

УДК 541.64:542.952

DOI: 10.15372/ChemUR20150301

## Применение ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора

М. Д. ИБРАГИМОВА, А. Г. АЗИЗОВ, З. Н. ПАШАЕВА, Ф. М. АБДУЛЛАЕВА, Ф. Ю. ЮСИФЗАДЕ, С. Д. ДАДАШЕВА

*Институт нефтехимических процессов им. академика Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, проспект Ходжалы, 30, Баку AZ 1025 (Азербайджан)**E-mail: ziyaret\_chemist@rambler.ru*

(Поступила 19.09.14; после доработки 20.11.14)

### Аннотация

Представлен краткий обзор, посвященный применению ионных жидкостей в качестве потенциальных реакционных сред и каталитических систем в синтезе полимеров. Описаны наиболее известные направления синтеза полимеров с применением ионных жидкостей. Показаны преимущества процесса полимеризации в ионных жидкостях по сравнению с традиционными растворителями: высокий выход полимера, улучшенные свойства полимера, легкость его выделения из реакционной среды.

**Ключевые слова:** ионная жидкость, катализатор, полимеризация, соли органических кислот, сополимеризация, токсичный, реакционная среда

### ВВЕДЕНИЕ

Замена токсичных, взрывоопасных и агрессивных реакционных сред на альтернативные (суперкритические –  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) или на ионные жидкости – один из активно развиваемых в последние годы подходов к решению экологической проблемы, связанной с пагубным влиянием традиционных растворителей на окружающую природу.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют огромный класс соединений, соли органических кислот, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. Число ИЖ лимитировано определенными составляющими ионами.

Основное отличие этих соединений от обычных солей заключается в том, что они состоят не из молекул, а из ионов, чем и объясняется своеобразие их физико-химических свойств.

Ионные жидкости известны еще с 1914 г., когда русский ученый П. Вальден получил первую ионную жидкость с температурой плавления  $12\text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Первая публикация на эту

тему вышла в 1888 г. и была посвящена получению этаноламмонийнитрата с температурой плавления  $52\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$ . В 1934 г. был получен патент на новый способ растворения целлюлозы при температуре ниже  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , где также упоминалось о жидкой четвертичной аммониевой соли – ионной жидкости [2].

В 1940–1980 гг. были синтезированы ИЖ самого различного состава, интерес к которым резко возрос с 1990 г. Они находят применение в самых различных областях в качестве реакционной среды [3], растворителя [4], электролитов в электрических батареях [5], пластификаторов [6], катализатора [7, 8] и т. д.

Известны три основных метода синтеза ИЖ [9, 10]:

– реакция обмена между солью серебра, содержащей необходимый анион  $\text{V}^-$ , и галогенпроизводным с необходимым катионом  $\text{A}^+$ :  
$$\text{Ag}^+\text{V}^- + \text{A}^+\text{Hal}^- \rightarrow \text{A}^+\text{V}^- + \text{AgHal}$$

– реакция кватернизации N-алкилгалогенпроизводного с галогенидами металла:  
$$=\text{N}^+-\text{AlkHal}_n^- + \text{MeHal}_n \rightarrow =\text{N}^+-\text{AlkMeHal}_{n+1}^-$$

– реакционный обмен на ионообменных смолах или глинах.

Особый интерес представляют методики синтеза без использования галогенсодержащих соединений, в частности хлоридов, так как они ухудшают свойства ИЖ в электрохимических процессах и в каталитических реакциях [11].

Повышенное внимание к ИЖ обусловлено наличием у них следующих специфических свойств:

- широкий интервал жидкого состояния ( $>300$  °С) и низкие температуры плавления ( $T_{пл} < 100$  °С);
- высокая удельная электропроводность;
- высокая полярность;
- хорошая растворяющая способность по отношению к разнообразным неорганическим, металлоорганическим и органическим соединениям и полимерам природного и синтетического происхождения;
- каталитическая активность, обеспечивающая повышение селективности органических реакций и выхода целевого продукта [12];
- нелетучесть, возможность многократного использования;
- негорючесть, невзрывоопасность, нетоксичность [13] и обусловленное этим отсутствие вредного воздействия на окружающую среду;
- безграничные возможности в направленном синтезе ИЖ с заданными свойствами.

Указанные свойства обеспечивают широкий объем и многогранность областей применения ИЖ, а также создание экологически и экономически приемлемых технологий на их основе. Они зарекомендовали себя как системы, перспективные в различных областях применения: в рефрактометрии, в электрохимических сенсорах (потенциометрические сенсоры, вольтамперометрические биосенсоры, газовые сенсоры); в катализе и органическом синтезе (как каталитические среды и растворители); при синтезе полимеров путем полимеризации, поликонденсации; в электрохимии (топливные элементы, химические источники тока, батареи, электроокисление и электровосстановление органических и неорганических соединений, электроосаждение, очистка и полирование металлов).

Ионные жидкости чаще всего привлекают внимание исследователей как каталитические системы и компоненты катализаторов, а также как растворитель в процессах синтеза полимеров.

