



Sveučilište u Zagrebu  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
Kemijski odsjek

Jakov Slade

**NANOSTRUKTURIRANE IONSKE  
KAPLJEVINE I NJIHOVE OTOPINE-  
RAZVOJ I PRIMJENA**

H. J. Jiang, R. Atkin, G. G. Warr, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2 (2018)  
27-32.

**Kemijski seminar I**

Poslijediplomski sveučilišni studij Kemija

Zagreb, 2020. godina.

# Sadržaj

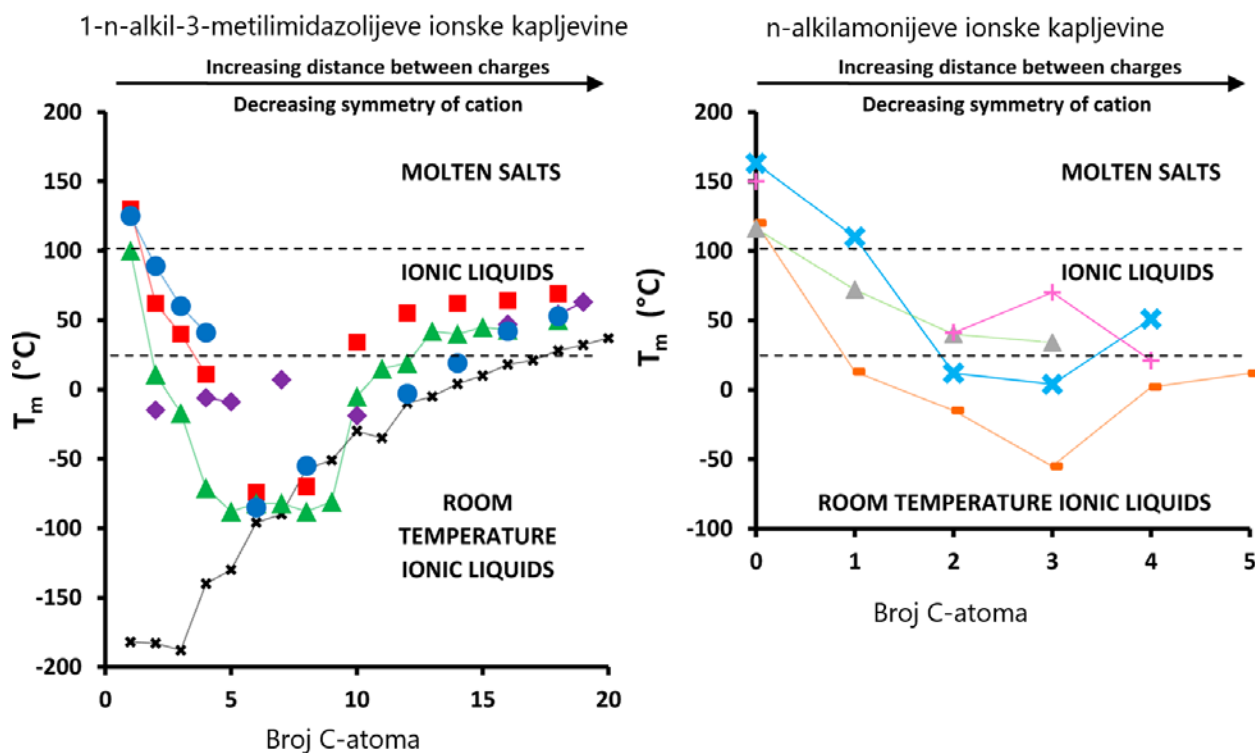
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. IONSKE KAPLJEVINE .....	3
2.1. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljevina.....	5
2.2. Priprava ionskih kapljevina .....	5
2.3. Primjena ionskih kapljevina .....	6
2.4. Struktura kristala ionskih kapljevina .....	9
2.5. Supramolekulska struktura ionskih kapljevina .....	9
§ 3. NANOSTRUKTURA.....	12
3.1. Nanoznanost i nanotehnologija.....	12
3.2. Primjena nanostrukture ionskih kapljevina.....	18
§ 4. ZAKLJUČAK .....	21
§ 5. LITERATURNI IZVORI.....	22

## § 1. UVOD

S obzirom na potrebu za zamjenom velikih količina lako hlapljivih i štetnih organskih otapala, istražuje se potencijal alternativnih otapala za organske sinteze. Kao odgovarajuće tvari nameću se ionske kapljevine (engl. *ionic liquids*, ILs), skupina spojeva koja se sastoji od kationskog i anionskog dijela. Ionske kapljevine su soli u tekućem stanju, s točkama tališta ispod 100°C (slika 1).

Razlog niskih točaka tališta leži u niskoj energiji kristalne rešetke, do koje dolazi jer su ionske kapljevine građene od velikih asimetričnih kationa i aniona pravilne strukture, te zbog slabe interakcije iona uzrokovane delokalizacijom naboja na kationu i anionu, pa se to smatra jednom od njihovih glavnih karakteristika. Za razliku od ostalih soli koje imaju visoke temperature tališta, na sobnoj temperaturi većina ionskih kapljevine je u tekućem stanju. Od ostalih karakteristika ističe se stabilnost, nezapaljivost, nizak tlak para, visoka viskoznost, dobra električna i toplinska vodljivost kao i dobra sposobnost otapanja raznovrsnih spojeva.

U drugom poglavlju pobliže će se opisati struktura, svojstva i primjena ionskih kapljevine, dok u trećemu će se razraditi tema ovog rada, nanostruktura ionskih kapljevine i potencijali njezine primjene.

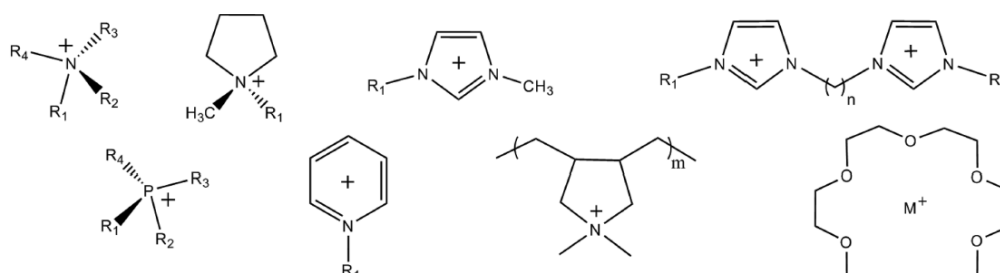


**Slika 1.** Prikaz tališta ionskih kapljevine u ovisnosti o duljini bočnog ogranka na dvije vrste kationa, 1-n-alkil-3-metilimidazolijevih i n-alkilamonijevih. Spojevi su podijeljeni prema temperaturi tališta na **A**: rastaljene soli, **B**: ionske kapljevine te **C**: ionske kapljevine pri sobnoj temperaturi. Vidljivo je kako su za male  $n$   $T_m$  veće od  $100^\circ\text{C}$  (**A**), povećanjem  $n$  je  $50^\circ\text{C} < T_m < 100^\circ\text{C}$  (**B**), a lanci srednje duljine daju ionske kapljevine pri sobnoj temperaturi (**C**), te produljenjem lanaca ponovno je  $50^\circ\text{C} < T_m < 100^\circ\text{C}$  (**B**), preuzeto iz literaturnog izvora.<sup>1</sup>

