid P., Gordon C.M., Hilgers C. e. a.* Chem. Commun., 2001, p. 1186.
110. *Simon L.C., Dupont J., De Souza R.F.* Appl. Catal. A: General, 1998, v. 175, p. 215.
111. *Ellis B., Keim W., Wasserscheid P.* Chem. Commun., 1999, p. 337.
112. *Wasserscheid P., Eichmann M.* Catal. Today, 2001, v. 66, p. 309.
113. *Carlin R.T., Wilkes J.S. J.* Mol. Catal., 1990, v. 63, p. 125.
114. *Mastrorilli P., Nobile C.F., Gallo V. e. a.* Ibid., 2002, v. 184, p. 73.
115. *Calo V., Nacci A., Lopez L., Mannarini N.* Tetrahedron Letts., 2000, v. 41, p. 8973.
116. *Calo V., Nacci A., Monopoli A. e. a.* Tetrahedron, 2001, v. 57, p. 6071.
117. *Hamill N.A., Hardacre C., McMath S.E.J.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 139.
118. *Herrmann W.A., Boehm V.P.W. J.* Organometal. Chem., 1999, v. 572, p. 141.
119. *Hagiwara H., Shimizu Y., Hoshi T. e. a.* Tetrahedron Letts., 2001, v. 42, p. 4349.
120. *Xie X., Lu J., Chen B. e. a.* Ibid., 2004, v. 45, p. 809.
121. *Okubo K., Shirai M., Yokoyama C.* Ibid., 2002, v. 43, p. 7115.
122. *McNulty J., Capretta A., Wilson J. e. a.* Chem. Commun., 2002, p. 1986.
123. *Mathews C.J., Smith P.J., Welton T.* Ibid., 2000, p. 1249.
124. *Mathews C.J., Smith P.J., Welton T. J.* Mol. Catal. A: Chemical, 2000, v. 214, p. 27.
125. *De Bellefon C., Pollet E., Grenouillet P.* Ibid., 1999, v. 145, p. 121.
126. *Boulaire V.L., Gree R.* Chem. Commun., 2000, v. 2, p. 639.
127. *Handy S.T., Zhang X.L.* Org. Letts., 2001, v. 3, p. 233.
128. *Sirieix J., Ossberger M., Betzemeier B., Knochel P.* Synlett, 2000, p. 1613.
129. *Davis J.H., Forrester K.J.* Tetrahedron Letts., 1999, v. 40, p. 1621.
130. *Rajagopal R., Jarikote D.V., Srinivasan K.V.* Chem. Commun., 2002, p. 616.
131. *Jaeger D.A., Tucker C.E.* Tetrahedron Letts., 1989, v. 30, p. 1785.
132. *Fischer T., Sethi A., Welton T., Woolf J.* Ibid., 1999, v. 40, p. 793.
133. *Dubreuil J.F., Bazureau J.P.* Ibid., 2000, v. 41, p. 7351.
134. *Song C.E., Shim W.H., Roh E.J. e. a.* Chem. Commun., 2001, p. 1122.
135. *Calo V., Nacci A., Monopoli A. J.* Molec. Catal., A: Chemical, 2004, v. 214, p. 45.
136. Eur. Patent EP № 0 558 187 B1, 1993.
137. Patent WO № 00/32658, 2000.
138. Patent WO № 00/40673, 2000.
139. US Patent № 6139723, 2000.
140. *Elruth M., Johnson K.E., Patell Y., Simank R.D.* Proc. Electrochem. Soc., 2000, v. 99(41), p. 143.
141. *Adams C.J., Earle M.J., Seddon K.R.* Green Chem., 2000, v. 2, p. 21.
142. *Chauvin Y., Musmann L., Olivier H.* Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, v. 34, № 23/24, p. 2698.
143. Eur. Patent EP № 0 776 880, 1997.
144. *Favre F., Olivier-Bourbigou H., Commereuc D., Saussine L.* Chem. Commun., 2001, p. 1360.
145. *Wasserscheid P., Waffenschmidt H. J.* Mol. Catal. A: Chemical, 2000, v. 164, p. 61.
146. *Wasserscheid P., Waffenschmidt H., Machnitzki P. e. a.* Chem. Commun., 2001, p. 451.
147. *Bronger R.P.J., Silva S.M., Kamer P.C.J., van Leewen P.W.N.M.* Ibid., 2002, p. 3044.
148. *Sellin M.F., Webb P.B., Cole-Hamilton D.J.* Ibid., 2001, p. 781.
149. *Mizushima E., Hayashi T., Tanaka M.* Green Chem., 2001, v. 3, p. 76.
150. *Chauvin Y., Musmann L., Olivier H.* Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1995, v. 34, p. 2698.
