

lonske kapljevine – razvoj i izazovi industrijske primjene

DOI: 10.15255/KUI.2013.003

KUI-11/2014

Prispjelo 25. siječnja 2013.

Prihvaćeno 13. ožujka 2013.

M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković,
J. Halambek, J. Vorkapić-Furač i V. Gaurina Srček*

Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Pierottijeva 6, 10 000 Zagreb

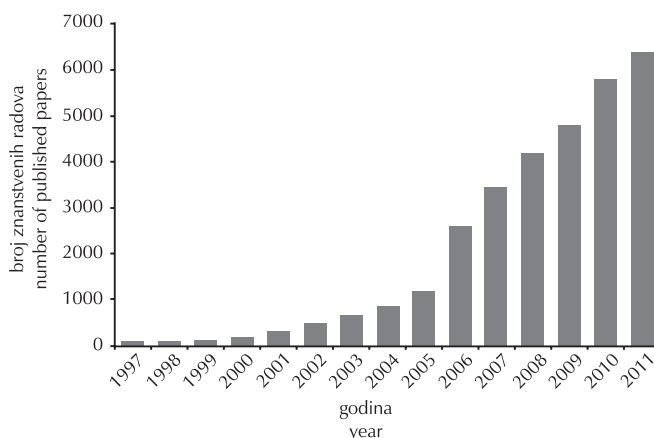
Uspostavljanje novih visokoučinkovitih i održivih procesa proizvodnje industrijski važnih kemikalija predmet je brojnih znanstvenih istraživanja. Stoga se ionske kapljevine, zbog neznatne hlapljivosti, nezapaljivosti, velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti, te posebice mogućnosti regeneracije, posljednjih godina intenzivno proučavaju kao zelena zamjena za sveprisutna tradicionalna škodljiva otapala. Budući da je broj mogućih kemijskih struktura ionskih kapljevina iznimno velik, mogućnost dizajniranja ionskih kapljevina za specifične namjene čini ih jedinstvenim otapalima za raznovrsnu uporabu u elektrokemiji, organskoj sintezi i (bio)katalizi, analitici, separacijskim postupcima, ali i kao funkcionalnih kapljevina (sredstva za podmazivanje, akumulatori topline, inhibitori korozije i dr.). U ovom je radu dat pregled znanstvene i stručne literature vezane uz ionske kapljevine, njihova karakteristična svojstva, pripremu i primjenu, ali i izazove njihove primjene u industrijskom mjerilu.

Ključne riječi: lonske kapljevine, dizajnirana otapala, zeleni procesi

Uvod

Posljednjih godina sve veći negativni učinci na okoliš i ljude, poput zagađenja zraka, tla i vode te promjena klime na globalnoj razini, posljedica su neprimjerene primjene raznih štetnih tvari koje se izravno ili neizravno primjenjuju u kemijskoj, petrokemijskoj, farmaceutskoj, biotehnoškoj i agrokemijskoj industriji. Primjerice, hlapljiva organska otapala čine gotovo $\frac{2}{3}$ svih industrijskih emisija širom svijeta, pri čemu je većina toksična, zapaljiva i korozivna, dok je njihovo recikliranje i ponovna uporaba povezana s energetski zahtjevnom destilacijom uz znatne gubitke.¹ Stoga akademska zajednica pridaje veliku pozornost pronalasku novih, ekološki prihvatljivih i neškodljivih otapala.

Prema ekološkim načelima, odabir prikladne zamjene za organska otapala temelji se na održivosti procesa te zaštiti ljudi i okoliša.² Prema tom pristupu, ionske se kapljevine (eng. *Ionic Liquids*, ILs), organske soli koje se tale pri temperaturi nižoj od 100 °C, zbog jedinstvenih svojstava poput neznatne hlapljivosti (smanjenje onečišćenja zraka), nezapaljivosti (sigurnost procesa) te velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti (mogućnost recikliranja i višestruke uporabe) intenzivno proučavaju kao zelena zamjena za tradicionalna i škodljiva organska otapala.³ Štoviše, tijekom posljednjih 15 godina objavljeno je oko 30 000 znanstvenih radova vezanih uz pripremu ionskih kapljevina, njihovu fizikalno-kemijsku i biološku karakterizaciju, primjenu u različitim područjima kemije i biotehnologije te njihov utjecaj na okoliš (slika 1).



Slika 1 – Procjena broja objavljenih znanstvenih radova o pripremi, primjeni i karakterizaciji ionskih kapljevina tijekom posljednjih 15 godina (izrađeno prema bazi podataka Web of Knowledge; ključne riječi: ionic liquids, synthesis, properties, application)

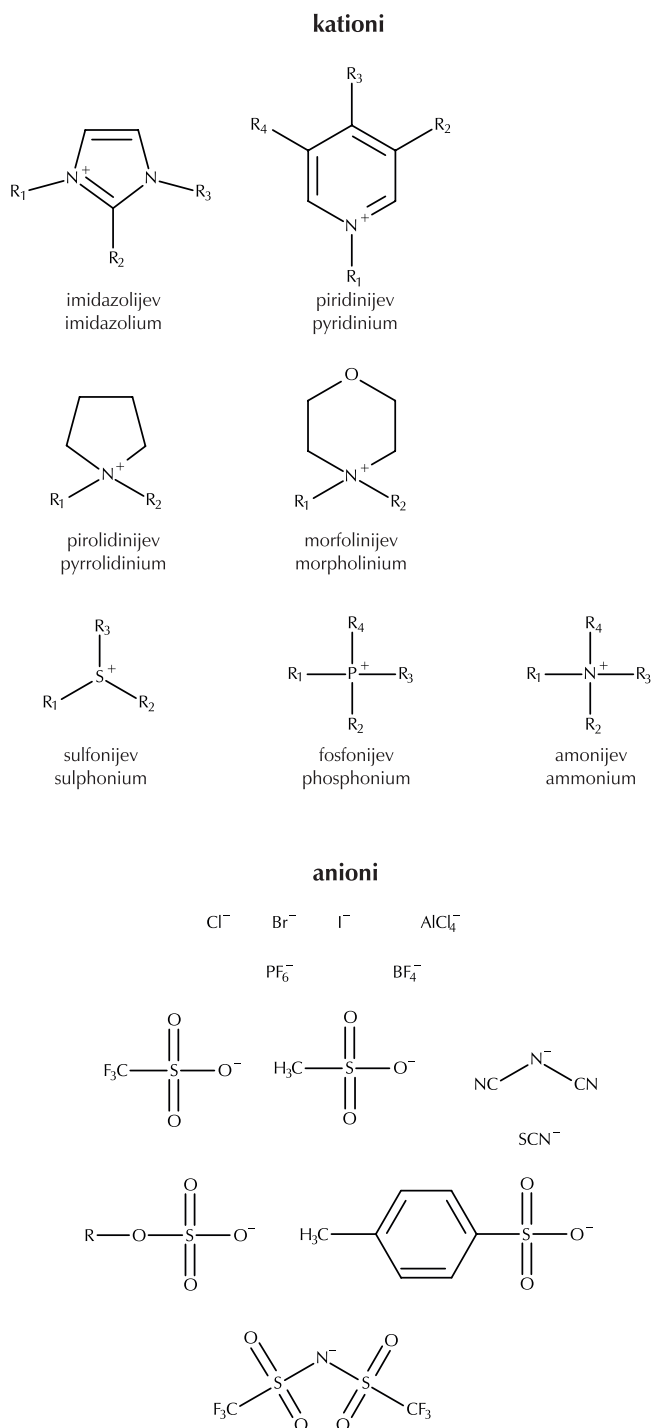
Fig. 1 – Estimation of scientific articles regarding synthesis, application, and characterization of ionic liquids published in the last 15 years (Web of Knowledge database; key words: ionic liquids, synthesis, properties, application)

