

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ГОМОГЕННЫЕ И ГЕТЕРОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ИХ СМЕСЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

С.А. Решетов, профессор, А.К. Фролкова, профессор
кафедра Химия и технология основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: nsreshet@yandex.ru

В работе исследована степень влияния на гомогенные и гетерогенные свойства растворов ионных жидкостей с различными органическими веществами ряда формализованных структурных признаков ионных жидкостей, таких как длина алкильного радикала катиона, степень симметричности катиона, тип катиона, тип аниона и некоторых других.

This article presents a study on degree of influence of formalized structural characteristics of ionic liquids, such as length of alkyl radical of cation, degree of cation's symmetry, type of cation, type of anion and some others, on homogeneous and heterogeneous characteristics of mixtures of ionic liquids with organic substances.

Ключевые слова: ионные жидкости, фазовое равновесие жидкость-пар и жидкость-жидкость, гетерогенная область.

Key words: ionic liquids, phase equilibrium of liquid – vapor and liquid – liquid, heterogeneous region.

Ранее [1] нами были выявлены закономерности и степень влияния некоторых формализованных структурных признаков веществ на свойства водных и спиртовых растворов ионных жидкостей, в частности, на величину гетерогенной области. Данная информация представляет интерес при решении задачи выбора ионных жидкостей как разделяющих агентов (экстрагентов) в процессах экстрактивной ректификации и экстракции.

В настоящей работе проведен анализ имеющихся экспериментальных данных по фазовым равновесиям жидкость-пар и жидкость-жидкость смесей ионных жидкостей (ИЖ) с различными органическими веществами, такими как: алканы, циклоалканы, ароматические углеводороды, кетоны, эфиры органических кислот, органические кислоты, диолы, карбонаты, простые эфиры, хлорпроизводные алканов, тиофен и тетрагидрофуран. Рассматривалось влияние следующих переменных на величину гетерогенной области (ГО) в органических системах с ионными жидкостями: тип катиона ИЖ – KT ; структура (симметричность) катиона ИЖ, степень разветвленности и форма радикала (радикалов) – iR_n ; длина алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n ; тип аниона ИЖ – AT ; наличие функциональных групп в ИЖ – C_R ; длина алкильной цепи в органическом веществе – C_n ; влияние внешних факторов – Δt ; класс органического вещества (веществ), входящего в состав смеси – K . В целом список переменных, оказывающих влияние на наличие и величину гетерогенной области, может быть и расширен.

Смеси ионных жидкостей с алканами

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

Все известные смеси алканов с различными ИЖ гетерогенны. Отмечено, что увеличение

длины алкильного радикала в катионе ИЖ при любых видах анионов ИЖ уменьшает гетерогенную область.

Для *n*-гексана примерами таких смесей являются смеси с $[R_i\text{mim}][PF_6]$, при $i = 4, 6, 8$ [2–4]; с $[R_i\text{mim}][NTf_2]$, при i от 1 до 12 [5–8]; с $[R_i\text{mim}][BF_4]$, при $i = 4, 8$ [3, 9]; смеси с ИЖ $[C_6H_{13}OCH_2\text{mim}][BF_4]$ и $[(C_6H_{13}OCH_2)_2\text{im}][BF_4]$ [10, 11]; для *n*-октана – $[R_i\text{mpurg}][NTf_2]$, при i равно 6 и 8 [12]. Причем, чем большее значение имеет переменная R_i , тем меньше размер ГО. В случае гетерогенных смесей ИЖ с водой наблюдается противоположная картина: чем большее значение имела переменная R_i , тем больше была величина ГО. Аналогичная зависимость характерна для смесей ИЖ со спиртами [1].

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной iR_n на гетерогенность в растворах алкан – ИЖ немного. По экспериментальным данным [10, 11, 17] можно сделать вывод, что в случае ИЖ с катионами $[C_6H_{13}OCH_2\text{mim}]$, $[(C_6H_{13}OCH_2)_2\text{im}]$ и двумя анионами $[BF_4]$ и $[NTf_2]$ при переходе $[C_6H_{13}OCH_2\text{mim}] \rightarrow [(C_6H_{13}OCH_2)_2\text{im}]$ происходит улучшение симметрии и ГО уменьшается.

Влияние типа аниона ИЖ – AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ – алкан можно проследить для *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-додекана, *n*-гексадекана и конкретного катиона ИЖ. Ряды размеров ГО для различных анионов будут иметь вид, представленный в табл. 1.

Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C_n

Для нормальных алканов при увеличении числа углеродных атомов в молекуле алкана (C_6, C_7, C_{12}, C_{16}) в смеси последних с ИЖ

[omim][BF₄] при одинаковой температуре с ростом C_n величина ГО увеличивается [9, 13, 14]. Аналогичная картина наблюдается и для смесей ИЖ [mbrpyr][BF₄] с алканами C₆ – C₈ [15, 16], ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][BF₄] с алканами C₅ – C₈ [10, 17], ИЖ [C₆H₁₃OCH₂mim][NTf₂] [10] и ИЖ с холиновым катионом [C₂][NTf₂] [18] с гексаном и гептаном, ИЖ [emim][EtSO₄] с алканами C₆, C₇, C₈, C₁₂ [16, 19, 20], ИЖ [mmim][MeSO₄] и [bmim][MeSO₄] с алканами C₅ – C₁₀ [21], ИЖ [omim][PF₆] алканами C₆, C₇ [2, 4], ИЖ [omim][Cl] с алканами C₇, C₁₂, C₁₆ [22, 23], ИЖ [omim][MeDEGSO₄] с алка-

нами C₇, C₁₆ [24], ИЖ [(iC₄)₃C₁P][TOS] с алканами C₆ – C₁₀ [25]. Для смесей ИЖ [omim][NTf₂] с алканами C₆, C₇, изо-C₈, C₁₂ и C₁₆ [7–9]. В последнем случае величины гетерогенных областей для смесей с C₇ и изо-C₈ близки.

Влияние изменения внешних факторов - Δt

В рамках имеющейся в нашем распоряжении информации все гетерогенные смеси ИЖ с алканами имеют верхнюю критическую температуру растворения. Кроме того, можно отметить, что чем больше C_n, тем больше верхняя критическая температура растворения [10].

Таблица 1. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем *n*-алкан – ионная жидкость.

Алкан	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
<i>n</i> -гексан	[emim]	[TOS] > [EtSO ₄] > [NTf ₂]	3, 5, 6
<i>n</i> -гексан	[bmim]	[PF ₆] ≈ [BF ₄] ≈ [MeDEGSO ₄] > [NTf ₂]	3, 8
<i>n</i> -гексан	[omim]	[PF ₆] > [BF ₄] > [NTf ₂]	2, 4, 7-9
<i>n</i> -гексан	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
<i>n</i> -гексан	[(C ₆ H ₁₃ OCH ₂) ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	11, 17
<i>n</i> -гептан	[emim]	[I ₃] ≈ [EtSO ₄] > [OcSO ₄]	16, 20, 24, 27
<i>n</i> -гептан	[omim]	[Cl] > [PF ₆] > [MeDEGSO ₄] > [BF ₄] > [NTf ₂]	2, 7, 22, 14, 24
<i>n</i> -гептан	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
<i>n</i> -додекан	[omim]	[Cl] > [BF ₄] > [NTf ₂]	14, 22, 26
<i>n</i> -гексадекан	[emim]	[EtSO ₄] ≈ [OcSO ₄]	20, 24
<i>n</i> -гексадекан	[omim]	[Cl] ≈ [BF ₄] > [NTf ₂] > [MeDEGSO ₄]	7, 14, 22, 24

Влияние класса органического вещества – К

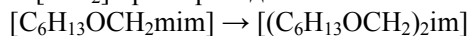
В случае смесей ИЖ с алканами характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ со спиртами [1].

Смеси ионных жидкостей с циклоалканами

Гетерогенные свойства смесей ИЖ с циклоалканами исследовались на примере двух представителей этого класса соединений – циклогексана и метилциклогексана.

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной *iR_n* на гетерогенность в растворах циклоалкан – ИЖ немного. По экспериментальным данным [10, 17] можно сделать вывод, что в случае ИЖ с катионами [C₆H₁₃OCH₂mim], [(C₆H₁₃OCH₂)₂mim] и анионом [NTf₂] при переходе



происходит улучшение симметрии и уменьшается ГО.

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

Влияние переменной *R_n* на гетерогенные свойства рассматриваемых смесей удастся проследить только на примере смеси циклогексана

с ИЖ [R_imim][NTf₂] при числе атомов углерода в алкильном радикале R_i от 1 до 8 [5, 6, 26]. Для этих смесей при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается.

Влияние типа аниона ИЖ - AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ – циклоалкан можно проследить для циклогексана и метилциклогексана и конкретного катиона ИЖ. Ряды размеров ГО для различных анионов представлены в табл. 2.

Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C_n

При увеличении числа углеродных атомов в молекуле циклоалкана (C₆, C₇) в смеси последнего с ИЖ [omim][BF₄] при одинаковой температуре величина ГО незначительно увеличивается [9, 28].

Влияние изменения внешних факторов - Δt

Влияние переменной Δt для смесей циклоалкан – ИЖ можно проследить на примере смесей циклогексана с [mmim][DMP] и [emim][DEP] при температурах 25 и 40°C [29]. Существенного влияния изменения температуры на гетерогенные свойства обнаружить не удалось. Отметим, что для смесей циклоалкан – ИЖ характерна верхняя критическая температура растворения [10, 17].

