

ВЫСОКО- И НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.А. Макаревич*

Северный (арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова, Архангельск, Россия

*e-mail: nikma2@bk.ru

Начиная с 70-х годов прошлого века, в особенности в последние 20-25 лет количество ежегодно публикуемых оригинальных статей и обзоров, посвященных ионным жидкостям (ИЖ) в качестве каталитических систем [1-4], включая новый класс растворителей для “зеленых технологий” [5,6], интенсивно растет.

К ИЖ относят «собственно расплавы» – высокотемпературные неорганические расплавы металлов, солей, оксидов металлов, шлаков, известные как ионные расплавы (ИР) или высокотемпературные ионные жидкости (ВТИЖ), а в катализе как расплавленные катализаторы (РК). Пионерские работы по каталитическому окислению органических соединений в РК проведены в 1970 - 1975г.г. на основе $V_2O_5-KVO_3$ в реакциях парциального окисления этанола, н-пропанола, изо-пропанола и диметилового эфира в карбонильные соединения [7-9], где также впервые детально изучены объемные и поверхностные свойства расплава $V_2O_5-KVO_3$ [8-10]. Ряд исследователей [2,14] выбирают эту уникальную оксидно-ванадиевую систему с относительно низкой эвтектикой ($\sim 360^\circ C$) в качестве основной для парциального и глубокого превращения, помимо кислородсодержащих соединений, так же алкенов и алканов, ароматических углеводородов, нефти и нефтепродуктов, галогенорганических и другие органические соединений [2].

Второй класс ИЖ (П. Вальден, 1914г) – условно низкотемпературные (с температурой плавления ниже $100^\circ C$) ионные жидкости (НИЖ) – органические соли $[R'R_3N]^+X^-$, образованные по реакции кватернизации [4] при алкилировании амина NR_3 алкилгалогенидами или алкилсульфатами $R'X$ [4-5] с последующей заменой X^- другим анионом A^- через реакцию метатезиса [4] с солью, кислотой Льюиса или Бренстеда либо ионообменной смолой в отсутствие растворителя. НИЖ получают всевозможными комбинациями органических и неорганических ионов [4,5], где *катионом* может служить: аммоний, фосфоний, сульфоний, имидазолий, пиридиний, пирролидиний и др.; *анионом*: нитрат, галогенид, гексафторфосфат тетрачлоралюминат, тетрафторборат, алкилсульфат, тозилат, трифлат, алкилсульфонат, бис(трифторметилсульфонил)имид и др.[4,5].

В гетерогенном катализе весьма успешно развивается новый подход к использованию ИЖ в виде их ультратонких слоев, адсорбционно- или ковалентно-иммобилизованных на пористых матрицах-носителях и содержащих растворенные активные компоненты – соли или комплексы

переходных металлов. Возможность создания гетерогенных катализаторов путем физической адсорбции (“фаза с нанесенной ионной жидкостью” – SILP (supported ionic liquid phase)) или ковалентной иммобилизации ИЖ на пористых носителях (“катализатор с нанесенной ионной жидкостью” – SILC (supported ionic liquid catalyst)) [1], с последующим введением в слой ионной жидкости прекурсора активного компонента гетерогенного катализатора (соли, металлокомплекса) с его дальнейшим восстановлением, позволяют создавать каталитические системы с закрепленными внутри пор носителя высокодисперсных частиц, как правило, благородного металла [1, 3], вызвали высокий интерес к этим системам. При получении катализаторов по технологии SILP или SILC, кроме свойств наносимой ИЖ, ключевым фактором, определяющим эффективность конечного материала, как и в традиционном твердофазном катализе, остаются текстурные характеристики носителя [13].

ВТИЖ и НИЖ представляют интерес для гетерогенного катализа, из-за их уникальности и специфических особенностей, проявляющимся в каталитических процессах.

Преимущество ВТИЖ перед твердофазными катализаторами (ТК) – в простоте их приготовления (смешение с последующим плавлением), стабильности действия за счет постоянного обновления поверхности контактирующих паро-газовой и жидкой фаз, высокой тепло- и электропроводности, в отсутствие любых растворителей, что делает катализ более экологически безопасным. Существенный недостаток ВТИЖ: использование высоко-коррозионно устойчивых реакторов; невысокая величина поверхности контактирующих фаз, требующая либо иммобилизации ВТИЖ на мезо- и микропористых адсорбентах, либо специального оборудования для обеспечения массового барботежа реакционной газовой или парогазовой смеси через расплав, подобно оборудованию, применяемому в современном флотационном обогащении руд.

