

УДК 541.48-143:542.61

Применение ионных жидкостей в экстракции

И. В. Плетнев, С. В. Смирнова, К. С. Хачатрян, В. В. Зернов

ИГОРЬ ВЛАДИМИРОВИЧ ПЛЕТНЕВ — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ. Область научных интересов: экстракция, координационная химия и химия комплексов «гость—хозяин».

СВЕТЛАНА ВАЛЕРЬЕВНА СМИРНОВА — кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ. Область научных интересов: экстракция, ионные жидкости.

КРИСТИНЕ СУРЕНОВНА ХАЧАТРЯН — аспирант кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ. Область научных интересов: ионные жидкости.

ВЛАДИМИР ВЛАДИМИРОВИЧ ЗЕРНОВ — младший научный сотрудник Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН. Область научных интересов: хемотрифика.

119899 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, тел. (095)939-54-64, E-mail pletnev@analyt.chem.msu.ru

Экстракция — один из важнейших методов выделения и разделения веществ, широко используемый в технологии и анализе. Почти всегда в жидкость-жидкостной экстракции используют несмешивающиеся с водой органические растворители, которые, однако, имеют ряд недостатков (горючесть, взрывоопасность и т.п.), что делает метод в целом мало пригодным для современных «чистых» производственных процессов и технологий.

Интересной альтернативой классическим растворителям могут стать ионные жидкости (ИЖ) — расплавы некоторых органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они негорючие, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и нетоксичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток. Благодаря своим свойствам, ИЖ экологичны, т.е. «дружественны окружающей среде» (green chemistry) [1].

Пока исследования ИЖ ведутся в основном в области органической химии, катализа и электрохимии ([1], настоящий выпуск РХЖ), примеры использования их для разделения и выделения еще немногочисленны. Но уже ясно, что уникальный набор свойств ИЖ открывает широкие перспективы. Так, в экстракции ионов, помимо прочих преимуществ, ИЖ интересны тем, что их компоненты могут служить гидрофобными противоионами, причем поставляемыми в весьма высокой концентрации.

Данная статья — одна из первых попыток обзора имеющихся на сегодняшний день сведений о применении ИЖ в экстракции; использованы как литературные, так и собственные данные авторов.

Экстракция ионов металлов

Для экстракции ионов металлов в ИЖ практически всегда, как и в случае обычных растворителей, требуется подходящий комплексообразующий реагент с

достаточной гидрофобностью. Естественно, что для извлечения различных ионов с помощью ИЖ использовали реагенты, хорошо зарекомендовавшие себя при экстракции в обычные растворители.

Опубликовано несколько работ, посвященных извлечению **щелочных и щелочноземельных** металлов с краун-эфирами. По-видимому, первая из них принадлежит группе исследователей из Окриджской национальной лаборатории (США), сообщившей об экстракции двухвалентного **стронция** из азотнокислых растворов в различные ИЖ [2]. Очевидная конечная цель — создание новых схем переработки ядерных отходов.

ИЖ вообще потенциально интересны для радиохимических приложений по ряду причин. Так, при работе с растворами делящихся элементов (Pu, U) важно, чтобы не была случайно достигнута критическая масса — в противном случае может возникнуть спонтанная реакция деления (эту опасность продемонстрировала авария 1999 г. на установке по производству ядерного горючего в Токаимура, Япония). Критическая масса зависит от природы растворителя и концентрации элемента в растворе, поскольку от них зависят условия распространения нейтронов. Для плутония в водных растворах опасность спонтанной реакции полностью устраняется (критическая масса стремится к бесконечности) лишь при концентрации Pu менее 8 г/л, что слишком мало для технологических приложений. Для ионных жидкостей пороговая концентрация оказалась значительно выше (это связано, в частности, с заметно меньшей, чем у воды, плотностью ИЖ по водороду): например, для тетрафторбората метилэтилмидазолия она составляет 1000 г/л [3].

В большинстве работ в качестве ИЖ использовали в основном гексафторфосфат 1-бутил-3-метилмидазолия, BMImPF_6 . Экстракцию проводили в присутствии растворенного в ИЖ краун-эфира дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6, смесь диастереомеров), прочно связывающего стронций. В отсутствие краун-эфира извлечение незначительно, а с ним получены высокие значения коэффициентов распределения. Так, для BMImPF_6 $D_{Sr} = 24$, для бис(трифлил)имида

1-метил-3-этилимидазолия $D_{Sr} = 1,1 \cdot 10^4$. Последнее значение на три—четыре (!) порядка выше, чем значения, характерные для экстракции стронция с краун-эфирами в обычные растворители.

Экстракция существенно зависит от строения катионной части ИЖ. Для ИЖ на основе замещенного по С(2) имидазолия извлечение всегда ниже, чем для соответствующих незамещенных аналогов. Например, метилирование $VMImPF_6$ по С(2) снижает коэффициент распределения стронция в шесть раз [2]. Причина, по-видимому, кроется в возможности образования водородной связи между экстрагируемым соединением и «кислым» протоном при С(2) незамещенного имидазолия (не очень ясно, правда, какой атом (группа) при этом выступает акцептором протона). Важна и природа аниона ИЖ: в случае бис(трифторметилсульфонил)имида (иначе бис(трифлил)имида или Tf_2N^-) коэффициенты распределения несколько выше, чем в случае PF_6^- .

Авторы пионерской работы [2] не изучали физико-химию экстракции подробно, а лишь ограничились сообщением о рекордных коэффициентах распределения. Механизм экстракции и строение экстрагируемого комплекса были исследованы в серии последующих работ Дитца с сотр. [4—6].

