

Редколлегия журнала продолжает публикацию серии статей ведущих ученых и специалистов о тенденциях и перспективах развития различных разделов современной химии. На этот раз на страницах журнала пожелал выступить выдающийся ученый, глава аналитической химии в СНГ академик Российской академии наук Ю.А. Золотов со своими коллегами и учениками из МГУ.

Не акцентируя внимание на посвящении работы, отметим закономерную спираль развития ее научной мысли, а именно вознесение традиционного экстракционного направления аналитических работ авторов на совершенно новый уровень: объектов (ионных жидкостей), приемов (новых для экстракции — электрохимических) и новой идеологии их потенциального применения ("green"-химия). Эти же направления — по мере сил и возможностей — развивают и ученые-химики Украины, не в последнюю очередь в Институте общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины (электрохимия ионных расплавов и "green"-химия).

*Посвящается юбилею
академика НАН Украины С.В. Волкова*

УДК 542.61

Ю.А. Золотов, И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, В.В. Зернов

ЭКСТРАКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

Изучена экстракция фенолов, кислот, аминов и катехоламинов и других органических соединений ионными жидкостями — гексафторфосфатами 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BMImPF_6 , BM_2ImPF_6), бис(трифторметил)сульфонимидами 1-бутил-3-метилимидазолия и 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (BMImTf_2N и $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$) в зависимости от pH, времени контакта фаз, концентрации. Исследована экстракция аминокислот BMImPF_6 в присутствии краун-эфира. Определено место ионных жидкостей на "карте" экстракционных растворителей. Исследовано электрохимическое поведение ионных жидкостей, показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения фенолов и катехоламинов с использованием ИЖ.

Введение. Экстракция в системе жидкость—жидкость — один из важнейших методов выделения и разделения веществ, широко используемый в гидрометаллургической технологии и химическом анализе. Почти всегда в такой экстракции используют не смешивающиеся с водой органические растворители, которые, однако, обладают рядом известных недостатков (горючесть, взрывоопасность, токсичность и т.п.), что уменьшает привлекательность метода для современных "чистых" производственных процессов. Заменой классическим растворителям могут стать ионные жидкости (ИЖ) — расплавы некоторых органических солей, жидкие при комнатной температуре. Они негорючи, обладают пренебрежимо малым давлением паров, термически устойчивы и нетоксичны; многие ИЖ не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток. Благодаря этим свойствам ИЖ можно отнести к сфере green chemistry [1].

Исследования ИЖ ведутся в основном в области органической химии, катализа и электрохимии [1], применения для разделения и выделения веществ относительно немногочисленны. Однако ясно, что уникальный набор свойств ИЖ открывает здесь широкие перспективы. Так, в экстракции ионов, помимо прочих преимуществ, ИЖ интересны тем, что их компоненты могут служить гидрофобными противоионами (причем представляемыми в весьма высокой концентрации).

Основная используемая в настоящее время ИЖ — гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImPF_6). Однако синтезировано много других ИЖ, например, вместо бутила вводят другие радикалы, вместо аниона PF_6^- используют бис(трифлил)имид (Tf_2N^-).

Экстракция органических соединений ИЖ исследована, пожалуй, лучше, чем экстракция ионов металлов. Авторы первой работы в этой области [2] изучили распределение ряда замещен-

© И.В. Плетнев, С.В. Смирнова, К.С. Хачатрян, Н.В. Шведене, В.В. Зернов, Ю.А. Золотов, 2006

ных 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 VMImPF_6 и водой при pH 1.77 (H_2SO_4), 6.54 и 11 (NH_3). Результаты сравнили с данными о распределении соответствующих соединений в системе *n*-октанол—вода и сделали вывод о том, что в случае ИЖ коэффициенты распределения обычно на порядок ниже. Для ионизирующихся соединений максимум извлечения соответствовал незаряженным (молекулярным) формам. Это зафиксировано также для тимолового синего — извлечение максимально в кислой области, где доминирует нейтральная молекула [3]. Поскольку формы тимолового синего окрашены по-разному (нейтральная — красная, анион — желтый, дианион — синий), распределение можно наблюдать визуально. Удлинение алкильного радикала в катионе ИЖ приводит к существенному росту извлечения всех форм, в том числе и дианиона. Так, для ИЖ с октильным радикалом синяя форма (pH 14) распределяется поровну между водой и ИЖ (для обычной бутильной ИЖ $\lg D < -1$). Роджерс с сотрудниками [4] синтезировал и исследовал свойства ряда ИЖ — гексафторфосфатов и других солей (BF_4^- , Γ , Cl^- , Tf_2N^-) метилалкилимидазолиев. С удлинением алкильного радикала (от бутила до октила) гидрофобность и вязкость ионных жидкостей растут. Что касается экстракции, то извлечение октильной ИЖ мало отличается от извлечения бутильной. Синтезированы и исследованы как экстрагенты также соли *N*-алкилизохинолина [5]; экстракция в них несколько эффективнее, чем в VMImPF_6 .

Ряд работ по экстракции ориентирован на биотехнологические или нефтехимические приложения. Так, изучено [6] распределение бутанола в системе вода— VMImPF_6 (или октильный аналог) с целью создания новых методов выделения спиртов из биомассы микробиологического производства. Коэффициенты распределения бутанола между бутильной и октильной ИЖ и водой 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; сделан вывод о том, что дистилляция представляет собой более экономичный способ выделения бутанола из ИЖ. Упомянем в связи с этой работой еще несколько, посвященных использованию мембран для вы-

деления веществ из растворов в ИЖ [7] и применению мембран, модифицированных ИЖ, для разделения органических соединений [8, 9]. Заметим также, что для выделения веществ из ИЖ использовали экстракцию сверхкритическим диоксидом углерода [10—12].