Таблица 2. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем циклоалкан – ионная жидкость.

Циклоалкан	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
Циклогексан	[mmim]	[DMP] > [NTf ₂]	6, 29
Циклогексан	[emim]	[EtSO ₄] > [NTf ₂] ≈ [DEP]	5, 6
Циклогексан	[omim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	9, 26
метилциклогексан	[omim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10

В целом, в случае смесей ИЖ с циклоалканами характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами

Влияние класса органического вещества – К

Представляет некоторый интерес, как изменяется величина ГО при замене в смеси с ИЖ алкана на циклоалкан. Мы располагаем для этого информацией о смесях гексана и циклогексана с рядом ИЖ. Это [C₆H₁₃OCH₂mim][BF₄] [10, 17], [(C₆H₁₃OCH₂)₂im][NTf₂] [10, 17] и [omim][BF₄] [9], [mbrpyr][BF₄] [15, 30], [emim][EtSO₄] [6, 19, 20], [mmim][NTf₂] [5, 6], [emim][NTf₂] [5, 6], [bmim][NTf₂] [5, 6, 8], [hmim][NTf₂] [5], [omim][NTf₂] [7, 8, 26]. Практически во всех случаях ГО для смесей ИЖ с циклогексаном меньше, чем для смесей тех же ИЖ с гексаном. Исключение составляют смеси с ИЖ [mmim][NTf₂] и [emim][NTf₂], в которых размеры ГО практически равны.

Аналогичное сравнение можно сделать для циклоалканов и циклоалкенов на примере циклогексана и циклогексена в смеси с ИЖ [emim][NTf₂] и [hmim][Ntf₂] [5, 6]. В обоих случаях ГО для смесей с циклогексаном больше, чем для смесей с циклогексеном.

Смеси ионных жидкостей с ароматическими углеводородами

Известны данные о гетерогенных свойствах смесей ряда ароматических углеводородов с ИЖ. К таким углеводородам относятся бензол, толуол, этилбензол, *o*-, *m*-, *p*-ксилолы и некоторые другие. Обобщенные структурные формулы у этилбензола и ксилолов одинаковы. Для идентификации этих углеводородов нам будет удобно представить их следующим образом: C₈(C₂) – этилбензол и C₈(C₁C₁) ксилолы.

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной *iR_n* на гетерогенность растворов ароматических углеводородов с ИЖ немного. По экспериментальным данным [10, 11, 17] можно сделать вывод, что в случае ИЖ с катионами [C₆H₁₃OCH₂mim], [(C₆H₁₃OCH₂)₂im] и двумя анионами [BF₄], [NTf₂] при переходе

[C₆H₁₃OCH₂mim] → [(C₆H₁₃OCH₂)₂im] происходит улучшение симметрии и уменьшается ГО.

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

Мы располагаем информацией всего о двух рядах смесей ИЖ с ароматическими углеводородами для оценки влияния переменной *R_n*. Первый ряд образуют смеси бензола и ИЖ, состоящих из аниона [NTf₂] и имидазольных катионов [R_imim]. Число атомов углерода в алкильном радикале R_i меняется от 1 до 12 [6, 8]. При этом, если число атомов углерода меняется от 1 до 10, то смеси гетерогенны, если это число 12, то смесь гомогенна. В целом можно отметить, что для смесей ароматического углеводорода бензола и имидазольной ИЖ при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается. Аналогичная картина наблюдается для смеси толуола с ИЖ [R_imim][MeSO₄] при *i* = 1–4 [16] и с ИЖ [R_imim][I₃] при *i* = 2, 4 [27]. Все смеси гетерогенны и при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается вплоть до исчезновения.

Влияние типа аниона ИЖ – AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ с ароматическими углеводородами можно проследить для бензола, толуола, этилбензола, ксилолов и конкретного катиона ИЖ при различных анионах. Ряды размеров ГО для различных анионов даны в табл. 3.

Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C_n

При увеличении числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов (C₆, C₇, C₈(C₂)) в смеси последних с ИЖ [emim][EtSO₄] при одинаковой температуре величина ГО увеличивается [6, 16, 19]. Аналогичная картина наблюдается и для смесей ароматических углеводородов бензола и толуола с ИЖ [Hpyr][EtOEtSO₄] [6] и с ИЖ [omim][NTf₂] [8, 31]; толуола, этилбензола, *n*-пропилбензола, *n*-бутилбензола с ИЖ [(iC₄)₃C₁P][TOS] [25]. При увеличении числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов (C₆, C₇, C₈(C₂), C₈(C₁C₁)) в смеси с ИЖ [mbrpyr][BF₄] [15, 30], [C₆H₁₃OCH₂mim][BF₄] [10], [C₆H₁₃OCH₂mim][NTf₂] [10] при одинаковой температуре гетерогенная область увеличивается. В случае C₈(C₂) и C₈(C₁C₁) ГО практически одинаково.