Эти авторы обратили внимание на несоответствие экстракции в ИЖ классическому механизму экстракции в обычные растворители, включающему извлечение ионного ассоциата или нейтрального координационно-сольватированного соединения общей формулы $Sr(ДЦГ18К6)(NO_3)_2$ (разница между двумя этими вариантами только в наличии или отсутствии непосредственной координации нитрат-ионов к металлу). Действительно, такой механизм подразумевает, что извлечение стронция должно возрастать с увеличением концентрации нитрат-иона в водной фазе. Однако экспериментально наблюдается обратное: извлечение падает. Более того, переход от азотнокислых к хлоридным или сульфатным средам практически не сказывается на извлечении стронция, то есть анионы водной фазы явно не участвуют в образовании экстрагируемого соединения. Можно было бы предположить, что заряд катионного комплекса $Sr(ДЦГ18К6)^{2+}$ компенсируется анионами ИЖ, которые всегда в некотором количестве переходят в воду при контакте фаз; однако и это не согласуется с экспериментальными зависимостями. Таким образом, остается заключить, как и сделали авторы [4], что имеет место катионообменная экстракция: катионный комплекс стронция с краун-эфиром переходит в органическую фазу, вытесняя эквивалентное количество катионной составляющей ИЖ в воду. Очевидно, именно нестандартным механизмом экстракции и объясняются высокие коэффициенты распределения.

Это не означает полной невозможности извлечения ионного ассоциата или координационно-сольватированного соединения. Действительно, впоследствии оказалось, что такой альтернативный механизм реализуется, но для других ИЖ, причем эффективность экстракции при этом заметно снижается [6]. При удлинении алкильной цепочки катиона метилалкилимидазолия в ионных жидкостях на основе аниона бис(трифлил)имида механизм экстракции стронция(II) в присутствии ДЦГ18К6 постепенно меняется с катионообменного на экстракцию ионных ассоциа-

тов. Такое поведение качественно вполне понятно: с удлинением радикала гидрофобность катиона ИЖ растет и вероятность его вытеснения в воду при ионном обмене снижается.

Ниже приведены степени извлечения R нитрата и стронция для ИЖ с различными алкильными заместителями (при ионообменной экстракции степень извлечения нитрата должна быть равна нулю, при экстракции ионного ассоциата должна соответствовать степени извлечения металла):

	$R_{Sr}, \%$	$R_{NO_3}, \%$
C_5	96,5	9
C_6	82,6	16,1
C_8	39,0	20,9
C_{10}	20,2	20,0

Любопытно строение экстрагирующегося комплекса. Методом EXAFS-спектроскопии нитратных атомов кислорода в координационной сфере металла не обнаружено [5, 6], т.е. наблюдается экстракция ионного ассоциата $[Sr(ДЦГ18К6)]^{2+}(NO_3^-)_2$, а не координационно-сольватированного соединения $[Sr(ДЦГ18К6)(NO_3)_2]$ (отметим, что в случае экстракции в октанол-1 образуется координационно-сольватированное соединение, в котором ион стронция окружен десятью атомами кислорода: шесть от краун-эфира и четыре от двух нитрат-ионов).

Для экстракции **щелочных металлов** с краун-эфирами в ИЖ, видимо, действуют те же закономерности [7, 8]. Так, Баргш и сотр. [7] показали, что на извлечение Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ и Cs^+ в виде комплексов с ДЦГ18К6 не влияет анионный состав водной фазы (ИЖ — гексафторфосфаты метилалкилимидазолия, от бутил- до нонилпроизводного; при удлинении алкильной цепочки извлечение снижается). Селективность экстракции обычна для краун-эфиров: $K^+ > Rb^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$. Роджерс и сотр. [9], изучавшие распределение Na^+ , Cs^+ и Sr^{2+} с различными краун-эфирами в гексафторфосфаты метилалкилимидазолия отметили сложность согласованного описания экстракции, вызванную, в частности, изменением свойств ИЖ при контакте с водными растворами различного состава. Так, с ростом концентрации нитрата натрия содержание воды в ИЖ снижается, а с увеличением концентрации HNO_3 — сначала снижается, а затем (при концентрациях $1 \div 10$ моль/л) увеличивается. Симбатно изменяется и коэффициент распределения Sr^{2+} .

По-видимому, эти данные можно объяснить одно-временным проявлением эффектов высаливания и экстракции HNO_3 (известно, что она может сопровождаться сверхстехиометрической соэкстракцией воды). Дополнительный осложняющий фактор — возможность гидролиза гексафторфосфат-аниона.

Опубликованы данные [10] о распределении катионов металлов Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , и Fe^{3+} между $VMImPF_6$, $C_6-MImPF_6$ и водой в присутствии органических реагентов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) и 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола (ТАН). Как и в случае обычных растворителей, извлечение катионов металлов реагентами ПАН и ТАН сильно зависит от pH; коэффициенты распределения увеличиваются на два порядка в интервале pH от 1 до 13. Это позволяет извлекать металлы из щелочных водных растворов и реэкстрагировать кислыми.