Struktura i povijest ionskih kapljevina

Specifičnost ionskih tekućina je što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula već od iona. Kationi u ionskim kapljevina najčešće su različito supstituirane velike organske molekule niske simetrije, koji sadrže pozitivno nabijen dušikov, sumporov ili fosforov atom (npr. *N,N'*-dialkilimidazolijev, *N*-alkilpiridinijev, *N*-alkilmorfolinijev, *N*-alilpikolinijev, *N,N'*-dialkilpirazolijev, alkilamonijev, alkil-

* Autor za dopisivanje: izv. prof. dr. sc. Višnja Gaurina Srček
e-pošta: vgaurina@pbf.hr

fosfonijev, alkilsulfonijev i tiazolijev kation), dok su tipični anioni halogenidi (npr. [Br], [Cl]), tetrafluorborat [BF₄], heksafluorofosfat [PF₆], nitrat [NO₃], sulfat [SO₄], bis[(trifluorometil)sulfonil]imid [(CF₃SO₂)₂N] ili [Tf₂N], acetat [CH₃CO₂], dicijanamid [N(CN)₂], alkilsulfati [RSO₄⁻], alkilsulfonati [RSO₃], *p*-toluensulfonat [CH₃C₆H₅SO₃] i trifluoracetat [CF₃CO₂].^{4,5} Odabrane strukture kationa i aniona prisutnih u ionskim kapljevina prikazane su na slici 2.



Slika 2 – Uobičajene strukture iona ionskih kapljevina⁴

Fig. 2 – Structures of some common ions used to make ionic liquids⁴

Prva zabilježena ionska kapljiva je etilamonijev nitrat s talištem 12 °C. Sintetizirao ju je *P. Walden* 1914. godine za vojne potrebe (tekući eksploziv) i to neutralizacijom etilamina koncentriranom dušičnom kiselinom.⁶ No moderna povijest ionskih kapljevina započela je tek 1948. godine kada su *F. Hurley* i *T. Wier* na Rice Institute u Teksasu, u potrazi za jeftinijim i jednostavnijim načinom galvanizacije aluminija, pomiješali piridinijeve halogenide s aluminijevim kloridom, koji su čvrste tvari, pri čemu su dobivene bezbojne kapljive alkilpiridinijeva kloraluminata.⁷ Danas se u literaturi, s obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja, ionske kapljive dijele na ionske kapljive prve, druge i treće generacije.^{4,8} Ionske kapljive prve generacije soli su sastavljene od kloraluminatnih ([AlCl₄], [Al₂Cl₇], [Al₃Cl₁₀]) ili klorferatnih ([FeCl₄], [Fe₂Cl₇]) aniona s odgovarajućim organskim kationima (najčešće različito supstituirani imidazolijevi i piridinijevi kationi). Zbog izrazite higroskopnosti, osjetljivosti na zrak te reaktivnosti s vodom (tvoreći korozivan HCl), ove se ionske kapljive nisu našle u široj primjeni.⁴ Ionske kapljive druge generacije, stabilne u prisutnosti zraka i vode, otkrili su 1992. godine *Wilkes* i *Zaworotko*⁹ kombinirajući 1-etil-3-metilimidazolijev kation s anionom stabilnim u vodi (npr. [BF₄], [NO₃] ili [SO₄]). Narednih godina opisani su postupci pripreme raznovrsnih imidazolijevih i piridinijevih ionskih kapljevina s različitim stabilnim anionima poput [PF₆], [HSO₄], [RSO₄], [N(CN)₂], [(CF₃SO₂)₂N]. Također, razvijene su nove klase kationa koje se temelje na fosfonijevom, morfolinijevom, pirazolijevom i drugim kationima, koje također pripadaju drugoj generaciji ionskih kapljevina. Zbog iznimne kemijske i toplinske stabilnosti, ali i niskog tališta (do -80 °C), njihova je primjena danas izrazito zastupljena.¹⁰ Ionske kapljive treće generacije poznate su još kao funkcionalne ionske kapljive (eng. *functionalized/task-specific ionic liquids*), koje u strukturi sadrže neku funkcijsku skupinu (npr. -OH, -SH, -NH₂, -Si(OR)₃, -SO₃H, -SO₃Cl, itd.) kovalentno vezanu na kation odnosno anion, ili su kiralne.¹¹ Ionske kapljive s kiralnim centrima posebno su zanimljive kao mediji u raznim stereoselektivnim reakcijama zbog omogućavanja kiralne diskriminacije, asimetrične kemijske sinteze i optičkog razdvajanja racemata.¹² Kao nova generacija otapala proizišli iz ionskih kapljevina danas se ispituju i smjese ionskih kapljevina i nenabijenog donora vodikova, a pripadaju skupini spojeva koji se nazivaju jaka eutektička otapala (eng. *deep eutectic solvents*), poput smjese kolin-klorida i uree.¹³

Nomenklatura ionskih kapljevina

Iako se ionske kapljive mogu vrlo jednostavno označiti imenujući kationski i anionski dio soli prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, nazivi su obično dugi te bi bilo korisno razviti ujednačen sustav kratica. Trenutačno su u literaturi kratice nedosljedne i potrebno je navesti puno ime spoja kako bi se razumjela skraćenica. Iako je uobičajen način označavanja aniona ionskih kapljevina primjena uglatih zagrada u formatu [kation][anion], u literaturi se primjerice za spoj 1-butil-3-metilimidazolijev heksafluorofosfat upotrebljava niz različitih kratica, poput [bmim]PF₆, [bmim][PF₆], BMI⁺PF₆, [BMIM]PF₆⁻, [BuMim][PF₆] i [C₄mim][PF₆], gdje je butilni lanac vezan na imidazolijev prsten označen s "b" ili "C₄", metilni s "m", a oznaka za imidazolijev prsten s "im", "IM" ili "l". Anioni se najčešće prikazuju u obliku molekulske formule (npr. [BF₄], [NO₃], [SO₄]) ili kraticama (npr. [Tf₂N] za bis[(trifluorometil)sulfonil]imid ili [dca] za dicijanamid). Za

označavanje drugih heterocikličkih prstenova, poput *N*-alkilpiridinijeva, *N*-alkilmorfolinijeva i *N*-alkilkinolinijeva kationa, primjenjuju se isti pristup, te se kratice uglavnom izvođe iz prvih dvaju slova naziva prstena ("Py", "Mor" odnosno "Qu").^{14–16}

Fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljiva

Za razliku od molekularnih otapala, broj mogućih kemijskih struktura koje proizlaze iz različitih kombinacija aniona i kationa je velik, a budući da fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljiva ovise o strukturi kationa (npr. simetrija kationa, duljina alkilnih supstituenata, prisutnost funkcijske skupine), kao i o stupnju delokalizacije naboja na anionu, svojstva ove skupine spojeva međusobno se razlikuju i ponekad je teško govoriti o općim karakteristikama ionskih kapljiva.^{15,17}