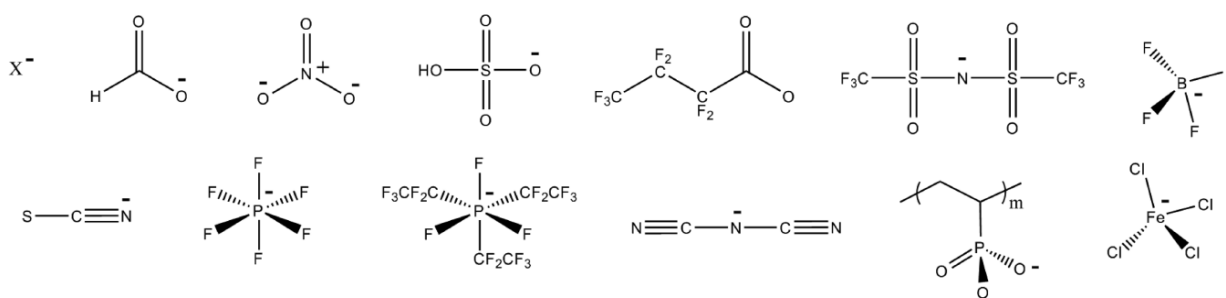
## § 2. IONSKE KAPLJEVINE

Ionske kapljevine imaju mogućnost kombinacije različitih anionskih i kationskih dijelova (slika 2) čime je moguće ugađati različita svojstva kao što su vodljivost, viskoznost, topljivost u različitim otapalima ili miješanje pri različitim omjerima s različitim otapalima.<sup>2</sup> Na sobnoj temperaturi pokazuju molekulska dinamiku na širokoj vremenskoj skali, često posjeduju dvojna svojstva (kation / anion), imaju kompleksna transportna svojstva, te ostale zanimljive značajke.

### KATIONI



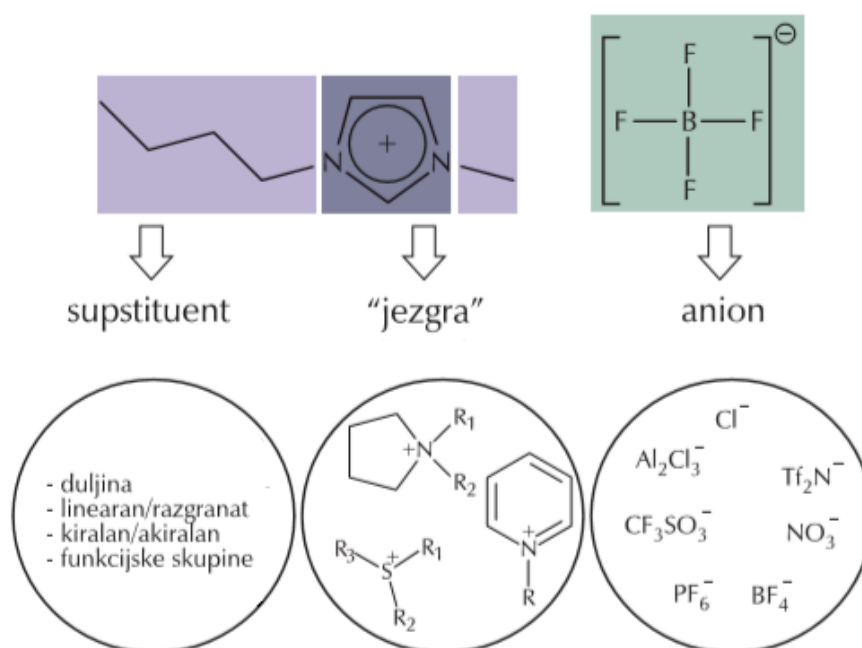
### ANIONI



Slika 2. Najčešći kationi i anioni ionskih kapljevina, preuzeto iz literaturnog izvora.<sup>1</sup>

1960-ih raste zanimanje za ionske kapljevine zbog njihovog potencijala za upotrebu u baterijama kao elektrolita. Ipak, rani primjeri ionskih kapljevina kao što su imidazolijev i pirolidnijev kloraluminat pokazali su osjetljivost na vlagu. Ionske kapljevine otporne na vlagu (tetrafluor boratni, heksafluor fosfatni, nitratni, sulfatni, acetatni anioni) pojavljuju se 1990-ih te od tada dolazi do naglog razvoja ionskih kapljevina u mnogim granama znanosti.

Zbog jakih elektrostatskih interakcija dolazi do različitih ponašanja ionskih kapljevina u kondenziranoj fazi. Uz postojanje različitih vrsta naboja prisutnih u solima općenito, mnoge ionske kapljevine sadrže alkilni, alkoksilni ili perfluoroalkilni bočni ogranak na kationu ili anionu (slika 3). Prisutnost ovih hidrofobnih skupina dovodi do različitih hidrofobnih interakcija; neke ionske kapljevine su strukturirane dok su druge amorfne.<sup>2</sup>



**Slika 3.** Opća strukturna shema ionskih kapljevina, preuzeto iz literaturnog izvora.<sup>3</sup>

## 2.1. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih kapljevine

Ionske kapljevine izvrsna su otapala za različite organske, anorganske i polimerne spojeve. Spadaju u skupinu polarnih otapala, te su po polarosti između vode i kloriranih organskih otapala.<sup>4</sup> Budući da se interakcije ionskih kapljevine sa spojevima ostvaruju vodikovim vezama, vezama dipol-dipol, van der Waalsovih interakcijama, ali i pomoću elektrostatskih interakcija zbog dvostruko nabijene strukture, postiže se vrlo dobro miješanje ionskih kapljevine i polarnih komponenti.<sup>5</sup> Također, promjenom duljine alkilnog lanca kationa ili vrste aniona može se kontrolirati hidrofilitnost i hidrofobnost ionskih kapljevine. Tako anioni poput halogenida,  $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ ,  $[\text{NH}_3^-]$  i  $[\text{BF}_4^-]$ , daju hidrofilne, dok  $[\text{PF}_6^-]$ ,  $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-]$  i tetraalkilboratni anioni daju ionske kapljevine hidrofobnog karaktera.<sup>3</sup>