Китайские исследователи [11] изучили экстракцию ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+}) в VMImPF_6 с дитизоном. И здесь вид pH-зависимостей аналогичен наблюдаемому при использовании традиционных растворителей, например хлороформа, — извлечение растёт с увеличением pH, постепенно выходя на плато. Интересно, однако, что для всех катионов кривые экстракции в ИЖ смещены влево относительно хлороформа. Так, для двухвалентного свинца pH_{50} при переходе от хлороформа к ИЖ уменьшается более чем на единицу. Иными словами, экстракция в ИЖ более эффективна. Авторы связывают это с увеличением содержания депротонированной формы дитизона, необходимой для образования экстрагирующегося соединения, в органической фазе в случае ИЖ, что подтверждается спектральными данными (спектр раствора дитизона в ИЖ подобен спектру комплекса). Как и в случае обычных растворителей, можно разделять ионы металлов, пользуясь различием в pH-зависимостях экстракции. Отметим интересную методическую деталь: авторы работы [11] вводили в водную фазу добавку ацетонитрила (10%), чтобы облегчить растворение дитизона; возможно, присутствие этого растворителя снижало вязкость контактирующей с водой ИЖ, что благоприятно сказывалось на экстракции.

Опубликованы сведения об экстракции трехвалентных лантаноидов [12] и актиноидов [13] с октил(фенил)-N,N-диизобутилкарбамилметилфосфиноксидом в VMImPF_6 . Экстракция лантаноидов эффективнее, чем при использовании *n*-додекана (применяется в промышленности в качестве растворителя указанного реагента). Металлы можно реэкстрагировать водными растворами, содержащими смесь лимонной кислоты, муравьиной кислоты и гидразина. Интересно, что экстракция с этим нейтральным реагентом требует присутствия противоиона, как правило, избытка нитрата (молярные концентрации азотной кислоты). Однако в случае ИЖ высокое извлечение лантаноидов наблюдается уже из растворов, приготовленных на деионизированной воде. Авторы полагают, что заряд катионного комплекса металла компенсирует гексафторфосфат-анион, компонент ИЖ.

Роджерс с сотр. [14] применили для экстракции ионов двухвалентных ртути и кадмия специально синтезированные ИЖ на основе катионов алкилимидазолия с дополнительными комплексообразующими группами — тиоэфирной, тиокарбамидной и карбамидной. Коэффициенты распределения для Hg^{2+} всегда несколько выше, чем для Cd^{2+} . Для катиона Hg^{2+} экстракция уменьшается в следующем ряду ИЖ, содержащих функциональные группы: карбамид > тиокарбамид с объемным алкильным заместителем > тиоэфир > тиокарбамид; для Cd^{2+} : тиокарбамид с объемным алкильным заместителем > тиоэфир > карбамид > тиокарбамид.

Такой подход — создание «специализированных» (task-specific) комплексообразующих ИЖ, вместо использования комбинации ИЖ + комплексообразующий реагент — имеет свои достоинства и недостатки. Разумеется, он подразумевает удорожание и без того не очень дешевых растворителей. Это, однако, может быть не столь критичным в ряде технологических задач, где часто требуется не допускать потерь экстракционного реагента из фазы органического растворите-

ля: совмещение двух функций «в одной молекуле» может здесь оказаться весьма выгодным.

Экстракция органических соединений

Экстракция органических соединений в ИЖ исследована, пожалуй, лучше, чем экстракция ионов металлов. Авторы первой работы в этой области [15] изучали распределение ряда ароматических соединений (фталевая кислота, анилин, 4-гидроксibenзойная кислота, салициловая кислота, бензойная кислота, бензол, хлорбензол, 1,2,4-трихлорбензол, 1,4-дихлорбензол, 4,4'-дихлорбифенил) между ИЖ VMImPF_6 и водой при pH = 1,77, 6,54 и 11 (NH_3). Результаты сравнили с данными о распределении соответствующих соединений в системе *n*-октанол—вода (*P*): в случае ИЖ коэффициенты распределения обычно на порядок ниже.

Для ионизирующихся соединений максимум извлечения соответствует незаряженным (молекулярным) формам соединений. Такое поведение зафиксировано и для распределения красителя тимолового синего между водой и VMImPF_6 : извлечение максимально в кислой области, где доминирует нейтральная форма [16]. Поскольку ионные формы тимолового синего окрашены по-разному (нейтральная — красная, анион — желтый, дианион — синий), распределение удается наблюдать визуально. Удлинение алкильного радикала в катионе ИЖ приводит к существенному росту извлечения всех форм, в том числе, что любопытно, и дианиона. Так, для ИЖ с октильным радикалом синяя форма (pH = 14) распределяется поровну между водой и ИЖ (для обычной бутильной ИЖ $\lg D < -1$).

Интересная методическая деталь: авторы цитируемой работы для регулирования pH наряду с кислотами и щелочами использовали «более дружественный для окружающей среды» подход: барботирование CO_2 или NH_3 . Еще одна методическая новинка — использование твердого, но низкотемпературного (38 °C) децильного производного метилимидазолия для экстракции при нагревании с захватом красителя твердой фазой при последующей кристаллизации.

Роджерс с сотр. [17] синтезировали и исследовали свойства гексафторфосфатов и других солей (BF_4^- , I^- , Cl^- , TF_2N^-) метилалкилимидазолиев в качестве ИЖ. С удлинением алкильного радикала (от бутила до октила) гидрофобность и вязкость ионных жидкостей растёт. Что касается экстракции, то распределение в октильную ИЖ мало отличается от распределения в VMImPF_6 . Синтезированы и исследованы как экстрагенты и соли *N*-алкилизохинолина [18]; в целом экстракция в них несколько эффективнее, чем в VMImPF_6 .