Već je spomenuto da je nisko talište najistaknutija karakteristika ovih spojeva. Činjenica da je većina ionskih kapljiva u tekućem stanju i pri sobnoj temperaturi, udaljava ih od klasičnog poimanja soli koje imaju visoka tališta, poput natrijeva klorida ($t_f = 801\text{ }^\circ\text{C}$) i litijeva klorida ($t_f = 614\text{ }^\circ\text{C}$).¹⁸ Pretpostavlja se da je nisko talište ovih spojeva posljedica niske energije kristalne strukture zbog velikih i asimetričnih kationa te s druge strane aniona pravilne strukture, kao i zbog slabih interakcija između iona uzrokovanih delokaliziranim nabojem na kationu i anionu.¹⁹ Nadalje, *Rebello i sur.*²⁰ su pomoću eksperimentalnih podataka o površinskoj napetosti i gustoći procijenili da se vrelišta niza 1-alkil-3-metilimidazolijevih kapljiva kreću u rasponu od 450 do 700 °C. No, budući da su komponente ionskih kapljiva (ioni) povezane snažnim Coulombovim silama te je zbog toga tlak para iznad njihove površine neznatan (npr. tlak para [bmim][PF₆] iznosi 10⁻¹¹ Pa pri temperaturi 25 °C),²¹ gornja granica tekućeg stanja vezana je prije uz termičku razgradnju nego uz isparavanje. Prema nekim literaturnim podatcima, temperatura raspada ionskih kapljiva, ovisno o prirodi kationa i aniona, kreće se u rasponu 250 – 450 °C.¹⁶

Općenito je prihvaćeno da ionske kapljive pripadaju skupini polarnih otapala s polarnošću između vode i kloriranih organskih otapala (slično nižim alkoholima i formamidu) i upravo su zbog toga izvršna otapala za različite organske, anorganske i polimerne spojeve.²² Naime, ionske kapljive, kao i organska otapala, interakcije s različitim komponentama ostvaruju pomoću vodikovih veza, veza dipol-dipol i van der Waalsovih interakcija, ali uz to i pomoću elektrostatskih interakcija, čime je omogućeno izvrsno miješanje ionskih kapljiva i polarnih komponenti.²³ Hidrofobnost/hidrofilnost ovih spojeva ovisi o prirodi aniona, ali i o duljini alkilnog lanca kationa. Primjerice, ionske kapljive s anionima poput halogenida ([Cl], [Br], [I]), [CH₃COO], [NO₃] i [BF₄] su hidrofilne, dok su one s [PF₆], [N(SO₂CF₃)₂] i tetraalkilboratnim [BR₁R₂R₃R₄] anionom hidrofobne.¹⁶

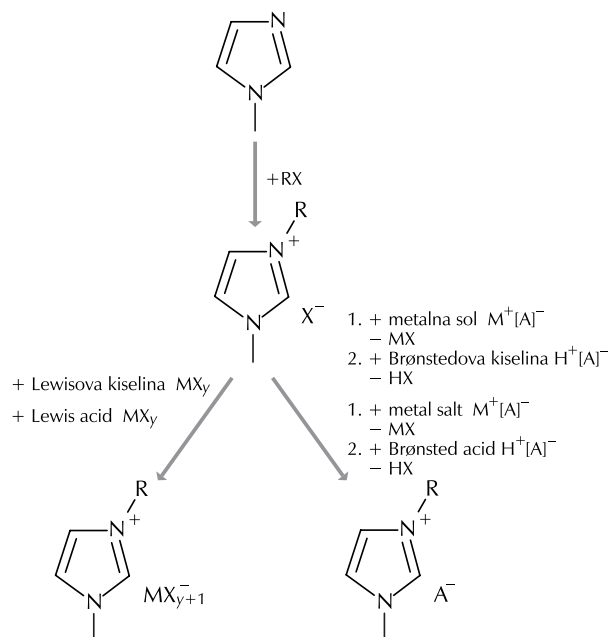
Fizikalna svojstva ionskih kapljiva, poput viskoznosti, gustoće i površinske napetosti, ovise o veličini i simetriji iona, prisutnosti dugih alkilnih supstituenata u ionima, nukleofilnosti aniona te sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza. Općenito, ove su soli viskoznije od većine organskih otapala. Pri 25 °C viskoznost ionskih kapljiva je u rasponu 0,035 – 0,5 Pa s, dok npr. za toluen iznosi 6 · 10⁻⁴ Pa s te za vodu 9 · 10⁻⁴ Pa s.²² Gustoća ionskih kapljiva u pravilu je veća od gustoće vode, a pri 20 °C kreće se 1,0 – 1,6 g cm⁻³. Površinska napetost ionskih kapljiva (npr. za [bmim][PF₆]

48,8 N m⁻¹ i za [bmim][BF₄] 46,6 N m⁻¹, pri 20 °C) manja je od površinske napetosti vode (72,7 N m⁻¹ pri 20 °C), a veća od površinske napetosti ravnolančanih alkana (npr. heksan, 18 N m⁻¹ pri 20 °C).²⁴

Priprava ionskih kapljiva

Priprava ionskih kapljiva u pravilu je jednostavna iako nerijetko dugotrajna, uz iscrpnu izolaciju i pročišćavanje kako bi se pripravile ionske kapljive zadovoljavajuće čistoće. Procjenjuje se da su trenutačno u literaturi opisani postupci pripreme oko tisuću različitih ionskih kapljiva, a čak trećina tih spojeva komercijalno je dostupna.²⁵ Naime, komercijalne tvrtke poput Ionic Liquids Technologies (IoLiTec), Solvent Innovation, Cytec, Merck, Sigma-Aldrich, Acros-Organics već proizvode ionske kapljive visoke kvalitete u količinama koje se mjere tonama. Također, tvrtka Ionic Liquids Technologies priprema nove i nekomercijalne ionske kapljive na zahtjev potrošača (eng. *custom synthesis*).

Postupak pripreme ionskih kapljiva najčešće se odvija u dva koraka: priprava željenog kationa reakcijom kvaternizacije terciarnog amina (npr. *N*-alkilimidazol, piridin, *N*-alkilmorfolin) odgovarajućim alkilirajućim reagensom te izmjena aniona solima ili kiselinama koje sadrže željeni anion (slika 3).^{26,27}



Slika 3 – Primjer uobičajenog postupka sinteze ionske kapljive s 1-alkil-3-metilimidazolijevim kationom²⁸

Fig. 3 – General synthetic route for the preparation of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids²⁸

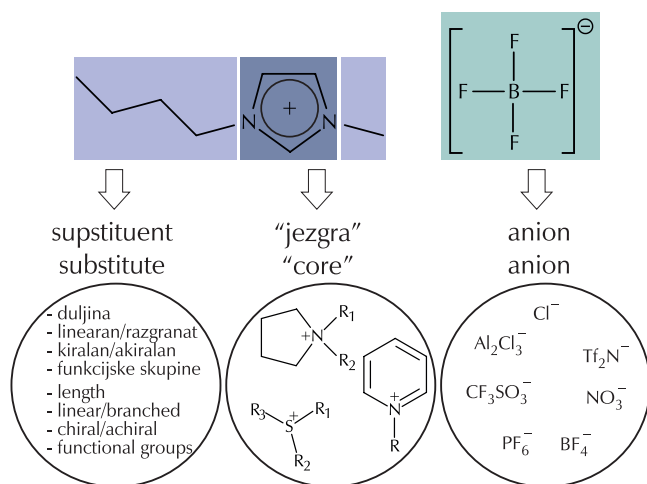
U reakciji kvaternizacije kao alkilirajući agensi najčešće se primjenjuju alkil-halogenidi jer su jeftini i lako dostupni. Također, halogenidni se anioni mogu relativno lako izmijeniti u daljnjim reakcijama. Osim alkil-halogenida, kao alkilirajući agensi mogu se upotrebljavati dialkilsulfonati, pri čemu nastaje sol s alkilsulfonatnim anionom.^{4,27} Nastala halogenidna ili sulfonatna sol može se izravno primijeniti kao ionska kapljiva, no češće se anion izmjenjuje kako bi se pripravila ionska kapljiva s odgovarajućim anionom.^{24,27}

