

*Світова потреба у розчинниках – 20 млн. т на рік, зростає на 2.3% щорічно  
[1]*

# Розчинники

# Органічні розчинники- проблема:

1. Часто є леткими органічними сполуками – *руйнація озонового шару; формування смогу*
2. Часто є легкозаймистими речовинами – *ризик пожеж, аварій* або корозійними
3. небезпечні для здоров'я – *подразнення очей, головний біль, алергічні реакції шкіри; деякі – канцерогенні, токсичні*
4. Один з найбільших внесків у формування відходів

# Органічні розчинники- використання:

1. Екстракція

1. гідрометалургія (екстракція металів),  
обробка стоків , добування речовин з рослин,  
аналітична хімія

2. Аналітична хімія,  
Електрохімія

2. Елюент у хроматографії, як  
окисник/відновник

3. Органічна хімія

3. Як реакційне середовище, в розділенні  
/очищенні речовин

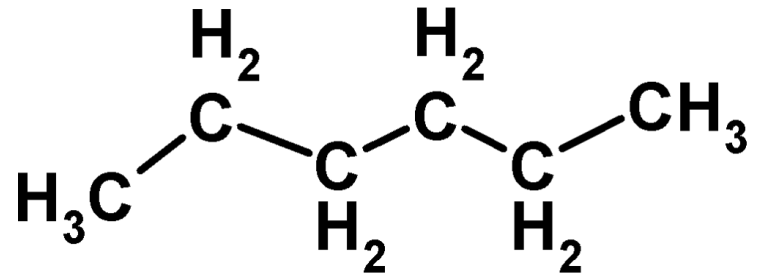
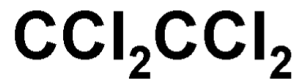
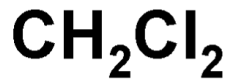
4. Полімерна хімія,  
хімія матеріалів

4. пластифікатори, вспінювачі, зв`язуючі у  
композиційних матеріалах, створення плівок,  
покриттів, у фоторезистних технологіях

5. Побут та інш.

5. змащувачі, фарби, адгезиви, антифрізи,  
рідини для чищення, косметичні та  
фармацевтичні емульсії

# Органічні розчинники- проблема:



генотоксичний  
канцероген

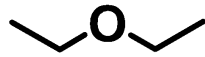
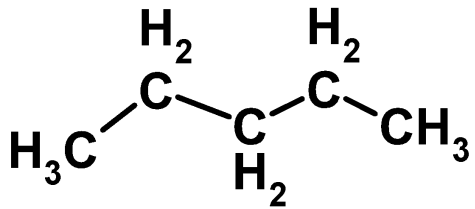
канцероген

канцероген

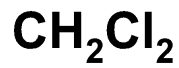
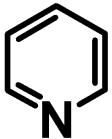
The acute toxicity of *n*-hexane is rather low. However, it has been reported to be the most highly toxic member of the alkanes. When *n*-hexane is ingested, it causes [nausea](#), [vertigo](#), [bronchial](#) irritation, [intestinal](#) irritation, and [central nervous system](#) effects. It has been reported that ~50 g of *n*-hexane may be fatal to humans<sup>[[citation needed](#)]</sup>.

Furthermore, *n*-hexane is biotransformed to [2-hexanol](#) and further to [2,5-hexanediol](#) by [cytochrome P450](#) mixed function [oxidases](#) by [omega oxidation](#). 2,5-Hexanediol may be further oxidized to [2,5-hexanedione](#), which is [neurotoxic](#) and produces a [polyneuropathy](#).<sup>[12]</sup>

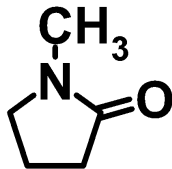
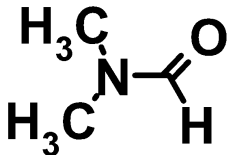
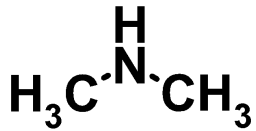
# Органічні розчинники- проблема:



Низька температура спалаху



Канцерогени



Токсичні

# Органічні розчинники- розв'язок проблеми



Заміна безпечнішими\*

органічними  
розчинниками



“Зелені”  
розчинники

**Бажані:** вода, ацетон,  
етанол, пропанол-1,  
пропанол-2,  
етилацетат,  
ізопропілацетат,  
метанол, МЕК,  
бутанол-1, трет-  
бутиловий спирт

**Прийнятні:** циклогексан,  
гептан, толуен,  
метилциклогексан, метил-  
трет-бутиловий етер,  
ізооктан, 2-метил-ТГФ,  
ДМСО, оцтова кислота,  
етиленгліколь

**Небажані:** пентан, гексани,  
діізопропіловий етер,  
диетиловий етер,  
дихлорометан, хлороформ,  
ДМФА, N-метилпіролідон,  
піридин, диметиламін, ТГФ,  
діоксан, ДМЕ, бензен,  $CCl_4$

\* Враховується токсичність, канцерогенність, температура спалаху ...

# Solvent Selection

(c) 2010 Beyond Benign -  
All Rights Reserved.

Preferred	Useable	Undesirable
Water	Cyclohexane	Pentane
Acetone	Heptane	Hexane(s)
Ethanol	Toluene	Di-isopropyl ether
2-Propanol	Methylcyclohexane	Diethyl ether
1-Propanol	Methyl t-butyl ether	Dichloromethane
Ethyl acetate	Isooctane	Dichloroethane
Isopropyl acetate	Acetonitrile	Chloroform
Methanol	2-MethylTHF	Dimethyl formamide
Methyl ethyl ketone	Tetrahydrofuran	N-Methylpyrrolidinone
1-Butanol	Xylenes	Pyridine
<i>t</i> -Butanol	Dimethyl sulfoxide	Dimethyl acetate
	Acetic acid	Dioxane
	Ethylene glycol	Dimethoxyethane
		Benzene
		Carbon tetrachloride

“Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organization”

Dunn and Perry, et. al., Green Chem., 2008, 10, 31-36

Red Solvent	Flash point (°C)	Reason
<b>Pentane</b>	-49	Very low flash point, good alternative available.
<b>Hexane(s)</b>	-23	More toxic than the alternative heptane, classified as a HAP in the US.
<b>Di-isopropyl ether</b>	-12	Very powerful peroxide former, good alternative ethers available.
<b>Diethyl ether</b>	-40	Very low flash point, good alternative ethers available.
<b>Dichloromethane</b>	n/a	High volume use, regulated by EU solvent directive, classified as HAP in US.
<b>Dichloroethane</b>	15	Carcinogen, classified as a HAP in the US.
<b>Chloroform</b>	n/a	Carcinogen, classified as a HAP in the US.
<b>Dimethyl formamide</b>	57	Toxicity, strongly regulated by EU Solvent Directive, classified as HAP in the US.
<b>N-Methylpyrrolidinone</b>	86	Toxicity, strongly regulated by EU Solvent Directive.
<b>Pyridine</b>	20	Carcinogenic/mutagenic/reprotoxic (CMR) category 3 carcinogen, toxicity, very low threshold limit value (TLV) for worker exposures.
<b>Dimethyl acetate</b>	70	Toxicity, strongly regulated by EU Solvent Directive.
<b>Dioxane</b>	12	CMR category 3 carcinogen, classified as HAP in US.
<b>Dimethoxyethane</b>	0	CMR category 2 carcinogen, toxicity.
<b>Benzene</b>	-11	Avoid use: CMR category 1 carcinogen, toxic to humans and environment, very low TLV (0.5 ppm), strongly regulated in EU and the US (HAP).
<b>Carbon tetrachloride</b>	n/a	Avoid use: CMR category 3 carcinogen, toxic, ozone depletor, banned under the Montreal protocol, not available for large-scale use, strongly regulated in the EU and the US (HAP).

“Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organization”

Dunn and Perry, et. al., Green Chem., 2008, 10, 31-36



# Solvent replacement table

(c) 2010 Beyond Benign -  
All Rights Reserved.

Undesirable Solvent	Alternative
Pentane	Heptane
Hexane(s)	Heptane
Di-isopropyl ether or diethyl ether	2-MeTHF or <i>tert</i> -butyl methyl ether
Dioxane or dimethoxyethane	2-MeTHF or <i>tert</i> -butyl methyl ether
Chloroform, dichloroethane or carbon tetrachloride	Dichloromethane
Dimethyl formamide, dimethyl acetamide or N-methylpyrrolidinone	Acetonitrile
Pyridine	Et <sub>3</sub> N (if pyridine is used as a base)
Dichloromethane (extractions)	EtOAc, MTBE, toluene, 2-MeTHF
Dichloromethane (chromatography)	EtOAc/heptane
Benzene	Toluene

“Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organization”

Dunn and Perry, et. al., Green Chem., 2008, 10, 31-36

# Pfizer's results

Use of Solvent Replacement Guide resulted in:

- 50% reduction in chlorinated solvent use across the whole of their research division (more than 1600 lab based synthetic organic chemists, and four scale-up facilities) during 2004-2006.
- Reduction in the use of an undesirable ether by 97% over the same two year period
- Heptane used over hexane (more toxic) and pentane (much more flammable)

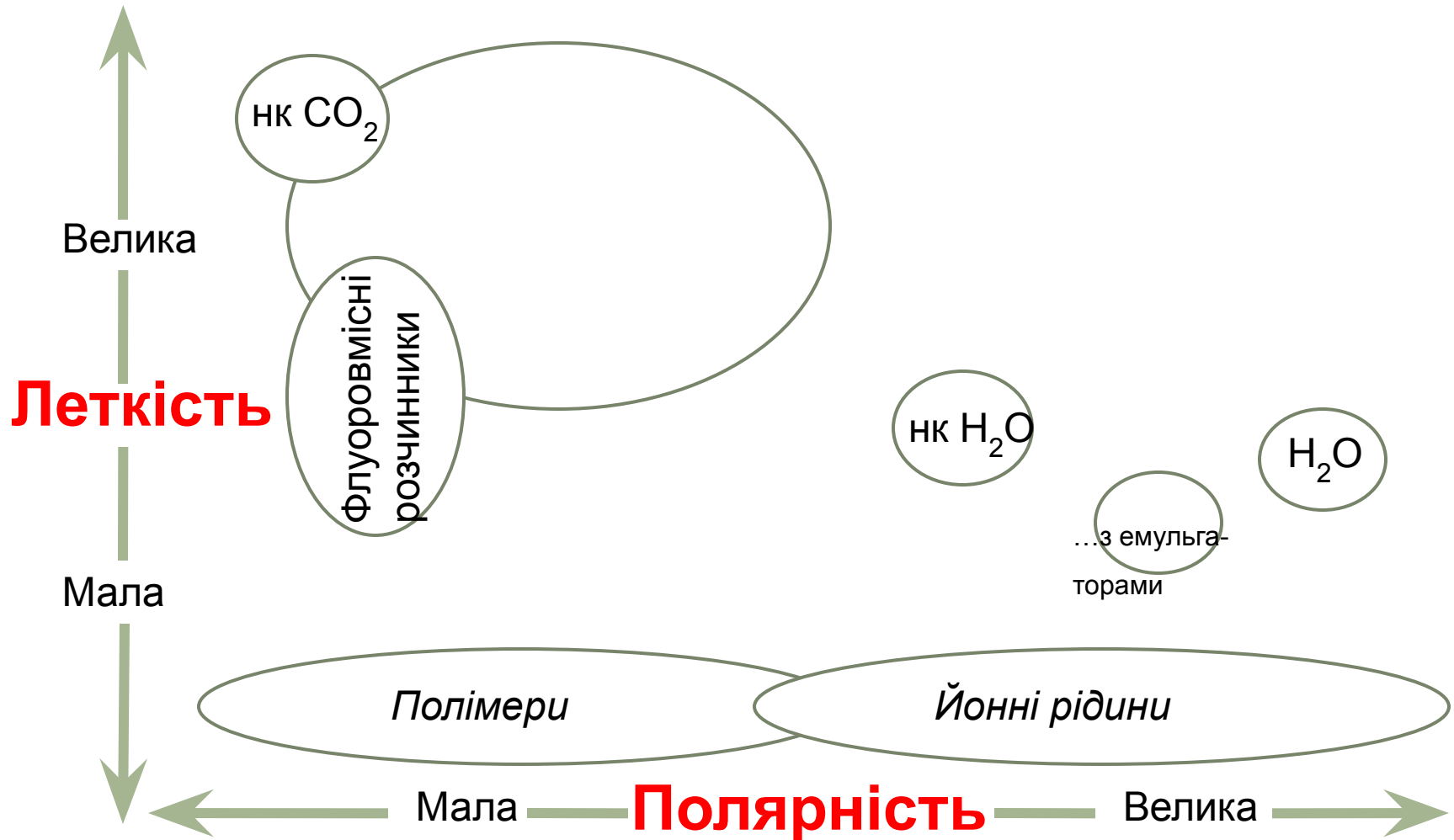
“Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organization”

Dunn and Perry, et. al., Green Chem., 2008, 10, 31-36

# “Зелені” розчинники:

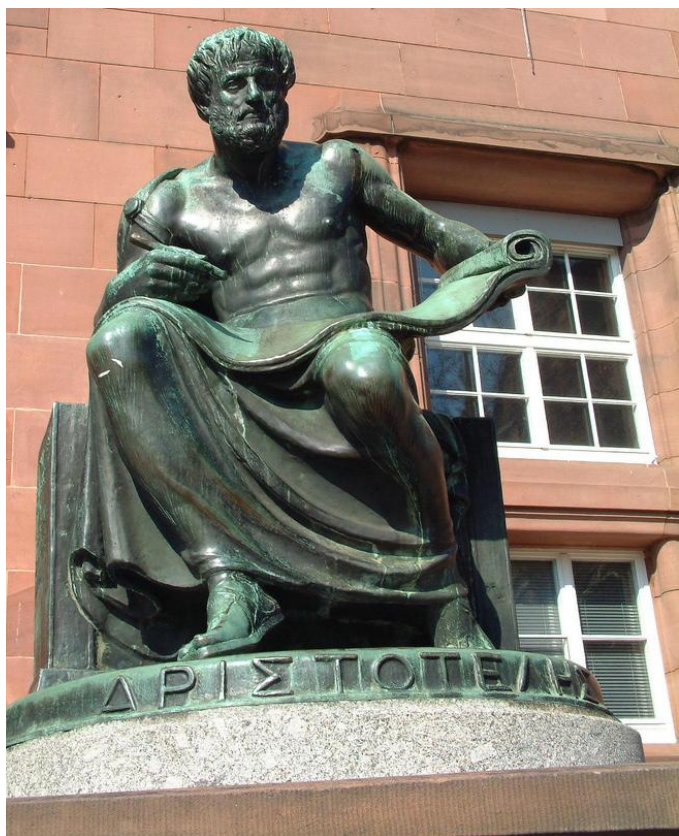
1. Низька токсичність
2. Доступні для повторного використання
3. Інертні
4. Не забруднюють цільовий продукт
5. Можуть бути отримані з відновлюваної сировини
6. Як додаткова опція – здатні до біорозкладу

# Полярність та леткість розчинників



# “Зелені” розчинники

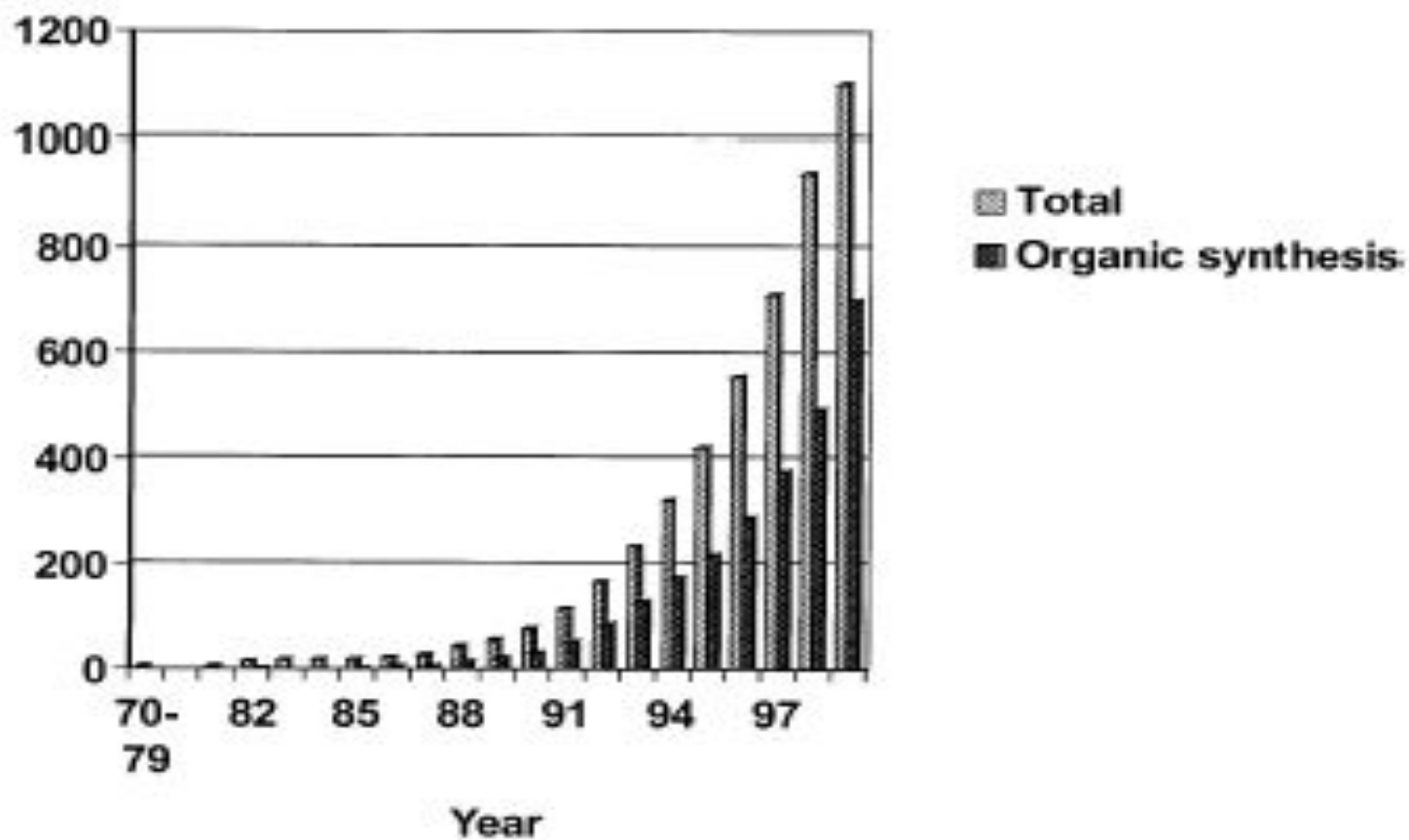
1. Синтез без розчинників.
2. Синтези у воді
3. Надкритичні рідини
4. Розчинники з відновлюваних ресурсів
5. Йонні рідини.
6. Флуоровмісні розчинники та подібні системи
7. Рідкі полімери
8. Deep eutectic solvents



*The best  
solvent is  
no solvent !*

*No Coopora nisi Fluida*

# **Синтез без розчинників**



**Figure 1.** The accumulated number of published articles involving organic and inorganic microwave assisted synthesis 1970–1999.