Авторы настоящей статьи систематически исследовали экстракцию органических соединений различных классов в VMImPF_6 (и, в меньшей степени, в другие ИЖ). Изучали распределение фенолов (нитро-, хлорфенолов, нафтолов, полифенолов), кетонов (ацетил-ацетон, бензоилацетон), кислот (салициловая кислота), аминов (анилин, нафтиламин, *o*-толуидин), и катехоламинов (адреналин, добутамин), органических реагентов (8-оксихинолин, 1-нитрозо-2-нафтол, диметилглиоксим). Концентрации экстрагируемых соединений лежали в пределах 10^{-5} – 10^{-4} M, время установления экстракционного равновесия составляло не

Таблица 1
Степени извлечения *R* органических соединений в VMImPF_6 в оптимальных условиях (наши данные; $V_o : V_v = 1 : 3$)

Соединение	<i>R</i> , %
Фенол	79
4-Нитрофенол	87
2,4-Динитрофенол	90
2,6-Динитрофенол	91
Пикриновая кислота	91
4-Хлорфенол	96
1-Нафтол	95
2-Нафтол	93
Пирокатехин	58
Резорцин	20
Анилин	80
1-Нафтиламин	94
<i>o</i> -Толуидин	90
8-Гидроксихинолин	86
1-Нитрозо-2-нафтол	96
Диметилглиоксим	65
Ацетилацетон	68
Бензоилацетон	98
Салициловая кислота	87
Адреналин	11
Добутамин	78

более 15 мин. Степени извлечения соединений в оптимальных условиях приведены в табл. 1.

Экстракция большинства изученных **фенолов** наиболее эффективна в области $\text{pH} < \text{p}K_a$, что свидетельствует об извлечении нейтральных форм. 4-Нитрофенол, 2,4- и 2,6-динитрофенолы, пикриновая кислота, 4-хлорфенол, 1- и 2-нафтолы экстрагируются в ионную жидкость количественно (степени извлечения превышают 90% при соотношении объемов органической (V_o) и водной (V_v) фаз V_o/V_v , равном 1/3). Для незамещенного фенола и полифенолов значения степеней извлечения ниже, что, вероятно, объясняется высокой гидрофильностью этих соединений. В некоторой степени фенолы извлекаются и в анионной форме, $\text{pH} > \text{p}K_a$ (например, для 1-нафтола при $\text{pH} > 10$ степень извлечения составляет 40%). Пикриновая кислота экстрагируется в анионной форме количественно.

Степени извлечения резорцина, пирокатехина, а также диметилглиоксима невелики, что, по-видимому, связано с высокой гидрофильностью этих соединений. 8-Гидроксихинолин и

1-нитрозо-2-нафтол экстрагируются количественно при $\text{pH} = 6 \div 9$ и $1 \div 9$ в молекулярной форме, соответственно. Это иллюстрирует приведенная на рис. 1 pH -зависимость.

Аминосоединения (анилин, нафтиламин, *o*-толуидин) количественно экстрагируются из щелочных водных растворов, т.е. также в молекулярной форме.

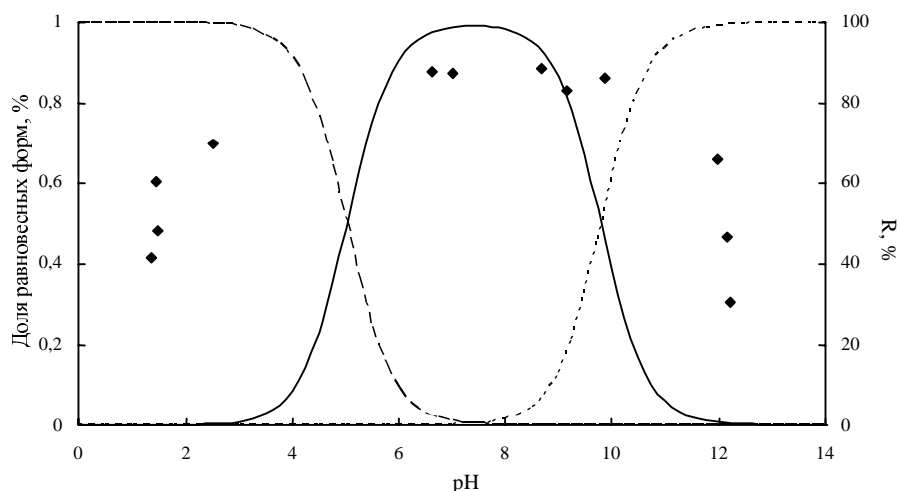
Неожиданно некоторые соединения, в частности, **катехоламины и аминокислоты**, хорошо извлекаются в VMImPF_6 не в молекулярной, а в катионной форме. Так, адреналин и добутамин извлекаются в ионной форме в области $\text{pH} = 1 \div 7$.

Различие механизмов экстракции позволяет влиять на селективность. Так, аминокислоты или катехоламины можно извлекать из кислых сред в катионной форме на фоне ароматических аминов (для экстракции которых в нейтральной форме нужны более щелочные среды).

Более подробно остановимся на практически важной экстракции **аминокислот** [19]. Аминокислоты ($2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) экстрагируются в ионную жидкость в присутствии краун-эфира ДЦГ18К6, причем области максимальной экстракции соответствуют интервалам существования аминокислот в виде катионов (рис. 2). Экстракция количественна (концентрация аминокислот $2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) при концентрациях ДЦГ18К6 выше 0,05 *M*. Для аминокислот Trp, Leu, Gly, Ala соотношение аминокислота : ДЦГ18К6 в экстрагирующемся соединении составляет 1 : 1, для Lys и Arg на одну молекулу лизина или аргинина приходится две молекулы краун-эфира (при $\text{pH} = 2$ основная часть этих аминокислот присутствует в растворе в виде двухзарядных катионов).

В экстракционную систему анионы—партнеры специально не вводили, поэтому противоионами катионам аминокислоты в органической фазе служат собственные анионы ионной жидкости — PF_6^- . Изучение экстракции из хлороводородных и азотнокислых растворов показало, что дополнительные анионы водной фазы на экстракцию не влияют.