До конца прошлого века применение ИЖ (в основном чувствительных к влаге галогеналюминатных органических солей) в химии высокомолекулярных соединений (ВМС) ограничивалось полимеризацией олефинов (этилена, пропилена, *n*-бутилена-1) в присутствии катализаторов Циглера – Натта и Ni-катализаторов, а также электрохимическим синтезом электропроводных полимеров (политиофен, полипиррол и др.) [14–16]. С осуществлением синтеза коммерчески доступных и химически стойких ИЖ на основе катионов 1-этил-3-метилимидазола (ЭМИ)<sup>+</sup>, 1-бутил-3-метилимидазола (БМИ)<sup>+</sup> и фторсодержащих анионов  $PF_4^-$ ,  $PF_6^-$  расширились области применения ИЖ в химии высокомолекулярных соединений.

Участие ИЖ в полимеризации обеспечивает высокую скорость этого процесса, возможность направленной модификации свойств полимеров [17, 18], а также влияет на поробразование и электропроводность функциональных полимерных материалов [19–25]. В проведенных многочисленных исследованиях установлено, что использование ИЖ благодаря разнообразию в них катион-анионных комбинаций обеспечивает избирательность, селективность и высокий выход целевых продуктов.

Цель настоящего обзора – анализ известных литературных данных, связанных с применением ИЖ в качестве растворителя и катализатора в синтезе полимеров; оценка влияния ионной природы на процессы формирования и свойства полимеров.

Представленные литературные данные могут стимулировать дальнейшие исследования в этой области, так как направленное изменение структуры катионов и анионов позволяет получать ИЖ с определенной областью температур жидкого состояния, хорошей растворяющей способностью и каталитической активностью для синтеза полимеров различных классов, как полимеризационных, так и поликонденсационных.

#### **СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ**

Свободнорадикальная полимеризация – основной метод в полимерной промышленности для производства целого ряда полимеров [26]. Ионные жидкости в качестве растворителя впервые применялись в свободнора-

ТАБЛИЦА 1

Совместимость ионных жидкостей [EMIM]BF<sub>4</sub> и [NBPY]BF<sub>4</sub> с мономерами и их полимерами

Соединения	[EMIM]BF <sub>4</sub>		[NBPY]BF <sub>4</sub>	
	Мономер	Полимер	Мономер	Полимер
Метилметакрилат	F	н. о.	O	F
Акрилонитрил	O	F	O	F
Винилацетат	O	H	O	H
Стирол	F	н. о.	F	н. о.
2-Гидроксиэтил- метакрилат	O	G	O	G

Примечания. 1. O – прозрачные однородные растворы, F – разделение на фазы, G – прозрачный гель, H – не полимеризуется. 2. Н. о. – не определяли.

дикальной полимеризации винильных мономеров для введения в полимеры простых электролитов с целью получения ионопроводящих полимеров [27–30].

Авторы работы [31] сообщили о простом синтетическом методе свободнорадикальной полимеризации винильных мономеров с получением полимерных электропроводящих пленок. Показано, что полимеризация винильных мономеров, инициированная с применением пероксида бензоила, при температуре 80 °C и продолжительности реакции 12 ч обеспечивает синтез прозрачных, механически прочных и высокопроводимых пленок. Для этой цели применяются ИЖ тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия [EMIM][BF<sub>4</sub>] и N-бутилпиридин [NBPY][BF<sub>4</sub>] и мономеры, которые растворяются в указанных ИЖ с образованием прозрачных гомогенных растворов соответствующих мономеров, взятых в эквивалентных количествах (табл. 1).

Мономеры, которые не растворяются в ИЖ и разделяются на фазы, полимеризации не подвергаются.

Установлено, что из всех исследуемых мономеров, образующих в ИЖ прозрачные гомогенные растворы, только винилацетат не претерпевает полимеризации. Во всех других реакциях полимеризации, за исключением полимеризации 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА), полученный полимер не растворяется в ИЖ, а реакционная смесь разделяется на фазы. Благодаря совместимости с ИЖ, ГЭМА можно применять для получения высокопроводимых полимерных электролитных пленок. При анализе пленок, полученных простым нанесением реакционной массы на стеклянные

пластинки с дальнейшим нагреванием, обнаружено, что количество непрореагировавшего мономера пренебрежимо мало, что указывает на быструю полимеризацию.