# Мікрохвильовий синтез

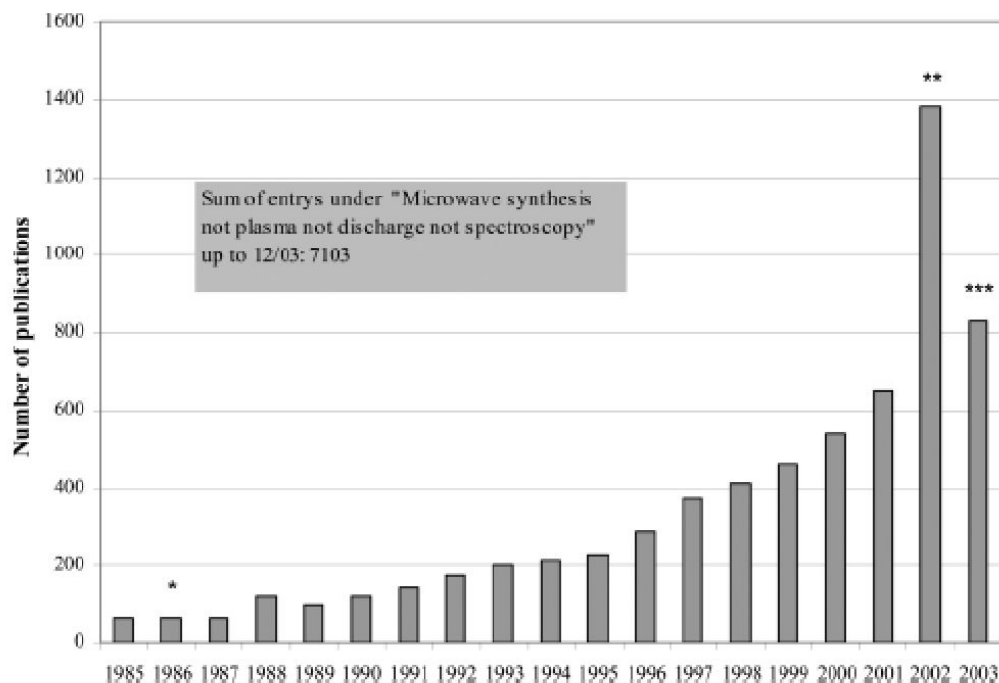


Fig. 1 Number of publications identified by keyword "microwave synthesis ..."<sup>12</sup> plotted against publication year \* Includes only two publications about organic synthesis. \*\* Includes 483 chinese patents concerning microwave assisted extraction of medicine plants. \*\*\* Search results up to December 2003.

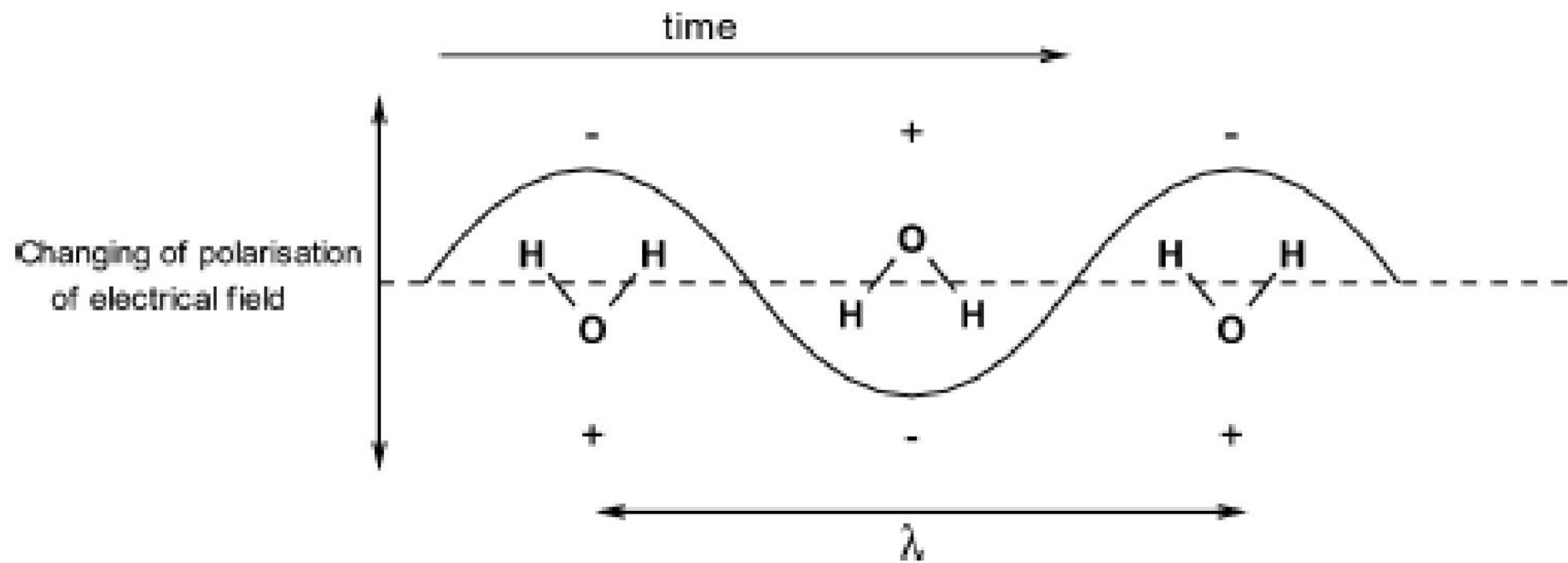


Fig. 2 Water in an alternating electrical field.

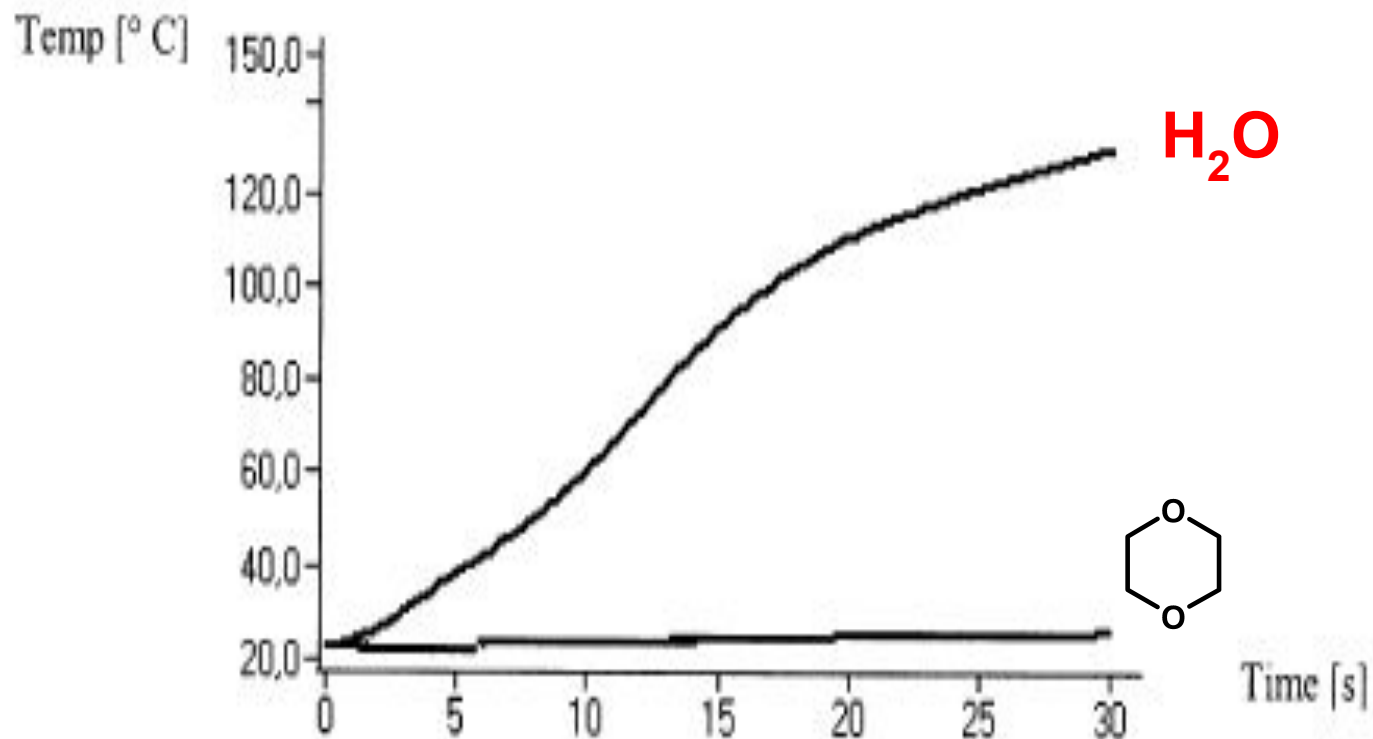
# Мікрохвильовий синтез: дозволені частоти



**Table 2** According to international agreements allowed ISM-frequencies (ISM – frequencies for industrial, scientific and medical use)

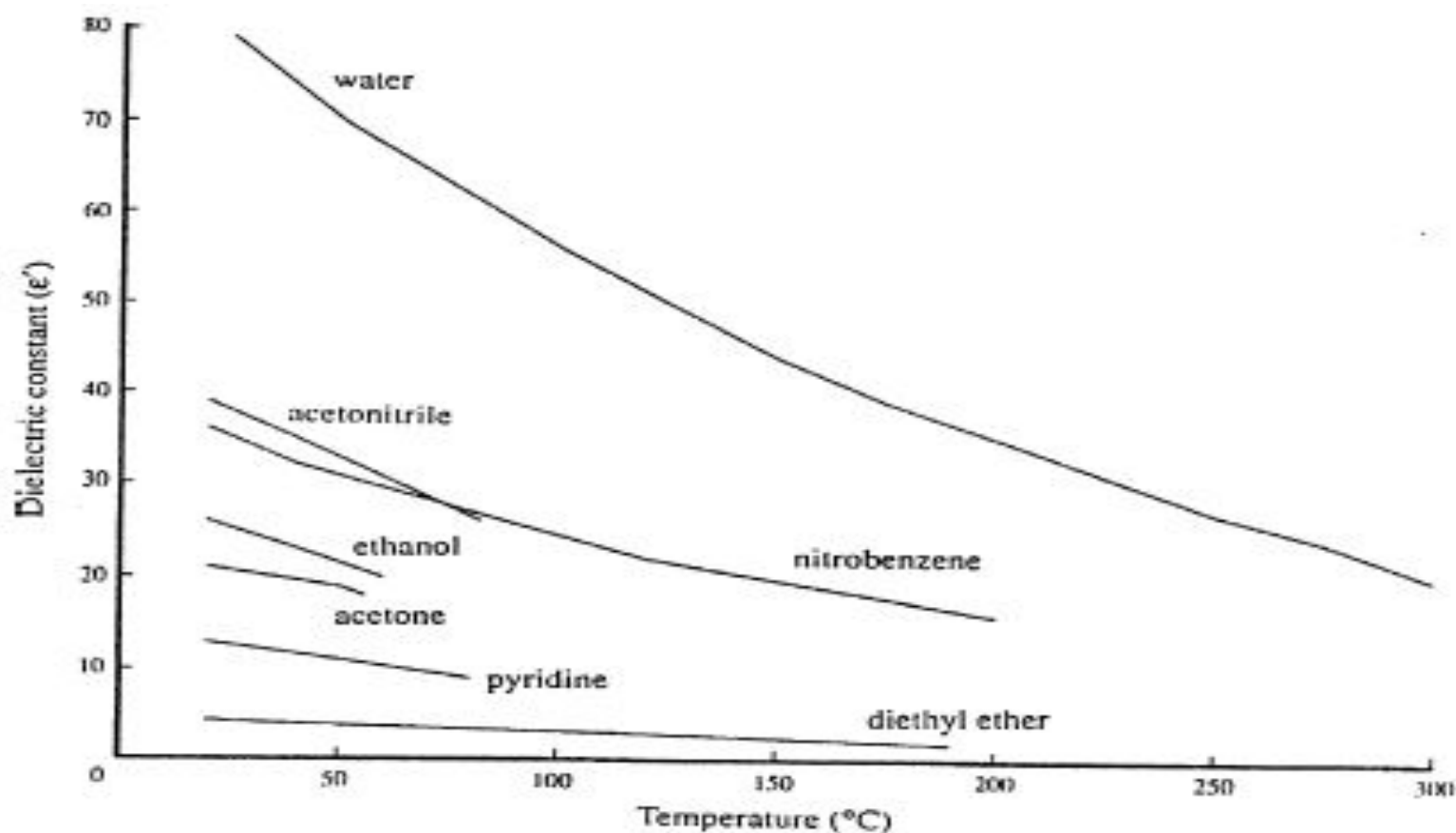
Frequency/MHz	Wavelength/cm
433.92 ± 0.2%	69.14
915 ± 13 <sup>a</sup>	32.75
2450 ± 50	12.24
5800 ± 75	5.17
24125 ± 125	1.36

# Мікрохвильовий синтез: розчинники



**Figure 2.** The temperature increases of water and dioxane, respectively, at 150 W microwave irradiation. The upper curve represents water and the lower plot represents dioxane.

**Figure 8.** Plots of dielectric constants against temperature for various solvents [Dean, J. A. Ed.; *Lange's Handbook of Chemistry*, 13th ed.; McGraw-Hill: New York, 1985; p 99].



# Мікрохвильовий синтез: апаратура

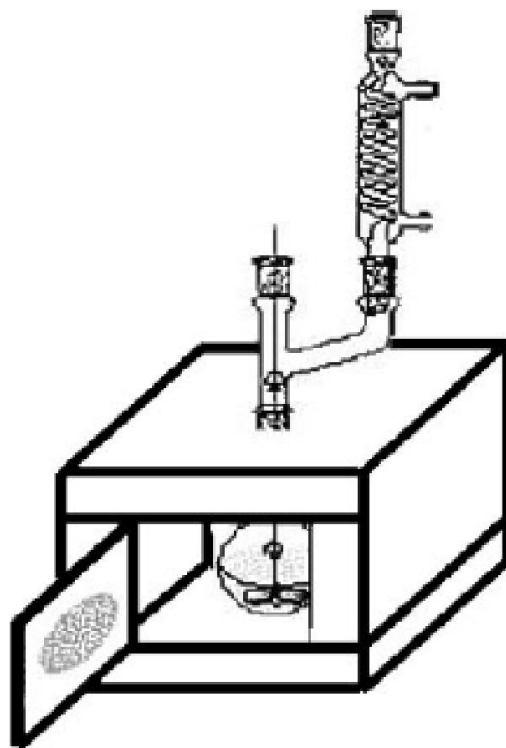
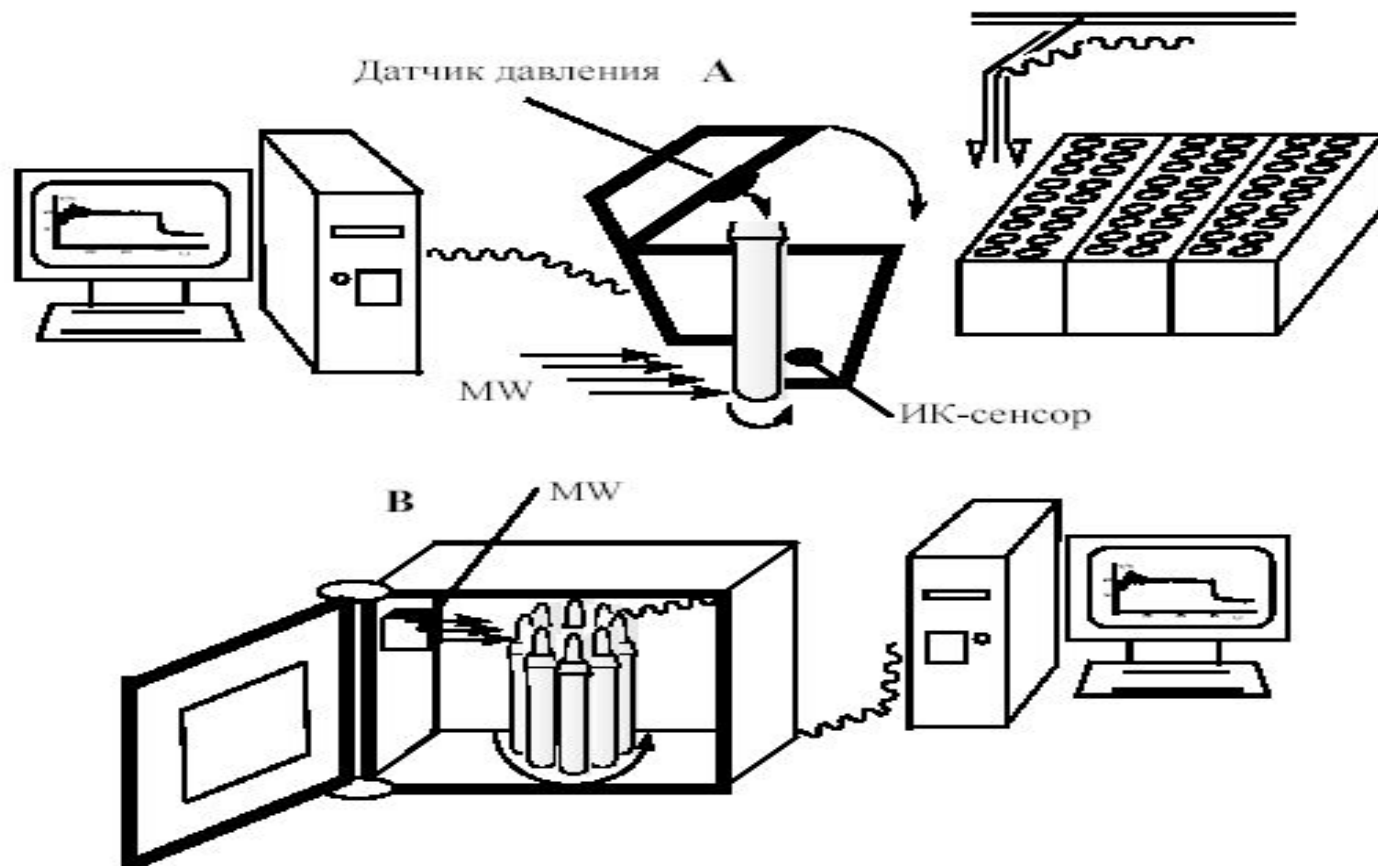


Figure 7. Modification of a domestic microwave reactor for the phase-transfer catalyzed synthesis of poly(ether imide)s. Reprinted with permission from reference [71], Copyright John Wiley and Sons.