Ввиду того, что в отсутствие ДЦГ18К6 экстракция аминокислот незначительна, его роль как комплексо-

Рис. 1. Зависимость экстракции 8-гидроксихинолина в VMImPF_6 от pH

..... анион, — молекула, - - - катион, ◆ — 8-гидроксихинолин

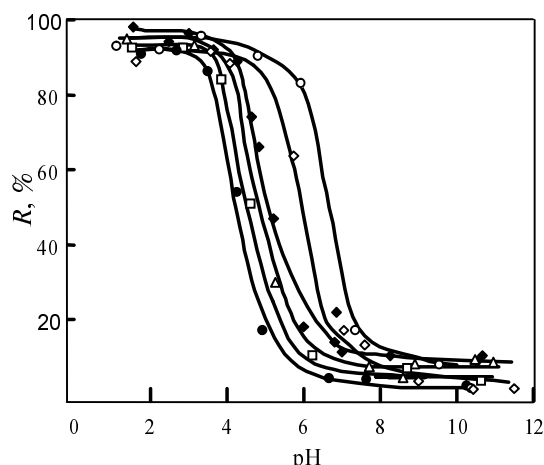


Рис. 2. Зависимость экстракции аминокислот в VMImPF₆ от pH

♦ — Trp, Δ — Gly, □ — Leu, ● — Ala, ○ — Lys; ◇ — Arg

образующего реагента бесспорна. Очевидно, в ионной жидкости, как и в обычном растворителе, осуществляется взаимодействие между протонированной аминогруппой аминокислоты и кислородсодержащим кольцом краун-эфира за счет образования водородных связей. Экстракция описывается обменной реакцией, в результате которой катион комплекса аминокислоты с краун-эфиром переходит в органическую, а катион бутилметилимидазолия — в водную фазу.

Применение ИЖ для экстракции аминокислот позволило добиться практически количественного извлечения (экстракция количественна даже для глицина и других весьма гидрофильных аминокислот). Аминокислоты можно количественно реэкстрагировать щелочными водными растворами (pH > 9). Экстракционную систему на основе ионной жидкости с успехом применяли для извлечения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства. Этот метод выгодно отличается от экстракции в традиционные растворители — время достижения равновесия не превышает 15 мин, эффективность извлечения из растворов сложного состава велика, кроме того, исключается образование эмульсий.

Для ряда соединений (фенол, *n*-нитрофенол, резорцин, анилин, добутамин, адреналин) нами исследована

экстракция в другие ИЖ — соли метилированного по С(2) аналога бутилметилимидазолия VM₂Im и трифлилимидные (Tf₂N) соли. Оказалось, что извлечение всегда падает в следующем ряду (табл. 2):



Учитывая, что трифлилимидные ИЖ заметно менее вязкие, чем гексафторфосфатные (и не подвержены гидролизу), они наиболее перспективны для экстракции.

Нами показано, что экстракция в ИЖ может иметь аналитическое применение, в частности, уникальная электропроводность этих растворителей позволяет проводить электрохимическое определение экстрагированных соединений непосредственно в экстракте, без добавления фонового электролита или реэкстракции. Разработаны методы гибридного экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов и фенолов.

Ряд работ по экстракции ориентирован на технологические (биотехнологические или нефтехимические) приложения. Авторы [20] изучили распределение **бутанола** в системе вода—VMImPF₆ (или октильный аналог). Конечная цель — создание новых методов выделения спиртов из биомассы микробиологического производства. Коэффициенты распределения бутанола в бутильную и октильную ИЖ составили 0,85 и 0,92, соответственно. Изучали также возможность выделения бутанола из раствора в октильной ИЖ выпариванием при низком давлении (pervaporation) через полидиметилсилоксановую мембрану; выяснено, что дистилляция представляет более экономичный способ выделения бутанола из ИЖ.

Упомянем в связи с этой работой еще несколько, посвященных использованию мембран для выделения веществ из растворов в ИЖ [21] и применению мембран, модифицированных ИЖ, для разделения органических соединений [22, 23]. Для выделения веществ из ИЖ использовали и экстракцию сверхкритическим диоксидом углерода [24—26].

В заключение отметим несколько работ, касающихся применения ИЖ для экстракции из неводных растворов. Авторы [27] использовали ИЖ — триоидиды этил- и бутилметилимидазолия для извлечения **толуола** из гептана (работа ориентирована на нефтехимические приложения). Авторы [28] применили различные ИЖ для глубокого обессеривания дизельного топлива экстракцией **серосодержащих соединений**.

На что похожи ионные жидкости?

Накопленные к сегодняшнему дню данные об экстракции в ИЖ позволяют попытаться понять, на какие растворители похожи ионные жидкости.

Нас интересует только вопрос о сходстве по экстракционному поведению. Упомянем, однако, ряд работ, в которых сходство ИЖ с другими растворителями измерялось при помощи сольватохромных и флуоресцентных зондов, регистрирующих полярность или различные параметры сольватационной способности [29—31].