Reakcije izmjene aniona temelje se na dvjema metodama: reakcije metateze s metalnim solima (npr. AgNO_3 , AgBF_4 , Ag_2SO_4) ili kiselinama (npr. HBF_4 , HPF_6) i reakcije s Lewisovim kiselinama (AlCl_3 , EtAlCl_2 , BCl_3 , CuCl , SnCl_2)⁴ (slika 3). U posljednje vrijeme predmet velikog zanimanja su i jednostupanjne reakcije u kojima se istodobno provodi reakcija kvaternizacije i reakcija metateze (eng. *one pot synthesis*), čime se smanjuje broj koraka sinteze kao i količina otapala.²⁹

Prisutnost nečistoća u ionskim kapljevinama može značajno utjecati na njihova fizikalno-kemijska svojstva te samim time i na uspješnost njihove primjene. Uzrok onečišćenja najčešće su nečiste sirovine, organske nečistoće i anorganske soli koje nastaju kao nusprodukt ili posljedica nepotpune reakcije kvaternizacije odnosno izmjene aniona.⁴ Primjerice, prisutni halogenidni spojevi koji nastaju u reakciji izmjene aniona mogu tijekom primjene ionskih kapljevinama u (bio)katalizi i u vrlo maloj količini inhibirati (bio)katalizator, a imaju i korozivna svojstva. Zaostala voda može utjecati na stabilnost ionske kapljevine, a kod ionskih kapljevinama koje sadrže anione $[\text{PF}_6]^-$ ili $[\text{BF}_4]^-$ voda može utjecati na raspad ionske kapljevine i nastajanje fluorovodične, borne ili fosforne kiseline koje su korozivne i toksične. Budući da se ionske kapljevine mogu destilirati samo pri ekstremnim uvjetima (300 °C i 100 Pa),³⁰ ova metoda nije pogodna za njihovo pročišćavanje, pa se nečistoće obično uklanjaju iscrpnim ispiranjem s vodom ili organskim otapalima (npr. etil-acetat) te zagrijavanjem pod sniženim tlakom. Također, važno je spomenuti da se ionske kapljevine mogu skladištiti kroz dulje razdoblje bez opasnosti od razgradnje.²⁷

Primjena ionskih kapljevinama

Zbog velikog broja kombinacija kationa i aniona procjenjuje se da je moguće pripremiti oko 10^{18} strukturno različitih ionskih kapljevinama (za usporedbu, oko 600 molekularnih otapala trenutno je u primjeni).³¹ Upravo to jedno je od najvažnijih svojstava ionskih kapljevinama koje omogućava dizajniranje njihovih fizikalnih i kemijskih svojstava modifikacijom odnosno izmjenom aniona i/ili kationa (slika 4).



Slika 4 – Dizajniranje svojstava ionskih kapljevinama³³

Fig. 4 – *Designing of ionic liquids' properties*³³

Spomenutim strukturnim modifikacijama može se utjecati na primjerice talište, topljivost određenih komponenti, kiselost, gustoću, viskoznost, topljivost u vodi ili organskim

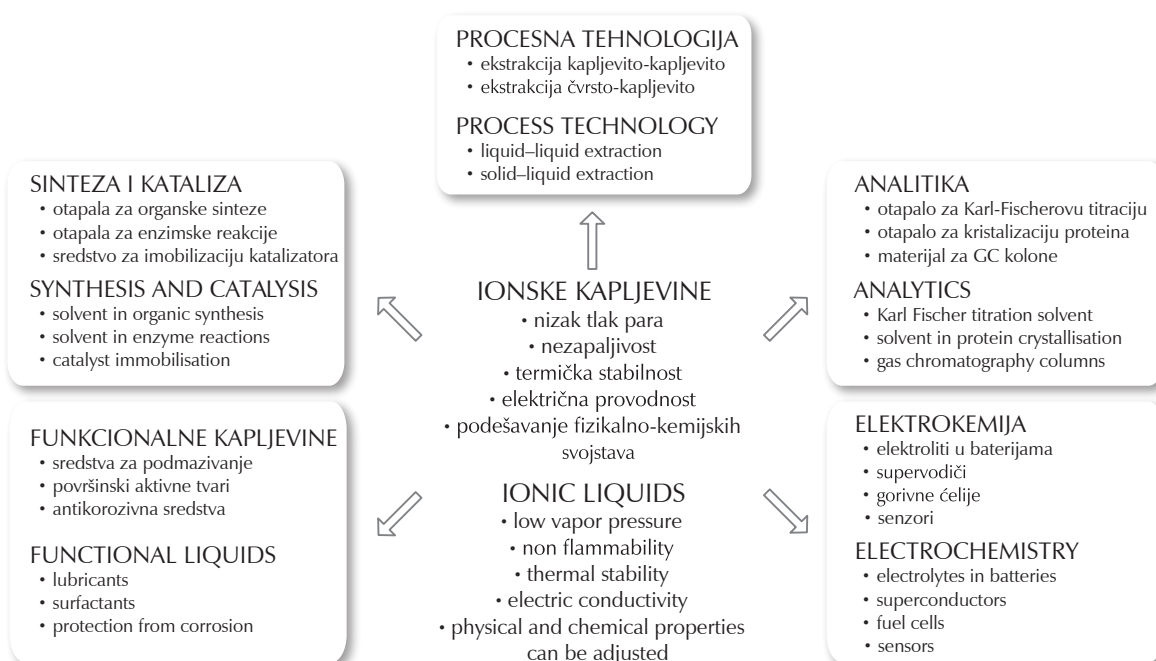
otapalima i ekstrakcijski kapacitet te tako izravno utjecati na uspješnost primjene ionske kapljevine.⁴ Taj pristup racionalnom osmišljanju ionskih kapljevinama za specifične svrhe osigurao je ovim spojevima naziv dizajnirana otapala (eng. *designer solvents*). Ovaj pojam uveo je K. R. Seddon 1997. godine i od tada se primjenjuje kao jedinstveno i najupečatljivije obilježje ionskih kapljevinama.³²

Posljednjih pet godina mnogi znanstvenici primjenjuju i statističke metode kao alat za proučavanje odnosa između svojstava ionskih kapljevinama i njihove strukture radi predviđanja struktura ionskih kapljevinama s odgovarajućim svojstvima (metoda QSAR, eng. *quantitative structure-activity relationships methodology*).^{34,35}

U početku su se ionske kapljevine većinom ispitivale kao otapala u elektrokemiji (elektroliti u baterijama i kondenzatorima) budući da imaju dobru električnu provodnost i širok raspon u kojem su kationi i anioni inertni prema elektrokemijskoj oksidaciji i redukciji.⁸ No razvojem ionskih kapljevinama druge i treće generacije širilo se i područje njihove primjene, pa se posljednjih 10 godina ionske kapljevine ispituju kao zamjena za opasna lako hlapljiva organska otapala u organskoj i organometalnoj sintezi i (bio)katalizi, procesnoj tehnologiji i analitici, ali i kao funkcionalne kapljevine u različitim granama industrije (slika 5).^{4,36}