# Мікрохвильовий синтез: одномодова (Ф) та мультимодова камера (В)



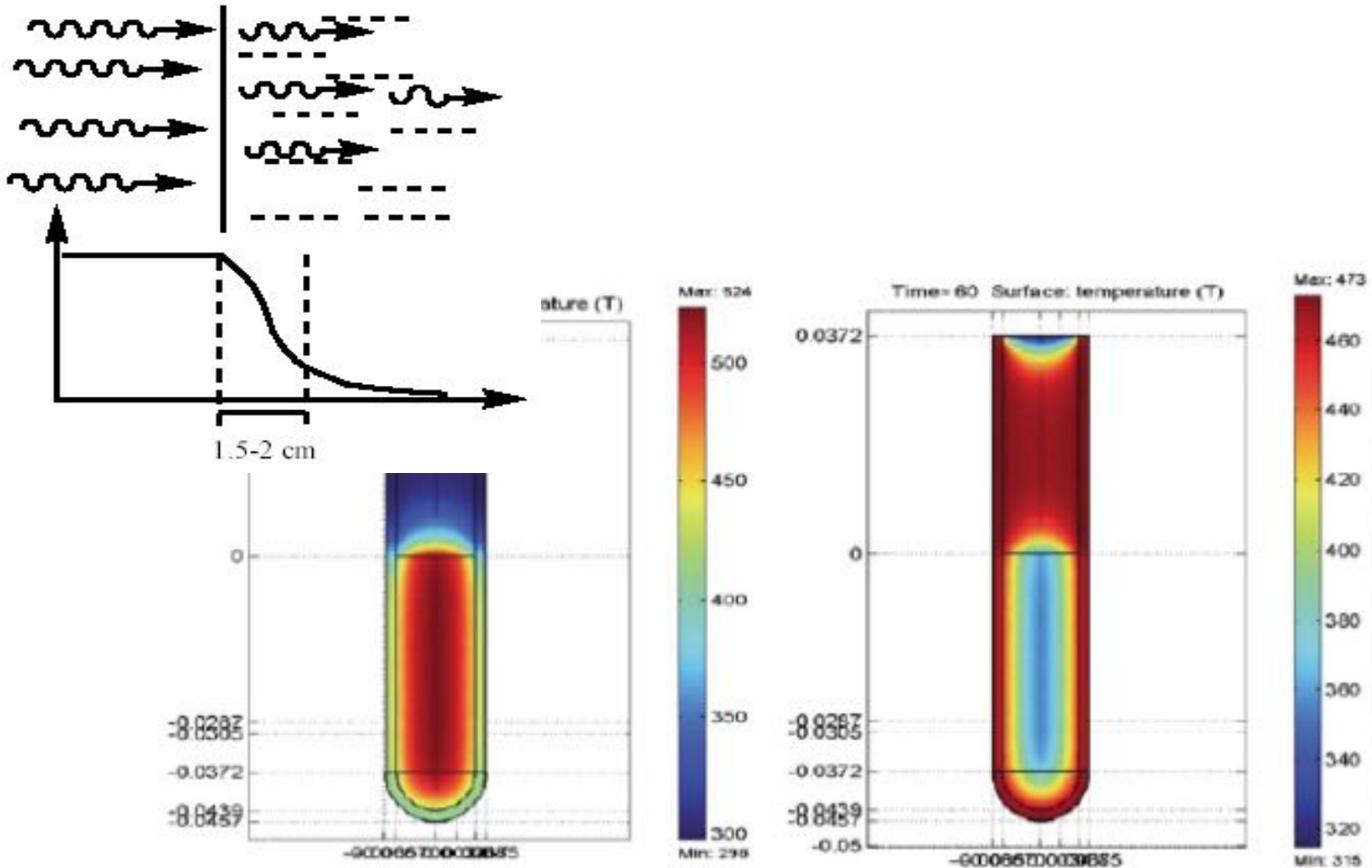
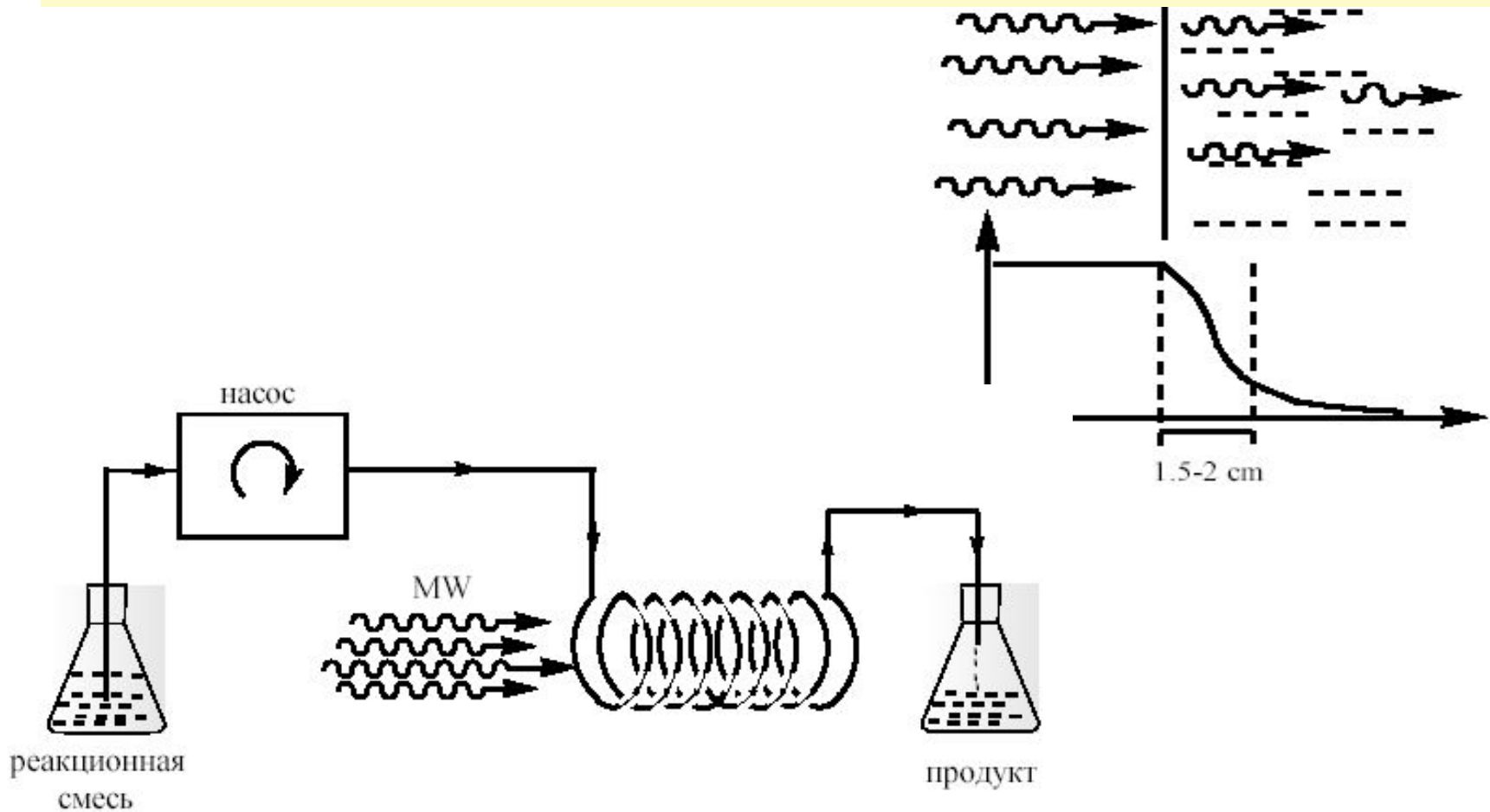


Fig. 1 The temperature profile after 60 sec as affected by microwave irradiation (left) compared to treatment in an oil bath (right).

Microwave irradiation raises the temperature of the whole reaction volume simultaneously, whereas in the oil heated tube, the reaction mixture in contact with the vessel wall is heated first. Temperature scale in kelvin. '0' on the vertical scale indicates the position of the meniscus.

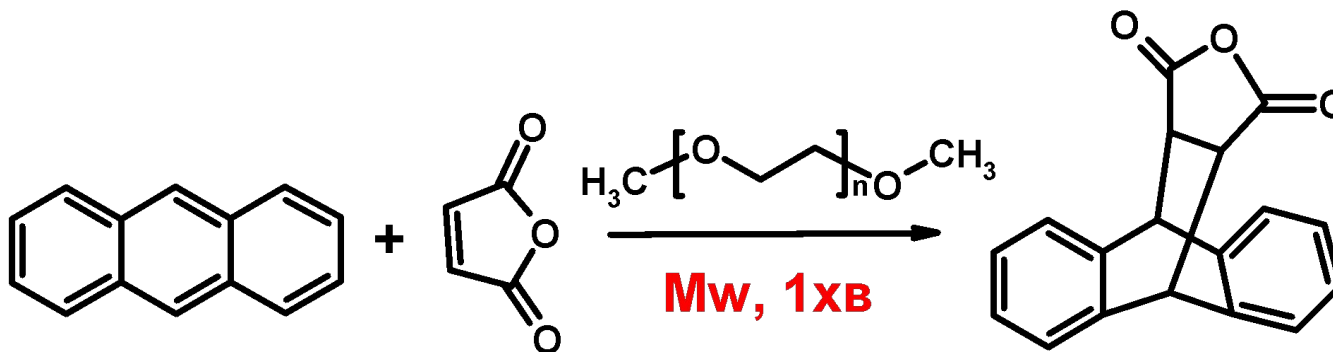


# Мікрохвильовий синтез: масштабування



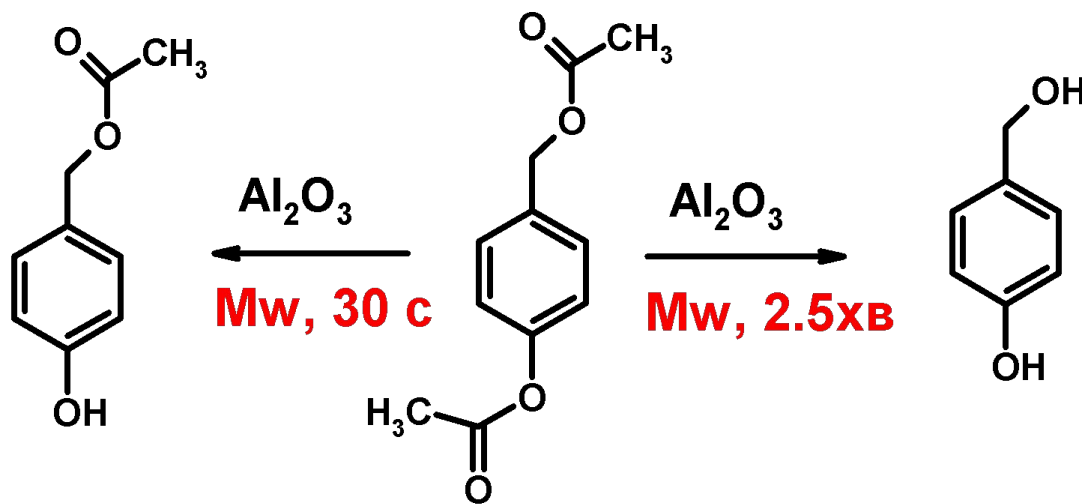
# Мікрохвильовий синтез: приклади

## 1. Реакція Дільса-Альдера



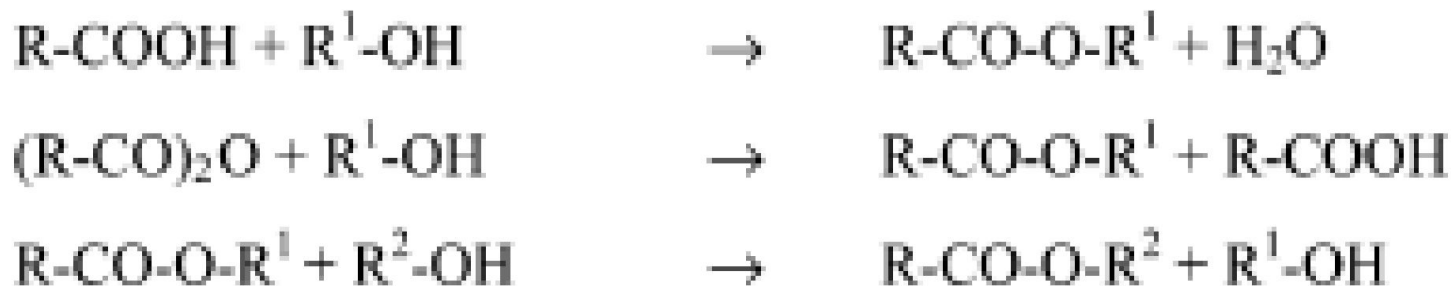
# Мікрохвильовий синтез: приклади

## 2. Гідроліз, хемоселективність



# Мікрохвильовий синтез: приклади

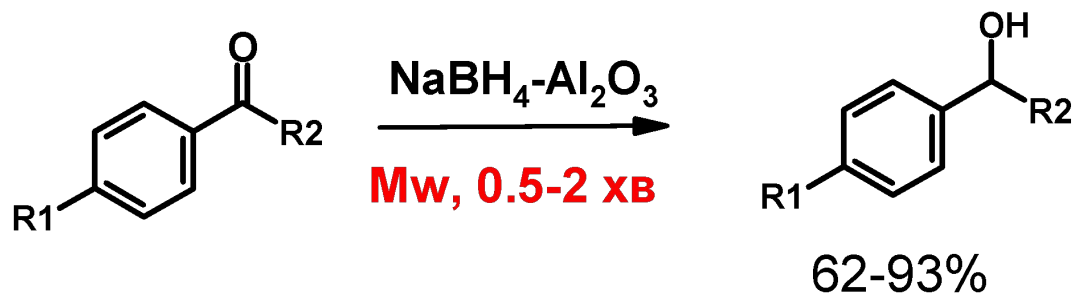
## 3. Синтези без розчинників



**Scheme 3** Possibilities of esterification.

# Мікрохвильовий синтез: приклади

3. Синтези без розчинників (продовження): мінеральні носії



*Solvent free organic syntheses using supporting reagents and microwave irradiation // GreenChem., 1999,2,43-55.*