В литературе часто упоминается (например, [15]), что по экстрагирующей способности ионные жидкости сходны с *n*-окта-

Таблица 2

Степени извлечения органических соединений в ИЖ (VMImPF₆, VMImTf₂N, VM₂ImPF₆, VM₂ImTf₂N) в оптимальных условиях (наши данные; V₀ : V_в = 1 : 3)

Соединение	VMImPF ₆	VMImTf ₂ N	VM ₂ ImPF ₆	VM ₂ ImTf ₂ N
Фенол	79	87	82	92
<i>n</i> -Нитрофенол	87	90	86	92
Резорцин	20	42	12	68
Анилин	80	81	80	90
Добутамин	78	94	71	97
Адреналин	11	13	11	15

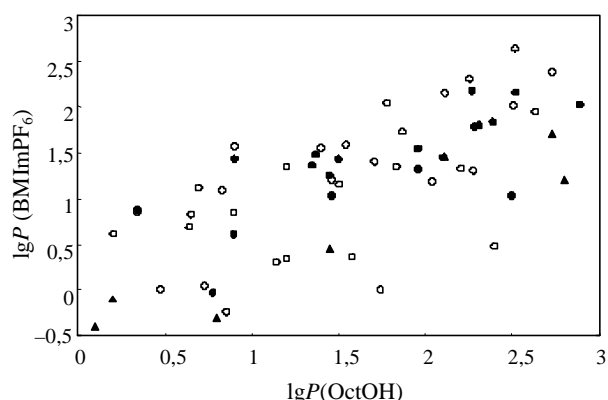


Рис. 3. Корреляция между коэффициентами распределения нейтральных органических соединений из воды в VMImPF₆ и в *n*-октанол [34].

Литературные [17, 32, 33] и наши данные показаны разными маркерами

нолом. Здесь, однако, надо сделать две оговорки. Во-первых, речь идет об экстракционной способности только по отношению к нейтральным органическим соединениям; выше неоднократно отмечалось, что специфика ИЖ проявляется в способности к ионообменной экстракции, особенно катионов. Во-вторых, корреляция с октанолом не очень хорошая (рис. 3).

Недавно Абрахам и Роджерс [35], применив множественный регрессионный анализ, определили параметры растворителей—ИЖ, в частности VMImPF₆, а именно параметры общего уравнения Абрахама [36]:

$$\lg D = c + eE + sS + aA + bB + vV$$

и сравнили их с параметрами обычных экстракционных растворителей. В этом уравнении $\lg D$ — логарифм коэффициента распределения вода—растворитель; большими буквами обозначены параметры растворенного вещества (табулированы для многих соединений), маленькими — коэффициенты, учитывающие свойства растворителя; E — избыточная молярная рефракция, S — мера дипольности/поляризуемости; A и B — характеристики протонодонорной и протонакцепторной способности при образовании водородной связи соответственно; V — исключенный объем по МакГовану.

Применив затем методы многомерного статистического анализа (анализ главных компонент, нелинейное шкалирование), определили «расстояние» от ИЖ до семи несмешивающихся с водой растворителей. Оказалось, что ближе всего к VMImPF₆ находится октанол. Еще лучше корреляция экстракционного поведения для системы вода—ИЖ и двухфазной водной системы на основе полиэтиленгликоля ПЭГ-2000 и сульфата аммония. К сожалению, ряд важных моментов анализа сходства в статье не уточняется (неясно, например, по каким «реперным» экстрагирующимся соединениям определяли параметры в каждом случае).

Параллельно параметры растворителя в уравнении Абрахама для VMImPF₆ определили Армстронг с сотр. [33] (эти авторы, используя метод ГЖХ, исследовали также сольватационные свойства ряда других ИЖ [37—39]). На основе найденных параметров проведено сравнение, прежде всего с октанолом, способности ИЖ к сольватации по различным механизмам.

Ниже приведены указанные значения параметров и данные для октанола:

	VMImPF ₆		октанол
	[33]	[35]	[40]
c	1,79	−0,17	0,088
e	1,29	0,45	0,562
s	−0,73	0,23	−1,054
a	−0,76	−1,76	0,034
b	−2,39	−1,83	−3,46
v	0,64	2,150	3,814

Сравнение весьма поучительно: данные разных авторов резко различаются. У двух коэффициентов не совпадает даже знак! (Списать эти расхождения на различие в деталях записи уравнения Абрахама нельзя — обе группы авторов приводят одинаковые параметры для октанола).

Причины столь сильного различия не ясны. Возможно, дело в разных — и в не очень представительных — наборах реперных веществ; возможно также различие в деталях экстракционного эксперимента, использованного для определения коэффициентов распределения. В любом случае обсуждать значения параметров и сопоставлять их с параметрами других растворителей (это, конечно, делали авторы обеих цитированных работ) пока преждевременно.

По-видимому, не следовало бы вообще пытаться извлечь из экстракционных данных параметры растворителя (при подгонке под заданное уравнение погрешность может весьма прихотливо распределяться «по параметрам»), а напрямую сопоставлять коэффициенты распределения. Такой подход использовали авторы настоящей статьи.

Мы выполнили анализ литературных [17, 32, 33, 34] и собственных данных о коэффициентах распределения нейтральных органических соединений из воды в VMImPF₆ и в 48 других органических растворителей. Приведем краткое изложение результатов (более подробная публикация о классификации экстракционных растворителей последует).

В качестве меры сходства экстракционных свойств каждой пары растворителей мы использовали коэффициент корреляции Пирсона между значениями $\lg D$ для одних и тех же реперных соединений. Заметим, что высокое значение коэффициента корреляции для пары растворителей не означает, что коэффициенты распределения в них одного и того же вещества будут близки по абсолютной величине; оно означает, что при переходе от вещества к веществу коэффициенты распределения будут меняться сходным образом.