U ionskim kapljevinama uspješno je proveden niz organskih kataliziranih reakcija poput reakcija oksidacije, hidrogeniranja, hidroformiliranja, oligomerizacije, karboniliranja, Heckove reakcije, Suzukijeva unakrsnog sprežavanja, Diels-Alderove reakcije i mnogih drugih.^{16,37–40} Također, ionske kapljevine pokazale su se kao izvrsna otapala za enzimski katalizirane reakcije transesterifikacije, perhidrolize, enantioselektivne redukcije ketona, amonolize, ali i za specifične reakcije poput sinteze peptida i regeneracije nikotinamid-adenin-dinukleotida.^{22,41–43} Općenito, ključna prednost primjene odgovarajuće ionske kapljevine kao otapala u odnosu na klasična organska otapala jest u promjeni reakcijskih odnosa, izvrsnom otapanju supstrata te poboljšanoj aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti (bio)katalizatora.⁴⁴ Nadalje, u analitičkoj kemiji ionske se kapljevine ispituju kao modifikatori pokretnih i nepokretnih faza u separacijskim procesima, matrice u spektrometriji masa te otapala za titracije.^{16,45} Zbog sposobnosti otapanja širokog spektra spojeva, poput soli, lipida, proteina, aminokiselina, površinski aktivnih tvari, šećera, polisaharida i organskih otapala ionske su kapljevine vrlo zanimljive za primjenu u procesima ekstrakcije i separacije biološki važnih komponenti.^{46–48} Nadalje, ionske kapljevine koje se ne miješaju s vodom odnosno različitim organskim otapalima ispituju se za primjenu u separacijskim procesima, poput uklanjanja metala iz otpadnih voda rudnika⁴⁹ i izdvajanja sumporovih spojeva iz prirodnih plinova i naftnih derivata.⁵⁰ Zbog specifičnih fizikalno-kemijskih karakteristika ionske se kapljevine ispituju i kao funkcionalne kapljevine: zbog izrazite viskoznosti kao sredstva za podmazivanje,⁵¹ zbog antikoroziivnih svojstava kao inhibitori korozije,⁵² a zbog strukture slične detergentima kao površinski aktivne tvari.⁵³

Kada se govori o primjeni ionskih kapljevinama, vrlo je važno istaknuti da se ionske kapljevine zbog niskog tlaka para i toplinske stabilnosti mogu relativno jednostavno regenerirati nakon procesa, uz neznatne gubitke, što je izuzetno važno s ekonomskog i ekološkog aspekta te je u skladu s regulativom



Slika 5 – Primjena ionskih kapljiva^{4,36}
 Fig. 5 – Application of ionic liquids^{4,36}

gospodarenja otpadom, razvijenoj prema direktivi Europske unije 2008/98/EC.⁵⁴ Naime, po završetku procesa, destilacijom pri blagim uvjetima mogu se iz ionske kapljive jednostavno izdvojiti lako hlapljivi spojevi, dok se za izdvajanje slabo hlapljivih spojeva mogu primijeniti ekstrakcija ili membranski procesi poput nanofiltracije i isparavanja, a ionska se kapljiva bez značajnih gubitaka može vratiti na početak procesa.⁵⁵

Iako ionske kapljive za sada nisu u široj komercijalnoj primjeni, pojedine organizacije pokrenule su njihovu industrijsku uporabu. The French Petroleum Institute u Parizu 1998. godine odobrio je komercijalnu uporabu ionskih kapljiva za dobivanje dimera butena (proces Difasol), važnog u proizvodnji plastike, automobilske gume i sličnih materijala.⁵⁶ U ovom dvofaznom sustavu za dimerizaciju olefina, ionska kapljiva služi kao potpora za katalizator (nikal), pri čemu se sirovine/produkt nalaze u drugoj fazi omogućujući jednostavniju izolaciju produkta. U odnosu na klasičnu homogenu metalom kataliziranu sintezu polibutena, proces Difasol nudi učinkovitiju primjenu katalizatora, veće iskorištenje i selektivnost procesa te veću obujamsku produktivnost proizvodnog reaktora uz manji utrošak energije. Ipak, prva velika industrijska primjena ionskih kapljiva ostvarena je 2003. godine kroz BASF-ov proces BASIL (eng. Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids), u kojem se pomoću *N*-alkilimidazola uklanja kiselina iz određenog procesa *in situ*, pri čemu nastaje ionska kapljiva koja se jednostavno može ukloniti iz reakcijske smjese. U odnosu na klasične metode uklanjanja kiseline iz reakcijske smjese, ovom metodom iskorištenje procesa povećano je s 50 na 98 % uz povećanje produktivnosti s 8 na 690 000 kg m⁻³ h⁻¹.⁵⁷ Godine 2004. za ovaj je proces dodijeljena prestižna nagrada *ECN Innovation Award*,⁵⁸ a proces se danas provodi u višetonskom mjerilu.¹⁰ Nadalje, Japanska tvrtka The Central Glass Company prva je tvrtka koja u proizvodnji farmaceutskog intermedijara primjenjuje tehnologiju ionskih kapljiva. Naime, sinteza pra-

vadolina provodi se u tetraalkilfosfonijevoj ionskoj kapljivi s triflatnim anionom paladij-bakar kataliziranoj Sonogashirinom reakcijom uz veća iskorištenja u odnosu na sintezu provedenu u klasičnom organskom otapalu te uz jednostavniju izolaciju produkta i reciklaciju ionske kapljive i katalizatora.⁵⁹ Detaljniji pregled potencijalne primjene ionskih kapljiva u industrijskom mjerilu dan je u preglednom radu Plechove i Seddona.¹⁰

Izazovi primjene ionskih kapljiva

Na temelju dosadašnjih istraživanja vidljivo je da jedinstvena svojstva ionskih kapljiva (stabilnost, nehlapljivost, nezapaljivost, sposobnost otapanja različitih komponenata) i mogućnost dizajniranja njihovih svojstava za određene svrhe otvaraju mogućnost ne samo zamjene za klasična organska otapala već i novih tehnoloških rješenja. No prije primjene u industrijskom mjerilu vrlo je važno kritički ispitati prednosti njihove primjene i to s ekonomskog i ekološkog stajališta.⁶⁰ U tablici 1 prikazana su ključna svojstva do sada opisanih ionskih kapljiva uz usporedbu s klasičnim organskim otapalima koja ukazuju na prednosti njihove primjene, ali i na nedostatke.