# Мікрохвильовий синтез: полімери

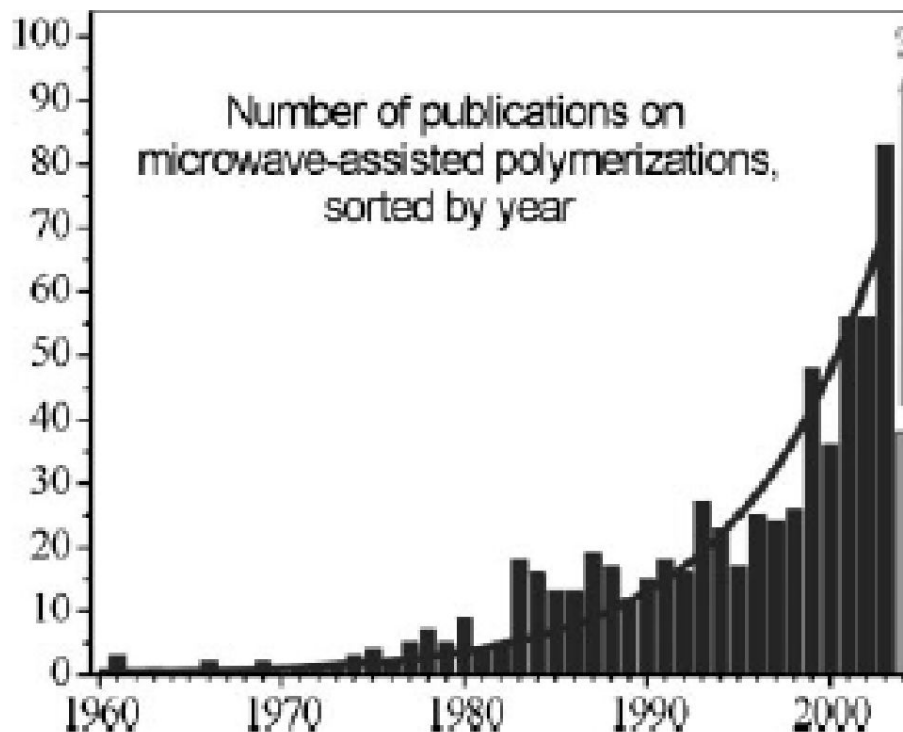
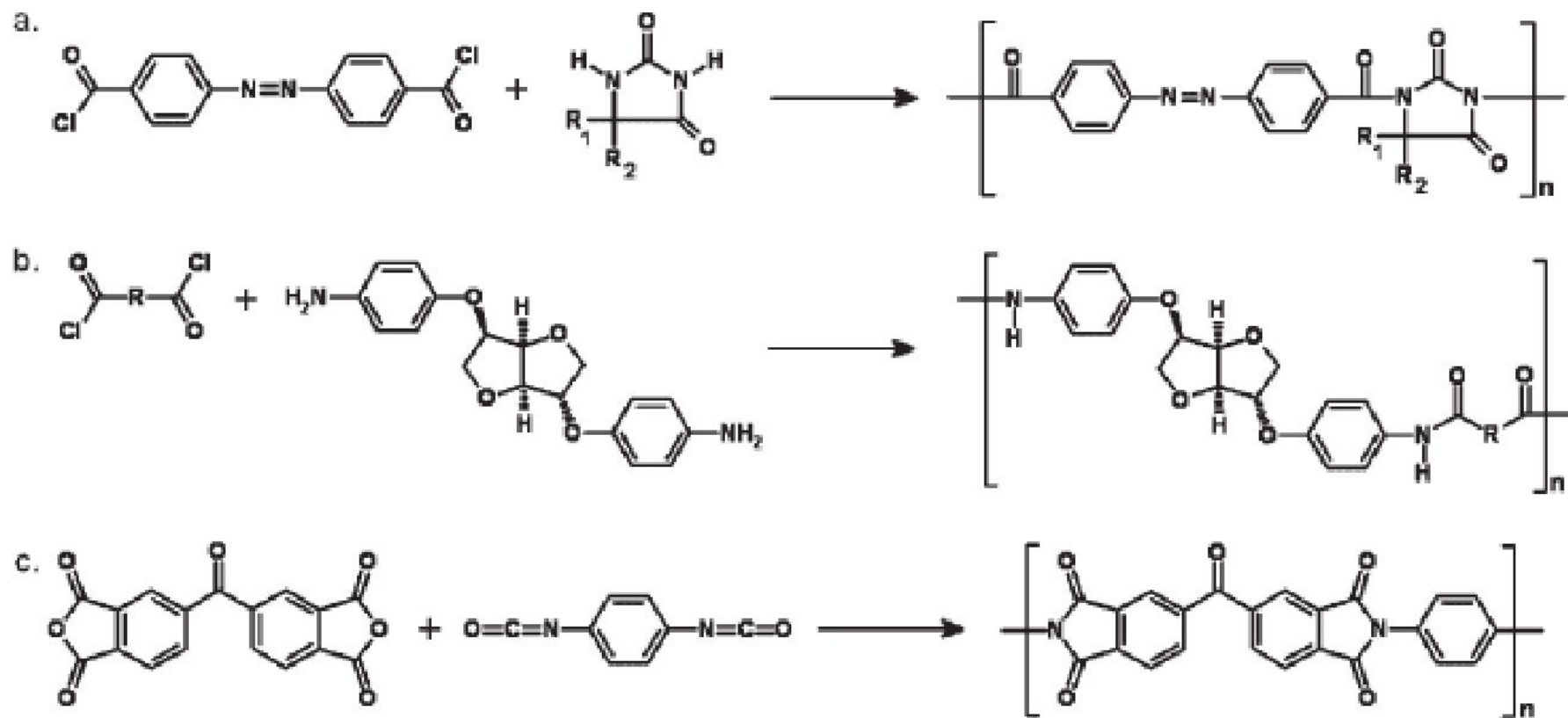
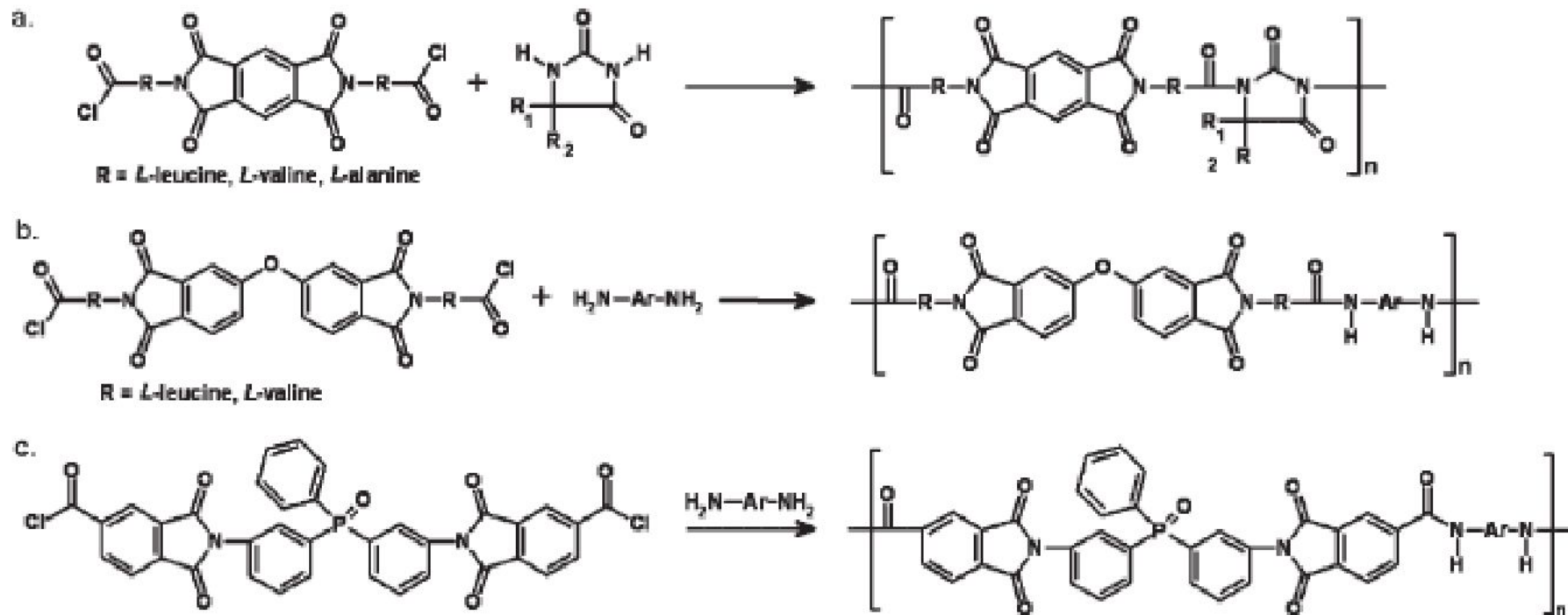


Figure 2. Number of publications on microwave-assisted polymerizations, sorted by year (updated on June 23, 2004).<sup>[15]</sup>

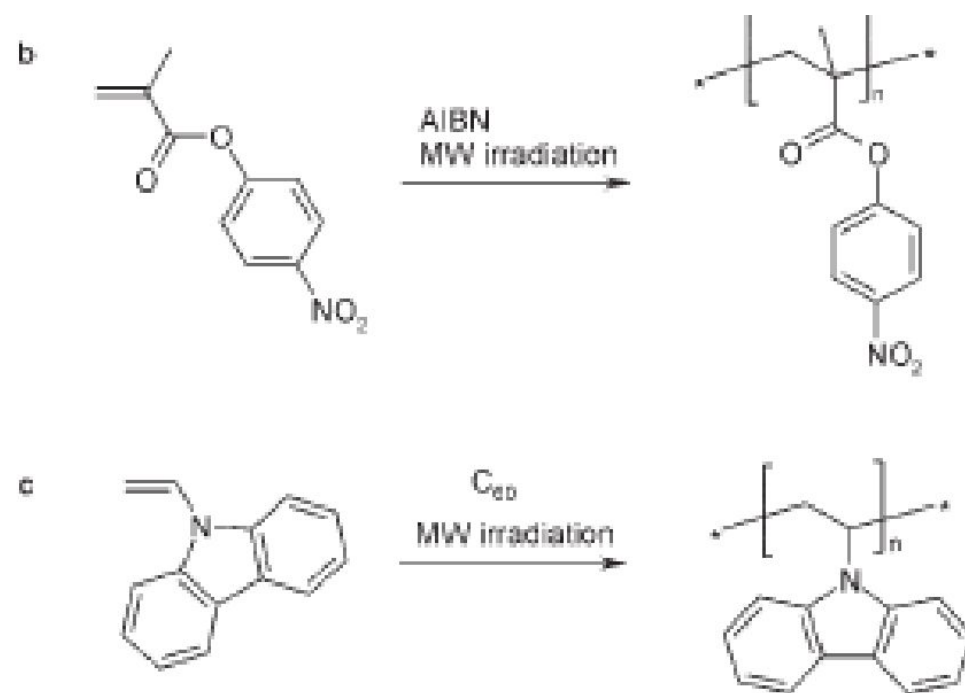


**Scheme 1.** Polyamides (a and b) and polyimide (c) prepared via microwave-assisted step-growth polymerizations: (a) Polyamide synthesis from 4,4'-azobenzoyl chloride and substituted hydantoin; (b) preparation of polyamides from diphenylaminoisosorbide with several diacyl chloride; (c) polyimide synthesis from benzophenone tetracarboxylic dianhydride and *m*-phenylene diisocyanate.



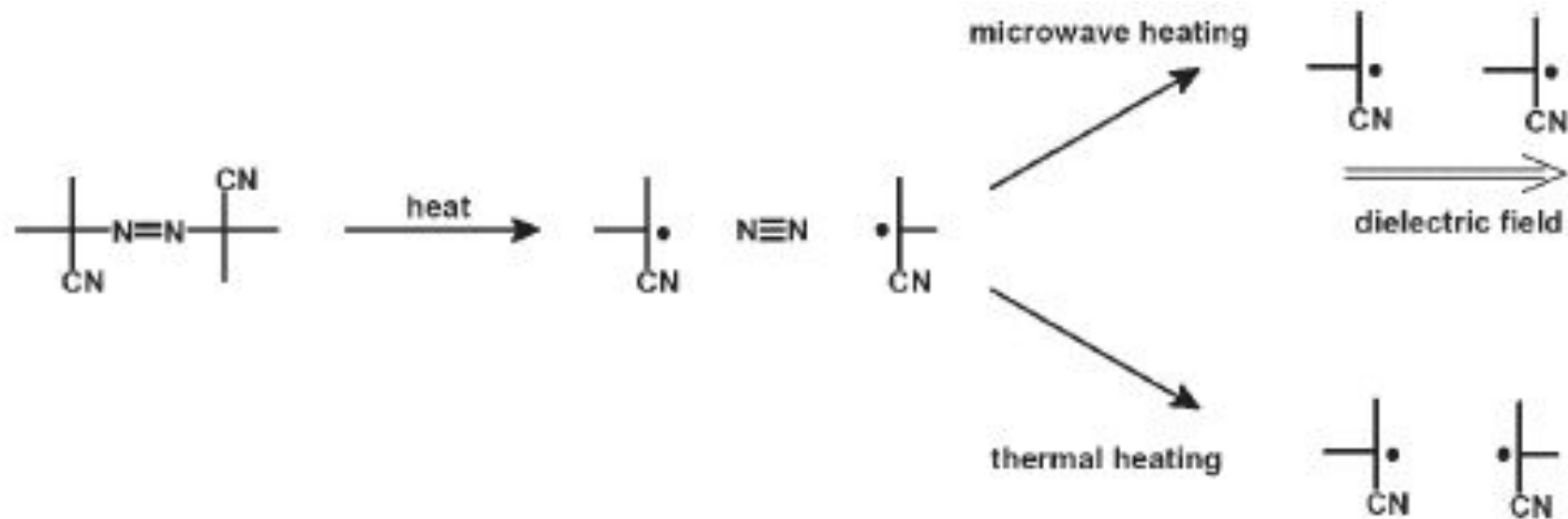
**Scheme 2.** Poly(amide-imide)s that were synthesized under microwave irradiation: (a) Reaction of *N,N'*-(pyromellitoyl)-bis(amino acid chloride)s with hydantoin; (b) copolymerization of *N,N'*-(4,4'-oxydipthaloyl)-bis(amino acid chloride)s with aromatic diamines; (c) synthesis of flame-retardant polymers based on *N,N'*-(3,3'-diphenylphenylphosphine oxide) bistrimellitimide and aromatic diamines.





Scheme 8. Free radical polymerization under microwave irradiation: (a) simultaneous polymerization and amidization of acrylamide; (b) polymerization of 4-nitrophenyl acrylate; (c) fullerene-initiated polymerization of *N*-vinylcarbazole.

Scheme 8. Schematic representation of the direct orientation of radicals that are formed from the decomposition of azoisobutyronitrile under microwave irradiation that was proposed to explain the higher radical flux observed for microwave-assisted polymerizations compared to thermal polymerizations.[85]





Felix Ständer, Michael Klink, Christopher Steffens, Patrick Kerep, Mauro Iannelli  
Nina Gonsior, Sarah Schmitz, Ella Bezdushna, Sebastian Sinnwell

# Переваги та недоліки альтернативних розчинників (бали від 1 до 25)

Розчинник - характеристика	Легкість відділення та повторного використання	Здоров'я та безпека	Вартість використання	Вплив на оточуюче середовище	Загальний бал
Надкритичний CO <sub>2</sub> <b>1</b>	5	4	3	5	<b>18</b>
Вода <b>3</b>	3	5	4	4	<b>19</b>
Йонні рідини <b>4</b>	2	2	2	3	<b>13</b>
Флуоровмісні <b>3</b>	4	2	1	2	<b>12</b>

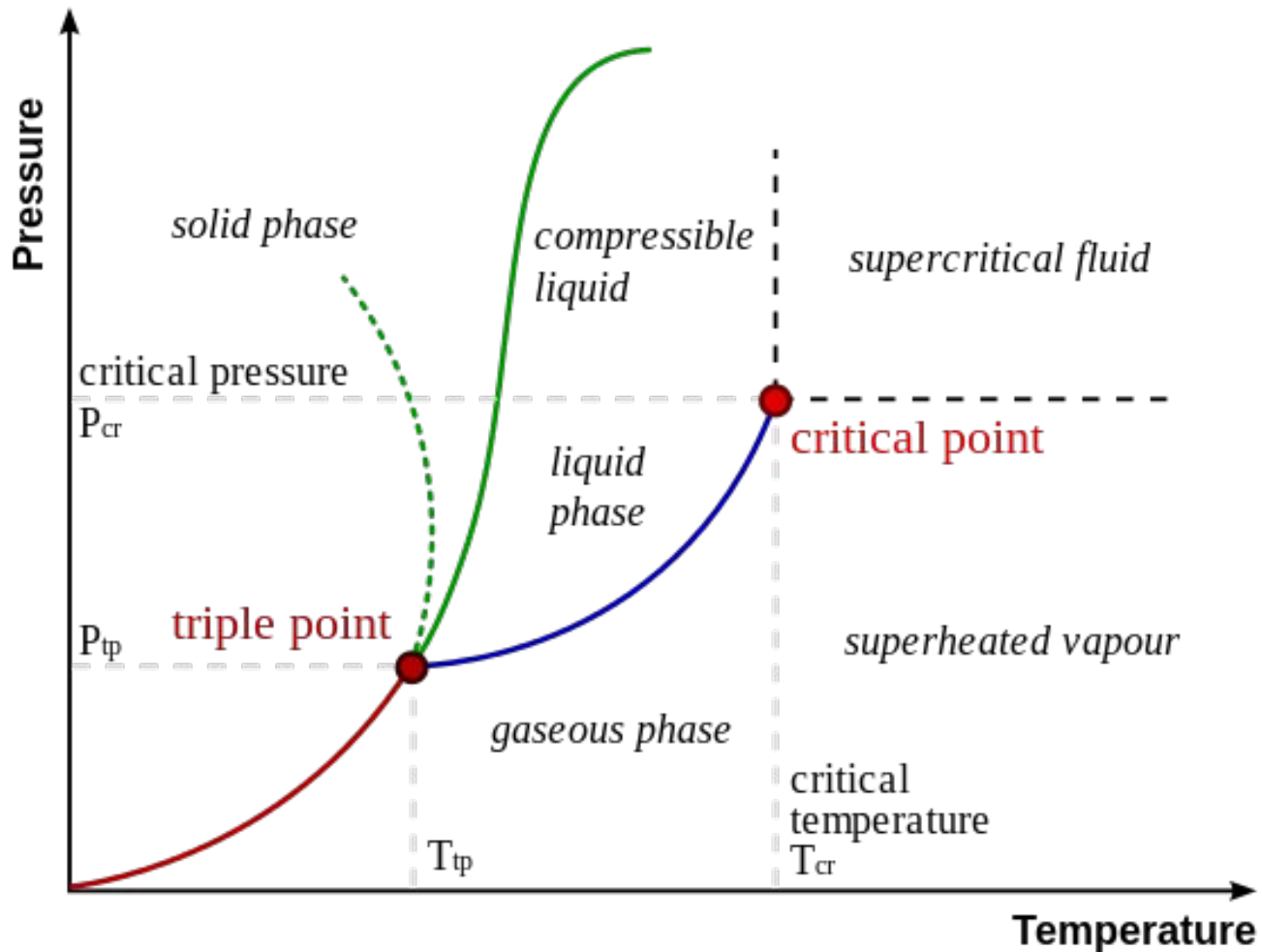
# Переваги та недоліки альтернативних розчинників (від 1 до 25)

Розчинник - характеристика	Легкість відділення та повторного використання	Здоров'я та безпека	Вартість використання	Вплив на оточуюче середовище	Загальний бал
<b>Біо-розчинники</b> <b>4</b>	4	4	4	3	<b>19</b>

# “Надкритичні” рідини (SCF)

Franceska M. **Kerton** *Alternative Solvents for Green Chemistry* // RSC Publishing , 2009, pp. 349 **Print**  
**ISBN: 978-0-85404-163-3**

# “Надкритичні” рідини (SCF)



Фазова діаграма для води.