Есть несколько работ, касающихся применения ИЖ для экстракции из неводных растворов. Триодиды этил- и бутилметилимидазолия использованы для извлечения толуола из гептана [13] (работа ориентирована на нефтехимические приложения). Различные ИЖ применены для глубокого обессеривания дизельного топлива экстракцией серосодержащих соединений [14].

Мы систематически исследовали экстракцию органических соединений различных классов VMImPF_6 и, в меньшей степени, другими ИЖ.

Экспериментальная часть. Ионные жидкости — гексафторфосфат 1-бутил-3-метилимидазолия (VMImPF_6), гексафторфосфат 1-бутил-2,3-диметилимидазолия (VM_2ImPF_6), бис(трифторметил)сульфонилимид 1-бутил-3-метилимидазолия (VMImTf_2N) и бис(трифторметил)сульфонилимид 1-бутил-2,3-диметилимидазолия ($\text{VM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$) — синтезировали по методикам [15, 16]. Перед использованием в экстракции и вольтамперометрии ИЖ отмывали дистиллированной водой от избытка реагентов до значения pH, близкого к нейтральному. Применяли дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) (х.ч., смесь стереоизомеров, ВНИПИМ, г. Тула); аминокислоты — D-Trp, L-Phe, L-Leu, L-Ile, L-Arg, L-Ala, Gly, L-Lys (ч.д.а.), фенолы — фенол, 4-нитрофенол, 2,4-динитрофенол, 2,6-динитрофенол, 2,4,6-тринитрофенол, 4-хлорфенол, 1-нафтол, 2-нафтол, пирокатехин, резорцин (ч.д.а.); анилин, 1-нафтиламин, *o*-толуидин, салициловую кислоту (ч.д.а.), органические реагенты — диметилглиоксим, 8-гидроксихинолин, 1-нитрозо-2-нафтол, ацетилацетон, бензоилацетон (х.ч.); катехоламины — L-адреналин (Koch-Light Laboratories Ltd, London); медицинские препараты: Добутамин гидрохлорид (Гиулини Фарма ГмбХ, Германия), а также ампульную медицинскую форму 1%-го водного раствора гидрохлорида L-адреналина (ФГУП Московский эндокринный завод). Для флуориметрического определения аминокислот использовали орто-фталевого альдегид (ОФА) и *N*-ацетил-L-цистеин (Merck, Германия). Реагенты для спектрофотометрического определения — гидроксид натрия, нитрит натрия, сульфат алюминия, 4-аминоантипирин (х.ч.).

Значения pH растворов измеряли на pH-метре Эксперт-001 (Эконикс, Россия); интенсивность

флуоресценции — на флуориметре Флюорат-02 (НПФАП Люмэкс, Санкт-Петербург), $\lambda_{\text{возб}}=340$ нм, $\lambda_{\text{исп}}=450$ нм. Спектрофотометрические измерения проводили на приборе UV-2201 (Шимадзу, Япония).

Экстракцию осуществляли при комнатной температуре (21 ± 2 °С). В пробирки с притертыми пробками помещали водную фазу (обычно 3 мл) и 1 мл ИЖ. Значения pH водной фазы устанавливали с помощью HNO_3 и LiOH. По достижении экстракционного равновесия фазы разделяли. Содержание аминокислот определяли в водной фазе по флуоресцентной методике с ОФА [17], содержание фенолов, катехоламинов и других органических соединений — спектрофотометрически [18—20].

Степень извлечения (R , %) и коэффициенты распределения (D) рассчитывали по формулам:

$$R = \frac{C_{\text{aq},0} - C_{\text{aq}}}{C_{\text{aq},0}} \cdot 100; \quad D = \frac{(C_{\text{aq},0} - C_{\text{aq}}) \cdot V_{\text{aq}}}{C_{\text{aq}} \cdot V_{\text{org}}} = \frac{V_{\text{aq}}}{V_{\text{org}}} \cdot \frac{R}{100 - R},$$

где $C_{\text{aq},0}$ и C_{aq} — концентрация вещества в водной фазе до и после экстракции соответственно.

Вольтамперометрическое поведение фенолов и катехоламинов изучали при комнатной температуре (22 ± 2) °С и скорости развертки налагаемого потенциала $V=20$ мВ/с. Кривые ток—потенциал регистрировали в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах. Вольтамперометрические измерения проводили на полярографе Polarographic Analyzer PA2, соединенном с двухкоординатным самописцем XY Recorder (Laboratorni Pristroje Praha, Чехословакия).

В качестве рабочих электродов использовали графитовый дисковый электрод ($d=3$ мм), стержень из стеклоуглерода ($d=2$, $l=3.5$ мм); Pt-проволоку ($d=0.3$, $l=5$ мм) и Au-проволоку ($d=0.5$, $l=5$ мм). Вспомогательным электродом служил платиновый стаканчик большой поверхности ($d=20$, $h=30$ мм) (электрохимическая ячейка). Для очистки поверхности электродов из благородных металлов применяли HNO_3 (1:1), затем поверхность промывали дистиллированной водой, после чего проводили двукратное промывание ацетоном. Графитовые и стеклоуглеродные электроды промывали водой, ацетоном и затем дополнительно полировали на фильтровальной бумаге. Для изучения влияния ультразвука на вид вольтамперограмм в ионной жидкости использовали ультра-

звуковую ванну "Bransonic ultrasonic clearer B2510-MT" (США). Рабочая частота ультразвукового воздействия составляла 35 кГц. Эксперименты проводили, помещая электрохимическую ячейку в ванну прибора, заполненную дистиллированной водой.