Таблица 3. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем ароматический углеводород – ионная жидкость.

Ароматический углеводород	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
бензол	[emim]	[EtSO ₄] > [NTf ₂] > [OсSO ₄]	6, 19, 24
бензол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
бензол	[omim]	[Cl] > [MeDEGSO ₄] > [NTf ₂]	8, 23, 24
толуол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
толуол	[emim]	[EtSO ₄] > [I ₃]	16, 20, 27
толуол	[bmim]	[MeSO ₄] > [I ₃]	16, 27
этилбензол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
о-ксилол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
м-ксилол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10
п-ксилол	[C ₆ H ₁₃ OCH ₂ mim]	[BF ₄] > [NTf ₂]	10

Влияние изменения внешних факторов - Δt

В рамках имеющейся в нашем распоряжении информации все гетерогенные смеси ИЖ с ароматическими углеводородами имеют верхнюю критическую температуру растворения. Кроме того, можно отметить, что, чем больше C_n , тем выше критическая температура растворения [10, 19]. Влияние изменения температуры на фазовое равновесие жидкость-жидкость можно проследить на примере следующих смесей: бензол – [bmprug][BF₄] при температурах 40 и 60°C [15, 30]; бензол – [bmim][NTf₂] при температурах 25 и 80°C [6, 8]; толуол – [mmim][MeSO₄] и [bmim][MeSO₄] при температурах 40 и 75°C [16]; толуол – [emim][EtSO₄] при температурах 40 и 75°C [16, 19]; толуол – [bmprug][BF₄] при температурах 40 и 75°C [16, 30]; этилбензол и м-ксилол с [bmprug][BF₄] при температурах 40 и 75°C [15]. Однако выявить однозначное влияние изменения температуры в указанных интервалах не удалось.

Влияние класса органического вещества – K

В случае смесей ИЖ с ароматическими углеводородами характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами.

Смеси ионных жидкостей с кетонами

До анализа гетерогенных свойств смесей ИЖ с кетонами следует рассмотреть важные для нас впоследствии некоторые структурные особенности кетонов. Структурную формулу кетонов нам будет удобно представить как R_1 -CO- R_2 . Соответственно, для диметилкетона (ацетон, 2-пропанон) $R_1=R_2=CH_3$, для метилэтилкетона (2-бутанон) $R_1=CH_3$ и $R_2=C_2H_5$, для метилпропилкетона (2-пентанон) $R_1=CH_3$ и $R_2=C_3H_7$ и так далее.

Отметим, что данных для анализа влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей кетонов с ИЖ явно недостаточно. Но

все же отдельные выводы сделать можно.

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

По косвенным данным о степени гетерогенности в трехкомпонентных смесях, в состав которых входят метилэтилкетон и ИЖ с анионом [PF₆] [32, 33], можно сделать вывод о том, что с ростом R_1 в имидазольном катионе размер ГО уменьшается.

Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C_n

При увеличении длины алкильной цепи в молекуле кетона C_n (R_1 или R_2) в смеси последнего с ИЖ [mmim][MeSO₄] при одинаковой температуре гетерогенная область увеличивается [34]. Аналогичный вывод следует из данных о равновесии жидкость-жидкость в смеси кетонов с ИЖ [emim][EtSO₄] [34]. При этом ГО в системах ИЖ с кетонами, имеющими $R_1=R_2$, немного больше, чем в системах с кетонами, имеющими $R_1 \neq R_2$, но при $C_n = \Sigma R_i$.

Влияние изменения внешних факторов - Δt

В рамках имеющейся в нашем распоряжении информации [34], в диапазоне 275 – 350К гетерогенные свойства рассматриваемых смесей мало зависят от изменения температуры.

Влияние класса органического вещества – K

Характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей ИЖ с кетонами аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами и другими углеводородами.

Смеси ионных жидкостей с тиофеном

Известны данные [7, 9, 14, 26, 28, 31] о гетерогенных свойствах смесей тиофена с тремя ИЖ: [omim][BF₄], [omim][NTf₂] и [emim][EtSO₄]. По ним можно сделать вывод только о влиянии типа аниона ИЖ на гетерогенные свойства смеси тиофена и ИЖ с катионом [omim]: ГО [BF₄] > ГО [NTf₂].