151. *Heinen J., Tupayachi M.S., Driessen-Hoelscher B.* Catal. Today, 1999, v. 48, p. 273.
152. *Liu F., Abrams M.B., Baker R.T., Tumas W.* Chem. Commun., 2001, p. 433.
153. *Ellis D.J., Dyson P.J., Parker D.G., Welton T. J.* Mol. Catal., 1999, v. 150, p. 71.
154. *Dyson P.J., Ellis D.J., Parker D.G., Welton T.* Chem. Commun., 1999, p. 25.
155. *Mueller L.A., Dupont J., de Souza R.F.* Makromolec. Chem., Rapid Commun., 1998, v. 19, p. 409.

156. Zhao D., Dyson P.J., Laurency G., McIndoe J.S. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, v. 214, p. 19.
157. Navarro J., Sögi M., Sola E. e. a. Adv. Synth. Catal., 2003, v. 345, p. 280.
158. US Patent № 5637751, 1997.
159. Berthold H., Schotten T., Hunig H. Synthesis, 2002, p. 1607.
160. Wu X., Letuchi Y.A., Eyman D.P. J. Catal., 1996, v. 161, p. 164.
161. Yufit S.S., Zlotin S.G. Proc. Intern. Workshop on Green Chemistry, Venice, 2002, p. 30–36.
162. Brown R.J.C., Dyson P.J., Ellis D.J., Welton T. Chem. Commun., 2001, p. 1862.
163. Chauvin Y., Olivier H. CHEMTECH, 1995, p. 26.
164. Buijsman R.C., van Vuuren E., Sterreburg J.C. Org. Letts., 2001, v. 3, p. 3785.
165. Semeril D., Olivier-Bourbigou H., Bruneau C., Dixneuf P.H. Chem. Commun., 2002, p. 146.
166. Audic N., Clavier H., Maudeit M., Guilleman J.-C. J. Am. Chem. Soc., 2003, v. 125, p. 9248.
167. Csihony S., Fischmeister C., Bruneau C. e. a. New J. Chem., 2002, v. 26, p. 1667.
168. Vasnev A.V., Greish A.A., Kustov L.M. Mendeleev Communication, 2004, p. 59.
169. Vasnev A.V., Greish A.A., Kustov L.M. Proc. Int. Conf. «Green solvents in synthesis», Bruchsal, October, 2004, p. 137.