Fizikalna svojstva ionskih kapljevine ovise o simetriji iona, vrsti i duljini supstituenata na kationima, nukleofilnosti aniona, te sposobnosti iona za stvaranje vodikovih veza. Ionske su kapljevine viskoznije od većine organskih otapala i od vode. Njihova gustoća uglavnom je veća od gustoće vode, pri 20°C iznosi 1,0-1,6 g cm<sup>-3</sup>. Površinska napetost ionskih kapljevine manja je od površinske napetosti vode, no veća od površinske napetosti ravnolančanih alkana.<sup>6</sup>

## 2.2. Priprava ionskih kapljevine

Danas postoji širok raspon komercijalno dostupnih ionskih kapljevine, dok je za još više njih u literaturi opisan postupak pripreme koji je u principu jednostavan ali dugotrajan. Također, tvrtka Ionic Liquids Technologies (IoLiTech) proizvodi nekomercijalne ionske kapljevine po narudžbi potrošača (engl. *custom synthesis*).<sup>3</sup>

Priprava ionskih kapljevine najčešće uključuje dva koraka - dobivanje kationa kvaternizacijom tercijarnog amina alkilirajućim reagensom željene strukture, te nakon toga ionsku izmjenu aniona solima ili kiselinama. Kao alkilirajući reagensi u reakcijama kvaternizacije najčešće se koriste alkil halogenidi, zbog dostupnosti, jednostavnosti, niske cijene te lake zamjene halogenog protuiona u reakciji ionske izmjene. Također, osim alkil halogenida mogu se koristiti dialkilsulfonati te nastaje sol s alkilsulfonatnim anionom koja se može već kao takva koristiti, ali češće se izmjenjuje anion.<sup>7</sup> Izmjena aniona zasniva se na

dvije vrste reakcija: (i) reakcije metateze s metalnim solima (npr.  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) ili kiselinama ( $\text{HBF}_4$ ,  $\text{HPF}_6$ ), (ii) reakcije s Lewisovim kiselinama (npr.  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ). U posljednje vrijeme popularne su sinteze ionskih kapljevina u jednome koraku (istodobna kvaternizacija i ionska izmjena, engl. *one pot synthesis*), kako bi se pojednostavila sinteza te smanjila upotreba otapala.<sup>8</sup>

Kao i ostali kemijski spojevi, ionske kapljevine mogu sadržavati veće ili manje udjele nečistoća koje utječu na njihova fizikalno-kemijska svojstva, a posljedično i na kvalitetu primjene. Mogući uzroci onečišćenja su nečiste sirovine, organske nečistoće i anorganske soli kao nusprodukt sintetskih reakcija ionskih kapljevina, reakcija kvaternizacije i ionske izmjene. Tako halogenidni spojevi kao nusprodukti reakcije ionske izmjene mogu inhibirati djelovanje (bio)katalizatora pri primjeni ionskih kapljevina u (bio)katalizi. Isto tako prisutnost vode može onečistiti ionske kapljevine te utjecati na njihovu stabilnost, posebno kod onih koje sadrže anione  $[\text{BF}_4^-]$  i  $[\text{PF}_6^-]$  gdje može doći do raspada ionske kapljevine, te nastanka fluorovodične, fosforne ili borne kiseline koje su sve redom toksične i korozivne. Zbog otežane destilacije ionskih kapljevina (ekstremni uvjeti,  $300^\circ\text{C}$  i  $100\text{ Pa}$ ) ostatci onečišćenja uklanjaju se ispiranjem s vodom i organskim otapalima, kao i zagrijavanjem pri sniženom tlaku. S obzirom na veliku stabilnost te nizak tlak para, ionske se kapljevine ne razgrađuju te se mogu dugotrajno skladištiti.<sup>7</sup>

### 2.3. Primjena ionskih kapljevina

S obzirom na veliki broj različitih kationa i aniona, moguće je pripremiti  $10^8$  ionskih kapljevina, dok je u uobičajenoj primjeni manje od 1000 otapala. Takva kombinatorika (slika 3), izmjenom aniona ili kationa, omogućuje nam dizajniranje kemijskih i fizikalnih svojstava ionskih kapljevina prema vlastitim željama, kao što su talište, (ne)topljivost željenih komponenti u kapljevini, pH vrijednost, gustoća, viskoznost, topljivost ionske kapljevine u vodi ili organskim otapalima, ekstrakcijski kapacitet. Zbog takvog pristupa osmišljavanja ionskih kapljevina željenih svojstava, K. R. Seddon je 1997. uveo pojam dizajnirana otapala (engl. *designer solvents*) koji se od tada upotrebljava i vrlo ih dobro opisuje.<sup>9</sup> U posljednje se vrijeme primjenjuju i statističke metode kvantitativnog odnosa strukture i reaktivnosti (QSAR, engl. *quantitative structure-activity relationships*) koje u svezu dovode svojstva i



strukturu ionskih kapljevina s obzirom na vrlo velik broj vrsta mogućih ionskih kapljevina.<sup>10</sup> Budući da imaju svojstva dobre električne vodljivosti, i širok raspon inertnosti aniona i kationa prema elektrokemijskoj oksidaciji i redukciji, u početku su ionske kapljevine nalazile svoju primjenu u elektrokemiji, kao elektroliti u baterijama i kondenzatorima. Ipak razvojem ionskih kapljevina, sve se više ispituju i koriste kao zamjena za lakohlapljiva organska otapala za različite kemijske sinteze, (bio)katalize, u procesnoj i industrijskoj tehnologiji te analitici (slika 4).<sup>3</sup>