Смеси ионных жидкостей с эфирами органических кислот

Влияние структуры (симметричности) катиона ИЖ – iR_n

Данных о влиянии переменной iR_n на гетерогенность смесей эфиров органических кислот с ИЖ немного. Воспользовавшись экспериментальными данными [38] о смесях этилацетата и имидазольных ИЖ с анионом $[BF_4]$, можно проследить влияние изменения структуры катиона ИЖ на гетерогенность в системах ИЖ – этилацетат. В цепочке переходов стрелка \rightarrow указывает на менее симметричный катион:



Как нами отмечалось ранее, большая асимметричность (симметричность) катиона приводит к увеличению (уменьшению) величины ГО.

Влияние длины алкильного радикала (радикалов) катиона ИЖ – R_n

Влияние переменной R_n можно проследить только на примере смесей этилацетата с ИЖ $[R_i\text{mim}][HSO_4]$ при числе атомов углерода в

Таблица 4. Соотношения величин гетерогенных областей (ГО) для систем эфир органической кислоты – ионная жидкость.

Углеводород	Катион	Соотношение величин ГО в зависимости от типа аниона	Литературная ссылка
этилацетат	[emim]	$[HSO_4] > [BF_4]$	35, 38
этилацетат	[bmim]	$[HSO_4] > [PF_6] = 0$	35, 36
винилпропионат	[bmim]	$[PF_6] \approx [BF_4] \approx [TOS]$	3

Влияние класса органического вещества – K

Характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей ИЖ с эфирами органических кислот аналогичен наблюдаемому в смесях ИЖ с алканами и другими углеводородами.

Для некоторых классов органических соединений удалось собрать только небольшое количество отрывочных сведений о влиянии структурных факторов на гетерогенные свойства их смесей с ИЖ. Так, большинство известных смесей ИЖ с органическими кислотами (уксусной и пропановой) гомогенны [3, 37, 35].

Для смесей диолов (1,2-гександиол и 1,3-пропандиол) с ИЖ [39, 40] установлено, что они гетерогенны и имеют верхнюю критическую температуру растворения. На примере ИЖ $[R_i\text{mim}][BF_4]$ при $i = 2$ и 4 установлено, что с ростом длины алкильной цепи в катионе R_i уменьшается величина ГО. Для смесей 1,3-пропандиола и ИЖ с катионом [bmim] определено, что ГО для аниона $[PF_6]$ больше, чем для аниона $[BF_4]$.

Для смесей карбонатов (диметилкарбонат и диэтилкарбонат) с ИЖ $[mmim][MeSO_4]$ [34] выяснено, что с ростом длины алкильной цепи в карбонате C_n растет величина ГО.

Для смесей ряда эфиров (метил-*трет*-

алкильном радикале R_i от 0 до 4 [35]. Для этих смесей при увеличении длины алкильного радикала в катионе ИЖ величина ГО уменьшается.

Влияние типа аниона ИЖ – AT

Влияние типа аниона на гетерогенные свойства смесей ИЖ с эфирами органических кислот можно проследить для этилацетата или винилпропионата и конкретного катиона ИЖ. Ряды ГО для различных анионов в соответствии с их величиной будут иметь следующий вид (табл. 4):

Влияние длины алкильной цепи в органическом веществе – C_n

Влияние переменной C_n можно проследить на примере смесей некоторых эфиров уксусной кислоты. В смесях ИЖ $[mmim][MeSO_4]$ с метилацетатом и этилацетатом [34, 36] при увеличении длины алкильной цепи в органическом веществе ГО увеличивается. Аналогичная картина наблюдается и для смесей ИЖ $[emim][HSO_4]$ с этилацетатом, пропилацетатом, бутилацетатом [35, 37].

бутиловый, этил-*трет*-бутиловый, этил-*трет*-амиловый, дибутиловый) с ИЖ $[emim][EtSO_4]$ [19, 41] определено, что, чем больше число углеродных атомов в молекуле эфира C_n , тем больше размер ГО. К тому же выводу можно прийти на примере смесей ИЖ [bmim][triflate] с этил-*трет*-бутиловым и этил-*трет*-амиловым эфирами [42, 43]. Кроме того, установлено, что смеси эфиров и ИЖ имеют верхнюю критическую температуру растворения.

Для смесей хлорпроизводных алканов (дихлорметан и 1,2-дихлорэтан) с ИЖ $[C_2OHmim][triflate]$ и $[C_2OHmim][NTf_2]$ [44] отмечено, что с ростом числа углеродных атомов в молекуле эфира C_n величина ГО практически не меняется. Для дихлорметана и ИЖ с катионом $[C_2OHmim]$ можно выявить следующий характер изменения величин гетерогенной области в зависимости от вида аниона: $[BF_4] > [triflate] > [PF_6] > [NTf_2]$.

Для смесей тетрагидрофурана с имидазольными ИЖ $[R_i\text{mim}][BF_4]$ в [45] отмечено уменьшение размера ГО с ростом R_i в катионе ИЖ, а при $i = 8$ смесь становится гомогенной.