В работе [32] отмечено, что константа скорости роста полимеризации метилметакрилата в ИЖ гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия ([bmim][PF<sub>6</sub>]) возрастает. Константа скорости, равная при 25 °C 3.30 · 10<sup>2</sup> л/(моль · с), возрастает до 8.44 · 10<sup>2</sup> л/(моль · с)

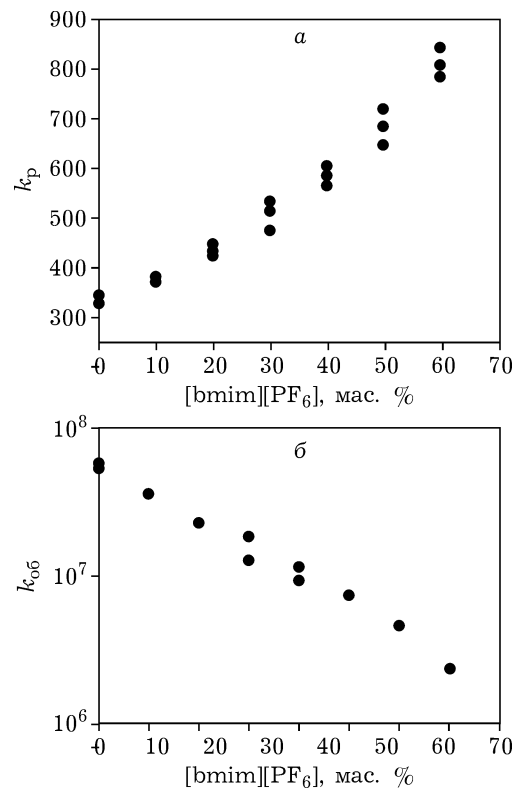


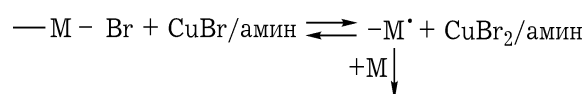
Рис. 1. Зависимость константы скорости роста  $k_p$  (а) и константы скорости обрыва  $k_{об}$  (б) цепи от концентрации ИЖ.

при содержании [bmim][PF<sub>6</sub>] 60 мас. %. Зависимость константы скорости роста  $k_p$  от содержания ИЖ в реакционной смеси показана на рис. 1, а. По-видимому, это связано с увеличением полярности среды, включающей перенос заряда, или с формированием комплекса между ИЖ и эфирным мономером или радикалом. В то же время, согласно данным [32], ни одно из этих объяснений полностью не доказано и увеличение  $k_p$  – пока только экспериментально наблюдаемый факт. Скорость полимеризации метилметакрилата в [bmim][PF<sub>6</sub>] приблизительно в 10 раз выше, нежели в бензоле. Значительное увеличение общей скорости полимеризации по сравнению с ростом  $k_p$  может указывать на соответствующее уменьшение лимитирующей скорости для проявления наблюдаемого эффекта.

Это подтверждает анализ кинетических данных, полученных в работе [33]. Зависимость  $k_p$  от концентрации ИЖ в процессе полимеризации метилакрилата показана на рис. 1, б. По сравнению с процессом, осуществляемом в бензоле, при полимеризации метилакрилата в среде ИЖ [bmim][PF<sub>6</sub>] возрастает не только скорость реакции, но и молекулярная масса полимера, что подтверждается увеличением соотношения  $k_p/k_{об}$ .

Увеличение скорости радикальной полимеризации в ИЖ особенно интересно с учетом того, что [bmim][PF<sub>6</sub>] представляет собой эффективный пластификатор для полиметилметакрилата [34].

Факт роста скорости радикальной полимеризации в среде ИЖ имеет практическое значение, особенно в процессах контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) [35, 36]. Процесс ATRP служит одним из эффективных способов управления ростом полимерной цепи, который позволяет получать полимеры с заданной молекулярной массой (200–20 000 000) и узким молекулярно-массовым распределением. Схематически процесс ATRP выглядит так:



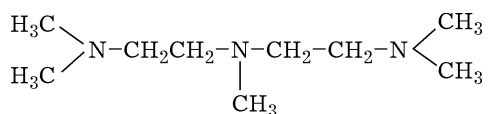
Первое сообщение об использовании ИЖ в качестве растворителя в синтезе высокомолекулярных соединений по механизму ATRP опубликовано в 2000 г. [37], а первой

контролируемо-радикальной полимеризационной системой, изучаемой в растворе ИЖ, стала полимеризация метилметакрилата в среде [bmim][PF<sub>6</sub>] в присутствии катализатора, Cu<sup>1</sup>Br/N-пропил-2-пиридилметанимина, растворимого в среде ИЖ при комнатной температуре [38]. В то же время его смесь с органическими растворителями, такими как толуол, становилась гомогенной лишь при температурах, близких к температуре реакции (90 °С). В качестве инициатора использовали этил-2-бромизобутират.

Установлено, что в случае [bmim][PF<sub>6</sub>] скорость реакции полимеризации метилметакрилата выше, а оптимальная температура реакции ниже по сравнению с полимеризацией в органических растворителях или в массе. Следовательно, молекулярная масса полимера возрастает с конверсией мономера и полимеры получают с относительно узкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.3-1.4$ ), что характерно для “живой” контролируемой полимеризации. Степень конверсии мономера в зависимости от условий полимеризации составляет 45–90 мас. %. Растворимость мономера и образующегося полимера, а также катализатора (CuBr) в ионной среде [bmim][PF<sub>6</sub>] обеспечивает протекание реакции при гомогенных условиях. В органических растворителях катализатор не растворяется, что приводит к некоторым осложнениям. Помимо того, при осуществлении процесса полимеризации в ИЖ образующийся полиметилметакрилат экстрагируют толуолом, причем практически весь катализатор остается в ИЖ (его содержание в продукте составляет всего  $3.4 \cdot 10^{-3}$  %).