Распределение органических соединений между водой и ионными жидкостями. Изучили распределение фенолов (нитро-, хлорфенолов, нафтолов, полифенолов), β -дикетонов (ацетилацетон, бензоилацетон), кислот (салициловая), аминов (анилин, нафтиламин, *o*-толуидин), катехоламинов (адреналин, добутамин), органических реагентов (8-гидроксихинолин, 1-нитрозо-2-нафтол, диметилглиоксим) между водой и BMImPF_6 . Концентрации экстрагируемых соединений лежали в пределах 10^{-5} — 10^{-4} М, время установления экстракционного равновесия составляло не 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 соответствует извлечению нейтральных форм. 4-Нитрофенол, 2,4- и 2,6-динитрофенолы, пикриновая кислота, 4-хлорфенол, 1- и 2-нафтолы экстрагируются количественно (степени извлечения превышают 90 % при соотношении V_0/V_B , 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.

Т а б л и ц а 1

Степени извлечения (R , %) органических соединений в BMImPF_6 в оптимальных условиях ($V_0 : V_B = 1:3$)

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

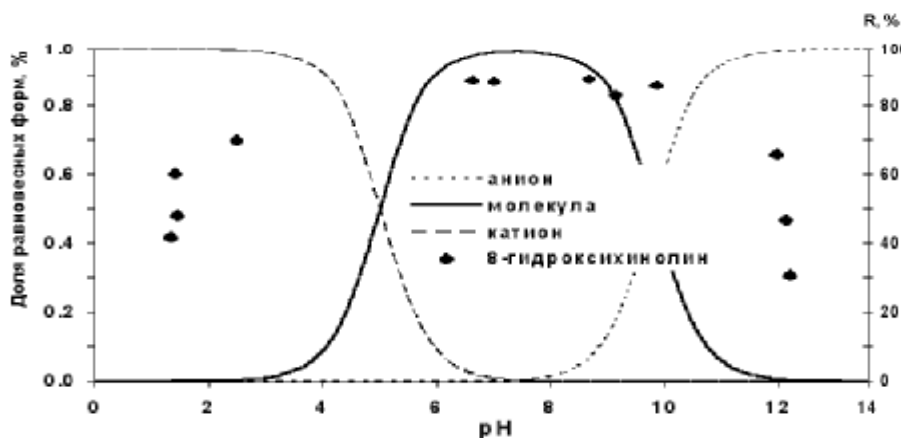


Рис. 1. Зависимость экстракции 8-гидроксихинолина в BMImPF_6 от pH. Точки — степень извлечения 8-гидроксихинолина, кривые — расчетные доли различных ионных форм.

Для резорцина, пирокатехина, а также диметилглиоксима степени извлечения невысоки, что, вероятно, связано с высокой гидрофильностью этих соединений. 8-Гидроксихинолин и 1-нитрозо-2-нафтол экстрагируются количественно при pH 6–9 и 1–9 соответственно, то есть в нейтральной форме (рис. 1).

Соединения, содержащие аминогруппу (анилин, нафтиламин, *o*-толуидин), количественно экстрагируются из щелочных растворов, то есть также в молекулярной форме.

Неожиданным, однако, оказалось, что некоторые соединения, в частности, катехоламины и аминокислоты, хорошо извлекаются не в молекулярной, а в катионной форме. Так, адреналин и добутамин извлекаются в ионной форме в области pH 1–7, при более высоких значениях pH катехоламины окисляются. Отметим обусловленную различием механизмов экстракции селективность. Так, аминокислоты или катехоламины можно извлекать из кислых сред в катионной форме на фоне ароматических аминов, для экстракции которых нужны более щелочные среды.

Особенно практически важна экстракция аминокислот, например, из растворов их микробиологического производства [21]. Аминокислоты ($2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М) экстрагируются ионной жидкостью в присутствии дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6), причем области максимальной экстракции соответствуют интервалам существования аминокислот в виде катионов (рис. 2). Экстракция количественная (концентрация аминокислот $2 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М) — при концентрациях ДЦГ18К6 выше 0.05 М. 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 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^- .

Ввиду того, что в отсутствие ДЦГ18К6 экстракция аминокислот незначительна, его роль как комплексообразующего реагента бесспорна. Очевидно, в ионной жидкости, как и в обычном растворителе, осуществляется взаимодействие между протонированной аминогруппой аминокислоты и кислотосодержащим кольцом краун-эфира за счет образования водородных связей. Экстракция описывается обменной реакцией, в результате которой катион комплекса аминокислоты с краун-эфиром переходит в органическую (AmH^+CE), а катион бутилметилимидазолия (BMIm^+) — в водную фазу:

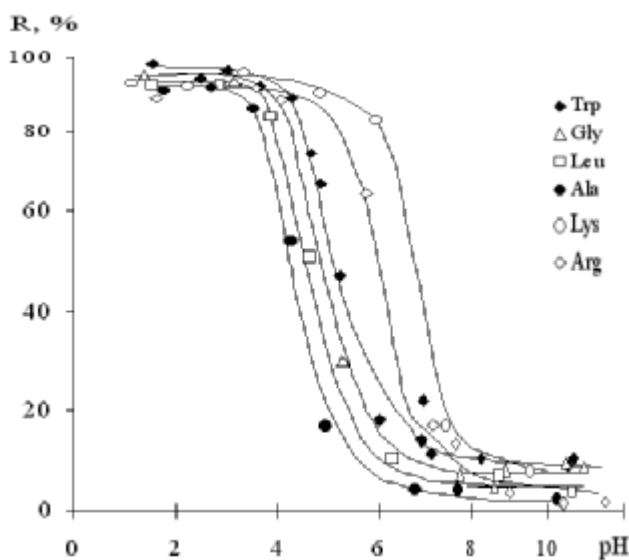
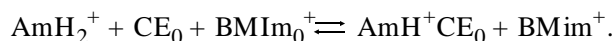


Рис. 2. Зависимость экстракции аминокислот в BMImPF_6 от pH.