Выводы

Нами рассмотрено, как влияют переменные iR_n , R_n , AT , C_n , Δt , K на гетерогенные свойства смесей ИЖ с рядом углеводородов, принадлежащих к различным классам и группам органи-

ческих веществ.

Все гетерогенные смеси ИЖ с углеводородами имеют верхнюю критическую температуру растворения и чем больше C_n , тем выше критическая температура растворения.

При одинаковой температуре: чем больше число углеродных атомов в молекуле углеводородов C_n , тем больше размер ГО в смеси с одной и той же ИЖ.

Чем больше длина алкильной цепи R_i в катионе ИЖ, тем меньше размер ГО в смеси с тем или иным углеводородом.

Если, при прочих равных условиях, при «появлениях» или «заменах» радикалов в

катионе ИЖ изменения структуры приводят к асимметрии катиона, то размер ГО увеличивается, если катион становится более симметричным – ГО уменьшается.

Величины ГО в смесях ИЖ с алканом, циклоалканом и циклоалкеном при одинаковом количестве атомов углерода в каждом из них можно выстроить в следующем порядке: ГО алкана > ГО циклоалкана > ГО циклоалкена.

Общий характер влияния различных переменных на гетерогенные свойства смесей ИЖ с различными углеводородами аналогичен и не совпадает с характером влияния на гетерогенные свойства смесей с водой.

Список сокращений

Типы катионов ионных жидкостей

$[R_1R_2R_3R_4N]$ – аммонийный; $[R_1R_2im]$ – имидазольный; $[R_1R_2R_3 im]$ – имидазольный; $[R_1pip]$ – пиперидиновый; $[R_1R_2pyr]$ – пиридиновый; $[R_1R_2R_3pyr]$ – пиридиновый; $[R_1R_2pyrgo]$ – пирролидиновый; $[R_1R_2R_3R_4P]$ – фосфорный; $[R_iChin]$ – хинолиновый; $[C_n]$ – холиновый.

Функциональные группы R_i в катионах ионных жидкостей

C_nH_{2n+1} , при $n \geq 0$ – алкильные: $H - H^+$, $m - CH_3^+$, $e - C_2H_5^+$, $b - C_4H_9^+$, $h - C_6H_{13}^+$, $o - C_8H_{17}^+$; C_2OH – 2-гидроксиэтильный; $C_6H_{13}OCH_2$ – гексилосиметильный; C_6H_5 – фенильный; ME, DE, TE – моноэтанольный, диэтанольный, триэтанольный; DMA – диметиламинный.

Анионы ионных жидкостей

$[Ac]$ – ацетат; $[B(CN)_4]$ – тетрацианборат; $[BF_4]$ – тетрафторборат; $[Br]$ – бромид; $[CH_3(CH_2)_8CO_2]$ – деканоат; $[Cl]$ – хлорид; $[DEP]$ – диэтилфосфат; $[DMP]$ – диметилфосфат; $[EtOEtSO_4]$ – этоксиэтилсульфат; $[EtSO_4]$ – этилсульфат; $[HSO_4]$ – гидросульфат; $[I_3]$ – трийодид; $[MeSO_4]$ – метилсульфат; $[MeDEGSO_4]$ – диэтиленгликоля монометилового эфира сульфат; $[N(CN)_2]$ – дицианамид; $[NTf_2]$ – бис(трифторметилсульфонил)имид; $[OCSO_4]$ – октилсульфат; $[PF_6]$ – гексафторфосфат; $[PO_2(C_2H_5)(CH_3)CH_2C(CH_3)_3]$ – бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат; $[Tf_3C]$ – трис(трифторметилсульфонил)месид; $[TOS]$ – тосилат; $[triflate]$ – трифторметилсульфонат.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Решетов, С. А. Влияние некоторых структурных свойств ионных жидкостей на гомогенные и гетерогенные свойства их смесей с водой и спиртами / С. А. Решетов, А. К. Фролова, А. А. Музыка // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 6. – С. 33–39.
2. Pereiro, A. B. A study on the liquid-liquid equilibria 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate with ethanol and alkanes / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 270. – P. 23–29.
3. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of an ionic liquid + n-hexane+anorganic compound involved in the kinetic resolution of rac-1-phenyl ethanol (rac-1-phenyl ethanol, vinyl propionate, rac-1-phenylethyl propionate or propionic acid) at 298.2 K and atmospheric pressure / F. J. Hernandez-Fernandez [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 263. – P. 190–198.
4. Pereiro, A. B. Phase Equilibria of the Azeotropic Mixture Hexane + Ethyl Acetate with Ionic Liquids at 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – Vol. 53, № 6. – P. 1360–1366.
5. Kato, R. Systems with ionic liquids: Measurements of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(OI) / R. Kato, J. Gmehling // J. Chem. Thermodyn. – 2005. – Vol. 37. – P. 603–619.
6. Kato, R. Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria and excess enthalpies of binary systems containing ionic liquids and hydrocarbons / R. Kato, M. Krummen, J. Gmehling // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Vol. 224. – P. 47–54.
7. Phase behavior of 1-Methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethyl-sulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of n-alkane chain length / L. Alonso [et al.] // Fluid Phase Equilibria. – 2008. – Vol. 263. – P. 176–181.
8. Separation of Benzene and Hexane by Solvent Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide Ionic Liquids: Effect of the Alkyl-Substituent Length / A. Arce [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2007. – Vol. 111, № 18. – P. 4732–4736.