Как уже отмечалось, в изученной системе полимеризация протекает при гомогенных условиях, но хорошая растворимость мономера в ИЖ – не главное требование. Так, растворимость акрилатов в указанной ИЖ уменьшается с ростом длины спиртового остатка акрилата: метилакрилат и его полимер полностью растворяются; бутил- и *n*-бутилакрилат растворяются частично (~40 %), в то время как их полимеры нерастворимы; гексилакрилат умеренно растворим (~10 %); додецилакрилат в этой ИЖ практически нерастворим [39]. В процессе полимеризации акрилатов в качестве каталитической системы использовали растворимый в ионно-жидкостном

комплексе  $\text{Cu}^1\text{Br}$ /пентаметилдиэтилен триамин (ПМДТА).



Показано, что, несмотря на частичную растворимость бутилакрилата и на нерастворимость полимера в  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ , процесс протекает как контролируемая радикальная полимеризация. Полученный полимер характеризуется высоким выходом ( $>90\%$ ), среднемассовой молекулярной массой  $M_w = 5220$ , среднечисловой молекулярной массой  $M_n = 4120$  и узкой полидисперсностью ( $M_w/M_n = 1.15$ ). В качестве инициатора использован этил-2-бромпропионат, растворимость которого в этой ионной среде равна 40 мас. %. Образующийся при комнатной температуре полиметакрилат растворим в реакционной смеси. По окончании полимер выделяют экстракцией из реакционной системы хлороформом.

Экспериментальные данные, полученные при полимеризации мономеров, гексилакрилата и додецилакрилата, которые плохо растворяются в ИЖ, в значительной степени отличаются от полимеризации по контролируемому механизму с переносом атома (ATRP), что свидетельствует об ином механизме процесса.

Таким образом, в гетерогенной системе ATRP происходит саморегулирование реакционной системы и, как следствие, снижается вероятность побочных реакций. При этом ограниченная растворимость мономеров в ИЖ не препятствует их полимеризации.

Другое важное преимущество использования ИЖ в качестве растворителя в радикальной полимеризации заключается в возможности синтеза блоксополимеров стирола и метилметакрилата обычной радикальной, последовательной полимеризацией мономеров в  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  за счет невысокой растворимости полистирола в ИЖ. Из-за ограниченной растворимости осаждение полимера и время жизни радикалов в “ловушке” возрастает. При смешивании второго мономера – метилметакрилата – с добавлением в реакционную систему  $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$  наблюдается диффузия растущего макрорадикала, и полимеризация продолжается. Таким образом получены блоксополимеры стирола с метилметакрилатом с

молекулярными массами  $2 \cdot 10^5$  и  $8 \cdot 10^5$ , содержащие 10–60 % стирола.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

В практическом отношении наиболее перспективно использовать ИЖ в синтезе электропроводящих полимеров. Проводящие полимеры – это материалы, состоящие из органических полимерных молекул с электропроводимостью, близкой к металлической, поэтому их еще и называют синтетическими металлами. Проводящие полимеры могут образовываться при электроокислении или электровосстановлении субстрата.

Такие электропроводящие полимеры, как полипиррол, политиофен, полианилин, перспективны при создании химических и биологических сенсоров, электрических батарей, суперконденсаторов, светоиспускающих диодов, разделительных мембран, электромеханических активаторов (искусственные мышцы) и т. д. [40]. Для проведения электрополимеризации используют трехэлектродную ячейку. Обычно полимеризацию проводят в гальваностатическом, потенциостатическом или потенциодинамическом режимах [41–43]. Электрохимический синтез этих полимеров имеет ряд достоинств по сравнению с химическим синтезом: простота, отсутствие катализатора, возможность непосредственного введения добавок в состав (или другие осадки) полимера во время синтеза, легкость контроля толщины пленки, возможность проведения *in situ* спектроскопических и других исследований. Изменение условий синтеза позволяет варьировать длину цепи полимерного продукта [41].

Электрохимическую полимеризацию сопряженных полимеров традиционно проводят в системе молекулярный растворитель – электролит, например ацетонитрил – перхлорат лития [40]. Возникающие осложнения обусловлены нестабильностью молекулярного растворителя, его потерями за счет испарения или разложения, плохой растворимостью мономеров в реакционной среде, а также тем, что полимер не остается в виде пленки на поверхности электрода, а переходит в раствор.

Улучшение качества полученных проводящих полимеров с заданными свойствами

обеспечит значительный прогресс в области создания новых типов электронных и опто-электронных устройств. В этой связи интересно рассмотреть использование ИЖ как системы с широкими возможностями варьирования свойств в качестве электролитов для синтеза проводящих полимеров.

Ионные жидкости характеризуются также высокой ионной проводимостью ( $>10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ ), широким электрохимическим окном стабильности ( $>4 \text{ В}$ ) и перспективны в качестве электролитов в электрохимической полимеризации [44].