**Slika 4.** Shema najčešćih primjena ionskih kapljevina

Mnoge organske katalizirane reakcije provedene su u ionskim kapljevina, npr. reakcije oksidacije, hidrogeniranja, hidroformiliranja, Diels-Alderova reakcija, Suzukijevo unakrsno sprežanje, enzimski katalizirane reakcija transesterifikacije, perhidrolize, enantioselektivne redukcije ketona, te neke specifične biokatalize kao npr. sinteza peptida ili regeneracija nikotinamid-adenin-dinukleotida. Prednost upotrebe ionskih kapljevina u odnosu na organska otapala je u promjeni reakcijskih odnosa, većoj topljivosti supstrata, boljoj aktivnosti i selektivnosti te u stabilnosti (bio)katalizatora. U analitičkoj kemiji ionske kapljevine primjenjuju se kao modifikatori pokretnih i nepokretnih faza u procesima separacije, kao

matrice u spektrometriji masa te kao otapala za titracije. Budući da imaju mogućnost otapanja brojnih spojeva kao što su lipidi, soli, aminokiseline, šećeri, polisaharidi, organska otapala, ionske kapljevine nalaze primjenu u procesima ekstrakcije i separacije biološki važnih komponenti. Također, svoju posebnu primjenu u separacijskim procesima nalaze ionske kapljevine koje se ne miješaju s vodom ni organskim otapalima, npr. pri uklanjanju metala iz otpadnih voda rudnika i izdvajanju sumporovih spojeva iz prirodnih plinova i naftnih derivata. Primjena ionskih kapljevina također se istražuje za funkcionalnu upotrebu - zbog viskoznosti kao sredstva za podmazivanje, zbog antikorozivnih svojstava kao premaz metala protiv korozije, a zbog amfifilne strukture kao površinske aktivne tvari.<sup>3</sup>

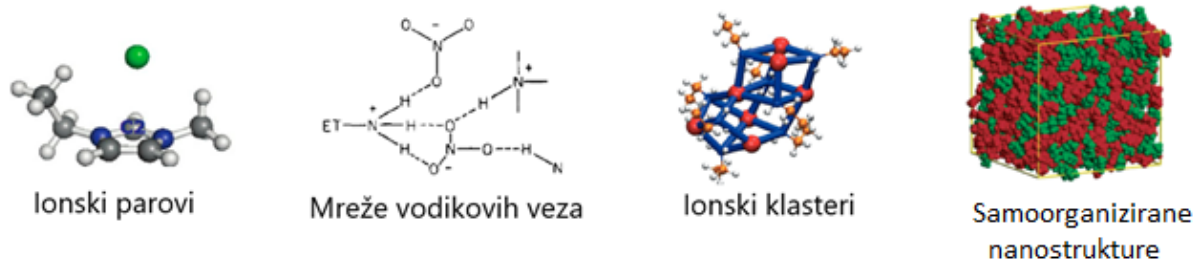
S obzirom na niski tlak para i toplinsku stabilnost, ionske se kapljevine mogu relativno lako regenerirati nakon uporabnog procesa, uz vrlo male gubitke, te iz te činjenice također proizlazi njihova važnost, najviše iz ekonomskog i ekološkog aspekta. Hlapljivi se spojevi relativno lako mogu izdvojiti iz ionske kapljevine procesom destilacije pri blagim uvjetima, dok se slabo hlapljivi spojevi mogu odvojiti tehnikom ekstrakcije ili membranskim procesima nanofiltracije i isparavanja. Tim procesima se regenerira ionska kapljevina u početnom obliku uz vrlo male gubitke, te je spremna za ponovnu upotrebu.

Prvu komercijalnu upotrebu ionskih kapljevina odobrio je 1998. *The French Petroleum Institut*, gdje su se ionske kapljevine na bazi kloraluminata koristile kao potpora za katalizator u dvostupanjskoj reakciji dimerizacije butana, proizvoda važnog u proizvodnji plastike i automobilskih guma. Prvu veliku industrijsku primjenu ionskih kapljevina priredio je BASF, 2003. godine kroz proces BASIL (engl. *Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*) sinteze alkoksifenil pospoina, važnih komponenti za proizvodnju Lucirina. Tijekom sinteze nastaje plin HCl, te ga se mora ukloniti kako bi se izbjegao raspad produkta. Prije su se za uklanjanje HCl koristili tercijalni amini, čime je nastajala masna, teškoodvojiva tekućina. Kada se 1-metilimidazol koristi za uklanjanje HCl, nastaje ionska kapljevina 1-metilimidazol klorid, s točkom taljenja pri 75°C. Reakcijom nastaju dvije čiste tekuće faze koje je lako odvojiti, gornja faza je čist produkt, dok je donja ionska kapljevina. Ovom metodom postiže se povećanje iskorištenja reakcije sa 50% na 98%, uz vrlo veliko povećanje produktivnosti procesa.<sup>11</sup>

## 2.4. Struktura kristala ionskih kapljevina

Dok su neke ionske kapljevine stakloformirajuće te slabo kristaliziraju, mnoge mogu kristalizirati u jedan ili više polimorfa. Često je potrebna visoka kontrola temperature reakcije za formiranje kristala pogodnih za analizu. Alkilni supstituenti dugog lanca ( $C_{12}$ - $C_{18}$ ) u 1-alkil-3-metilimidazolijevim ( $Im_{n1}$ ) ionskim kapljevina uz kloridne anione, bromide, triflate,  $BF_4^-$  formiraju dvosloj u kristalnoj i enantiomernoj smektičnoj fazi tekućih kristala.<sup>12</sup>

Kristali ionskih kapljevina s malim, krutim ili visoko simetričnim anionima često su lakši za pripremu od kristala koji sadrže veće, savitljivije anione. Stoga su među najproučavanijim kristalnim strukturama kristali koji sadrže anione halida,  $[BF_4^-]$  i  $[PF_6^-]$ . Ionska kapljevina koja se sastoji od halida i kationa 1-butil-3-metilimidazolijevim ( $Im_{41}$ ) može se pripremiti u više polimorfnih oblika koji se razlikuju u konformaciji n-butil bočnog ogranka.<sup>13</sup>

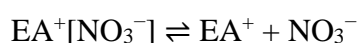


**Slika 5.** Različiti modeli slaganja u unutrašnjoj strukturi ionskih kapljevina, preuzeto i modificirano literaturnog izvora.<sup>1</sup>

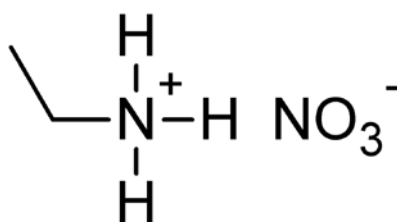
## 2.5. Supramolekulska struktura ionskih kapljevina