9. Liquid-Liquid Equilibria for Systems Composed by 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid, Thiophene, and n-Hexane or Cyclohexane / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 5. – P. 1729–1732.
10. Domanska, U. Liquid phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion / U. Domanska, A. Marciniak // *J. Chem. Thermodyn.* – 2005. – Vol. 37. – P. 577–585.
11. Domanska, U. Effect of an Ionic Liquid (IL) Cation on the Ternary System (IL + p-Xylene + Hexane) at T = 298,15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, Z. Zolek-Tryznowska // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2345–2349.
12. Nebig, S. Measurement and prediction of activity coefficient at infinity dilution (γ^∞), vapor-liquid equilibria (VLE) and excess enthalpies (H^E) of binary systems with 1,1-dialkyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide using mod. UNIFAC (Dortmund) / S. Nebig, V. Liebert, J. Gmehling // *Fluid Phase Equilibria.* – 2009. – Vol. 277. – P. 61–67.
13. Lei, Z. Selection of entrainers in the 1-hexene/n-hexane system with a limited solubility / Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 260. – P. 29–35.
14. Solvent extraction of thiophene from n-alkanes (C_7 , C_{12} , and C_{16}) using the ionic liquid $[C_8mim][BF_4]$ / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 966–972.
15. Meindersma, G. W. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Mixtures of an Aromatic + an Aliphatic Hydrocarbon + 4-Methyl-N-butylpyridinium Tetrafluoroborate / G. W. Meindersma, A. Podt, A. B. de Haan // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 5. – P. 1814–1819.
16. Meindersma, G. W. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid / G. W. Meindersma, A. Podt, A. B. de Haan // *Fluid Phase Equilibria.* – 2006. – Vol. 247. – P. 158–168.
17. Domanska, U. Phase behavior of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium and 1,3-dihexyloxymethyl-imidazolium based ionic liquids with alcohols, water, ketones and hydrocarbons: The effect of cation and anion on solubility / U. Domanska, A. Marciniak // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 260. – P. 9–18.
18. Domanska, U. Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using ammonium ionic liquid C_2NTf_2 at T = 298.15 K / U. Domanska, A. Pobudkowska, M. Krolikowski // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 259. – P. 173–179.
19. Domanska, U. Phase Equilibria of (1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate + Hydrocarbon + Ketone, and + Ether) Binary System / U. Domanska, M. Laskowska, A. Marciniak // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 498–502.
20. Thiophene separation from aliphatic hydrocarbons using the 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ionic liquid / L. Alonso [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2008. – Vol. 270. – P. 97–102.
21. Domanska, U. Liquid-liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate + hydrocarbons) / U. Domanska, A. Pobudkowska, F. Eckert // *Green Chem.* – 2006. – Vol. 8. – P. 268–276.
22. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for mixtures of 1-Methyl-3-octylimidazolium Chloride + an Alcohol + an Alkane at 298.2 K and 1 bar / T. M. Letcher [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2003. – Vol. 48, № 4. – P. 904–907.
23. Letcher, T. M. Ternary liquid-liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride + benzene + an alkane at T = 298.2 K and 1 atm / T. M. Letcher, N. Deenadayalu // *J. Chem. Thermodyn.* – 2003. – Vol. 35. – P. 67–76.
24. Liquid-Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at T = 298.2 K and Atmospheric Pressure / N. Deenadayalu [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2006. – Vol. 51, № 3. – P. 988–991.
25. Domanska, U. (Solid + liquid) and (liquid + liquid) phase equilibria measurements and correlation of the binary systems {tri-iso-butyl(methyl)phosphonium tosylate + alcohol + hydrocarbon} / U. Domanska, K. Padaszynski // *Fluid Phase Equilibria.* – 2009. – Vol. 278. – P. 90–96.
26. (Liquid+liquid) equilibria of $[C_8mim][NTf_2]$ ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 265–270.
27. Liquid-Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide / M. S. Selvan [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2000. – Vol. 45, № 5. – P. 841–845.
28. Measurement and Correlation of Liquid-Liquid Equilibria of Two Imidazolium Ionic Liquids with Thiophene and Methylcyclohexane / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2409–2412.