В работе [43] приводятся сравнительные показатели синтеза полипирролов и политиофенов в ИЖ гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия/пропиленкарбонат (BMIM-PF<sub>6</sub>/пропиленкарбонат). Последний, как и тетрабутиламмоний тетрафторборат (TBA-BF<sub>4</sub>) в ацетонитриле традиционно используется в качестве электролита для электросинтеза проводящих полимеров. Показано, что пленки полипирролла, полученные в ИЖ, более

устойчивы в редокс-процессах. Влияние аниона ИЖ на полимеризацию тиофена и свойства пленок политиофена исследовали в работе [45]. Высокую скорость полимеризации в 1-этил-3-метилимидазолий гексафторфосфате и тетрафторборате (EMIM-PF<sub>6</sub> и EMIM-BF<sub>4</sub> соответственно) авторы связывают с более высокой электропроводностью и вязкостью этих ИЖ (табл. 2).

Известно, что рекомбинация радикалов, дальнейшее окисление олигомеров и осаждение полимера предпочтительны: если продукты реакции в результате диффузии накапливаются рядом с поверхностью, то скорость полимеризации возрастает.

Авторы данной работы не определяли вязкость и электропроводность системы, а литературные данные противоречивы.

Влияние состава ИЖ на рост и свойства пленок полипиррола исследовано в [46]. Сравнительный анализ процесса окислительной полимеризации пиррола в ходе накопления

ТАБЛИЦА 2

Некоторые физико-химические свойства ионных жидкостей [45]

Катионы	Анионы	$T_{пл}$ , К	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Вязкость	Электропроводность, См/см
EMI	BF <sub>4</sub>	288	1.24	37.7	1.4 (0.92, 1.3, 1.58)
EMI	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	298	1.38	42.7	0.92 (1.36)
EMI	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	270	1.52	34	0.88
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	269	1.43	52	0.39
BMIM	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	289	1.29	190	0.37
EMI	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N		1.518	31	0.57
MEI	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	293	1.495	88	0.32
BMIM	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	223	1.43	83	0.26
BMIM	BF <sub>4</sub>	192	1.17	233	0.173
BMIM	PF <sub>6</sub>	212	1.37	312	0.1146
MPC	MnCl <sub>4</sub>	–	–	–	–
EMI	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	–	–	–	1.1–58
EMIC	Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	–	–	–	1.5
R <sub>4</sub> N	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N	–	–	–	0.7
C <sub>n</sub> (IX) <sub>2</sub> (n = 2–8, X = Br <sup>–</sup> )	Br <sup>–</sup> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	280–310			0.01
MMIM	Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>		1.404	17	15
EMIC	Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>		1.389	14	15
EMIC	AlCl <sub>4</sub>		1.294	18	23
BPC	AlCl <sub>4</sub>		1.396	21	6.7

потенциала в ИЖ и традиционных электролитах (ТВА-PCl<sub>6</sub> в пропиленкарбонате, LiClO<sub>4</sub> в ацетонитриле) показал, что при использовании ИЖ пленки полипиррола характеризуются меньшей шероховатостью поверхности и электрохимической активностью, нежели при использовании традиционных электролитов. Установлена корреляция морфологии поверхности пленки с вязкостью и электропроводностью электролита. Показано, что полученные в ИЖ пленки обладают значительно более высокой проводимостью и лучшими механическими свойствами по сравнению с пленками, полученными в традиционных электролитах.

#### ОБМЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, МЕТАТЕЗИС

Известно, что алициклические диеновые молекулы могут подвергаться внутримолекулярным и межмолекулярным реакциям в присутствии определенных катализаторов на основе переходных металлов, например комплексов алкилидена молибдена и карбена рутения [47, 48]. Внутримолекулярная реакция, называемая метатезисом с замыканием кольца олефина (МЗК), ведет к образованию циклических соединений, а в результате межмолекулярной реакции – алициклической диеновой метатезисной (АДМТ) полимеризации – образуются олигомеры и полимеры. Изменяя концентрацию реакционной смеси, в некоторой степени можно контролировать конкуренцию между МЗК и АДМТ.

Диспропорционирование олефинов, особенно с функциональными группами, представляет интерес как метод получения ценных продуктов. Гомогенные и гетерогенные каталитические системы, содержащие олово- или свинецорганические соединения, высокоэффективны в метатезисе олефинов и их функциональных производных [49]. Однако их применение существенно сдерживается высокой токсичностью. По этой причине в последние годы большое внимание уделяется поиску

соединений, которые, с одной стороны, обладают высокой активирующей способностью известных промоторов, а с другой стороны, – не оказывают вредного воздействия на окружающую среду.

В работах [50–54] показано, что для проведения реакции метатезиса олефинов в качестве реакционных сред можно использовать ИЖ. Впервые это показано на примере метатезиса 2-пентена в присутствии W(OAr)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> в качестве катализатора, растворенного в системе на основе хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия – BMIC-AlCl<sub>3</sub>-AlEtCl<sub>2</sub> [55] (схема 1).