Jedan od glavnih izazova u komercijalizaciji ionskih kapljiva je njihova visoka cijena. Primjerice, cijena kilograma ovih soli je 5 – 20 puta veća od cijene kilograma klasičnih organskih otapala. Renner⁶¹ je izvijestio da se cijena ionskih kapljiva može značajno smanjiti odabirom jeftinijeg kationa i aniona (npr. kolin-klorid) te prikladnim mjerilom proizvodnje. No, ako se postavi reciklacija ionske kapljive (10 – 20 ciklusa), moguće je izjednačiti cijenu ionske kapljive s organskim otapalom po jednom ciklusu.¹⁰ Nadalje, iako zeleni karakter ionskih kapljiva ponajprije proizlazi iz njihova niskog tlaka para, zbog čega one ne predstavljaju opasnost za onečišćenje zraka, prema holističkom pristupu potrebno je uzeti u obzir rizik njihove primjene tijekom cjelokupnog “ži-

T a b l i c a 1 – Usporedba organskih otapala i ionskih kapljevine¹⁰T a b l e 1 – Comparison of organic solvents with ionic liquids¹⁰

Svojstvo Property	Organska otapala Organic solvents	Ionske kapljevine Ionic liquids
broj otapala number of solvents	≈ 600	> 1000
primjenjivost applicability	jedna funkcija single function	multifunkcionalnost multifunction
cijena cost	relativno jeftina relatively cheap	relativno skupa relatively expensive
mogućnost recikliranja recyclability	ekološki imperativ green imperative	ekonomski imperativ economic imperative
katalitička sposobnost catalytic ability	rijetko rare	uobičajeno (mogućnost podešavanja) common (tunable)
kiralnost chirality	rijetko rare	mogućnost podešavanja tunable
zapaljivost flammability	obično zapaljiva usually flammable	obično nezapaljiva usually nonflammable
sposobnost otapanja solvation	ograničena weakly solvating	izvrсна (mogućnost podešavanja) strong solvating (tunable)
tlak para vapour pressure	značajan significant	beznačajan negligible

votnog ciklusa" (eng. *life-cycle analysis*), koji pored prednosti njihove primjene uključuje i njihovu pripremu, skladištenje nakon primjene te postojanost u okolišu i toksičnost.^{55,62}

Klasični postupci pripreme ionskih kapljevine, zbog uporabe škodljivih i lako hlapljivih organskih otapala te visokih energetske troškova, nisu u skladu s ekološkim načelima. U cilju skraćivanja vremena pripreme ionskih kapljevine i smanjenja potrošnje štetnih organskih otapala, a samim time i smanjenja energetske troškova, sve se više istražuju učinkovitije metode pripreme ionskih kapljevine bez prisutnosti organskih otapala, poput sinteze aktivirane mikrovalnim zračenjem⁶³ ili ultrazvukom⁶⁴ te sinteza u mikrostrukturiranim uređajima^{65,66}. Oksidacijsku i toplinsku razgradnju ionskih kapljevine u vodenom mediju proučavalo je nekoliko skupina znanstvenika, pri čemu rezultati upućuju na to da je pri određenim uvjetima moguće razgraditi 99 % početne sirovine.^{67–69} Istraživanja sorpcije ionskih kapljevine na tlo^{70,71} ukazala su da se 1-alkil-3-metilimidazolijevi kationi mogu snažno adsorbirati na različite vrste tla i morskih sedimenata te tako postati postojani kontaminanti u okolišu, dok mnogi autori^{72,73} upozoravaju na relativno slabu aerobnu biorazgradnju imidazolijevih, piridinijevih, amonijevih i fosfonijevih ionskih kapljevine. Nadalje, ispitivanja toksičnosti ionskih kapljevinama na organizmima koji se nalaze na različitim razinama hranidbenog lanca^{60,74–76} te na različitim staničnim linijama sisavaca i riba^{77–79} upućuju na umjerenu do visoku toksičnost ove skupine spojeva. Općenito, primijećeno je da su sorpcija, (bio)razgradnja odnosno toksičnost znatno uvjetovani strukturom ionskih kapljevine, što upućuje na nužnost daljnjih istraživanja i stvaranja baze podataka o utjecaju ionskih kapljevine na okoliš, s ciljem dizajniranja biorazgradivih i netoksičnih ionskih kapljevine te kreiranja smjernica za postavljanje zakonske regulative za njihovu proizvodnju i uporabu.⁶⁰

Iako su izazovi vezani uz primjenu ionskih kapljevine brojni, zahvaljujući jedinstvenim svojstvima, pretpostavlja se da će ova skupina spojeva još niz godina biti u žarištu znanstvenih istraživanja. Budućnost primjene ionskih kapljevine jasno je naglasio i najcitiraniji autor u području istraživanja ove skupine spojeva Kenneth Seddon sljedećim riječima: "Ionic liquids are truly designer solvents; either the cation or the anion can be changed, if not at will, then certainly with considerable ease, in order to optimise such phenomena as the relative solubilities of the reactants and products, the reaction kinetics, the liquid range of the solvent, the cost of the solvent, the intrinsic catalytic behaviour of the media, and air-stability of the system. For the first time, it is possible to design a solvent to optimise a reaction (with control over both yield and selectivity), rather than to let the solvent dictate the course of the reaction. [...] This, quite literally, revolutionises the methodology of synthetic organic chemistry: it will never be the same again!"³³

Zaključak

Ionske kapljevine zbog jedinstvenih fizikalno-kemijskih svojstava te mogućnosti dizajniranja za specifične namjene predstavljaju prekretnicu u kemijskoj i procesnoj tehnologiji te biotehnologiji. Primjenom ovih spojeva omogućeno je ne samo poboljšanje postojećih i uspostavljanje novih visoko-efikasnih procesa već i vođenje procesa koji su sigurniji za ljude i okoliš. Iako su u znanstvenoj literaturi opisani brojni uspješni primjeri upotrebe ionskih kapljevine u različitim procesima, ovi spojevi zbog visoke cijene i nedostatka podataka o njihovom utjecaju na ljude i okoliš za sada nisu našli širu komercijalnu primjenu. No znanstvenici koji proučavaju i razvijaju ionske kapljevine uvjereni su da će njihova primjena zaživjeti u brojnim industrijskim procesima.

Popis simbola i kratica List of symbols and abbreviations

t_f	– talište, °C – melting point, °C
ILs	– ionske kapljevine – ionic liquids
QSAR	– kvantitativni odnos strukture i reaktivnosti – quantitative structure-activity relationship