Ionski parovi najjednostavnija su strukturna jedinica ionskih kapljevina (slika 5). Poznato je da neke ionske kapljevine isparavaju u obliku ionskih parova, što nas navodi da su parovi iona prisutni u samoj kapljevini. Bjerrum je postavio model gdje se suprotno nabijeni ioni raspršeni u vodenoj otopini ponašaju kao asociirani ionski parovi. Budući da se ionske

kapljevine smatraju beskonačno koncentriranim ili savršeno čistim ionskim otapalima, očekuju se postojanje intimnih ionskih parova.<sup>14</sup> Istraživanjem kritičnog ponašanja smjese etilamonijevog nitrata (EAN, slika 6) i oktanela, potvrđeni su parovi iona u EAN-u. Weingartner i suradnici potvrdili su da su konstante asocijacije ionskih parova u navedenoj smjesi 1 do 2 reda veličine veće nego je Bjerrum predložio za vodenu otopinu.<sup>15</sup> Ovi podatci upućuju na zaključak da je u tekućem EAN-u prisutna ravnoteža između ionskih parova i slobodnih iona prikazana sljedećim izrazom:



Struktura ionskih kapljevina koja sadržava ionske parove vjerojatnija je kod čistih ionskih kapljevina, nego u odgovarajućim vodenim elektrolitima. U čistim ionskim kapljevina je veća prisutnost slobodnih iona, jer ih vodikove veze stabiliziraju jačajući Coulombovo povezivanje dugog doseg. Nekadašnja mjerenja dielektrične spektroskopije pokazala su da se EAN može opisati kao sustav ionskih parova i slobodnih iona. Mjerenje profila relaksacije sustava dovelo je do pretpostavke da je 8% iona u parovima dok su preostali slobodni ioni. Vrijeme života ovih ionskih parova otprilike je  $10^{-10}$  s pri sobnoj temperaturi, što je u skladu vremenom života asocijacije kation-anion u talinama nitrata ( $\text{NaNO}_3$  i  $\text{KNO}_3$ ), ali mnogo dulje nego u razrijeđenim vodenim elektrolitima. Jače povezivanje aniona i kationa u EAN-u pripisuje se vodikovim vezama. Uz pretpostavku da se u spoju ne nalaze neutralne vrste, pretpostavljena konstanta ravnoteže između ionskih parova i slobodnih iona je 142,9.



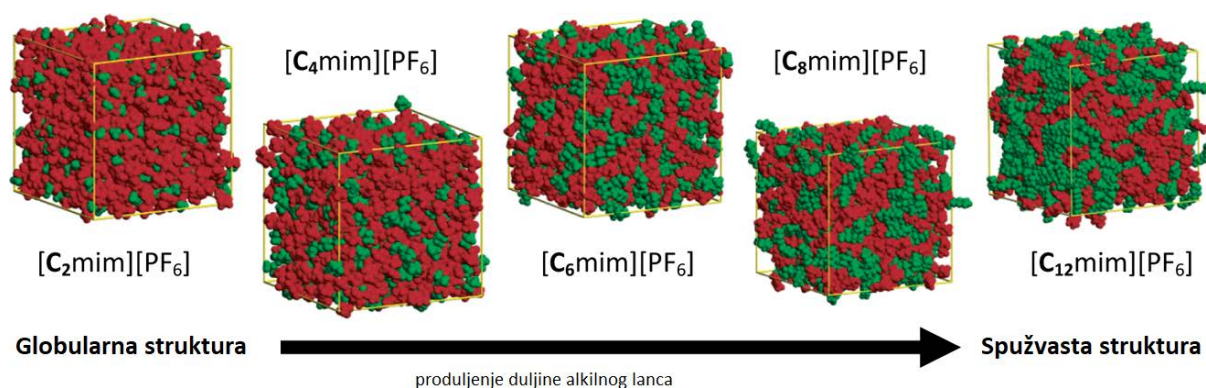
**Slika 6.** Etilamonijev nitrat, prva opisana ionska kapljevina, sintetizirao ju je Paul Walden 1914. godine neutralizacijom etilamina dušićnom kiselinom.

Coulombove interakcije najvažniji su faktor pri slaganju iona u ionskim kapljevina, te su od reda veličine na više jače od ion-ion interakcija. U strukturi elektroneutralnom raspodjelom

pozitivnog i negativnog naboja, dolazi do smanjenja energije sustava. Ipak kao posljedica velike koncentracije iona reda veličine 10 M, i dielektrične konstante (20-30) ionskih kapljevina, Debeyeve su duljine manje nego dimenzije iona. Iz toga proizlazi da su Coulombove interakcije u strukturi ionskih kapljevina slabije i manjeg doseg nego u vakuumskom okruženju ili u vodenoj otopini, te je zato slaba reakcija ionskih kapljevina na upotrebu vanjskog električnog polja. Kationski dijelovi ionske kapljevine selektivno okružuju anionske dijelove, i obrnuto te dolazi do formiranja polarnih domena, dok su nenabijene strukture izolirane iz ovih dijelova. Ovakva lokalizacija Coulombovih interakcija dovodi do jakih korelacija među nabojima koje potiču stvaranje polarnih domena.

## § 3. NANOSTRUKTURA

Kao što smo u uvodu naveli, ionske kapljevine građene su od kationskog i anionskog dijela. Mjerenjima difuzijskih koeficijenata smjesa vode i ionskih kapljevina dobijeni su zanimljivi rezultati, koji su objašnjeni hipotezom da se ioni suprotnih naboja relativno heterogeno nakupljaju u strukturi, uz poseban doprinos alkilnih repova koji agregiraju tvoreći heterogenu nanostrukturu. Produžetkom alkilnih lanaca (slika 7.) izraženija je ta heterogena struktura. Kasnijim MD-simulacijama potvrđena je ova teza no dopunjena je teorijom u kojoj domene s nabojem nisu homogeno raspoređene u strukturi nego tvore ionske kanale među kojima su raspoređene domene bez naboja.



**Slika 7.** Produženjem bočnog ogranka postiže se veća amfifilnost kationa imidazolijeva derivata, koja daje naglašeniju amfifilnu nanostrukturu, preuzeto i modificirano iz literaturnog izvora.<sup>1</sup>

### 3.1. Nanoznanost i nanotehnologija

Istraživanjima na poljima nanoznanosti i nanotehnologije, zadnjih desetljeća otkriveno je puno o strukturi sve do atomske razine. Vrlo velik broj nanomaterijala i nanostrukture opisan je u literaturi te su otkrivena njihova zanimljiva kemijska, fizikalna, elektronska, termička i optička svojstva. No, i dalje sinteza nanomaterijala nije jednostavna i predstavlja izazov istraživačima. Zbog malih udaljenosti između struktura, velikog omjera površine i volumena

sastavnih dijelova, vrlo velikih brzina reakcija, reakcije koje se odvijaju na nanoskali često su manjih iskorištenja ili su podložne devijacijama i greškama u sintezi materijala u usporedbi s reakcijama na makroskopskoj razini. Danas se razvijaju nanoreaktori u čijim nanošupljinama se lakše može odvijati ciljana reakcija s dobrim prinosima. Također, istražuju se mogućnosti strukturne samoorganizacije bazirane na površinski aktivnim tvarima i kopolimernim amfifilima koji nastaju u vodenim sustavima<sup>16</sup>, no prebacivanje takvih sustava na veću nanoprodukciju još nije postignuto, te se za sada ne koristi u primjeni kod makroskopskih tehnologija.