Фирма BayerAG разработала способы, в которых хлоралюминатные ИЖ применялись в качестве растворителей, как для реакций циклизации, так и для полимеризации ациклических диенов [56]. Используется нейтральная ИЖ [EMIM][Cl-AlCl<sub>3</sub>] для иммобилизации комплекса карбена рутения для двухфазных АДМТ полимеризации алициклического диенового эфира. Реакция представляет собой равновесный процесс, поэтому при удалении этилена равновесие сдвигается в сторону образования полимера. Реакция легко протекает при температурах окружающей среды, конечные продукты – преимущественно полимерные материалы и приблизительно 10 % димерного материала.

В работе [57] описаны реакции метатезисной полимеризации норборнадиена с раскрытием цикла при использовании того же карбенового комплекса рутения.

Другие примеры реакций метатезиса, в частности гомотатезиса (когда две молекулы субстрата реагируют между собой), метатезиса с раскрытием или закрытием цикла, с использованием рутениевых карбеновых комплексов (так называемых катализаторов Граббса), приведены в работах [58–60]. Эти катализаторы хорошо растворяются и стабилизируются в нейтральных ИЖ с анионами BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, OTf<sup>-</sup>. В случае метатезиса с закрытием цикла реакция идет со 100 % выходом и селективностью в BMIM-OTf [59].

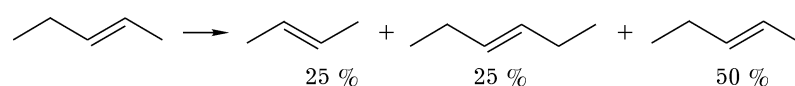


Схема 1.

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ И ДИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Процессы олигомеризации и полимеризации олефинов в присутствии катализаторов Циглера – Натта на основе галогенидов металлов с льюисовской кислотностью постоянно развиваются. Полимеризация по Циглеру – Натту широко применяется в случае простых олефинов (например, этилена, пропилена и 1-бутена) и представляет большой научный интерес, так как даже небольшие усовершенствования промышленного процесса могут быть значимыми.

Недавние достижения в этой области связаны с разработкой внутрисферного одноцентрового металлоценового катализатора полимеризации олефинов (Dow Chemical и Exxon, США).

Ионные жидкости могут дать новый импульс в области получения эффективных катализаторов для димеризации  $\alpha$ -олефинов, их олигомеризации, полимеризации и сополимеризации [61–72]. О высокой эффективности ИЖ впервые сообщалось в публикациях и патентах Института нефти (Франция), посвященных димеризации, олигомеризации и полимеризации этилена, пропилена и бутенов [63–78]. В этих исследованиях показано, что ИЖ идеально растворяют каталитические комплексы Ni и сокатализатор полимеризации.

Попытки осуществить технологические процессы с участием ИЖ, используя их способность катализировать реакции катионной полимеризации, в противоположность их минимизации, запатентованы специалистами компании BP Chemicals Ltd в 1993 г. [79]. Они использовали кислотную хлоралюминатную ИЖ  $[\text{EMIM}][\text{ClAlCl}_2]$  ( $X(\text{AlCl}_3) = 0.67$ ) для полимеризации бутена с получением продуктов, которые находят применение в качестве смазочных масел.

Синтез высокомолекулярных полимеров путем катионной полимеризации требует образования заряженных центров, которые действуют долго с ростом полимерной цепи без переноса цепи обрыва. Обычно для этого требуется стабилизация растущего радикала сольватацией. Кроме того, с целью уменьшения побочных реакций, которые разрушают центры роста, обычно снижают температуру полимеризации. Применение чистого изобутиенового сырья приводит к образованию полиизобутена, свойства которого определяются тем-

пературой реакции. По мере снижения температуры молекулярная масса продукта возрастает в результате снижения скорости побочных реакций и скоростей полимеризации [77]. Так, при температуре реакции  $-23\text{ }^\circ\text{C}$  выход полиизобутена составляет 26 мас. % на сырье, молекулярная масса равна 100 000. При температуре полимеризации  $0\text{ }^\circ\text{C}$  выход полимера увеличивается в три раза и составляет 75 мас. %. При этом молекулярно-массовое распределение полученного полимера имеет бимодальный характер и характеризуется молекулярными массами 3000 и 400 соответственно.

Известны работы с использованием ИЖ в качестве среды в процессе полимеризации этилена в присутствии металлоценовых катализаторов ( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ) и  $\text{AlCl}_3 - n\text{R}_n$  как сокатализаторов. Например, в работе [80] использовалась хлоралюминатная ИЖ и приведены данные ЯМР, свидетельствующие о важной роли комплексообразования между металлоценом и  $\text{AlCl}_3$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный обзор литературного материала указывает на повышенный в последние годы интерес к использованию ионных жидкостей в качестве растворителя и каталитической системы в химическом синтезе, что связано с ускорением и активацией процессов формирования полимеров в ионных средах. Помимо того, возможность многократного повторного использования ИЖ открывает широкие перспективы для применения этого нового класса соединений в химии высокомолекулярных соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Walden P. // Bull. Acad Imper. Sci. St. Petersburg. 1914. No. 8. P. 405–422.
- 2 USA Pat. No. 1943176, 1934.
- 3 Выгодский Я. С., Лозинская Е. И., Шаплов А. С. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 40–50.
- 4 Prezemyślak Kubisa // Progress in Polymer Sci. 2004. Vol. 29. P. 3–12.
- 5 Лебедева О. К., Культин Ю. Д., Кустов Л. М., Дунаев С. Ф. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 60–73.
- 6 Бурмистр М. В., Свердловская О. С., Бурмистр О. М., Феденко О. А. // Вестн. Удмурт. ун-та. 2012. Вып. 1. С. 55–67.
- 7 Кустов Л. М., Васина Т. В., Ксенофонтов В. А. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 13–35.