Изучение экстракции из солянокислых и азотнокислых растворов показало, что дополнительные анионы водной фазы не влияют на экстракцию. (В случае ион-парной экстракции увеличение концентрации противоиона обычно приводит к росту коэффициентов распределения). Кроме того, спектры поглощения водных фаз до и после экстракции подтверждают переход катиона диалкилимидазолия в водную фазу ($\lambda_{\max} = 300$ нм). Причем увеличение исходной концентрации аминокислоты в водной фазе от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ М приводит к пропорциональному возрастанию концентрации катиона диалкилимидазолия в водной фазе после экстракции. Очевидно, что причиной этому является обменная реакция между катионами диалкилимидазолия и аминокислоты. Заметим, что подобная схема экстракции предложена авторами [22] при изучении экстракции стронция в ионную жидкость, содержащую краун-эфир.

Применение ионной жидкости в качестве растворителя для экстракции аминокислот позволило добиться практически количественного их извлечения. Важно, что экстракция количественная даже для глицина и других весьма гидрофильных аминокислот. Гидрофильный глицин количественно экстрагируется в присутствии гидрофобных аминокислот. Например, степени извлечения при экстракции смеси аминокислот Trp, Val и Gly ($5 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{ДЦГ18К6}} = 0.1$ М) составили 99, 94 и 93 % соответственно.

Армстронг с сотрудниками [23] определил коэффициенты распределения аминокислот Phe и Trp в VMImPF_6 в присутствии дибензо-18-краун-6, соответственно 0.41 и 1.71. Значения коэффициентов распределения аминокислот между водой и VMImPF_6 , содержащей ДЦГ18К6, полученные нами: 76, 58, 40, 32, 47 и 32 для Trp, Gly, Leu, Ala, Lys, и Arg соответственно, что на два порядка величины выше, чем полученные с дибензо-18-краун-6 [23].

Изучение мешающего влияния катионов щелочных, щелочно-земельных металлов и аминов показало, что наиболее сильное мешающее влияние на экстракцию аминокислот оказывает бензиламин, гидрофобность которого намного выше, чем любой из аминокислот. Тем не менее, степень извлечения Trp составляет более 73 % в присутствии эквимольного количества бензиламина и уменьшается лишь до 30 % при 100-кратном количестве последнего. Среди катионов металлов

сильнее всего снижает экстракцию калий, который, как известно, образует устойчивые комплексы с ДЦГ18К6. Степени извлечения Trp в присутствии KNO_3 составили 80, 72, 64 и 28 % для соотношения Trp : K^+ , равного 1:1, 1:10, 1:100, 1:1000 соответственно.

Аминокислоты можно количественно реэкстрагировать щелочными водными растворами ($\text{pH} > 9$).

Экстракционную систему на основе ионной жидкости мы с успехом применили для извлечения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства с последующим флуориметрическим определением в реэкстракте (табл. 2). Этот метод выгодно отличается от экстракции традиционными растворителями — время достижения равновесия не превышает 15 мин, эффективность извлечения из растворов сложного состава велика, исключается образование эмульсий.

Т а б л и ц а 2

Результаты экстракционного выделения аминокислот из нативного раствора микробиологического производства* в VMImPF_6 и последующего флуориметрического определения в реэкстракте ($V_0:V_b=1$)

Разбавление пробы	Концентрация ДЦГ18К6, М	Найдено (суммарная концентрация аминокислот), М ($P=0.95$)	RSD, %	R, %
1:1000	0.13	0.23 ± 0.03 ($n=3$)	5	97 ± 3
1:100	0.13	0.21 ± 0.02 ($n=4$)	6	94 ± 4
1:10	0.13	0.22 ± 0.04 ($n=3$)	7	95 ± 3
1:1	0.45	0.20 ± 0.02 ($n=3$)	4	85 ± 3

* Паспортные данные по содержанию аминокислот в нативном растворе: 20, 2.5, 1.0, 5.0, 1.5 г/л для Leu, Ala, Ile, Glu, Lys соответственно (суммарная концентрация аминокислот составила 0.233 М).

Для ряда соединений (фенол, *n*-нитрофенол, резозин, анилин, добутамин, адреналин) нами изучена экстракция другими ИЖ — солями метилированного по С2 аналога бугилметилимидазолия VM_2Im и трифлилимидными (Tf_2N^-) солями. Оказалось, что извлечение почти всегда падает в ряду: $\text{VM}_2\text{ImTf}_2\text{N} > \text{VMImTf}_2\text{N} > \text{VMImPF}_6 \approx \text{VM}_2\text{ImPF}_6$ (табл. 3). Учитывая, что трифлилимидные ИЖ заметно менее вязки, чем гексафторфосфатные (и не подвержены гидролизу), их следует признать наиболее перспективными для экстракции.