Jedna od najupečatljivijih karakteristika ionskih kapljevina je raširena pojava amfifilne nanostrukture.<sup>1</sup> Većina ionskih kapljevina strukturno je heterogena na nanorazini. Karakteristike nanostrukture su vrlo promjenjive, ali mogu se kontrolirati, npr. polarnom/nepolarnom strukturom i sastavom, gustoćom naboja i sposobnošću stvaranja vodikovih veza kationa i aniona.

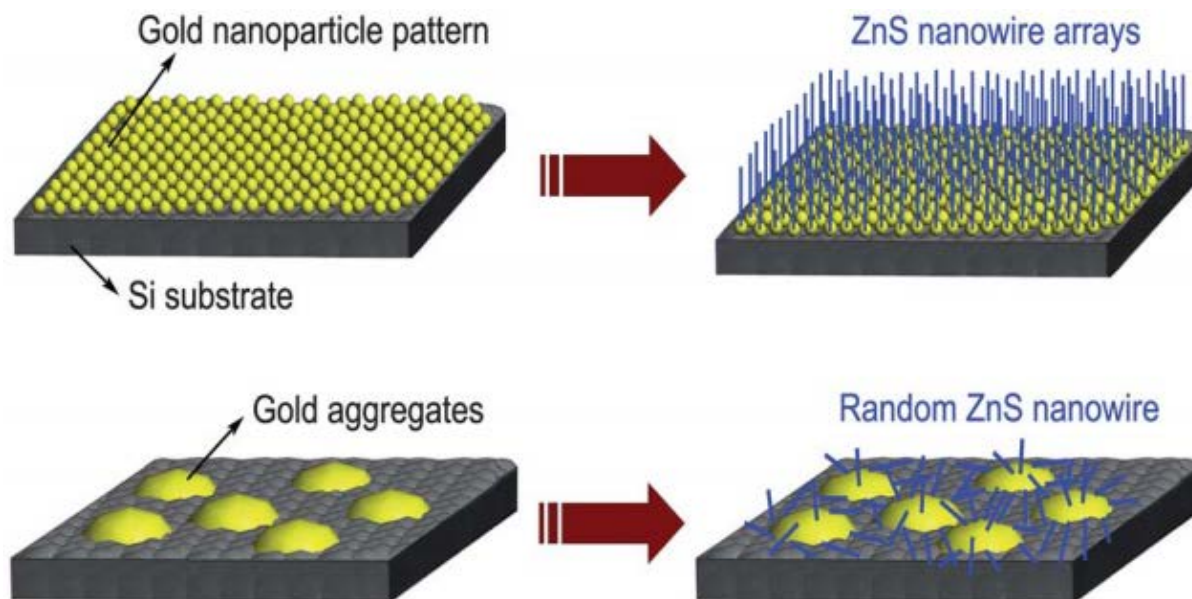
Ionske kapljevine istražuju se u upotrebi kao samoorganizirani nanoreaktori. Za razliku od uobičajenih nanoreaktora i samoorganiziranih faza iz vodene otopine, za samoorganizaciju u ionskim kapljevinama nisu potrebne kritične koncentracije iona ili kompleksne tehnike u reakcijskoj posudi. Iz niza istraživanja došlo se do saznanja da bi ionske kapljevine mogle biti uključene u razvoj nanotehnologije dubljim proučavanjem njihove strukture. Npr. jake interakcije iona imidazolijevih derivata s ugljikovim nanomaterijalima mogu tvoriti stabilne forme grafena, hibridnih materijala, nanovrpca, nanocjevčica, ugljikovih nanotočki,  $\pi$ -konjugiranih polimera ili funkcionalnih površina.

Nano- i mikročestice se bez problema sintetiziraju u mnogim otapalima ionskih kapljevina bez neželjene agregacije, ali pritom treba paziti na broj ionskih slojeva na spoju krutina-ionska kapljevina kao i na ukupnu viskoznost otapala. Rastom u ionskim kapljevinama, veličina i raspored metalnih nanočestica povezani su s unutarnjom strukturom ionskih kapljevina. Nukleacija i rast metalnih nanočestica lokalizirana je u nepolarnim dijelovima ionske kapljevine te je limitirana dimenzijom tih nepolarnih dijelova. Janusove nanočestice su specifične jer im površina ima dva različita fizikalna svojstva, pa se dvije različite reakcije mogu odvijati na različitim dijelovima iste čestice. Hidrofilni i hidrofobni dijelovi Janusovih nanočestica selektivno se solvativiraju ionskim kapljevinama, tj. odgovarajućim skupinama iona. Ova pojava može kontrolirati orijentaciju koloidnih čestica u unutarnjoj strukturi ili strukturu čestica vezanih na površinu tekućina. U slučaju spore

reakcije, na sličan način mogla bi se kontrolirati sinteza zeolita ili metaloorganskih mreža (engl. *MOF- metal organic framework*), gdje ionska kapljevina predstavlja strukturno ishodište za određeni oblik ili tip kristala. Nanostruktura će rasti i selektivno izabrati dijelove otopljene u otopini, te će jedna struktura ili kristalografski motiv biti favoriziran nad drugima. Različite nanostrukture mogu se dobiti samo promjenom veličina iona ionske kapljevine ili kiralnosti iona, npr. mali ioni ionskih kapljevina s lokaliziranim nabojima mogu se ugraditi u pore materijala, te dolazi do promjene u katalitičkoj aktivnosti i vodljivosti blizu površine materijala. S druge strane, kiralne nanostrukture nastale iz akiralnih polaznih spojeva mogu nastati upotrebom kiralne ionske kapljevine. Ipak, još nije razjašnjen izvor kiralnosti s obzirom da je vrlo mala razlika u nanostrukтури kiralne i akiralne ionske kapljevine.<sup>1</sup>