- 8 Максимов А. Л., Куклин С. Н., Кардашева Ю. С., Карханов Э. А. // *Нефтехимия*. 2013. Т. 53, № 3. С. 177–184.
- 9 Кустов Л. М. // *Химия и жизнь*. 2007. № 11. С. 36–41.
- 10 Азизов А. Г., Асадов З. Г., Ахмедова Г. А. Ионные жидкости и их применение. Баку: Элм, 2010. 580 с.
- 11 Игнатъев Н. В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 36–39.
- 12 Sheldon R. // *Chem. Commun.* 2001. No. 23. P. 2399–2407.
- 13 Pernak J., Czepukowicz A., Pozniak R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40, No. 11. P. 2379–2383.
- 14 Wasserscheid P., Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 364 p.
- 15 Vygodskii Ya. S., Lozinskaya E. I., Shaplov A. S. // *Polym. Sci. Ser. C*. 2001. Vol. 93. P. 236–251.
- 16 Kubisa P. // *Prog. Polym. Sci.* 2004. Vol. 29. P. 3–12.
- 17 Scott M. P., Brazel C. S., Benton M. G., Mays J. W., Holbrey J. D., Rogers R. D. // *Chem. Commun.* 2002. Vol. 13. P. 1370–1371.
- 18 Scott M. P., Rahman M., Brazel C. S. // *Eur. Polym. J.* 2003. Vol. 39, No. 10. P. 1947–1953.
- 19 Yang Y., Pei Q. B. // *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81. P. 3294–3298.
- 20 Yang C. H., Sun Q. J., Qiao J., Li Y. F. // *J. Phys. Chem.* 2003. Vol. 107, No. 47. P. 12981–12988.
- 21 Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H., Ohno H. // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 1577–1582.
- 22 Zhou D. Z., Spinks G. M., Wallace G. G., Tiyapiboonchaiya C., MacFarlane D. R., Forsyth M., Sun J. Z. // *Electrochim. Acta*. 2003. Vol. 48. P. 2355–2359.
- 23 Nakagawa H., Izuchi S., Kuwana K., Nukuda T., Aihara Y. // *J. Electrochem. Soc.* 2003. Vol. 150, No. 6. P. A695–A700.
- 24 Snedden P., Cooper A. I., Scott K., Winterton N. // *Macromol.* 2003. Vol. 36, No. 12. P. 4549–4556.
- 25 Mazurkiewicz J. H., Innis P. C., Wallace G. G., Macfarlane D. R., Forsyth M. // *Synt. Met.* 2003. Vol. 135–136. P. 31–33.
- 26 Moad G., Solomon D. H. *The Free Radical Polymerization*. Oxford: Pergamon, 1996.
- 27 Watanabe M., Yamada S., Ogata N. // *Electrochim. Acta*. 1995. Vol. 40. P. 2285–2288.
- 28 Fuller J., Breda A. C., Charlin R. T. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. L67–L70.
- 29 Hirao M., Ito-Akita K., Ohno H. // *Polym. Adv. Technol.* 2000. Vol. 11. P. 534–538.
- 30 Ohno H. // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1407–1411.
- 31 Noda A., Watanabe M. // *Electrochim. Acta*. 2001. Vol. 46. P. 1407–1411.
- 32 Harrison S., MacKenzie S. R., Haddleton D. M. // *Chem. Commun.* 2002. P. 2850–1.
- 33 Harrison S., MacKenzie S. R., Haddleton D. M. // *ACSPolymer. Prepr.* 2002. Vol. 43(2). P. 883–884.
- 34 Scott M. P., Brazel C. S., Benton M. G., Mays J. W., Holbrey J. D., Rogers R. D. // *Chem. Commun.* 2002. P. 1370–1.
- 35 Wang J.-C., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 5614–5.
- 36 *Controlled Radical Polymerization*. / K. Matyjaszewski (Ed.). ACS Symp. 685. Washington, DC: Am. Chem. Soc., 1997.
- 37 Carmichael A. J., Haddleton D. H., Bon S. A. F., Seddon K. R. // *Chem. Commun.* 2000. No. 14. P. 1237–1238.
- 38 Carmichael A. C., Haddleton D. M., Bon S. A. F., Seddon K. R. // *Chem. Commun.* 2000. Vol. 22. P. 1237–8.
- 39 Biedron T., Kubisa P. // *Macromol. Rapid. Commun.* 2001. Vol. 22. P. 1237–42.
- 40 Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R. *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd ed. NY: Marcel Dekker Inc., 1997. 1120 p.