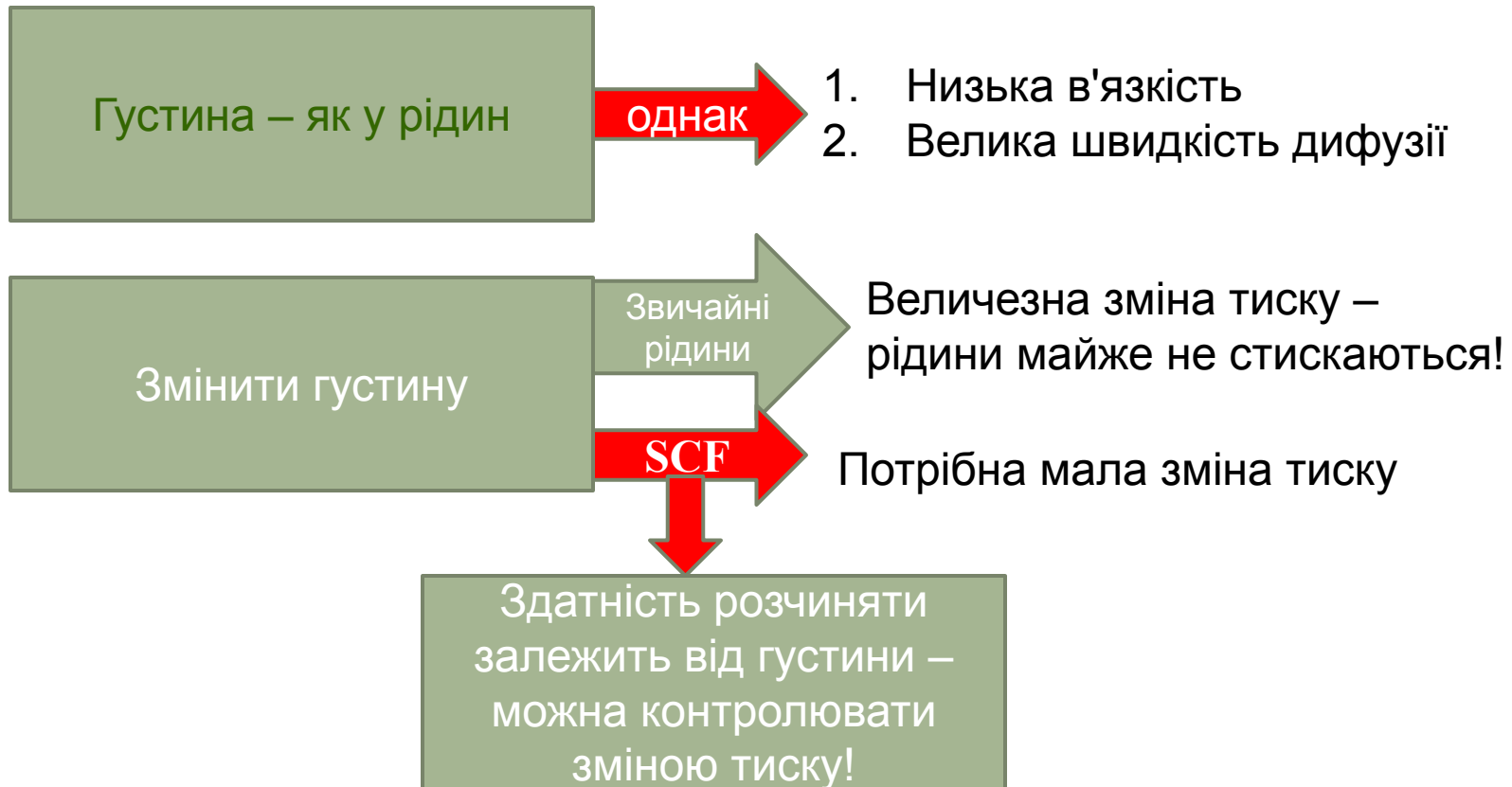
- **Надкритичний стан** може бути досягнутий для більшості рідин і газів-важливо, щоб речовина не розкладалась при критичній температурі.

## Критична точка ( $T_k, P_k$ ) та критична густина ( $\rho$ ) для деяких речовин

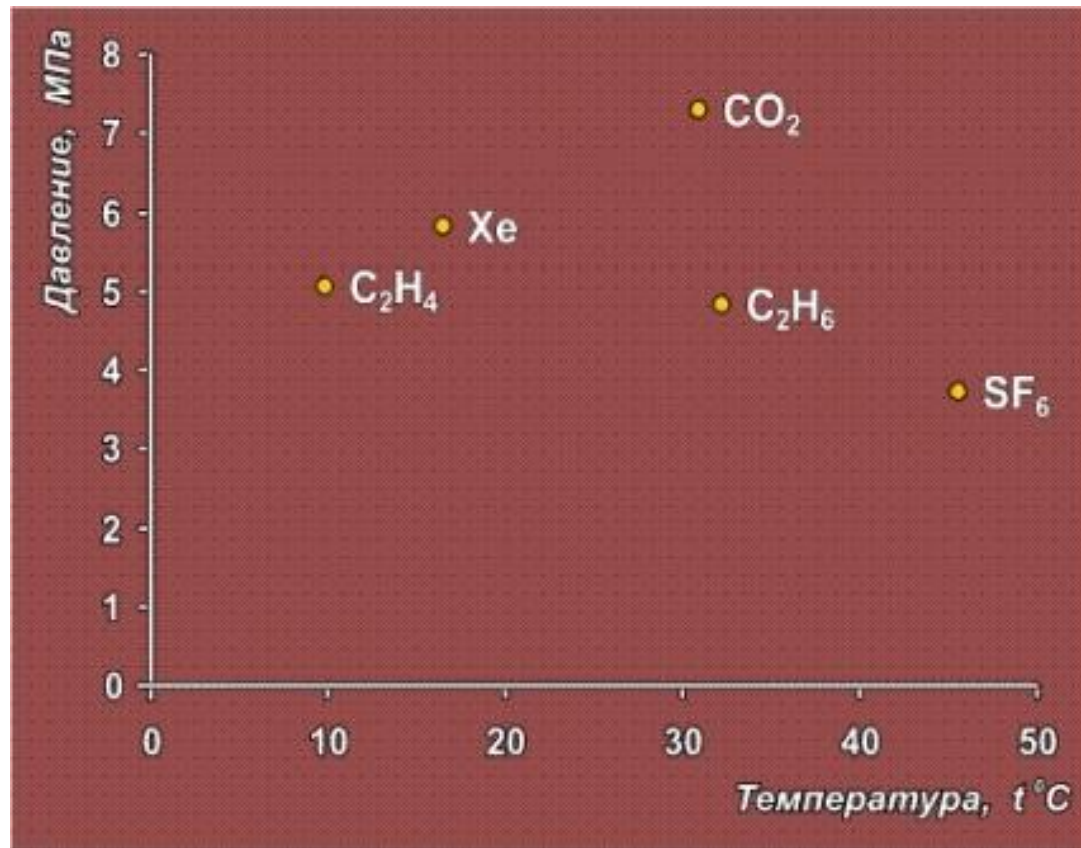
Речовина	$T_k, K$	$P_k, \text{атм}$	$\rho, \text{г/мл}$
CHF <sub>3</sub>	299.3	46.9	0.528
CH <sub>4</sub>	190.5	41.4	0.162
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282.3	50.5	0.215
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305.2	48.2	0.203
CO <sub>2</sub>	304.1	72.8	0.469
H <sub>2</sub> O	647.1	218.3	0.348
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	513.9	60.6	0.276
Xe	289.7	58	1.110



# “Надкритичні” рідини (SCF): особливості



- **Надкритичний стан** може бути досягнутий для більшості рідин і газів- важливо, щоб речовина не розкладалась при критичній температурі.



1. Висока розчинність газів у SCF
2. Слабка сольватація реакційних центрів
3. Зменшення “гратчаних ефектів” у радикальних реакціях
4. Легко видаляються у чистому вигляді
5. Можливість повторного використання



## “Надкритичні” рідини (SCF)



1. Значні початкові витрати на обладнання, персонал і т.п.

# “Надкритичні” рідини (SCF)

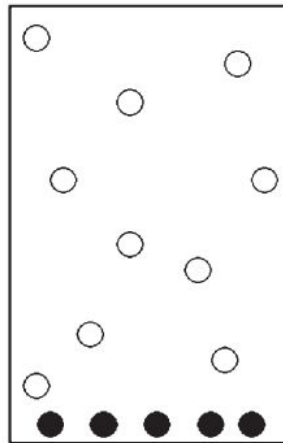
## 1. Висока розчинність газів:

у суміші надкритичних

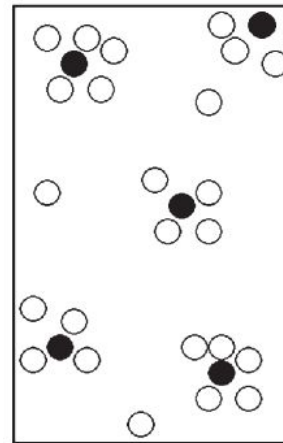
$\text{H}_2$  та  $\text{CO}_2$  при  $50\text{ }^\circ\text{C}$  концентрація водню 3.2 M; у ТГФ 0.5M

## 2. Слабка сольватація

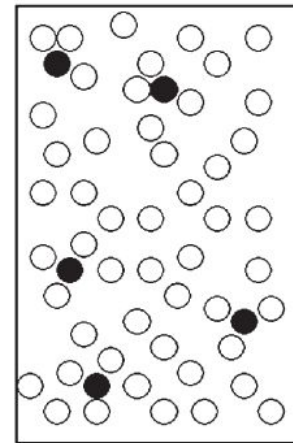
(a) **Low pressure**  
2 phases, solvent  
(gas), solute (liquid  
or solid)



(b) **Moderate pressure**  
1 phase, solvent (SCF)  
clustering around solute

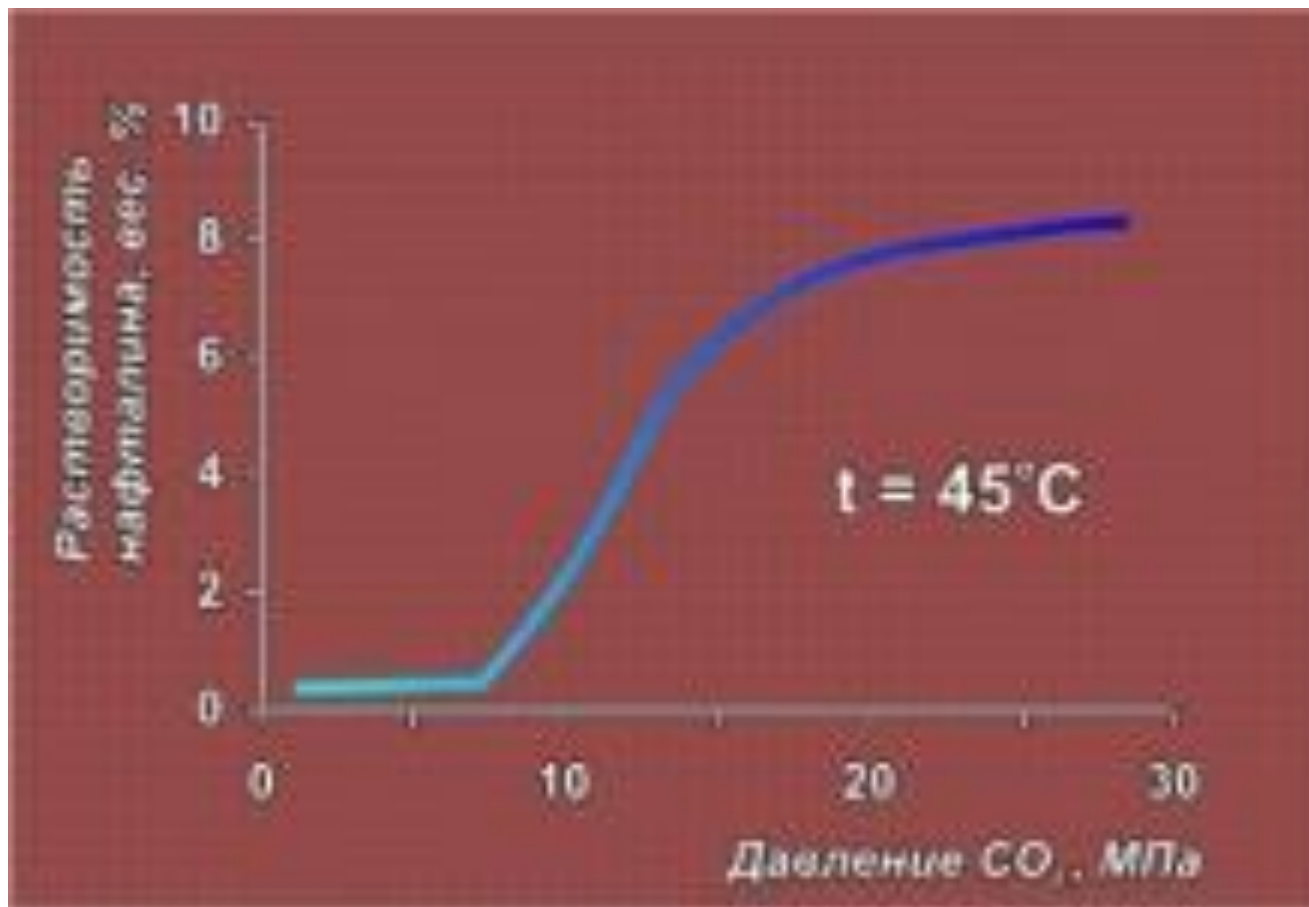


(c) **High pressure**  
1 phase, solvent  
(liquid or SCF),  
solute clustering  
less evident



● = solute    ○ = solvent

При збільшенні тиску здатність  $\text{CO}_2$  розчинити різко підвищується

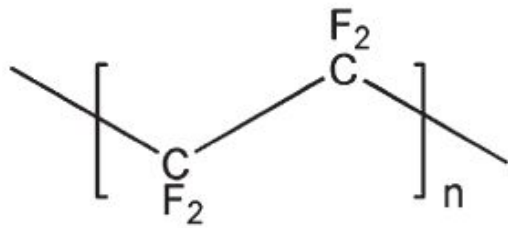


# “Надкритичний” CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>)

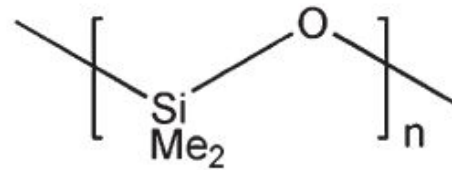
1. Дешевий
2. Продукт ферментації та горіння
3. Нетоксичний
4. Не горить
5. Не є ЛОС
6. Відносно інертний
7. Не може бути окисником
8. Інертний щодо вільних радикалів
9. Легко видаляється з продукту
10. Легко досягається надкритичний стан

**1. Відносно малополярний**  
**2. Не дуже хороший розчинник,**  
однак добре розчиняє перфлуоровуглеводні, силікони

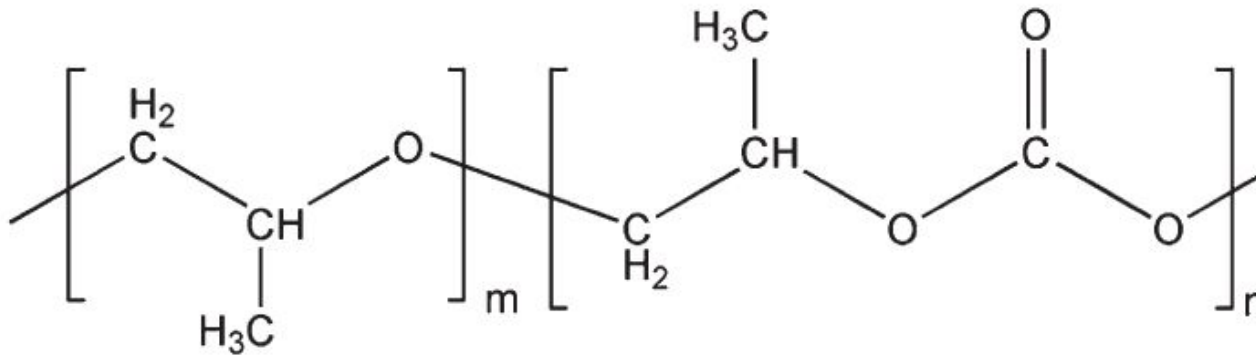
# Полімери, що добре розчиняються у $scCO_2$



Poly(tetrafluoroethylene), PTFE



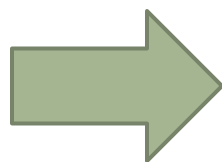
Poly(dimethylsiloxane), PDMS



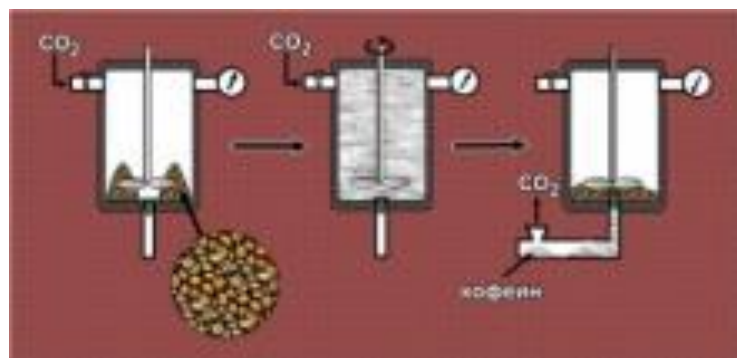
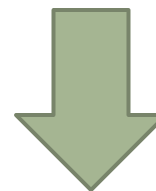
Poly(ether-carbonate) copolymer

# “Надкритичний” CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>): застосування

1. Хімічно чистий
2. Нетоксичний
3. Не горить
4. Стабільний
5. Безбарвний
6. Без запаху
7. Без смаку



Косметична промисловість,  
фармація,  
харчова промисловість



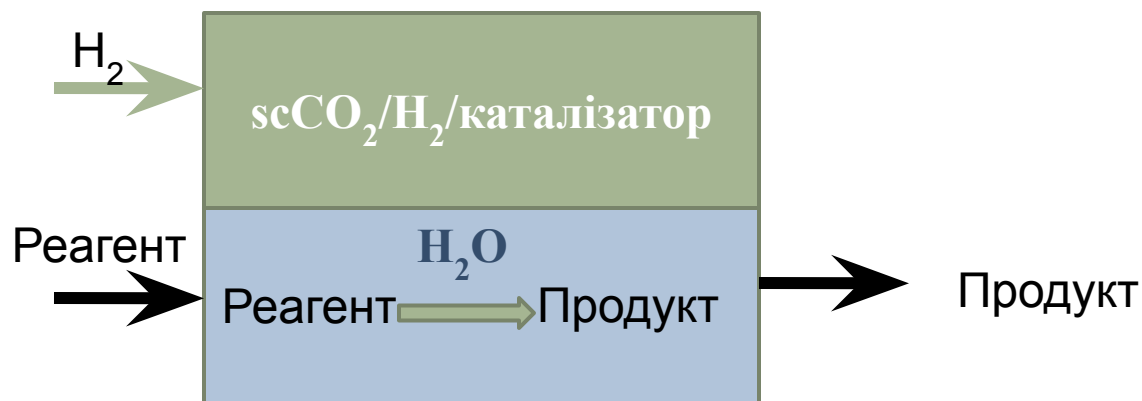
1. Екстракція, навіть з твердої фази!
2. Заміна CCl<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub> у сухому хім. чищенні
3. Введення барвників, стабілізаторів