170. Patent WO № 00/37400, 2000.
171. Boon J.A., Lander S.W., Levisky J.A. e. a. Proc. Electrochem. Soc., 1987, v. 87, № 7, p. 979.
172. Howarth J. Tetrahedron Letts., 2000, v. 41, p. 6627.
173. Owens G.S., Abu-Omar M.M. Chem. Commun., 2000, p. 1165.
174. Wolfson A., Wuyts S., de Vos D. e. a. Tetrahedron Letts., 2002, v. 43, p. 8107.
175. Seddon K.R., Stark A. Green Chem., 2002, v. 4, p. 119.
176. Farmer V., Welton T. Ibid., 2002, v. 4, p. 97.
177. Yanada R., Takemoto Y. Tetrahedron Letts., 2002, v. 43, p. 6849.
178. Arnautov S.A. Synth. Met., 1997, v. 84, p. 295.
179. Zhang S., Zhang Z.C. Green Chem., 2002, v. 4, p. 376.
180. Boesmann A., Datshevich L., Jess A. e. a. Chem. Commun., 2001, p. 2494.
181. Song C.E. Ibid., 2004, p. 1033; Kim K.W., Song B. e. a. Org. Lett., 2001, v. 3, p. 1507.
182. Monteiro A.L., Zinn F.K., De Souza R.F., Dupont J. Tetrahedron: Asymmetry, 1997, v. 8, № 2, p. 177.
183. Wasserscheid P., Boesmann A., Bolm C. Chem. Commun., 2002, p. 200.
184. Ishida Y., Miyauki H., Saigo K. Ibid., 2002, p. 2240.
185. Earle M.J., McCormac P.B., Seddon K.R. Green Chem., 1999, v. 1, p. 23.
186. Wolfson A., Vankelecom I.F.J., Jacobs P.A. Tetrahedron Letts., 2003, v. 44, p. 1195.
187. Song C.E., Roh E.J. Chem. Commun., 2000, p. 837.
188. Branco L.C., Afonso C.A.M. Ibid., 2002, p. 3036.
189. Loh T.P., Feng L.C., Yang H.Y., Yang J.Y. Tetrahedron Letts., 2002, v. 43, p. 8741.
190. Kotrusz P., Kmentova I., Gotov B. e. a. Chem. Commun., 2002, p. 2510.
191. Kmentova I., Gotov B., Solcaniova E., Toma S. Green Chem., 2002, v. 4, p. 103.
192. Rosa J.N., Santos A.G., Afonso C.A.M. J. Mol. Catal., A: Chemical, 2004, v. 214, p. 161.
193. Cordova A. Tetrahedron Letts., 2004, v. 45, p. 3949.
194. Davis D.L., Kandola S.K., Patel R.K. Tetrahedron: Asymmetry, 2004, v. 15, p. 77.
195. Song C.E., Oh C.R., Roh E.J., Choo D.J. Chem. Commun., 2000, p. 1743.
196. Baleizao C., Gigante B., Garcia H., Corma A. Green Chem., 2002, v. 4, p. 272.
197. Baudequin C., Plaquevent J.-C., Audouard C., Cahard D. Ibid., 2002, v. 4, p. 584.
198. Nara S.J., Harjani J.R., Salunkhe M.M. e. a. Tetrahedron Letts., 2003, v. 44, p. 1371.
199. Lozano P., De Diego T., Carrie D. e. a. J. Mol. Catal., B: Enzymatic, 2002, v. 754, p. 1.
200. Reetz M.T., Wiesenhoefer W., Francio G., Leitner W. Chem. Commun., 2002, p. 992.
201. Howarth J., James P., Dai J. Tetrahedron Letts., 2001, v. 42, p. 7517.
202. Kitazume T., Jiang Z., Kasai K. e. a. J. Fluorine Chem., 2003, v. 121, p. 205.
203. Ren R.X., Zueva L.D., Ou W. Tetrahedron Letts., 2001, v. 42, p. 8441.
204. Peng J., Deng Y. Ibid., 2001, v. 42, p. 403.
205. Deetlefs M., Raubenheimer H.G., Esterhuysen M.W. Catal. Today, 2002, v. 72, p. 29.
206. Howarth J., James P., Dai J. Tetrahedron Letts., 2000, v. 41, p. 10319.
207. Cacchi S., Fabrizi G., Goggiani A. e. a. Ibid., 2002, v. 43, p. 5537.
208. Dell'Anna M.M., Gallo V., Mastrorilli P. e. a. Chem. Commun., 2002, p. 434.
209. Dubreuil J.F., Bazureau J.P. Tetrahedron Letts., 2000, v. 41, p. 7351.
210. Wheeler C., West K.N., Liotta C.L., Eckert C.A. Chem. Commun., 2001, p. 887.
211. Judeh Z.M.A., Shen H.Y., Chi B.C. e. a. Tetrahedron Letts., 2002, v. 43, p. 9381.
212. Sima T., Guo S., Shi F., Deng Y. Ibid., 2002, v. 43, p. 8145.
213. Howarth J., James P., Deng J. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2004, v. 214, p. 143.
214. Zudeh Z.M.A., Ching C.B., Bu J., McCuskey A. Tetrahedron Letts., 2002, v. 43, p. 5089.
215. Calo V., Nacci A., Lopez L., Napola A. Ibid., 2001, v. 42, p. 4701.
216. Kabalka G.W., Venkataiah B., Das B.C. Green Chem., 2002, v. 4, p. 472.
217. Fraga-Dubreuil J., Bazureau J.P. Tetrahedron Letts., 2001, v. 42, p. 6097.
218. Gordon C.M., McCluskey A. Chem. Commun., 1999, p. 1431.
219. Aggarwal V.K., Emme I., Mereu A. Ibid., 2002, p. 1612.
220. Mohile S.S., Potdar M.K., Salunkhe M.M. Tetrahedron Letts., 2003, v. 44, p. 1255.
221. Wu J.X., Beck B., Ren R.X. Ibid., 2002, v. 43, p. 387.
222. Morrison D.W., Forbes D.C., Davis J.H. Ibid., 2001, v. 42, p. 6053.
223. Jadav J.S., Reddy B.V.S., Sreedhar P. Green Chem., 2002, v. 4, p. 436.
224. Chen W., Xu L., Chatterton C. e. a. Chem. Commun., 1999, p. 1247.
225. Eur. Patent EP № 1310472 A1, 2002.
226. Ксенофонтов В.А. Дисс. ... канд. хим. наук, Москва, ИОХ РАН, 2003.
227. Ксенофонтов В.А., Пряхин А.Н., Кустов Л.М., Лунин В.В. Катализ в промышленности, 2003, т. 5, с. 29.
228. Ксенофонтов В.А., Пряхин А.Н., Кустов Л.М., Лунин В.В. Там же, 2003, т. 6, с. 37.
229. Ксенофонтов В.А., Кустов Л.М. Eur. J. Chem., Catalysis, 2003, v. 1, № 3, p. 305.