Na granici krutine i ionske kapljevine još je jednostavnija kontrole reakcije, jer je nanostruktura ionske kapljevine uređenija na površini nego u unutrašnjosti, te je moguće napraviti materijale s nanostrukturnim ionskim predloškom s površine ionske kapljevine, kao što su npr. nanožice, nanotube, Janusovi nanolistovi ili polimerni poluvodički filmovi. Pripravljena je nanožica ZnS dugačka 1 cm na bazi silicijevog supstrata. Upotrebom ionske kapljevine s anionskim djelom  $[\text{AuCl}_4^-]$ , nanočestice zlata predstavljaju predložak po kojem raste ZnS adsorbiran iz supstrata te na tome uzorku rastu nanožice (Slika 8).<sup>17</sup>





**Slika 8.** Rast nanožica ZnS na površini silicijevog supstrata. Gore: odabirom ionske kapljavine s  $[\text{AuCl}_4^-]$  ostaje “tepih” nanočestica zlata. Dolje: korištenjem filma zlata ostaju nakupine zlata (dolje), preuzeto iz literaturnog izvora.<sup>17</sup>

Postojanje stupnjeva amfifilne nanostrukture čini ionske kapljavine strukturno sličnijim mikroemulzijama nego konvencionalnim molekularnim otapalima, što zahtijeva pomak paradigme izvan trenutnih ideja jednolike polarnosti otapala.<sup>18</sup> Nanostruktura otapala povezana je s vodljivošću ionskih kapljavina kao i s brzinom zvuka, pa se te osobine primjenjuju u sonokemiji te u prijenosu topline.

Uobičajene metode koje se temelje na particijskom koeficijentu ( $\log P$ ) ili solvatokromnom obojenju daju jedan parametar koji opisuje prosječno okruženje otapala. Triparametarski Kamlet-Taftov pristup ispitivanju strukture i okruženja ionskih kapljavina, opisuje otapala prema polarizabilnosti, kiselosti i bazičnosti vodikovih veza. Kamlet-Taftov pristup široko se koristi za usporedbu ionskih tekućina s drugim „zelenim“ otapalima. Amfifilna nanostruktura otežava interpretaciju rezultata takvih eksperimenata zbog selektivne solvatacije ili podjele probe između polarnog i nepolarnog dijela unutar same ionske kapljavine.

Uz današnji napredak kompjutacijskih analitičkih metoda, široka istraživanja ionskih kapljavina daju novi pogled na polarnost otapala. Kvantno-mehanički računi, kao što su *DFT- Density Functional Theory*, daju detaljan uvid u intra- i intermolekularne interakcije, te

se ovom metodom može analizirati do nekoliko parova iona. Za proučavanje ionskih kapljevina na nanorazini koriste se metode molekularne dinamike, kojima se mogu obraditi stotine parova iona na statističkoj razini. Ova analiza može se primijeniti za većinu čistih ionskih kapljevina. Ipak, ako proučavani sustav sadrži otopljene polimere, neke površinski aktivne tvari ili raspršene nanočestice, potrebno je koristiti pojednostavljene modele na manjoj skali uzimajući u obzir atomsku rezoluciju. Za proučavanje i opis nanostrukturiranih ionskih kapljevina sa i bez otopljenih tvari u njima, vrlo pogodne metode su difrakcija X-zraka i neutronska raspršenja, iako je nanostruktura ionskih kapljevina slabije opisana nego neki sustavi npr. surfaktantske micelle u vodenom okruženju, koji se mogu opisati egzaktnim geometrijskim modelima (sferama, elipsoidima, dvoslojem). Znanstvenici rade na razradi fleksibilnih modela i metoda simulacije koji će moći obuhvatiti eksperimentalne podatke u širokom području.<sup>18</sup>

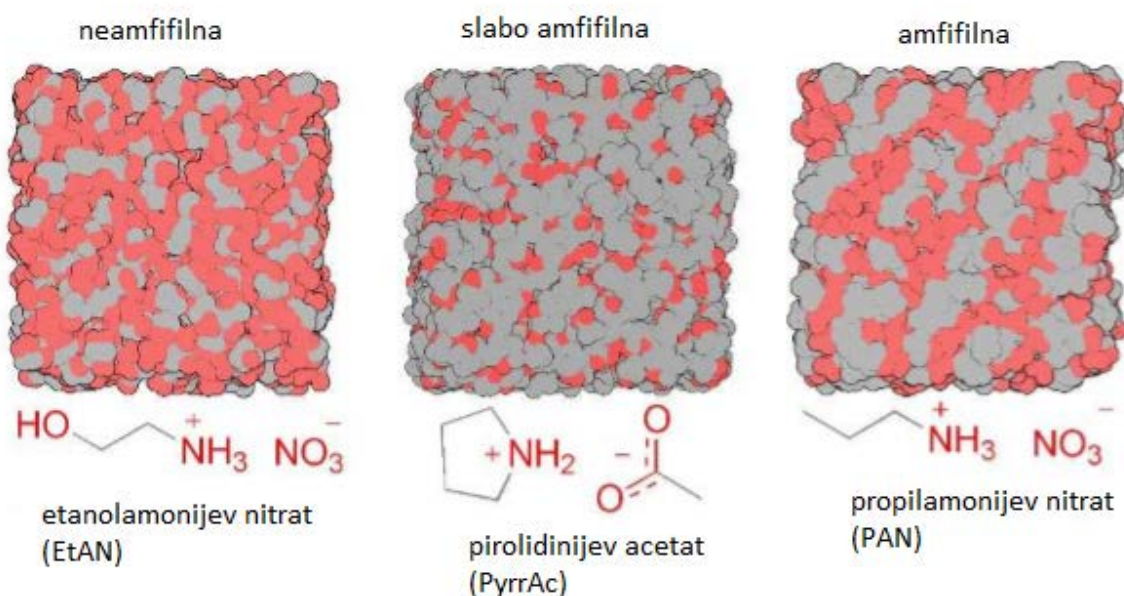
U posljednje se vrijeme istražuje pozadina „zelenih svojstava“ mnogih uobičajenih ionskih kapljevina. Unatoč pozitivnim svojstvima kao što je zanemariv tlak para, visoka cijena sinteze i ovisnost o fluoriranim reaktantima su ograničavajući faktori daljnjem održivom istraživanju amfifilne nanostrukture ionskih kapljevina. Da bi ušle u široku primjenu, ionske kapljevine moraju biti i dovoljno jeftine i ekološki prihvatljive. Umjesto korištenja vrlo skupih aprotonskih ionskih kapljevina (preko 50 USD po kilogramu), upotrebom protonskih ionskih kapljevina (čak do 1 USD po kg) znatno se smanjuje trošak proizvodnje. Dodatkom molekularnog otapala kao što su voda ili alkoholi dodatno se smanjuje cijena proizvodnje, a pritom se ne utječe na strukturne osobine i svojstva ionskih kapljevina. Isto tako, ionske kapljevine pripremljene iz obnovljivih polaznih spojeva potencijalno mogu imati primjenu u biomedicini, a i ekološki su prihvatljive (npr. ionske kapljevine kojima je osnova aminokiselinski kostur, ili DES (engl. *Deep eutectic solvents*, jaka eutektska otapala).