Общее число рассмотренных экстрагируемых веществ составило 4777. Всего проанализировано 10198 значений $\lg D$ (4,36% от общего числа возможных значений 47×4777). На основе общей таблицы данных для 49 растворителей построили корреляционную матрицу размером 49×49 . Анализ собственных значений корреляционной матрицы показывает, что минимум два главных компонента ответственны за разнообразие всех анализируемых переменных. Расположив растворители в порядке уменьшения коэффициента корреляции с ионной жидкостью, построили ряд сходства с ИЖ. Оказалось, что в начале этого ряда

располагаются сложные эфиры с коротким радикалом — этилацетат (коэффициент корреляции $r = 0,95$, определено по 11-ти соединениям), бутилацетат ($r = 0,92$, $N = 30$) и замещенные ароматические углеводороды (например, *m*-ксилол, $r = 0,92$, $N = 20$). Замыкают ряд алифатические углеводороды. Интересно, что сходство ИЖ с октанолом достаточно слабое ($r = 0,76$, $N = 56$).

Пользуясь этими данными, получили следующее практически важное корреляционное уравнение, позволяющее оценивать коэффициенты распределения нейтральных соединений в VMImPF_6 по коэффициентам распределения в бутилацетат:

$$\lg D_{\text{VMImPF}_6} = 0,05 + 0,72 \lg D_{\text{бутилацетат}}$$

$$N = 30 \quad r^2 = 0,84$$

Введя в регрессионное уравнение дополнительный член — коэффициент распределения в *m*-ксилол (структурно сходный с катионом ионной жидкости) — можно получить и более точное предсказание:

$$\lg D_{\text{VMImPF}_6} = 0,135 + 0,62 \lg D_{\text{бутилацетат}} + 0,11 \lg D_{\text{m-ксилол}}$$

$$N = 18 \quad r^2 = 0,95$$

Наглядно сходство экстракционных свойств растворителей иллюстрирует так называемая карта Саммона (non-linear map [41]). Это двумерная картина, точки на которой тем ближе друг к другу, чем ближе свойства отвечающих им растворителей (математическое построение такой карты сводится к нелинейному

проектированию системы точек в многомерном пространстве на плоскость при условии максимально возможного сохранения системы попарных расстояний между точками). Полученная карта приведена на рис. 4. Как видно, ионная жидкость лежит между сложными эфирами и ароматическими углеводородами.

* * *

Таким образом, ионные жидкости — высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить традиционные несмешивающиеся с водой разбавители. По отношению к нейтральным органическим соединениям они ведут себя подобно сложным эфирам и замещенным ароматическим углеводородам. Особенность ИЖ — способность к ионообменной экстракции, особенно катионов. Такая экстракция обычно отличается весьма высокой эффективностью. Причины, по которым некоторые ионизирующиеся соединения экстрагируются в основном в нейтральном виде, а другие — по механизму ионного обмена, пока недостаточно ясны. В сочетании с подходящими органическими комплексообразующими реагентами ИЖ подходят для экстракции ионов металлов; при этом катионные комплексы часто извлекаются без противоиона по ионообменному механизму.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работ по ионным жидкостям (грант 02-03-323440-а).

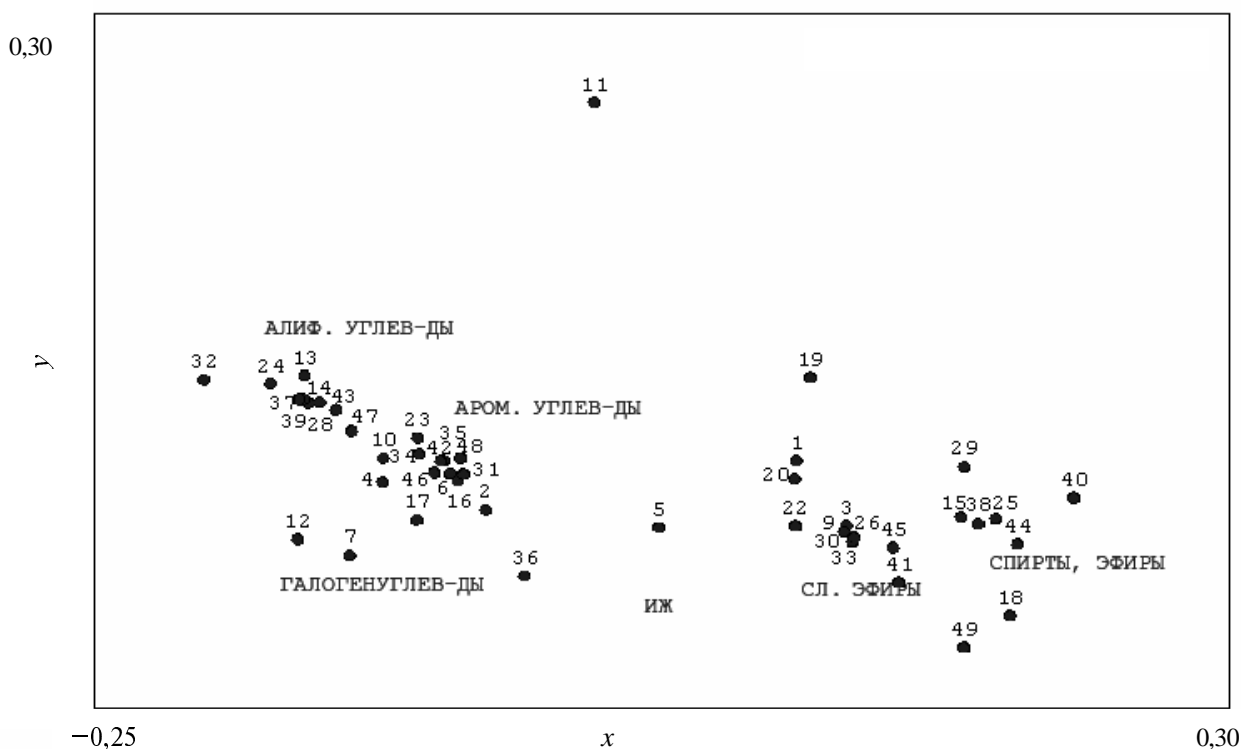


Рис. 4. Карта расположения растворителей по экстракционным свойствам (карта Саммона). Чем ближе точки на карте, тем ближе экстрагирующая способность растворителей. Ионная жидкость VMImPF_6 — растворитель номер 5