Т а б л и ц а 3

Степени извлечения (R , %) органических соединений в VMImPF_6 , VMImTf_2N , BM_2ImPF_6 , $\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$ в оптимальных условиях ($V_0 : V_{\text{в}} = 1:3$)

Соединение	VMImPF_6	VMImTf_2N	BM_2ImPF_6	$\text{BM}_2\text{ImTf}_2\text{N}$
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

Электрохимическое поведение ионных жидкостей и экстракционно-вольтамперометрический анализ. Уникальная электропроводность ИЖ позволяет проводить электрохимическое определение экстрагированных соединений *непосредственно в экстракте*, без добавления фонового электролита или реэкстракции.

Мы исследовали вольтамперометрическое поведение разных ионных жидкостей на электродах различной природы (стеклоуглеродный, платиновый и золотой). Области поляризации различных индикаторных электродов в катодной и анодной областях, а также суммарная рабочая область потенциалов (так называемое электрохимическое "окно") этих ионных жидкостей представлены в табл. 4. Область потенциалов разложения VMImTf_2N в анодной области несколько шире по сравнению с VMImPF_6 , что, очевидно, связано с большей устойчивостью аниона $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ к окислению. Как видно из табл. 4, наибольшие значения потенциалов разрядки ионных жидкостей в анодной области наблюдаются при использовании стеклоуглеродного индикаторного электрода в ИЖ.

Изучено анодное окисление фенолов (фенол, 4-нитрофенол, 2,4-динитрофенол) и катехоламинов (добутамин и адреналин) в ИЖ в классическом, циклическом и дифференциально-импульсном режимах. Полученные значения потенциала полуволны (табл. 5) примерно соответствуют $E_{1/2}$ окисления гидроксильных групп фенолов и катехольных фрагментов молекул добутамин и адреналин в водных растворах.

Использование платинового точечного электрода в качестве рабочего и насыщенного хлоридсеребряного в качестве электрода сравнения дало возможность вольтамперометрически определить фенол и 4-нитрофенол при совместном при-

сутствии (потенциалы полуволн этих фенолов различаются: $E_{1/2(\text{фенол})}=0.90$ В, $E_{1/2(4\text{-нитрофенол})}=1.15$ В) и разработать гибридный экстракционно-вольтамперометрический метод определения фенолов [24]. На рис. 3 представлена вольтамперограмма смеси фенола и 4-нитрофенола.

Показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов с использованием ИЖ. Предельный ток окисления возрастает с ростом температуры, при использовании ультразвукового излучения для перемешивания растворов, а также при разбавлении ионной жидкости органическими растворителями с малой вязкостью (ацетон, ацетонитрил). Следует отметить, что свойства экстрактов отличаются от свойств чистой ионной жидкости. При контакте с водой в некоторой степени уменьшается вязкость (от 450 до 397 сПз) за счет растворения малых количеств воды в ионной жидкости, что напрямую влияет на аналитический сигнал. Так, мы наблюдали повышение предельного тока окисления добутамин в ионной жидкости после контакта с водой. Содержание фенолов и катехоламинов после эк-

Т а б л и ц а 4

Области поляризации различных индикаторных электродов (вспомогательный электрод — платина большой поверхности) в ионных жидкостях

Электрод	$E_{\text{разряда фона}}, \text{ В}$		Электрохимическое "окно" *, В
	Анодная область	Катодная область	
	VMIm PF_6		
Платина	1.23	-2.44	3.67
Золото	1.96	-2.58	4.54
Стеклоуглерод	1.98	-2.47	4.45
	$\text{VMIm Tf}_2\text{N}$		
Платина	1.70	-2.42	4.12
Золото	2.20	-2.55	4.75
Стеклоуглерод	2.50	-2.57	5.07
	$\text{BM}_2\text{Im PF}_6$		
Стеклоуглерод	2.10	-2.25	4.35
	$\text{BM}_2\text{Im Tf}_2\text{N}$		
Стеклоуглерод	2.03	-2.30	4.33

* Электрохимическое "окно" — область между потенциалами анодного и катодного разложения растворителя (ИЖ).

Т а б л и ц а 5

Определение фенолов и катехоламинов в ионных жидкостях

Соединение	Ионная жидкость	Электрод	$E_{1/2}$, В
Фенол	BMImPF ₆	Au – Pt-plate	+1.05
	BMImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	+0.90
4-Нитрофенол	BMImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	+1.15
	BMImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	-0.85*
	BMImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.97
	BM ₂ ImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.88
2,4-Динитрофенол	BMImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	+1.36
	BMImPF ₆	Pt – Ag/AgCl	-0.66*
Добутамин	BMImPF ₆	C _{vitr} – Pt-plate	+0.53
	BMImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.11
Адреналин	BMImTf ₂ N	C _{vitr} – Pt-plate	+0.75

* Катодная область потенциалов.

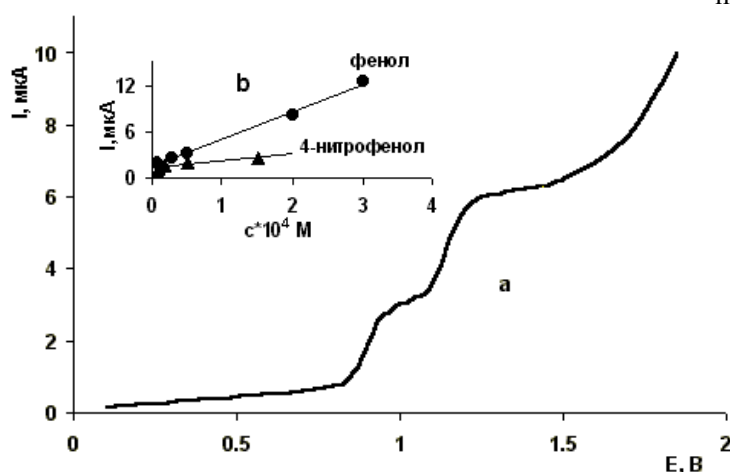


Рис. 3. Вольтамперограмма смеси фенола ($1 \cdot 10^{-4}$ М) и 4-нитрофенола ($1 \cdot 10^{-4}$ М) в BMImPF₆ после экстракции из водного раствора (Pt – Ag/AgCl электроды, скорость развертки налагаемого потенциала 20 мВ/с) (а). Градуировочный график для определения фенола и 4-нитрофенола в BMImPF₆ для экстракционно-вольтамперометрического анализа (б).