29. Liquid-Liquid Equilibria for Benzene + Cyclohexane + 1-Methyl-3-methylimidazolium Dimethylphosphate or + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate / R. Wang [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 5. – P. 1159–1162.
30. Abu-Eishah, S. I. Liquid-Liquid Equilibrium of Ternary Systems of Cyclohexane + (Benzene, + Toluene, + Ethylbenzene, or + o-Xylene) + 4-Methyl-N-butyl Pyridinium Tetrafluoroborate Ionic Liquid at 303.15 K / S. I. Abu-Eishah, A. M. Dowaidar // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 8. – P. 1708–1712.
31. Liquid-Liquid Equilibria for [C₈mim][NTf₂] + Thiophene + 2,2,4-Trimethylpentane or + Toluene / L. Alonso [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 8. – P. 1750–1755.
32. Pereiro, A. B. Ternary Liquid-Liquid Equilibria Ethanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, 2-Propanol + 2-Butanone + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate, and 2-Butanone + 2-Propanol + 1,3-Dimethylimidazolium Methyl Sulfate at 298.15 K. / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2138–2142.
33. Pereiro, A. B. Measurement and correlation of (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (cyclohexane + 2-butanone) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2008. – Vol. 40. – P. 1282–1289.
34. Pereiro, A. B. Liquid-liquid equilibria 1,3-dimethylimidazolium methyl sulfate with ketones, dialkyl carbonates and acetates / A. B. Pereiro, J. Canosa, A. Rodriguez // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 254. – P. 150–157.
35. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Six Systems Containing Ethylacetate + Ethanol or Acetic Acid + an Imidazolium-Based Ionic Liquid with a Hydrogen Sulfate Anion / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 6. – P. 2375–2381.
36. Pereiro, A. B. Ternary (liquid-liquid) equilibria of the azeotrope (ethyl acetate + 2-propanol) with different ionic liquids at T = 298.15 K / A. B. Pereiro, A. Rodriguez // *J. Chem. Thermodyn.* – 2007. – Vol. 39. – P. 1608–1613.
37. Naydenov, D. Ternary Liquid-Liquid Equilibria for Systems Containing Alcohol or Acetic Acid + Ester + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate at 313.2 K Using Headspace Gas Chromatography / D. Naydenov, H.-J. Bart // *J. Chem. Eng. Data.* – 2009. – Vol. 54, № 1. – P. 43–47.
38. Separation of Ethyl Acetate and Ethanol by Room Temperature Ionic Liquids with the Tetrafluoroborate Anion / X. Hu [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 427–433.
39. Shiflett, M. B. Liquid-Liquid Equilibria in Binary Mixtures of 1,3-Propanediol + Ionic Liquids [bmim][PF₆], [bmim][BF₄], and [emim][BF₄] / M. B. Shiflett, A. Yokozeki // *J. Chem. Eng. Data.* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 1302–1306.
40. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 4. LLE of Binary Mixtures of [C₂MIM][NTf₂] with Propan-1-ol, butan-1-ol, and pentan-1ol and [C₄MIM][NTf₂] with Cyclohexanol, and 1,2-Hexanediol Including Studies of the Influence of Small Amounts of Water / A. Heintz [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2005. – Vol. 50, № 3. – P. 956–960.
41. Arce, A. Experimental Determination of Liquid-Liquid Equilibrium Using Ionic Liquids: tert-Amyl Ethyl Ether + Ethanol + 1-octyl-3-Methylimidazolium Chloride System at 298.15 K / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 3. – P. 514–517.
42. Arce, A. Tert-Amyl Ethyl Ether Separation from Its Mixtures with Ethanol Using the 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Ionic Liquid: Liquid-Liquid Equilibrium / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2004. – Vol. 43, № 26. – P. 8323–8327.
43. Arce, A. Purification of ethyl tert-butyl ether from its mixtures with ethanol by using an ionic liquid / A. Arce, O. Rodriguez, A. Soto // *Chem. Eng. J.* – 2006. – Vol. 115. – P. 219–223.
44. Co-solvent effects in LLE of 1-hydroxyethyl-3-imidazolium based ionic liquids + 2-propanol + dichloromethane or 1,2-dichloroethane / V. Najdanovic-Visak [et al.] // *Fluid Phase Equilibria.* – 2007. – Vol. 254. – P. 35–41.
45. Influence of Ionic Liquids on the Phase Behavior of Aqueous Azeotropic Systems / C. Jork [et al.] // *J. Chem. Eng. Data.* – 2004. – Vol. 49, № 4. – P. 852–857.