Literatura References

1. P. T. Anastas, J. C. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and practice*, *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 301–312, <http://dx.doi.org/10.1039/b918763b>.
2. K. Alfonsi, J. Colberg, P. Dunn, T. Fevig, S. Jennings, T. Johnson, P. Kleine, C. Knight, M. Nagy, D. Perry, M. Stefaniak, *Green chemistry tools to influence a medicinal chemistry and research chemistry based organisation*, *Green Chem.* **10** (2008) 31–36, <http://dx.doi.org/10.1039/b711717e>.
3. H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions*, *J. Mol. Catal. A.* **182-183** (2002) 419–437, [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00465-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00465-4).
4. J. Kärkkäinen, *Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene*, doktorska disertacija, University of Oulu, 2007.
5. J. Dupont, *On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids*, *J. Braz. Chem. Soc.* **15** (2004) 341–350, <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532004000300002>.
6. P. Walden, *Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts*, *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1800** (1914) 1182–1192.
7. F. H. Hurley, T. P. Wier, *The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature*, *Electrochem. Soc.* **95** (1951) 207–212, <http://dx.doi.org/10.1149/1.2778133>.
8. J. S. Wilkes, *Introduction*, u P. Wasserscheid, T. Welton (ur.), *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2002., str. 1–6.
9. J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*, *J. Chem. Soc.*, 1992, 965–967.
10. N. V. Plechova, K. R. Seddon, *Applications of ionic liquids in the chemical industry*, *Chem. Soc. Rev.* **37** (2008) 123–150, <http://dx.doi.org/10.1039/b006677j>.
11. C. Baudequin, D. Brégeon, J. Levillain, F. Guillen, J.-C. Plaqueventb, A.-C. Gaumont, *Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis*, *Tetrahedron-Asymmetr.* **16** (2005) 3921–3945, <http://dx.doi.org/10.1016/j.tetasy.2005.10.026>.
12. J. Ding, T. Welton, D. W. Armstrong, *Chiral ionic liquids as stationary phases in gas chromatography*, *Anal. Chem.* **76** (2004) 6819–6822, <http://dx.doi.org/10.1021/ac049144c>.
13. J. T. Gorke, *Application of deep eutectic solvents and ionic liquids to hydrolase-catalyzed reactions*, doktorska disertacija, University of Minnesota, 2010.
14. S. V. Dzyuba, *Synthesis, properties, and applications of ionic liquids*, doktorska disertacija, Texas Tech University, 2002.
15. P. Eiden, *Chemistry in ionic liquids and prediction of their transport properties*, doktorska disertacija, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2011.
16. M. Ajam, *Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids*, magistrski rad, University of Johannesburg, 2005.
17. D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, *Ionic liquids: application in catalysis*, *Catal. Today* **2654** (2002) 1–33.
18. Q. Yang, D. D. Dionysiou, *Photolytic degradation of chlorinated phenols in room temperature ionic liquids*, *J. Photoch. Photobio. A.* **165** (2004) 229–240, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.022>.
19. M. J. Earle, K. R. Seddon, *Ionic liquids. Green solvents for the future*, *Pure Appl. Chem.* **72** (2000) 1391–1398, <http://dx.doi.org/10.1351/pac200072071391>.
20. L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperancüa, E. Filipe, *On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids*, *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 6040–6043, <http://dx.doi.org/10.1021/jp050430h>.
21. G. J. Kabo, A. V. Blokhin, A. Paulechka, U. Ya, A. G. Kabo, M. P. Shymanovich, J. V. Magee, *Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in the condensed state*, *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004) 453–461, <http://dx.doi.org/10.1021/je034102r>.
22. Z. Yang, W. Pan, *Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis*, *Enzym. Microb. Tech.* **37** (2005) 19–28, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.02.014>.
23. K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaer, *Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review*, *Fluid Phase Equilibr.* **219** (2004) 93–98, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2004.02.003>.
24. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction*, *Chem. Commun.* (1998) 1765–1766, <http://dx.doi.org/10.1039/a803999b>.
25. URL: www.iolitec.de/en/Ionic-Liquids/custom-synthesis.html (1. 9. 2012.).
26. P. Bonhôte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*, *Inorg. Chem.* **35** (1996) 1168–1178, <http://dx.doi.org/10.1021/ic951325x>.
27. M. Deetlefs, K. R. Seddon, *The green synthesis of ionic liquids*, u P. Wasserscheid, A. Stark (ur.), *Handbook of green chemistry*, Vol. 6: Ionic liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2010., str. 1–38.
28. C. M. Gordon, *Synthesis and purification of ionic liquids*, u P. Wasserscheid and T. Welton (ur.), *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-WCH, Weinheim, 2002., str. 7–21.
29. J.-M. Lévêque, J. Estager, M. Draye, G. Cravotto, L. Boffa, W. Bonrath, *Synthesis of ionic liquids using non conventional activation methods: An overview*, *Monatsh. Chem.* **138** (2007) 1103–1113, <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-007-0742-y>.
30. M. J. Earle, J. M. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *The distillation and volatility of ionic liquids*, *Nature* **16** (2006) 831–834, <http://dx.doi.org/10.1038/nature04451>.
31. A. Stark, K. R. Seddon, *Ionic Liquids*, u A. Seidel (ur.), *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*. Vol. 26, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2007., str. 836–920.
32. K. R. Seddon, *Ionic liquids for clean technology*, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **68** (1997) 351–356, [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4660\(199704\)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4).
33. URL: www.il-eco.uft.unibremen.de/?page=home&chent_id=&view=testbattery&lang=en (15. 11. 2012.).

34. Y. Zheng, Q. Mo, Z. Liu, The studies of QSPR/QSAR for ionic liquids, *Prog. Chem.* **21** (2009) 1772–1781.
35. C. Yan, M. Han, H. Wan, G. Guan, QSAR correlation of the melting points for imidazolium bromides and imidazolium chlorides ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* **292** (2010) 104–109, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.009>.
36. URL: www.iolitec-usa.com/Ionic_Liquids/applications.html (15. 11. 2012.).
37. F. Bellina, C. Chiappe, The Heck reaction in ionic liquids: Progress and challenges, *Molecules* **15** (2010) 2211–2245, <http://dx.doi.org/10.3390/molecules15042211>.
38. C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids, *Chem. Commun.* (2000) 1249–1250, <http://dx.doi.org/10.1039/b002755n>.
39. C. Chiappe, M. Malvaldi, C. S. Pomelli, The solvent effect on the Diels–Alder reaction in ionic liquids: multiparameter linear solvation energy relationships and theoretical analysis, *Green Chem.* **12** (2010) 1330–1339, <http://dx.doi.org/10.1039/c0gc00074d>.
40. M. Earle, A. Forestièr, H. Olivier-Bourbigou, P. Wasserscheid, Organic synthesis, u P. Wasserscheid, A. Stark (ur.), *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2002., str. 174–213.
41. S. Park, R. J. Kazlauskas, Biocatalysis in ionic liquids – advantages beyond green technology, *Curr. Opin. Biotechnol.* **14** (2003) 432–437, [http://dx.doi.org/10.1016/S0958-1669\(03\)00100-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-1669(03)00100-9).
42. G. Quijano, A. Couvert, A. Amrane, Ionic liquids: Application and future trends in bioreactor technology, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 8923–8930, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.161>.
43. M. Moniruzzaman, K. Nakashima, N. Kamiya, M. Goto, Recent advances of enzymatic reactions in ionic liquids, *Biochem. Eng. J.* **48** (2010) 295–314, <http://dx.doi.org/10.1016/j.bej.2009.10.002>.
44. J. Yang, Hofmeister effects: an explanation for the impact of ionic liquids on biocatalysis, *J. Biotechnol.* **144** (2009) 12–22, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jbiotec.2009.04.011>.
45. A. Tholey, E. Heinzle, Ionic (liquid) matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry-applications and perspectives, *Anal. Bioanal. Chem.* **386** (2006) 24–37, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0600-5>.
46. F. Y. Du, X. H. Xiao, X. J. Luo, G. K. Li, Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of polyphenolic compounds from medicinal plants, *Talanta* **15** (2009) 1177–1184, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.01.040>.
47. L. Ge, X. T. Wang, S. N. Tan, H. H. Tsai, J. W. Yong, L. Hua, A novel method of protein extraction from yeast using ionic liquid solution, *Talanta* **81** (2010) 1861–1864, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.034>.
48. M. Abe, Y. Fukaya, H. Ohno, Extraction of polysaccharides from bran with phosphonate or phosphinate-derived ionic liquids under short mixing time and low temperature, *Green Chem.* **12** (2010) 1274–1280, <http://dx.doi.org/10.1039/c003976d>.
49. N. E. Izatt, J. B. Dale, S. R. Izatt, R. L. Bruening, Extraction and recovery of indium and germanium from primary and secondary hydrometallurgical streams using molecular recognition technology, *Proceedings of the 10th International Symposium – Advanced Processing of Metals and Materials*, TMS 2006, San Diego, str. 192–214.
50. S. Zhang, C. Zhang, Selective sulfur removal from fuels using ionic liquids at room temperature, *Prepr. Pap. Am. Chem. Div. Fuel Chem.* **47** (2002) 449–451.
51. F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.* **38** (2009) 2590–2599, <http://dx.doi.org/10.1039/b817899m>.
52. M. Cai, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, Anticorrosion imidazolium ionic liquids as the additive in poly(ethylene glycol) for steel/Cu–Sn alloy contacts, *Faraday Discuss.* **156** (2012) 147–157, <http://dx.doi.org/10.1039/c2fd00124a>.
53. H. Li, C. Yu, R. Chen, J. Li, J. Li, Novel ionic liquid-type gemini surfactants: synthesis, surface property and antimicrobial activity, colloids and surfaces, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **395** (2012) 116–124, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>.
54. European Union Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives, *Official Journal of the European Communities* **51** (L312) 3–30.
55. I. S. Abu-Eishah, Ionic liquids recycling for reuse, u S. T. Handy (ur.), *Ionic liquids – classes and properties*, InTech, Rijeka, 2011., str. 239–272.
56. H. Olivier, Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **146** (1999) 285–289, [http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00114-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00114-4).
57. M. Maase, K. Massonne, Biphasic acid scavenging utilizing ionic liquids: the first commercial process with ionic liquids, u R. D. Rogers and K. R. Seddon (ur.), *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities*, American Chemical Society, Washington DC, 2005., str. 126–132.
58. URL: www.icis.com/Articles/2004/09/24/615172/ecn-innovation-awards-2004-the-winners.html (7. 1. 2013.).
59. M. J. Earle, K. R. Seddon, P. B. McCormac, The first high yield green route to a pharmaceutical in a room temperature ionic liquid, *Green Chem.* **2** (2000) 261–262, <http://dx.doi.org/10.1039/b006612p>.
60. T. P. Thuy Pham, C. – W. Cho, Y. – S. Yun, Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review, *Water Res.* **44** (2010) 352–372, <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>.
61. R. Renner, Ionic liquids: an industrial cleanup solution, *Environ. Sci. Technol.* **35** (2001) 410–413, <http://dx.doi.org/10.1021/es012505a>.
62. E. M. Siedlecka, M. Czerwicka, J. Neumann, P. Stepnowski, J. F. Fernández, J. Thöming, Ionic Liquids: Methods of degradation and recovery, u A. Kokorin (ur.), *Ionic liquids: theory, properties, new approaches*, InTech, Rijeka, 2011., str. 701–722.
63. V. V. Namboodiri, R. S. Varma, An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves, *Tetrahedron Lett.* **43** (2002) 5381–5383, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)01075-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-4039(02)01075-4).
64. V. V. Namboodiri, R. S. Varma, Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids, *Org. Lett.* **4** (2002) 3161–3163, <http://dx.doi.org/10.1021/ol026608p>.
65. A. Renken, V. Hessel, P. Löb, R. Miszczuk, M. Uerdingen, L. Kiwi-Minsker, Ionic liquid synthesis in a microstructured reactor for process intensification, *Chem. Eng. Process* **46** (2007) 840–845, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.020>.
66. S. Hu, A. Wang, H. Löwe, X. Li, Y. Wang, C. Li, D. Yang, Kinetic study of ionic liquid synthesis in a microchannel reactor, *Chem. Eng. J.* **162** (2010) 350–354, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.04.063>.
67. W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden, R. H. Harris, T. E. Sutto, J. Callahan, P. C. Trulove, H. C. DeLong, D. M. Fox, Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites, *Thermochim. Acta* **409** (2004) 3–11, [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00334-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00334-4).