стракции из водного раствора определяли как из концентрационной зависимости, так и методом добавок. Для экстракционно-вольтамперометрического определения добутамина ($2.0 \cdot 10^{-6}$ — $1.1 \cdot 10^{-4}$ М) в BMImTf₂N в дифференциально-импульсном режиме предел обнаружения составляет $1.2 \cdot 10^{-6}$ М. Таким образом, показана возможность экстракционно-вольтамперометрического определения катехоламинов с использованием ИЖ, что позволяет выделять и опре-

делять катехоламины непосредственно в фазе электропроводящего экстракта — ионной жидкости [25].

Сравнение экстракционных свойств ионных жидкостей и других растворителей для экстракции. Накопленные данные об экстракции в ИЖ позволили попытаться ответить на вопрос, на какие растворители похожи ионные жидкости? Имеется в виду только сходство по экстракционному поведению (в литературе есть ряд работ, в которых сходство ИЖ с другими растворителями измерялось при помощи сольватохромных и флуоресцентных зондов, регистрирующих полярность или различные аспекты сольватационной способности [26–28]).

В литературе часто упоминается (например, [2]), что по экстрагирующей способности ионные жидкости сходны с *n*-октанолом. Здесь надо сделать две оговорки. Во-первых, речь идет об экстракционной способности только по отношению к нейтральным органическим динениям; выше неоднократно отмечалось, что специфика ИЖ проявляется в способности к ионообменной экстракции, особенно катионов. Во-вторых, корреляция с октанолом не очень хорошая. Это иллюстрирует рис. 4, на котором представлены литературные [4, 23, 29] и наши данные о коэффициентах распределения нейтральных веществ из воды в BMImPF₆ в сравнении с данными для октанолола [30].

Недавно Абрахам и Роджерс [31], применив множественный регрессионный анализ, определили для ИЖ, в частности, для BMImPF₆, параметры общего уравнения Абрахама [32] и сравнили их с параметрами обычных экстракционных растворителей. 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 BMImPF₆ находится октанол (к сожалению, ряд важных деталей процедуры анализа сходства в статье не уточняется). В том же году параметры растворителя в уравнении Абрахама для BMImPF₆ определил Армстронг с сотрудниками [23] (эти авторы, используя метод ГЖХ, исследовали также сольватационные свойства ряда других ИЖ [33–35]). На основе найденных параметров проведено обсуждение сравнительной (прежде всего, в сопоставлении с октанолом)

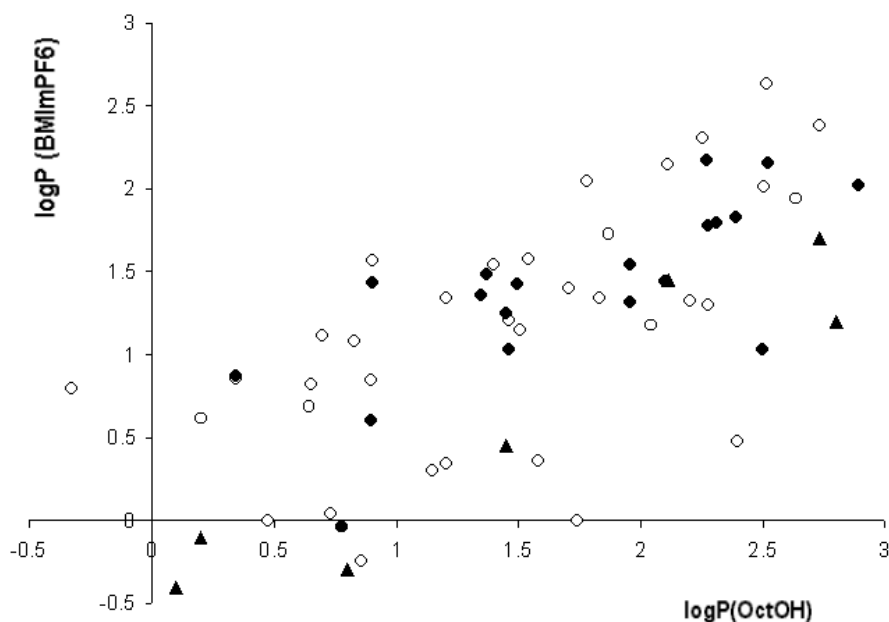


Рис. 4. Корреляция между коэффициентами распределения нейтральных органических соединений между водой и BMImPF₆ (литературные [4, 23, 29] и наши данные показаны разными маркерами) и *n*-октанолом [30].

способности ИЖ к сольватации по различным механизмам.

Однако два опубликованных набора параметров растворителя для BMImPF₆ резко различаются (иногда у коэффициентов не совпадает даже знак). Возможно, дело в разных — и 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 пока преждевременно. Следовало бы вообще не пытаться извлечь из экстракционных данных параметры растворителя (при подгонке под заданное уравнение погрешность может весьма прихотливо распределяться "по параметрам"), а напрямую сопоставлять коэффициенты распределения. Мы использовали именно такой подход.