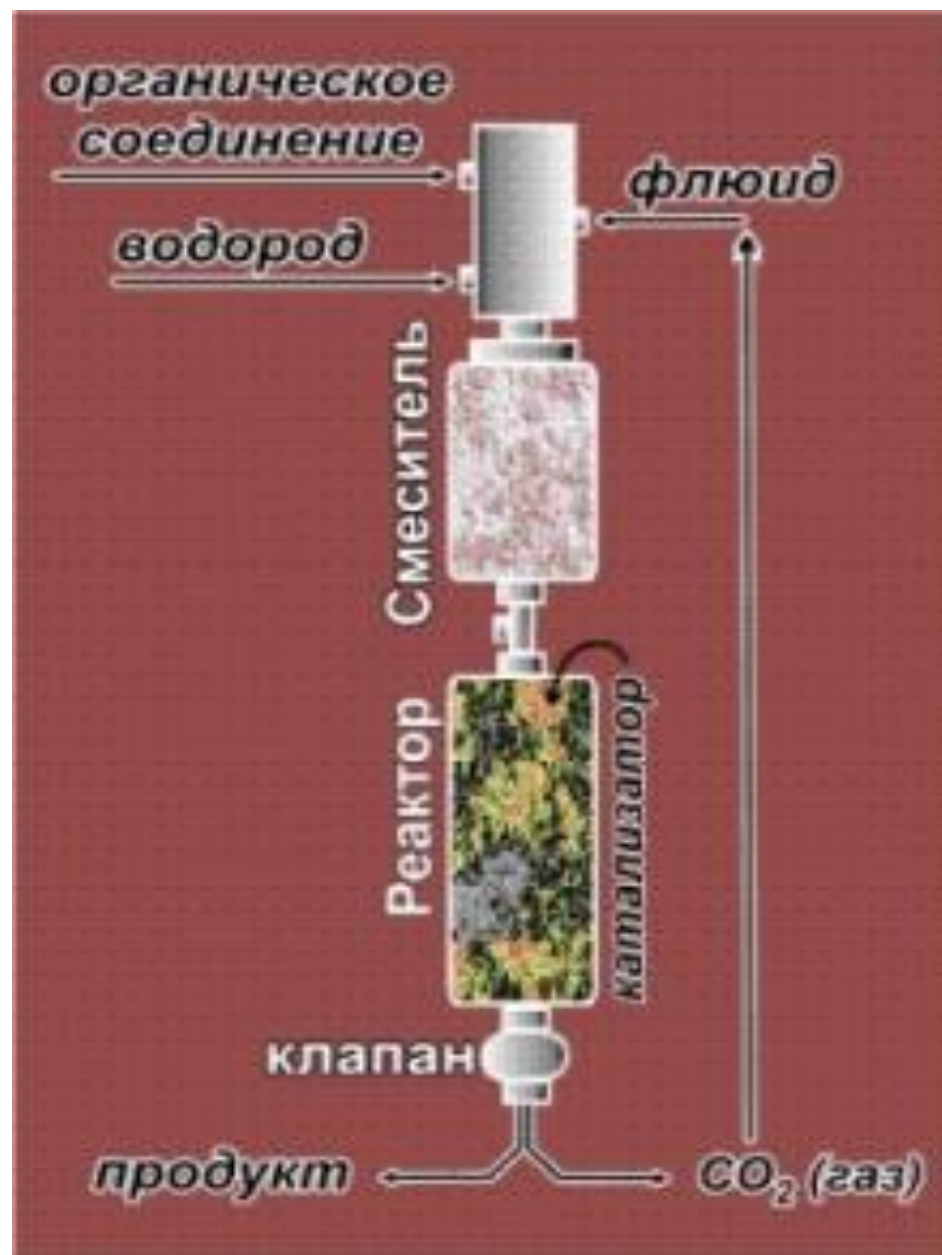


# “Надкритичний” CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>): застосування

## Хімічний синтез

1. Гідрогенізація, окислення, Дільса-Альдера ....
2. Гетерогенний каталіз
3. Двофазні scCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O та scCO<sub>2</sub>/йонні рідини системи

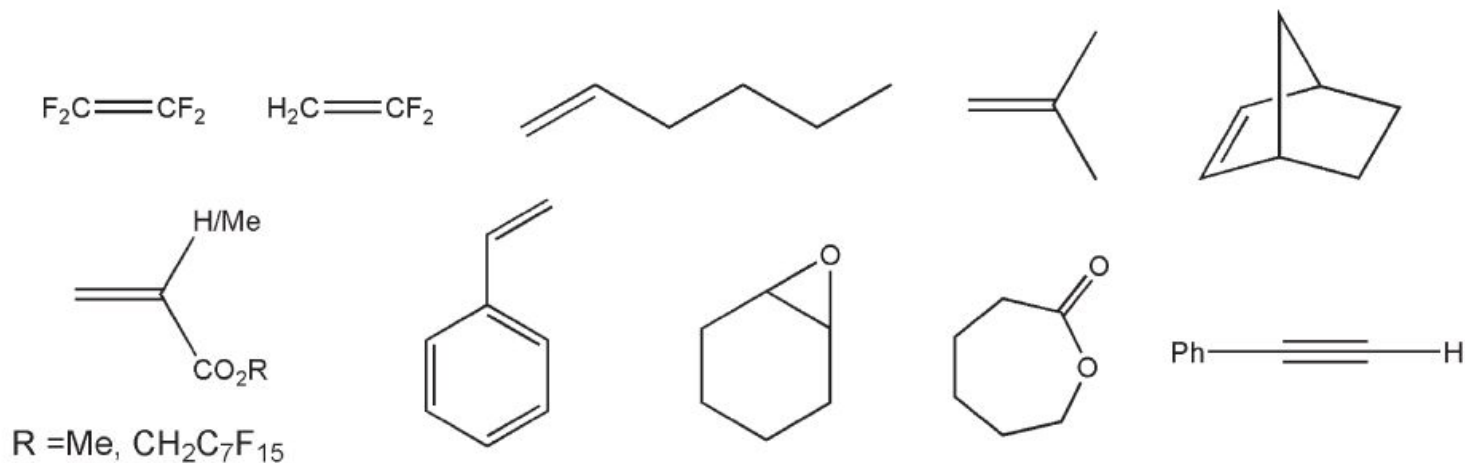




# “Надкритичний” CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>): застосування

## Хімічний синтез

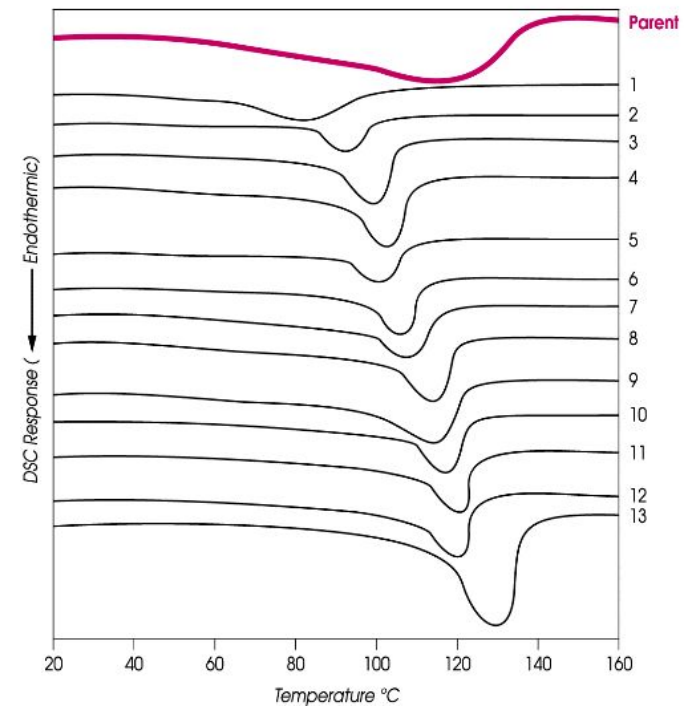
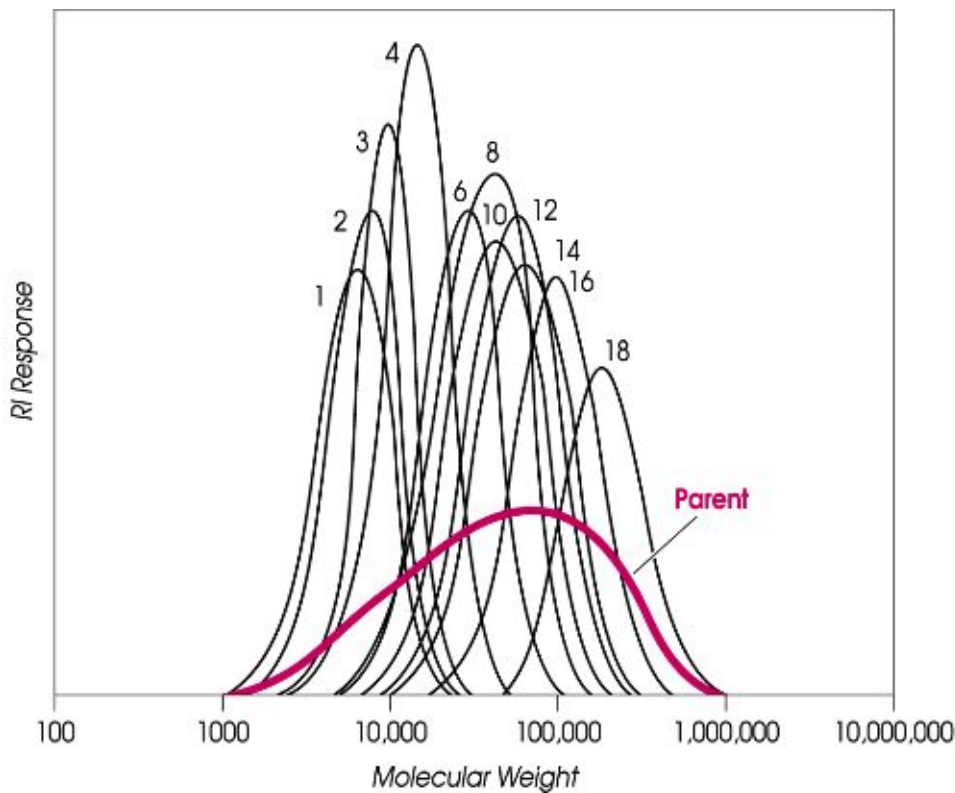
### 4. Синтез полімерів



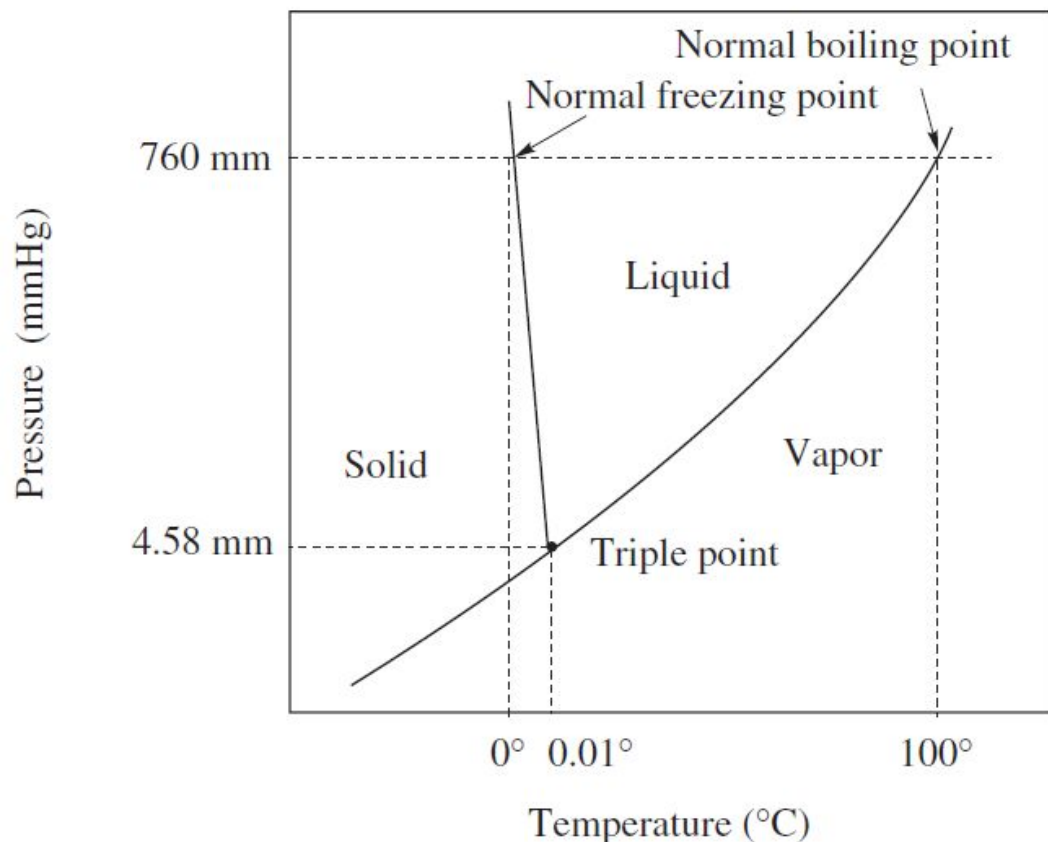
**Figure 4.11** Selection of monomers polymerized in scCO<sub>2</sub>.

# 1. Fractionation of a Perfluoroether

2. Fractionation of Polyolefins (Polyolefins and copolymers fractionated by molecular weight, side chain branching, and chemical composition-at the kilogram scale).



# Синтез у воді



**Figure 1.1** Phase diagram for water.

Chao-Jun Li, Tak-Hang Chan *Comprehensive organic reactions in aqueous media* // Wiley-interscience, 2007.

Franceska M. **Kerton** *Alternative Solvents for Green Chemistry* // RSC Publishing , 2009, Chapter 3

# Синтез у воді: переваги

1. Вартість
2. Безпечність
3. Синтетична ефективність
4. Простота оперування
5. Дружня до оточуючого середовища
6. Можливість розробки нових синтетичних методик

Chao-Jun Li, Tak-Hang Chan Comprehensive organic reactions in aqueous media // Wiley-interscience, 2007.

Franceska M. **Kerton** Alternative Solvents for **Green Chemistry** // RSC Publishing , 2009, Chapter 3

# Застосування води: варіанти

1. Екстракція
2. Хімічний синтез
3. Синтез полімерів

Chao-Jun Li, Tak-Hang Chan Comprehensive organic reactions in aqueous media // Wiley-interscience, 2007.

Franceska M. **Kerton** Alternative Solvents for **Green Chemistry** // RSC Publishing , 2009, Chapter 3

# Гідрофобний ефект

Гідрофобний ефект

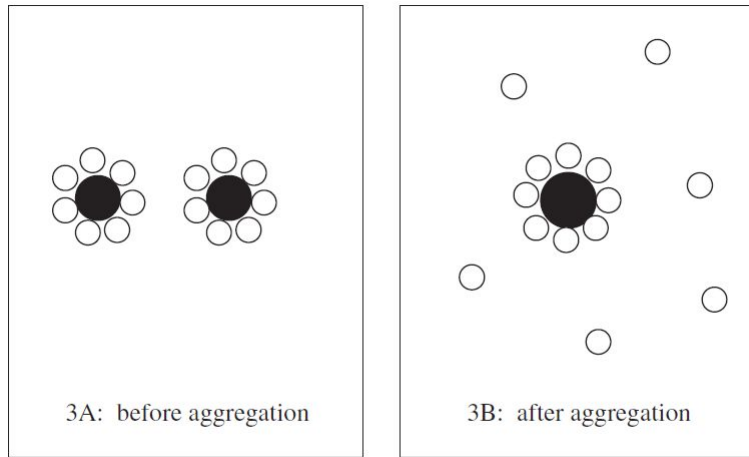
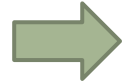
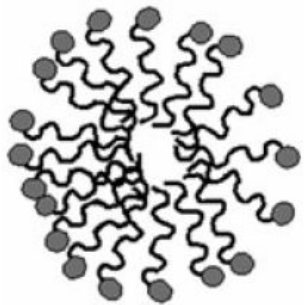
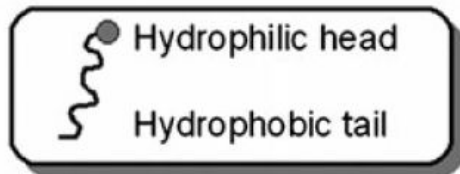
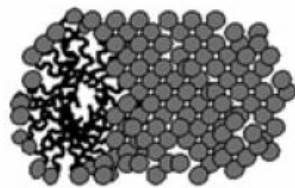


Figure 1.3 (● nonpolar solute; ○ water).