68. P. Stepanowski, A. Zaleska, Comparison of different advanced oxidation processes for the degradation of room temperature ionic liquids, *J. Photoch. Photobio. A* **170** (2005) 45–50, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.07.019>.
69. A. W. Morawski, M. Janus, I. Goc-Maciejewska, A. Syguda, J. Pernak, Decomposition of ionic liquids by photocatalysis, *Pol. J. Chem.* **79** (2005) 1929–1935.
70. J. J. Beaulieu, J. L. Tank, M. Kopacz, Sorption of imidazolium-based ionic liquids to aquatic sediments, *Chemosphere* **70** (2008) 1320–1328, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.07.046>.
71. M. Matzke, K. Thiele, A. Müller, J. Filser, Sorption and desorption of imidazolium based ionic liquids in different soil types, *Chemosphere* **74** (2009) 568–574, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.049>.
72. K. M. Docherty, M. V. Joyce, K. J. Kulacki, C. F. Kulpa, Microbial degradation and metabolite toxicity of three pyridinium-based cation ionic liquids, *Green Chem.* **12** (2010) 701–712, <http://dx.doi.org/10.1039/b919154b>.
73. S. Stolte, S. Abdulkarim, J. Arning, A. K. Blomeyer-Nienstedt, U. Bottin-Weber, M. Matzke, J. Ranke, B. Jastorff, J. Thöming, Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds, *Green Chem.* **10** (2008) 214–224, <http://dx.doi.org/10.1039/b713095c>.
74. J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **58** (2004) 396–404, [http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513\(03\)00105-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0147-6513(03)00105-2).
75. M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery, *Green Chem.* **9** (2007) 1198–1207, <http://dx.doi.org/10.1039/b705795d>.
76. R. J. Cornwell, C. L. Winder, G. J. T. Tiddy, R. Goodacre, G. Stephens, Accumulation of ionic liquids in *Escherichia coli* cells, *Green Chem.* **10** (2008) 836–841, <http://dx.doi.org/10.1039/b807214k>.
77. P. Stepanowski, A. S. Skladanowski, A. Ludwiczak, E. Laczyńska, Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa, *Hum. Exp. Toxicol.* **23** (2004) 513–517, <http://dx.doi.org/10.1191/0960327104ht480oa>.
78. A. García-Lorenzo, E. Tojo, J. Tojo, M. Teijeira, F. J. Rodríguez-Berocal, M. Pérez González, V. S. Martínez-Zorzano, Cytotoxicity of selected imidazolium-derived ionic liquids in the human Caco-2 cell line. Substructural toxicological interpretation through a QSAR study, *Green Chem.* **10** (2008) 508–516, <http://dx.doi.org/10.1039/b718860a>.
79. M. Cvjetko, K. Radošević, A. Tomica, I. Slivac, J. Vorkapić-Furač, V. Gaurina Srček, Evaluation of cytotoxicity induced by ionic liquids in fish and human cell lines, *Arh. Hig. Rada Toksikol.* **63** (2012) 15–20, <http://dx.doi.org/10.2478/10004-1254-63-2012-2132>.

SUMMARY

Ionic Liquids – Development and Challenges in Industrial Application

M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač, and V. Gaurina Srček*

Establishment of novel, highly productive, and sustainable processes for the production of industrially important compounds is becoming a growing area of research. Due to non-volatility, inflammability, great thermal, chemical and electrochemical stability and also recyclability, ionic liquids are extensively studied as possible green replacement for widely used conventional molecular solvents. Due to the extremely large number of possible chemical structures of ionic liquids, the ability to design ionic liquids for specific applications makes them unique solvents in electrochemistry, analytical chemistry, organic synthesis and (bio)catalysis, separation processes, as well as functional fluids (lubricants, heat transfer fluids, corrosion inhibitors etc.). This paper presents a review of the scientific and technical literature related to ionic liquids, their basic properties, preparation and application, as well as the challenges of their application on an industrial scale.

Faculty of Food Technology and Biotechnology,
University of Zagreb, Pierottijeva 6
10 000 Zagreb, Croatia

Received January 25, 2013
Accepted March 13, 2013