Уникальность НИЖ определяется физико-химическими свойствами – практически нулевое давление насыщенных паров, термическая стабильность, невоспламеняемость, низкая токсичность, а так же возможностью варьирования сочетаний катион-анионных пар НИЖ, позволяющей решать конкретные химические и технологические задачи. Способность НИЖ растворять полярные и неполярные соединения органической и неорганической природы (растворитель типа «два в одном») связывают со структурной сегрегацией полярных и неполярных доменов [1,5,6]. Отсюда высокое сродство полярного каркаса ИЖ (преимущественно анионного) к растворителям типа вода, метанол и т. д. за счет сильно водородной связи, неполярной области НИЖ к алканам (ван-дер-ваальсовы взаимодействия) и границы раздела полярных и неполярных областей к растворителям типа ацетон, диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил и т. д. Авторы многочисленных работ, выбравшие НИЖ в качестве катализаторов скелетной изомеризации алканов, реакций алкилирования, диспропорционирования, олигомеризации элефинов, и др., или среды для ферментативного катализа при

30-70°C [3,6], отмечают высокую каталитическую активность ИЖ, связывая с их повышенной полярностью и кислотностью.

Однако неприемлемая для промышленного использования стоимость, ограниченные масштабы производства НИЖ, проблемы массопереноса в вязкой среде, необходимость иммобилизации НИЖ на мезо- и микропористых адсорбентах и ряд других причин не позволяют пока широко применять НИЖ на практике. При возможности многократного использования НИЖ в замкнутых технологических циклах возникают перспективы на реальное применение не только в катализе, но и в «зеленой химии» – в процессах варки древесины в мягких условиях и биорефайнинге [6].

Анализ литературы показывает, что принципы подбора химического состава расплавленных и твердофазных катализаторов близки и могут быть существенно дополнены принципами подбора катализаторов на основе ионных жидкостей. Все три подхода тесно взаимосвязаны и дополняют друг друга. Аналогичность действия каталитических систем в жидком и твердом состояниях проверяются путем сравнения при температурах выше и ниже (вблизи) температуры фазового перехода [2,12].

Общее, что объединяет ВТИЖ и НИЖ это возможность их использования, не только как частичную альтернативу твердофазному катализу, а прежде всего, как модельные системы для поиска новых каталитических процессов, для установления различных корреляций между составами катализаторов и их активностью, для изучения механизма и предвидения каталитического действия.

Список литературы

1. *Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D.* // *Applied Catalysis A: General.* – 2010, V. 373. P. 1-56.
2. *Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Федоров А.А., Лисичкин Г.В.* // *Усп. хим.*, 76,2 (2007), 169–186; *Russian Chem. Reviews*, 76, 2. 2007, С.153–168.
3. *Li H., Bhadury P.S., Song B., Yang S.* // *RSC Advances*. 2012, V. 2. P. 12525-12551.
4. *Романовский Б.В., Тарханова И.Т.* // *Успехи химии*. Т.86, № 5. 2017Б С. 444-458.
5. *Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А.* // *ЖРХО им. Д. И. Менделеева* 2004, 48 (6), 13–35.
6. *Mallakpour S., Dinari M.* // In A. Mohammad, Inamuddin (Eds.). *Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids*. 2012, p. 1–32.
7. *Козьминых О.К., Макаревич Н.А., Кетов А.Н., Костин Л.П., Бурнышев В.С.* // *А.с. 352874(СССР)*, 1972. // *А.с. 413139(СССР)*, 1974.
8. *Макаревич, Н. А.* Исследование свойств расплава $KVO_3 - V_2O_5$ и окисления в нем алифатических спиртов : дис. ... канд. хим. наук – Пермь, 1974, 150 с.
9. *Макаревич Н.А., Козьминых О.К., Кетов А.Н.* // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 1975, Т. 18, № 6. С. 993–995

10. Мусихин В.И., Черняев В.Г., Макаревич Н.А., Козьминых О.К. // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 1975, № 8. С. 9–13.
11. Dyson P.J., Geldbach T.J. Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids. – Dordrecht: Springer, 2005, 246 p.
12. Макаревич Н.А. // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов: материалы XIV Российской конференции г. Екатеринбург. 21-25 сентября 2015г. с. 242-244.
13. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. 2-е изд., Новосибирск. СО РАН. 2004, 442 с.
14. Волков С.В., Бандур В.А., Буряк Н.И. // Укр. хим. журнал, 1980, 44, № 9, С. 906-911.