Spherical micelle  
(normal)



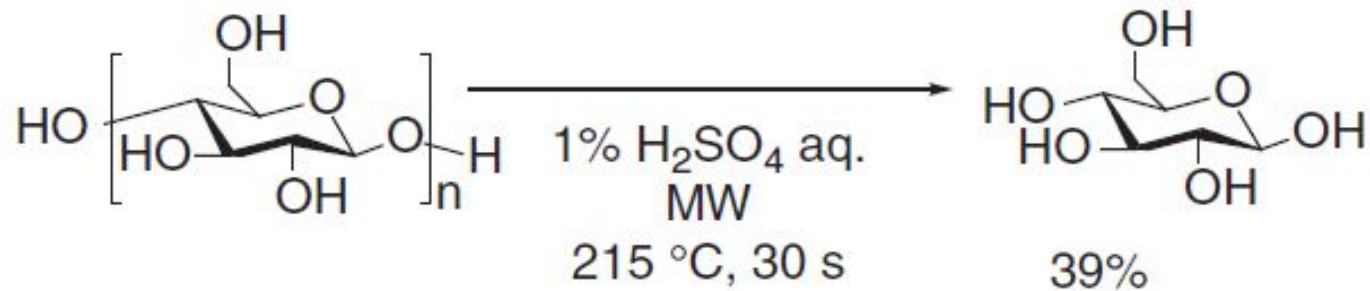
Cylindrical micelle  
(globular)



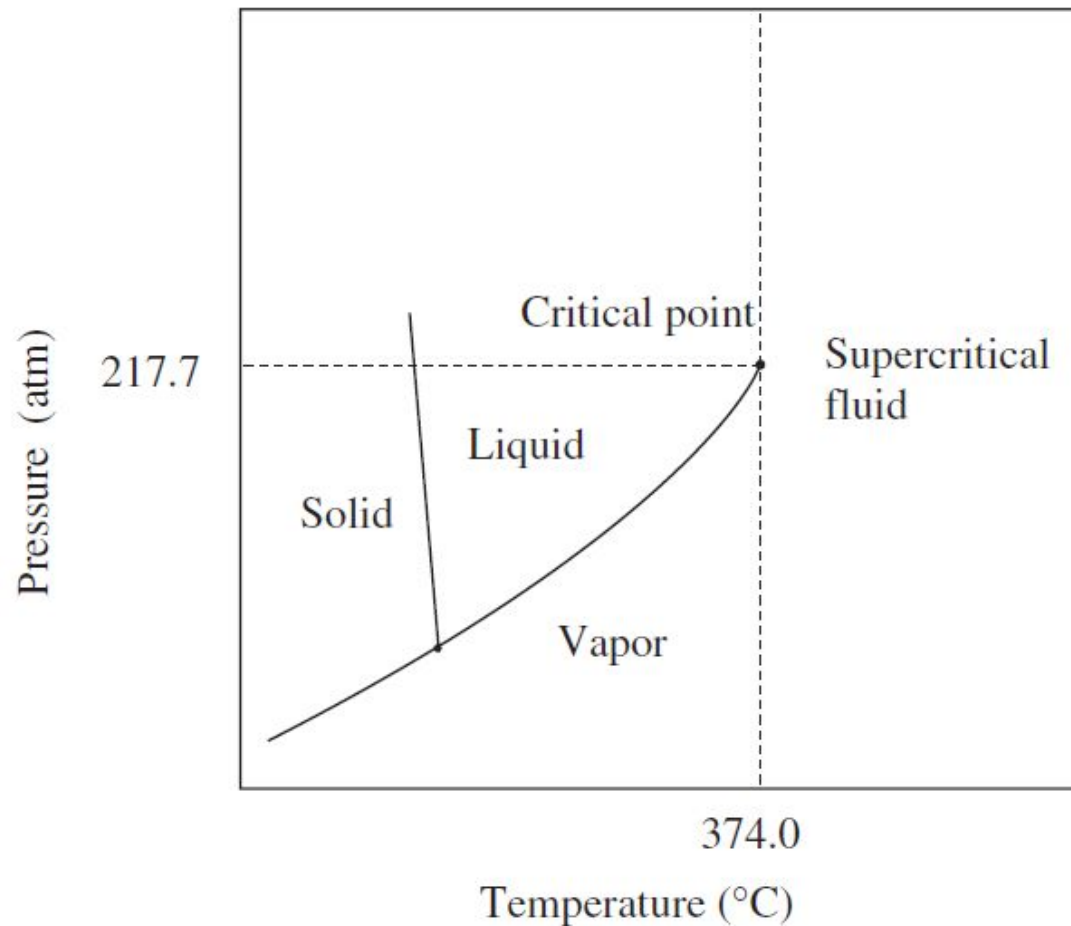
# Синтез у воді: приклади

1. Емульсійна полімеризація
2. Гідроліз:

## Hydrolysis of Cellulose



# “Надкритична” вода



**Figure 1.4** Phase diagram of water around the supercritical region.

# “Надкритична” вода

## Хімічний синтез

1. Висока розчинність газів у  $scH_2O$   $\longrightarrow$  Реакції окислення

2. Гідроліз

**Table 4.8** Compounds that have been hydrolysed in NCW.<sup>96</sup>

<i>Small molecules</i>	<i>Polymers</i>
Ethers	Nylon
Esters	PET
Amides	Polycarbonate
Nitriles	Phenolic resin
Amines	Epoxy resin
Nitroalkane	Cellulose
Alkyl halide	Chitin
Glucose	Vegetable oil
Fructose	

# “Надкритична” вода (sc H<sub>2</sub>O)

## Хімічний синтез

1. Висока розчинність газів у scH<sub>2</sub>O  Реакції окислення



Відмінне середовище для тотального окислення небажаних та небезпечних органічних речовин у воді, що забруднена відходами:

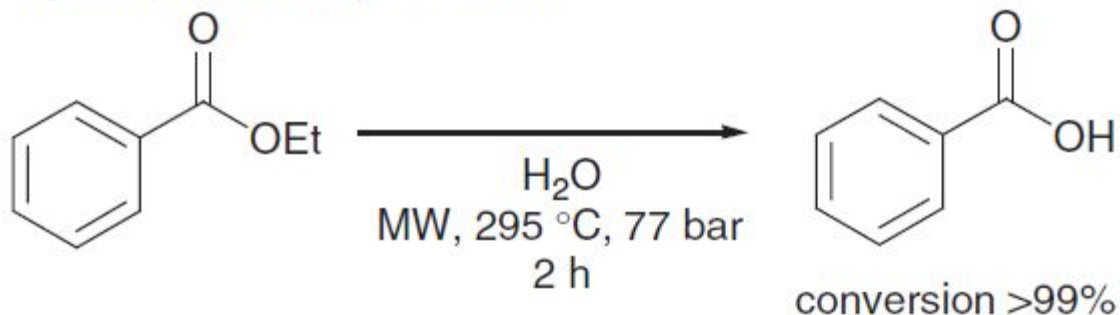
**99.9999% домішок можуть бути знешкоджені!**

# “Надкритична” вода

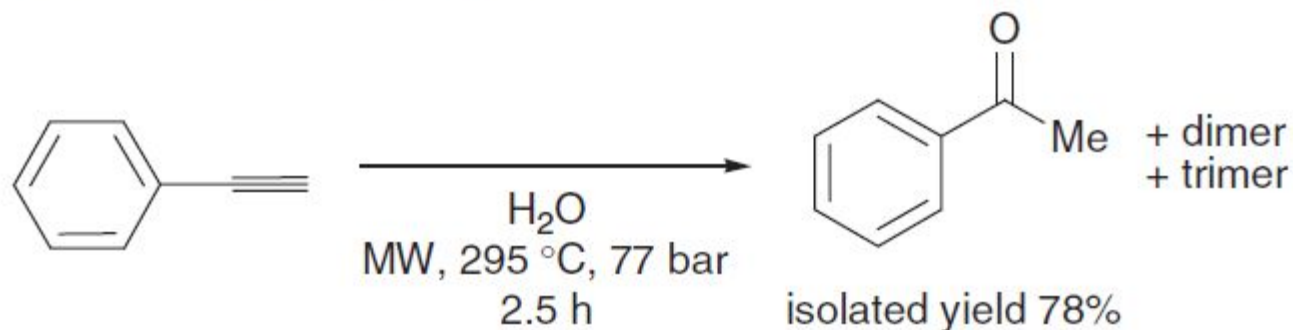
## Хімічний синтез

**2. Гідроліз:**  
комбінування  
з мікрохвильовим  
синтезом не потребує  
каталізаторів!

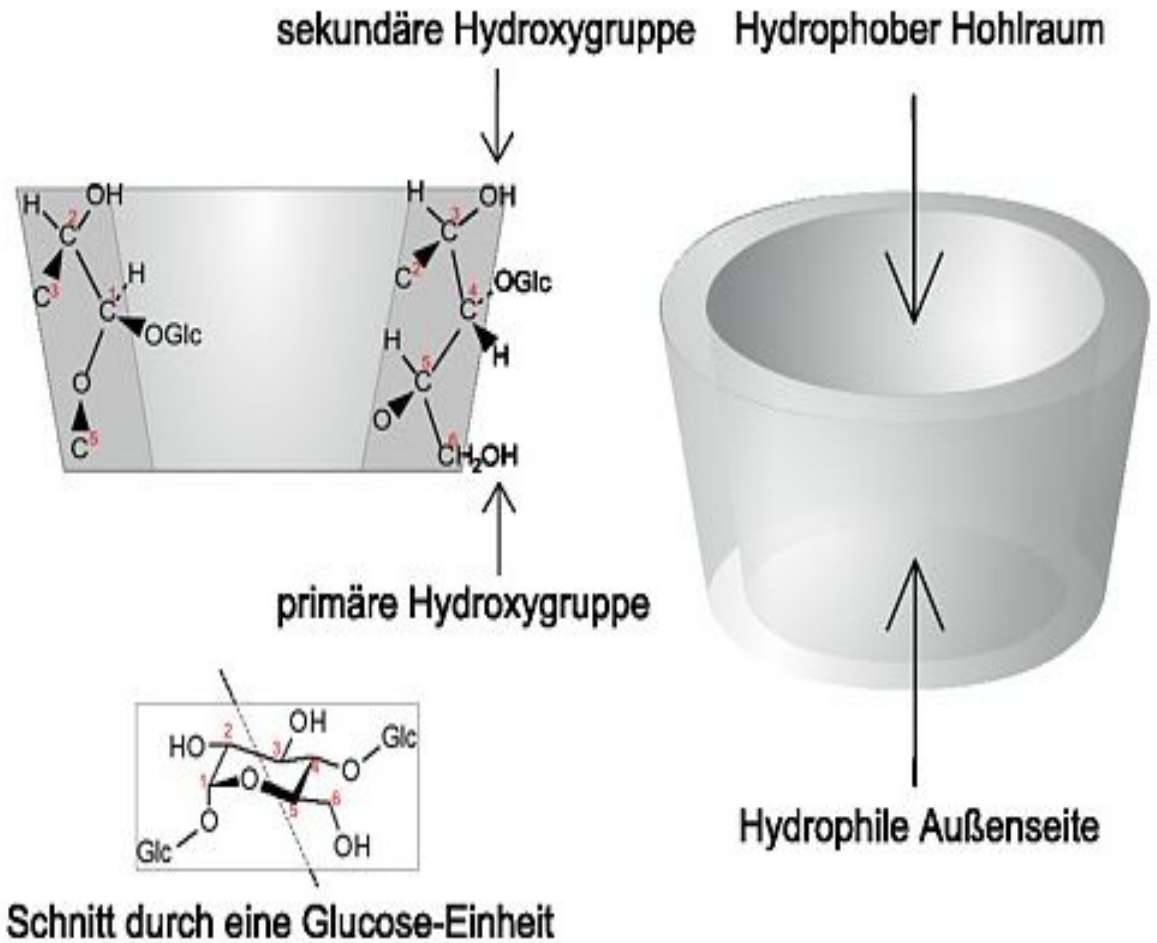
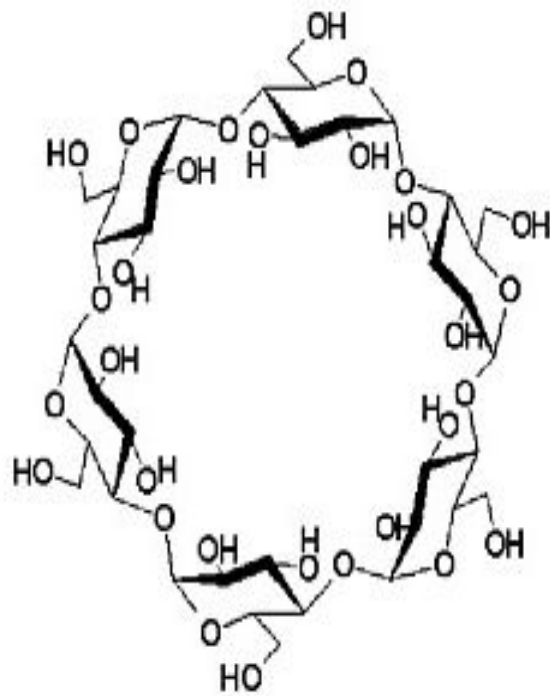
Hydrolysis of ethyl benzoate



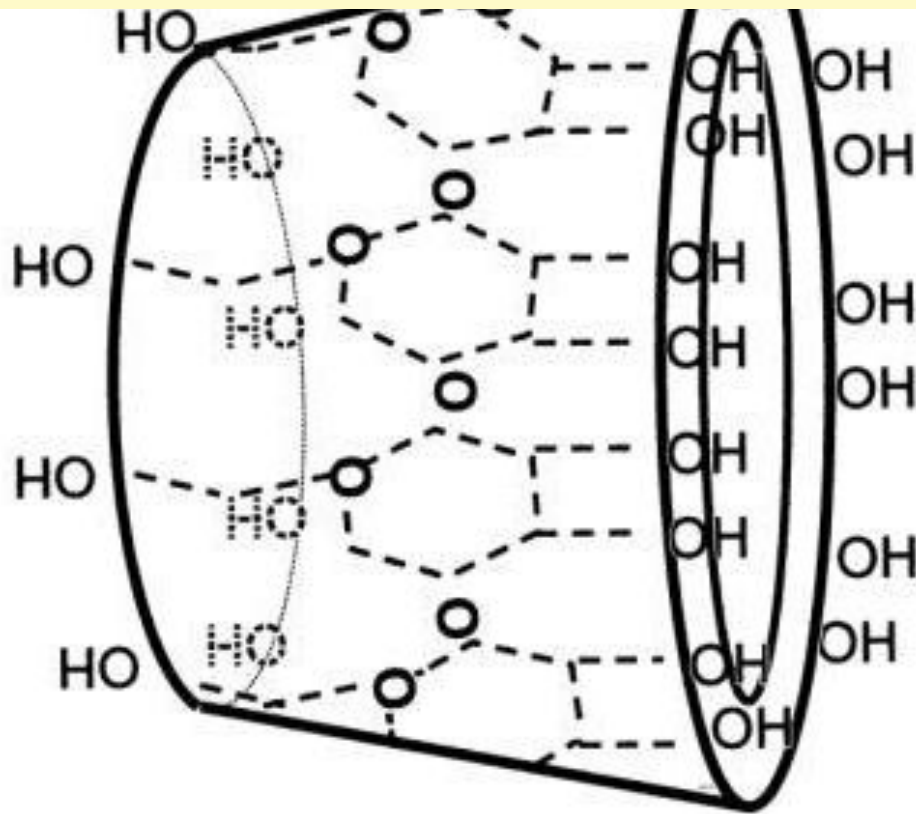
Hydration of phenylacetylene



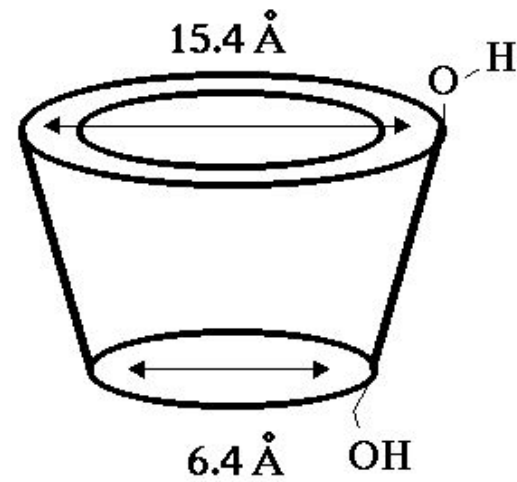
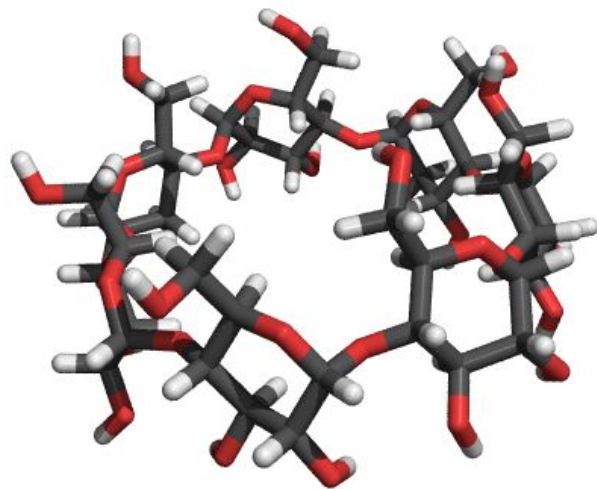
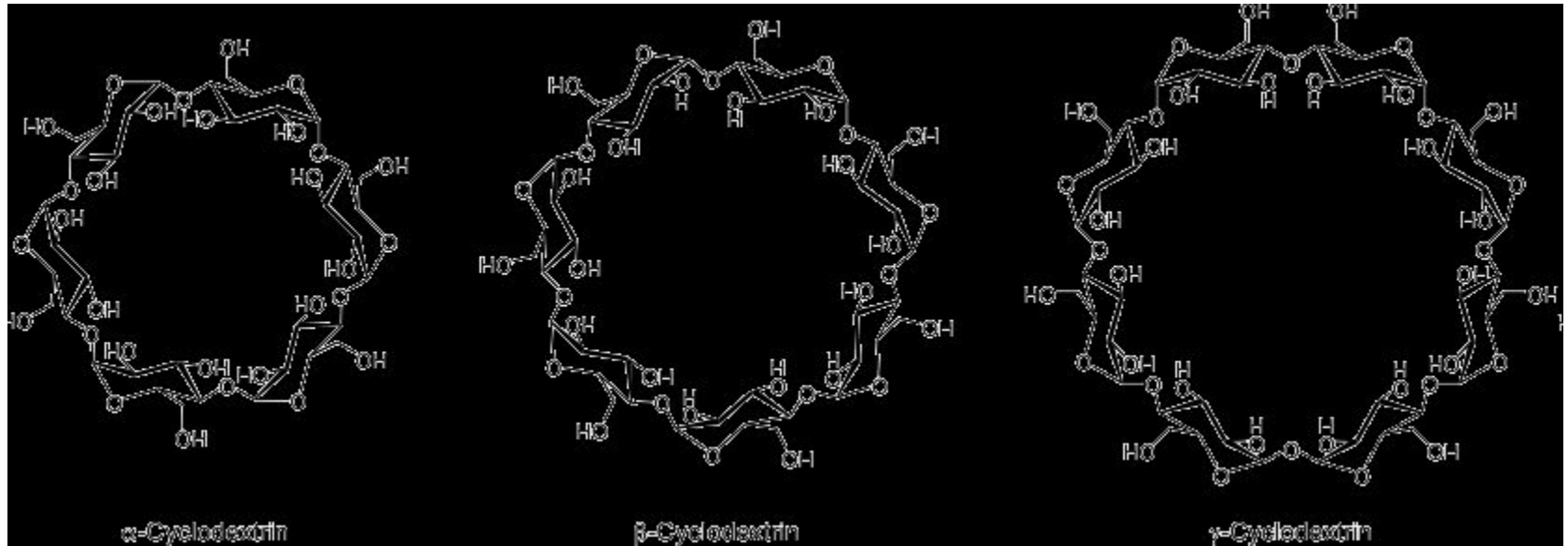
# Structure of $\beta$ -cyclodextrin