Провели анализ литературных [4, 23, 29, 30] и собственных данных о коэффициентах распределения нейтральных органических соединений между водой и BMImPF₆ и 48 другими органическими растворителями. В качестве меры сходства экстракционных свойств каждой пары растворителей использовали коэффициент корреляции Пирсона между значениями $\lg D$ для одних и тех же реперных соединений. Общее число рассмотренных экстрагируемых веществ соста-

вило 4777, использовали 10198 значений $\lg D$. Анализ собственных значений корреляционной матрицы показывает, что минимум два главных компонента ответственны за разнообразие всех рассматриваемых 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 ($r=0.95$, определено по $N=11$ 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, мы получили следующее корреляционное уравнение, позволяющее оценивать коэффициенты распределения нейтральных соединений в BMImPF₆ по коэффициентам распределения в бутилацетат:

$$\lg D_{\text{BMImPF}_6} = 0.05 + 0.72 \lg D_{\text{бутилацетат}},$$

$$n=30, \quad R^2 = 0.84.$$

Используя дополнительно коэффициент распределения в *m*-ксилол (структурно сходный с катионом ионной жидкости), можно получить и более точное предсказание:

$$\lg D_{\text{BMImPF}_6} = 0.135 + 0.62 \lg D_{\text{бутилацетат}} +$$

$$+ 0.11 \lg D_{\text{m-ксилол}},$$

$$n=18, \quad R^2 = 0.95.$$

Наглядно сходство экстракционных свойств растворителей иллюстрирует так называемая карта Саммона (non-linear map [37]). Это двумерная картина, точки на которой тем ближе друг к другу, чем ближе свойства отвечающих им растворителей (рис. 5). Ионная жидкость на ней лежит между кластерами сложных эфиров и ароматических углеводородов.

Заключение. Ионные жидкости — высокоэффективные экстракционные растворители, вполне способные заменить традиционные несмешива-

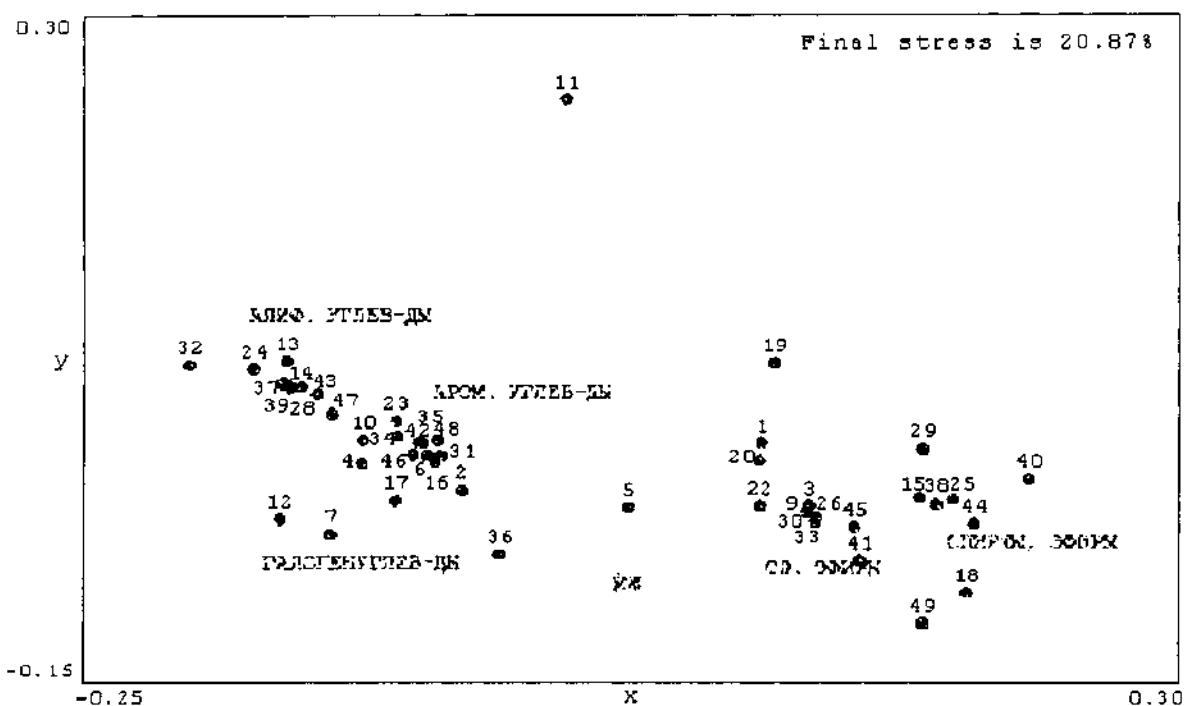


Рис. 5. Карта расположения растворителей по экстракционным свойствам (карта Саммона).
Ионная жидкость BMImPF₆ — растворитель 5.

вающиеся 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.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку работ по ионным жидкостям (грант 05-03-32976).

РЕЗЮМЕ. Вивчено екстракцію фенолів, кислот, амінів і катехоламінів та інших органічних сполук йонними рідинами — гексафторфосфатами 1-бутил-3-метилімідазолію і 1-бутил-2,3-диметилімідазолію (BMImPF₆, BM₂ImPF₆), біс(трифторметил)сульфонілімідами 1-бутил-3-метилімідазолію і 1-бутил-2,3-диметилімідазолію (BMImTf₂N і BM₂ImTf₂N) в залежності від pH, часу контакту фаз, концентрації. Досліджено екстракцію амінокислот BMImPF₆ у присутності краун-ефіру. Визначено місце йонних рідин на "карті" екстракційних розчинників. Досліджено електрохімічну поведінку йонних рідин, показано можливість екстракційно-вольтамперометричного визначення фенолів і катехоламінів з використанням ЙР.