ЛИТЕРАТУРА

1. Ionic Liquids in Synthesis. Eds. P. Wasserscheid, T. Welton. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2002, 355 p.
2. *Dai S., Barnes C.E.* J. Chem. Commun., Dalton Trans., 1999, p. 1201–1202.
3. *Harmon C.D., Smith W.C., Costa D.A.* Rad. Phys. Chem., 2001, v. 60, p. 157–159.
4. *Dietz M.L., Dzielawa J.A.* Chem. Commun., 2001, p. 2124–2125.
5. *Jensen M.P., Dzielawa J.A., Rickert P., Dietz M.L.* J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 10664–10665.
6. *Dietz M.L., Dzielawa J.A., Laszak I. e. a.* Green Chemistry, 2003, v. 5, p. 682–685.
7. *Chun S., Dzyuba S.V., Bartsch R.A.* Analyt. Chem., 2001, v. 73, p. 3737–3741.
8. *Bartsch R.A., Chun S., Dzyuba S.V.* ACS Symp. Ser., 2002, v. 818 (Ionic Liquids), p. 58–68.
9. *Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M. e. a.* Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v. 39, p. 3596.
10. *Visser A.E., Swatloski R.P., Griffin S.T. e. a.* Separ. Sci. Technol., 2001, v. 36, p. 785–804.
11. *Wei G.-T., Yang Z., Chen C.-J.* Anal. Chim. Acta, 2003, v. 488, p. 183–192.
12. *Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M.* Anal. Sci., 2003, v. 19, p. 1097–1098.
13. *Visser A.E., Rogers R.D.* J. Solid State Chem., 2003, v. 171, p. 109–113.
14. *Visser A.E., Swatloski R.P., Reichert W.M. e. a.* Chem. Commun., 2001, p. 135–136.
15. *Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski P.R. e. a.* Ibid., 1998, p. 1765–1766.
16. *Visser A.E., Swatloski R.P., Rogers R.D.* Green Chemistry, 2000, v. 2, p. 1–4.
17. *Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W.M. e. a.* Ibid., 2001, v. 3, p. 156–164.
18. *Visser A.E., Holbrey J.D., Rogers R.D.* Chem. Commun., 2001, p. 2484–2485.
19. *Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Formanovsky A.A., Pletnev I.V.* Anal. Bioanal. Chem., 2004, v. 378, p. 1369–1375.
20. *Fadeev A.G., Meagher M.M.* Chem. Commun., 2001, p. 295–296.
21. *Schafer T., Rodrigues C.M., Afonso C.A.M., Crespo J.G.* Ibid., 2001, p. 1622–1623.
22. *Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M.* Angew. Chem. Int. Ed., 2002, v. 41, p. 2771–2773.
23. *Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M.* Chemistry — A European Journal, 2002, v. 8, p. 3865–3871.
24. *Blanchard L.A., Hancu D., Beckman E.J., Brennecke J.F.* Nature, 1999, v. 399, p. 28–29.
25. *Blanchard L.A., Brennecke J.F.* Ind. Eng. Chem. Res., 2001, v. 40, p. 287–292.
26. *Reetz M.T., Wiesenhofer W., Francio G., Leitner W.* Chem. Commun., 2002, p. 992–993.
27. *Selvan M.S., McKinley M.D., Dubois R.H., Atwood J.L.* J. Chem. Eng. Data, 2000, v. 45, p. 841–845.
28. *Bosmann A., Datsevich L., Jess A. e. a.* Chem. Commun., 2001, p. 2494–2495.
29. *Fletcher K.A., Storey I., Hendricks A.E. e. a.* Green Chem., 2001, v. 3, p. 210–215.
30. *Aki S.N.V.K., Brennecke J.F., Samanta A.* Chem. Commun., 2001, p. 413–414.
31. *Baker S.N., Baker G.A., Bright F.V.* Green Chem., 2002, v. 4, p. 165–169.
32. *Huddleston J.G.*, частное сообщение.
33. *Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W.* Anal. Bioanal. Chem., 2003, v. 375, p. 191–199.
34. *Коренман Я.И.* Коэффициенты распределения органических соединений. Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992, 336 с.
35. *Abraham M.H., Zissimos A.M., Huddleston J.G. e. a.* Ind. Eng. Chem. Res., 2003, v. 42, p. 413–418.
36. *Abraham M.H.* Chem. Soc. Rev., 1993, v. 22, p. 73–83.
37. *Armstrong D.W., He L., Liu Y.-S.* Anal. Chem., 1999, v. 71, p. 3873–3876.
38. *Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D.W.* J. Am. Chem. Soc., 2002, v. 124, p. 14247–14254.
39. *Anderson J.L., Armstrong D.W.* Anal. Chem., 2003, v. 75, p. 4851–4858.
40. *Platts J.A., Butina D., Abraham M.H., Hersey A.J.* Chem. Inf. Comput. Sci., 1999, v. 39, p. 835–845.
41. *Sammon J.W. Jr.* IEEE Trans. Comp., 1969, v. C18, p. 401–409.