- 41 Культин Д. Ю., Иванов А. В., Лебедева О. К., Кустов Л. М. // *Вестн. МГУ, сер. Химия*. 2002. Т. 43. С. 178–179.
- 42 Arnautov S. A. // *Synthetic Metals*. 1997. Vol. 84. P. 295–296.
- 43 Mazurkiewicz J. H., Innis P. C., Wallance G. G., MacFarlane D. R., Forsyth M. // *Synthetic Metals*. 2003. Vol. 135–136. P. 31–32.
- 44 Freemantle M. // *Chem. Eng. News*. 2000. Vol. 78, No. 20. P. 37.
- 45 Goldenberg L. M., Osteryoung R. A. // *Synthetic Metals*. 1994. Vol. 64. P. 63–68.
- 46 Pringl J. M., Efthimiadis J., Howlett P. C., Efthimiadis J., MacFarlane D. R., Chaplin A. B., Hall S. B., Officer D. L., Wallace C. G., Forsyth M. // *Polymer*. 2004. Vol. 45. P. 1447–1453.
- 47 Furstner A. // *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 2000. Vol. 39. P. 3012–3043.
- 48 Buchmeiser M. R. // *Chem. Rev.* 2000. Vol. 100. P. 1565–1604.
- 49 Ivin K. J., Mol J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*. London: Acad. Press, 1997. P. 496.
- 50 Buijsman R. C., van Vuuren E., Sterreburg J. G. // *Organ. Lett.* 2001. Vol. 3, No. 23. P. 181.
- 51 Semeril D., Olivier-Bourbigou H., Brunerau C., Dixneuf P. H. // *Chem. Commun.* 2002. No. 2. P. 146.
- 52 EP Pat. No. 1035093, 2000.
- 53 Audic N., Clavier H., Maudeit M., Guillemin J.-C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125, No. 31. P. 9248.
- 54 Qingwei Yao, Yiliang Zhang // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. Vol. 42, No. 29. P. 3395.
- 55 Chauvin Y., Olivier-Bourbigou H. // *Chem. Tech.* 1995. Vol. 25. P. 26–30.
- 56 EP Pat. No. 1035093, 2000.
- 57 Csihony S., Fischmeister C., Bruneau C., Horváth I. T., Dixneuf P. H. // *New J. Chem.* 2002. Vol. 26. P. 1667.
- 58 Buijsman R. C., van Vuuren E., Sterreburg J. C. // *Org. Letts.* 2001. Vol. 3. P. 3785.
- 59 Semeril D., Olivier-Bourbigou H., Bruneau C., Dixneuf P. H. // *Chem. Commun.* 2002. P. 146.
- 60 Audic N., Clavier H., Maudeit M., Guilleman J.-C. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 9248.
- 61 Deetlefs M., Raubenheimer H. G., Esterhuysen M. W. // *Catal. Today*. 2002. Vol. 72. P. 29.
- 62 Dupont J., de Souza R. F., Suarez P. A. Z. // *Chem.* 2002. Vol. 102. P. 3667.
- 63 Dyson P. J. // *Transition Metal Chem.* 2002. Vol. 27. P. 353.
- 64 Dyson P. J. // *Appl. Organometal Chem.* 2002. Vol. 16. P. 495.
- 65 Earle M. J., Seddon K. R. // *Pure Appl. Chem.* 2000. Vol. 72. P. 1391.
- 66 WO Pat. No. 98/47616, 1998.
- 67 WO Pat. No. 95/21871, 1995.
- 68 Einflot S., Dietrich F. K., de Souza R. F., Dupont J. // *Polyhedron*. 1996. Vol. 15(19). P. 3257.
- 69 Chauvin Y., Einflot S., Olivier H. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995. Vol. 34. P. 1149.
- 70 Chauvin Y., Gilbert B., Guibard I. // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990. P. 1715.
- 71 Olivier H., Laurent-Gerot P. // *J. Mol. Catal. A*. 1999. Vol. 148. P. 43.
- 72 US Pat. No. 5550304, 1996.
- 73 US Pat. No. 5502018, 1996.
- 74 FR Pat. No. 2611700, 1988.
- 75 Chauvin Y., Olivier H., Wyrvalski C. N., Simon L. C., de Souza R. F. // *J. Catal.* 1997. Vol. 165. P. 275–278.
- 76 Dullius J. E. L., Suarez P. A. Z. // *Organometallics*. 1998. Vol. 17. P. 815.
- 77 Hagiwara R., Ito Y. // *J. Fluorine Chem.* 2000. Vol. 105. P. 221.
- 78 Sheldon R. // *Chem. Commun.* 2001. P. 2399.
- 79 EP Pat. No. 0558187, 1993.
- 80 Carlin R. T., Wilkes J. S. // *J. Mol. Catal. Today*. 2001. Vol. 66. P. 309.