SUMMARY. Extraction of phenols, organic acids, amines and catecholamines, some organic analytical reagents into Room Temperature Ionic Liquids (RTIL) —

1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (BMImPF₆), 1-butyl-3-methylimidazolium triflylimide (BMImTf₂N), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate (BM₂ImPF₆), 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium triflylimide (BM₂ImTf₂N) depending on pH of aqueous phase, concentration and phase contact time was investigated. Amino acids are extracted efficiently from aqueous solution into BMImPF₆ in the presence of dicyclohexano-18-crown-6. Electrochemical "window" these RTILs on vitreous carbon, platinum and gold electrodes was determined. The possibility of extraction — voltammetric determination of phenols and catecholamines using RTILs was shown.

1. *Ionic Liquids in Synthesis* / Ed. by P. Wasserscheid, T. Welton. -Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2002.
2. *Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski P.R. et al.* // Chem. Commun. -1998. -P. 1765, 1766.
3. *Visser A.E., Swatloski R.P., Rogers R.D.* // Green Chemistry. -2000. -2. -P. 1—4.
4. *Huddleston J.G., Visser A.E., Reichert W. M. et al.* // Ibid. -2001. -3. -P. 156—164.
5. *Visser A.E., Holbrey J.D., Rogers R.D.* // Chem. Commun. -2001. -P. 2484, 2485.
6. *Fadeev A.G., Meagher M.M.* // Ibid. -2001. -P. 295, 296.
7. *Schafer T., Rodrigues C.M., Afonso C.A.M., Crespo J.G.* // Ibid. -2001. -P. 1622, 1623.
8. *Branco L.C., Crespo J.G., Afonso A.M.* // Angew. Chem. Int. Ed. -2002. -41. -P. 2771—2773.
9. *Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M.* // Chem.

- A. European Journal. -2002. -**8**. -P. 3865—3871.
10. Blanchard L.A., Hancu D., Beckman E.J., Brennecke J.F. // Nature. -1999. -**399**. -P. 28, 29.
 11. Blanchard L.A., Brennecke J.F. // Ind. Eng. Chem. Res. -2001. -**40**. -P. 287—292.
 12. Reetz M.T., Wiesenhofer W., Francio G., Leitner W. // Chem. Commun. -2002. -P. 992, 993.
 13. Selvan M.S., McKinley M.D., Dubois R.H., Atwood J.L. // J. Chem. Eng. Data. -2000. -**45**. -P. 841—845.
 14. Bosmann A., Datsevich L., Jess A. et al. // Chem. Commun. -2001. -P. 2494, 2495.
 15. Huddleston J.G., Willauer H.D., Swatloski R.P. et al. // Ibid. -P. 1765, 1766.
 16. Bonhote P., Dias A.-P., Armand M. // Inorg. Chem. -1996. -**35**. -P. 1168.
 17. Roth M. // Anal. Chem. -1971. -**43**. -P. 880—884.
 18. Emerson E.-J. // Org. Chem. -1943. -**4**, № 8. -P. 417—428.
 19. Mohler E.F., Jacob L.N. // Anal. Chem. -1957. -**9**, № 29. -P. 1369—1374.
 20. Шорманов В.К. // Журн. прикл. химии. -1965. -**6**, № 38. -С. 1327—1329.
 21. Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I., Formanovsky A.A., Pletnev I.V. // Anal. Bioanal. Chem. -2004. -**378**. -P. 1369—1375.
 22. Dietz M.L., Dzielawa J.A. // Chem. Commun. -2001. -P. 2124, 2125.
 23. Carda-Broch S., Berthod A., Armstrong D.W. // Anal. Bioanal. Chem. -2003. -**375**. -P. 191—199.
 24. Khachatruan K.S., Smirnova S.V., Torocheshnikova I.I. et al. // Ibid. -2005. -**381**. -P. 464—470.
 25. Шведене Н.В., Немилова М.Ю., Хачатрян К.С. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. -2004. -**45**, № 3. -С. 324—332.
 26. Fletcher K.A., Storey I., Hendricks A.E. et al. // Green Chem. -2001. -**3**. -P. 210—215.
 27. Aki S.N.V.K., Brennecke J.F., Samanta A. // Chem. Commun. -2001. -P. 413, 414.
 28. Baker S.N., Baker G.A., Bright F.V. // Green Chem. -2002. -**4**. -P. 165—169.
 29. Huddleston J.G., частное сообщение.
 30. Коренман Я.И. Коэффициенты распределения органических соединений. -Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992.
 31. Abraham M.H., Zissimos A.M., Huddleston J.G. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. -2003. -**42**. -P. 413—418.
 32. Abraham M.H. // Chem. Soc. Rev. -1993. -**22**. -P. 73—83.
 33. Armstrong D.W., He L., Liu Y.-S. // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 3873—3876.
 34. Anderson J.L., Ding J., Welton T., Armstrong D.W. // J. Amer. Chem. Soc. -2002. -**124**. -P. 14247—14254.
 35. Anderson J.L., Armstrong D.W. // Anal. Chem. -2003. -**75**. -P. 4851—4858.
 36. Platts J.A., Butina D., Abraham M.H., Hersey A. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. -1999. -**39**. -P. 835—845.
 37. Sammon J.W. // Jr. IEEE Trans. Comp. -1969. -**C18**. -P. 401—409.