# Structure of cyclodextrin



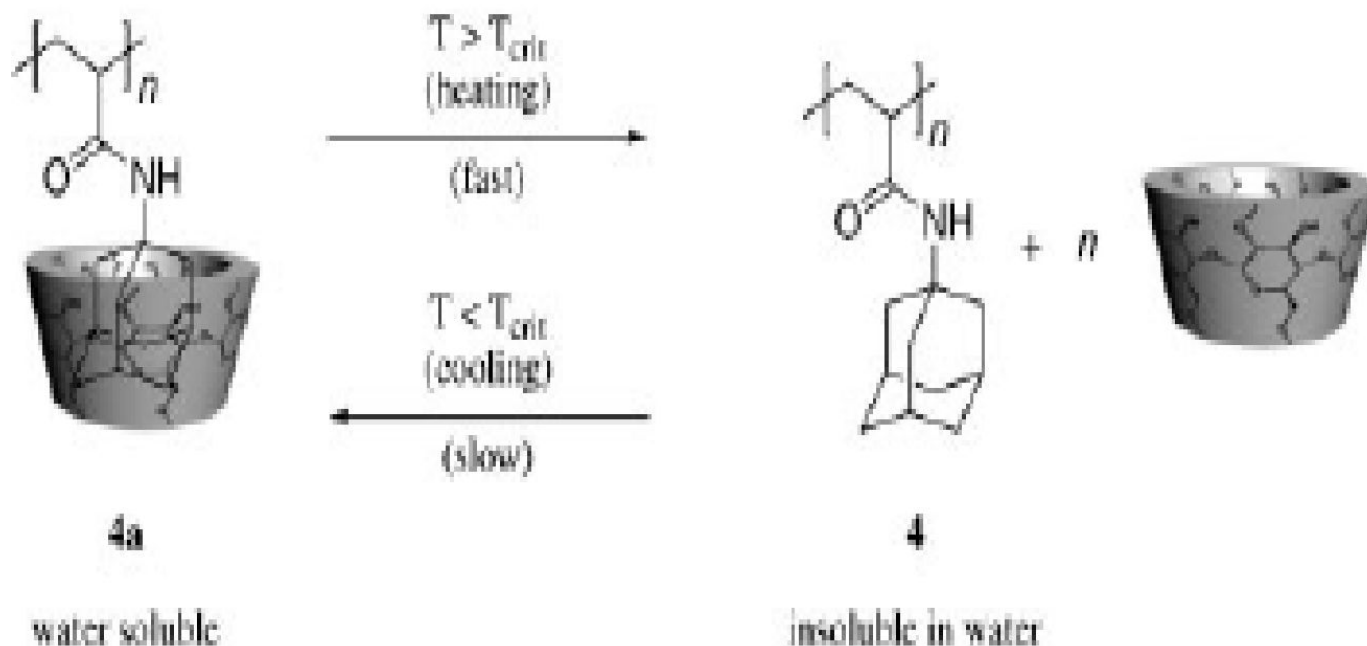
# Structure of $\beta$ -cyclodextrin



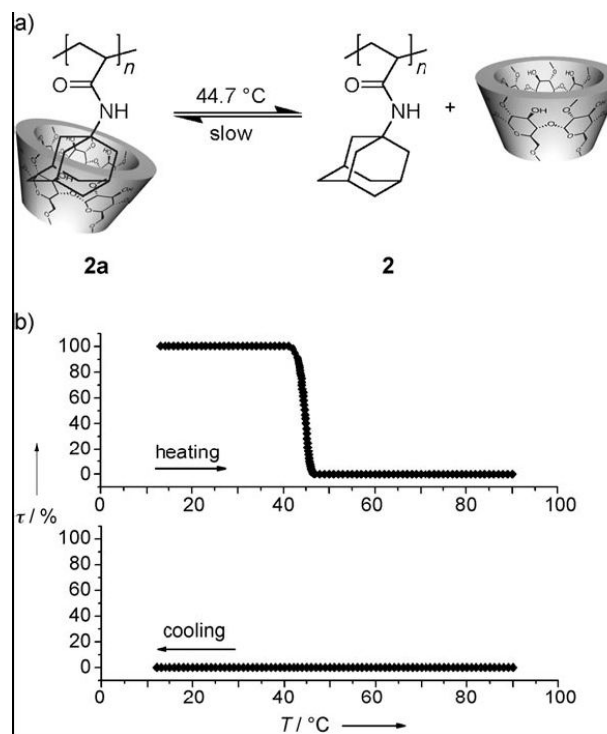
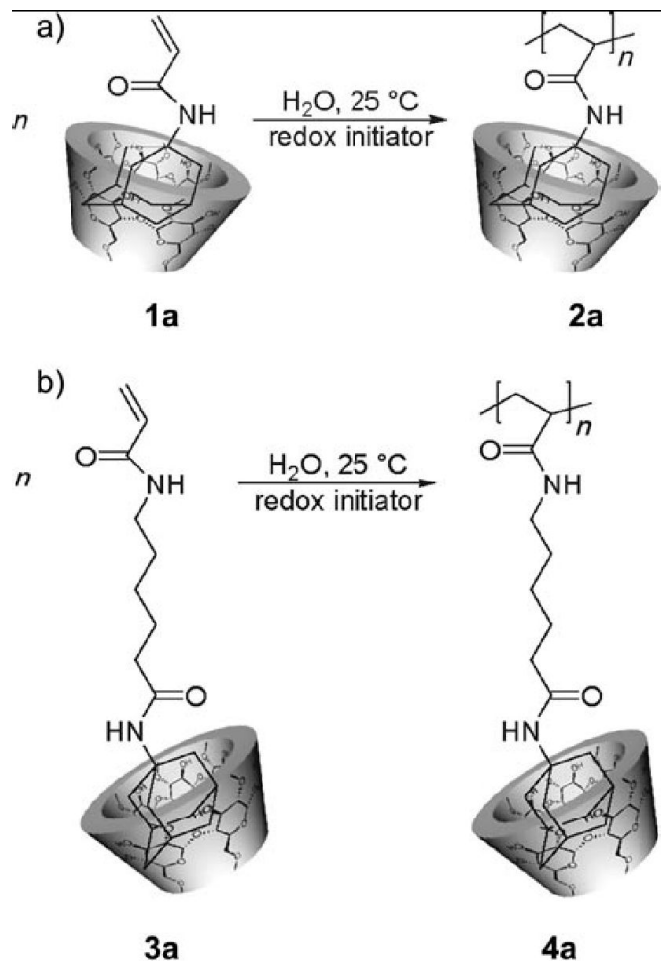


# Синтези у воді

Cyclodextrin Complexes of Polymers Bearing Adamantyl Groups: Host–Guest Interactions and the Effect of Spacers on Water Solubility



Free-radical polymerization of monomer/Me-b-CD complexes 1a and 3a in water at 25 °C using the redox initiator system  $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ .



# Йонні рідини



# Йонні рідини: переваги

1914 Пауль Вальден  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+ [\text{NO}_3]^-$   $T_{\text{пл}} = 12 \text{ }^\circ\text{C}$

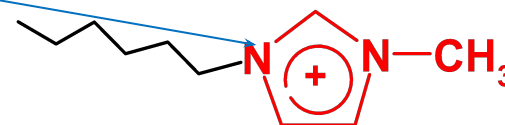
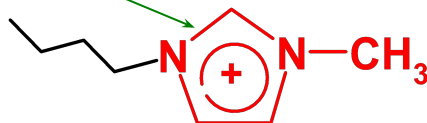
1. Мала леткість
2. Термічна стійкість
3. Регульовані властивості
4. Температура плавлення регулюється – вона тим менша, чим асиметричніший катіон
5. Вибір йонної рідини сильно впливає на перебіг хім. реакції
6. Розчиняють металеві каталізатори або самі діють як каталізатори
7. Є можливість повторного використання
8. Відмінна розчинність іонів – застосування у електрохімії та металургії

# Йонні рідини (RTIL): переваги

**Table 6.1** Some physical properties of imidazolium-based ionic liquids.<sup>4a</sup>

<i>Cation</i>	<i>Anion</i>	<i>Mp/°C</i>	<i>Thermal stability/°C</i>	<i>Density/g cm<sup>-3</sup></i>	<i>Viscosity/cP</i>	<i>Conductivity/ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup></i>
Emim	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6	412	1.24	37.7	1.4
Bmim	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-81	403	1.12	219	0.173
Bmim	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	-4	439	1.429	52	0.39
Bmim	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-61	349	1.36	450	0.146
Hmim	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	-61	417	1.29	585	-

<sup>a</sup>Emim = 1-ethyl-3-methylimidazolium, Bmim = 1-butyl-3-methylimidazolium, Hmim = 1-hexyl-3-methylimidazolium



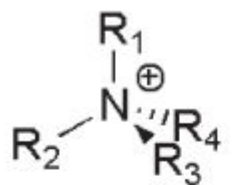
# Йонні рідини: переваги

1914 Пауль Вальден



Cations

Anions



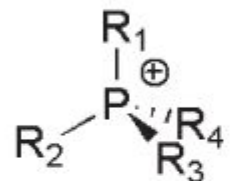
ammonium



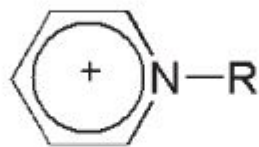
imidazolium



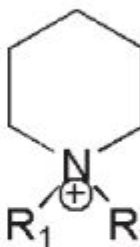
pyrrolidinium



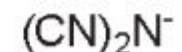
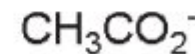
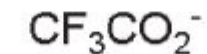
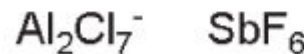
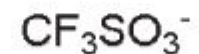
phosphonium



pyridinium



piperidinium



# Йонні рідини: можливі проблеми

1. Деякі можуть бути токсичними
2. Біологічна стійкість деяких
3. Не завжди є інертними реакційними середовищами

# Йонні рідини: застосування

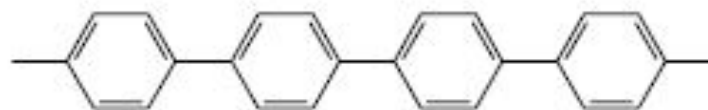
1. Екстракція (йони металів, органічні молекули, біомолекули, гази)
2. Електрохімія, оскільки: висока розчинність солей металів, не містять води, висока провідність)
3. Синтези: особливо для тих, що є чутливими до присутності вологи; органічні та неорганічні реакції)

**Ионная жидкость****Полимер**BPC-AlCl<sub>3</sub> (OEt)BPC-AlCl<sub>3</sub> (1:2)

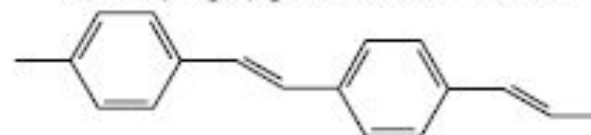
[HMI]FAP

BMP-Tf<sub>2</sub>NСТРС-AlCl<sub>3</sub>EMI-AlCl<sub>3</sub>TBA-BF<sub>4</sub> в ацетонитрилеBMI-PF<sub>6</sub>EMI-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>BMI-BF<sub>4</sub>EdMI-Tf<sub>2</sub>NBMI-BF<sub>4</sub>EMI-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>BMI-BF<sub>4</sub>BMI-PF<sub>6</sub>EMI-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, EMI-PF<sub>6</sub>, EMI-BF<sub>4</sub>EMI-PF<sub>6</sub>, EMI-Tf<sub>2</sub>NBMI-Tf<sub>2</sub>N

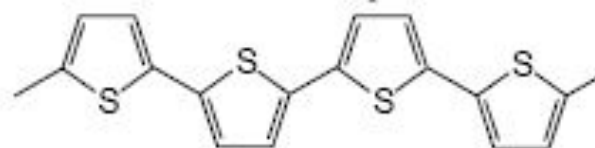
Поли(пара)фенилен



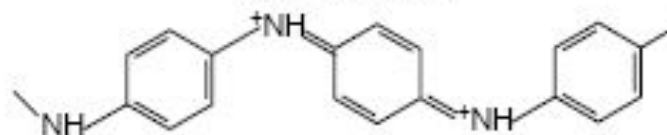
Поли(пара)фениленвинилен



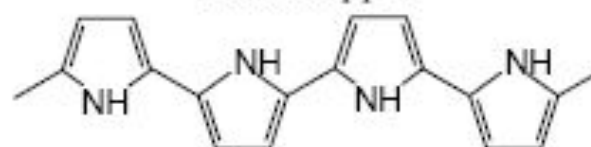
Политиофен



Полианилин

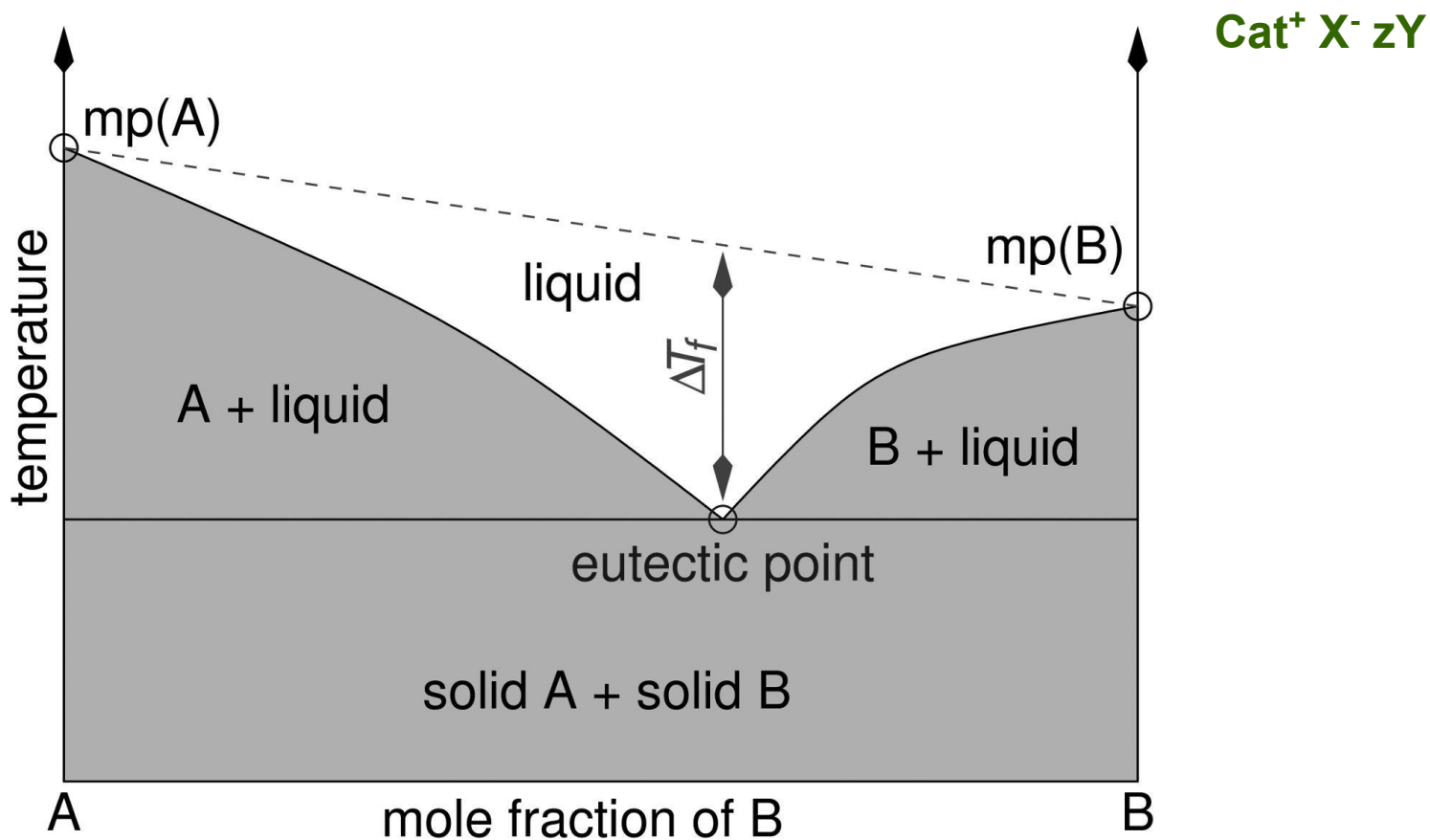


Полипиррол





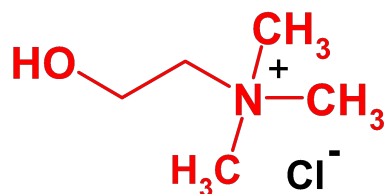
# Deep eutectic solvents (DES) or mixtures



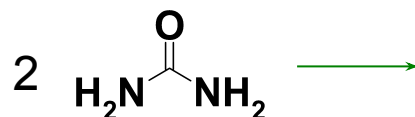
Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder // Chem. Rev. 2014, 114, 11060–11082

# Deep eutectic solvents (DES) or mixtures

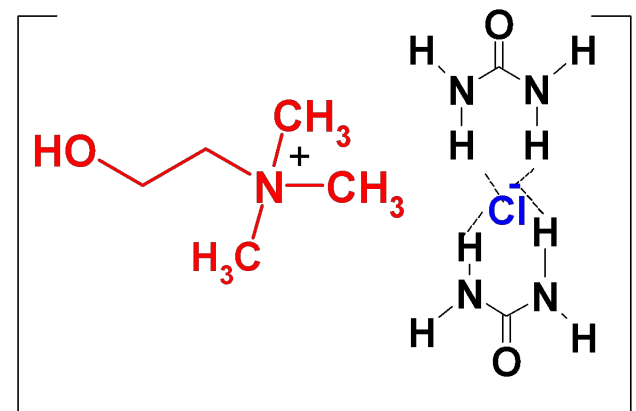
Cat<sup>+</sup> X<sup>-</sup> zY



$T_{\text{пл}} = 302 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T_{\text{пл}} = 133 \text{ } ^\circ\text{C}$



$T_{\text{пл}} = 12 \text{ } ^\circ\text{C}$

# DES: застосування

**Table 6.4** Solubility of various metal oxides in a 2:1 urea–choline chloride eutectic at 60 °C.<sup>37</sup>

<i>Metal oxide</i>	<i>Mp of metal oxide/°C</i>	<i>Solubility/ppm</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2045	< 1
CaO	2580	6
CuO	1326	470
Cu <sub>2</sub> O	1235	8725
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1565	49
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1538	40
MnO <sub>2</sub>	535	493
NiO	1990	325
PbO <sub>2</sub>	888	9157
ZnO	1975	8466

1. Francesca M. **Kerton** **Alternative Solvents for Green Chemistry** // RSC Publishing , 2009, pp. 349  
Print ISBN: 978-0-85404-163-3

2. Paul **Anastas** and Nicolas **Eghbali**,  
**Green Chemistry: Principles and Practice**  
// Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 301-312.