Važno je napomenuti da neke ionske kapljevine, protonske i aprotonske, zadržavaju amfifilnu nanostrukturu u prisustvu čak i većih količina vode. Agregacija kationskih alkilnih repova, koju potiče interakcija anion-voda, štiti nanostrukturu u prisutstvu najmanje 25% vode u imidazolijevoj ionskoj kapljevini. Protonska mješavina EAN - voda u omjeru 50% v/v također pokazuje amfifilnu nanostrukturu usporedivu s čistim ionskim tekućinama, no s nešto promijenjenom strukturom s obzirom na različit omjer polarne/nepolarne komponente. Ugradnja amfifilnog butanoata mijenja ograničenja slaganja, te kao posljedica ionska

kapljevina ima svojstvo kationskog surfaktanta. Ovime se mijenja nanostruktura nakon razrjeđivanja otapala vodom. Mnogi analozi piridina, amonija i imidazola s dugim bočnim ograncima tvore ionske kapljevine koje imaju svojstva kationskog surfaktanta. Dodavanjem vode u ionske kapljevine smanjuje se cijena proizvodnje, a često je dodatna prednost smanjenje viskoznosti, čime se postiže bolja djelotvornost.

Neka jednostavna otapala mogu imati vrlo kompleksne efekte na nanostrukturiranje. Amfifilne i neamfifilne protonske ionske kapljevine u prisustvu otopljene soli pokazuju promjenu u strukturi u jednom od iona ionske kapljevine. Npr. u etilamonijevom nitratu, klorid slabi amfifilnu nanostrukturu selektivno se vežući na pozitivno nabijeni amonijev centar. Litij, solvatiran nitratnim ionom, slabi postojeću nanostrukturu, no potiče je za amfifilni etilamonijev kation. Budući da heterogenost utječe na transportna svojstva različitih otapala u ionskim kapljevina, ovi utjecaji kratkog doseg na amfifilne nanostrukture mogu imati makroskopski utjecaj, npr. na upotrebu ionskih kapljevina kao elektrolita u Li-ionskim baterijama.

Dodatak kompleksnijih otapala ili molekulskih komponenti, može značajno utjecati na nanostrukturu. Mnoge nanostrukturirane ionske kapljevine miješaju se s primarnim alkoholima srednje dugačkih lanaca, čije se hidroksilne skupine uglavljaju u polarne nanodomene nabijenih skupina ionskih kapljevina. Tako stabiliziraju nepolarnu domenu ionske kapljevine što dovodi do većeg stupnja reda nego u samoj ionskoj kapljevini. Time ove dvije komponente (alkoholi i ionske kapljevine) daju zanimljivu kombinaciju u kojoj se još mogu otopiti dodatne komponente u polarnoj ili nepolarnoj domeni ionske kapljevine. Za razliku od vode i drugih polarnih otapala s kojima se alkoholi ne mogu samostalno strukturno slagati, ovo je zanimljivo svojstvo ionskih kapljevina, no za to je potrebno prethodno postojanje amfifilnog nanostrukturiranja (slika 9).



**Slika 9.** Nastanak nanostrukture porastom amfilnosti u protonskim ionskim kapljevina. Crvenom bojom prikazane su polarne domene, sivom nepolarne, preuzeto i modificirano iz literaturnog izvora.<sup>18</sup>

### 3.2. Primjena nanostrukture ionskih kapljevina

Ionske kapljevine važna su otapala za obradu i rad s mnogim biomaterijalima kao što su lignocelulozna biomasa, mikroalge i ugljen, iz kojih se ekstrahira niz spojeva kao što su lipidi, biopolimeri i aromatski spojevi. Badgujar i sur. otkrili su mnoge faktore koji utječu na otapanje lignocelulozne biomase, kao što su vrsta aniona ionske kapljevine, bazičnost vodikove veze, struktura i veličina kationa, funkcionalna skupina, duljina bočnog ogranka, te Kamel-Taftova svojstva solvatacije.<sup>19</sup> Iako nije uočena direktna veza između nanostrukturiranja i topljivosti biomase, na oba svojstva utječu isti ili vrlo slični faktori.

Mikroalge su također primjer održivog izvora za proizvodnju goriva ili raznih spojeva. Istražuje se ekstrakcija lipida pomoću ionskih kapljevina, posebno njihova sposobnost okruživanja vodom kako bi se izbjegao skup i kompliciran korak isušivanja potreban kod upotrebe većine otapala. Iako je većina mehanizama nepoznata, uključujući uloge ionskih kapljevina i vode, zna se da ionske kapljevine pospješuju ekstrakciju lipida razbijanjem

stanične strukture, uključujući lipidni dvosloj. Nedavna istraživanja pokazala su da stabilnost fosfolipidnog dvosloja ovisi o amfifilnosti ionskih kapljevina; neamfifilne ionske kapljevine zaštićuju lipidni dvosloj, dok amfifilne ionske kapljevine s dugim bočnim ograncima ometaju lipidni dvosloj.<sup>18</sup>

U organskoj i anorganskoj sintezi vrsta upotrebljene ionske kapljevine može utjecati na mehanizam, selektivnost i brzinu reakcije. Steričkim ugađanjem, vodikovim vezama, solvatofobnim interakcijama, samoudruživanjem iona ili formacijom klatrata na ionskim kapljevina možemo utjecati na ishod sintetske reakcije. Za ovu vrstu upotrebe kao ključno svojstvo ionskih kapljevina, pokazala se amfifilna nanostruktura. Npr. uređene strukture tekućih kristala ionskih kapljevina mogu utjecati na stereokemijski ishod Diels-Alderove reakcije. Nanodomene dovode u bliski kontakt reaktante koji se inače sami po sebi ne miješaju, te dolazi do stupnjevite reakcije, npr. od polarnih polaznih reaktanata, preko amfifilnih međuprodukata, do nepolarnih produkata. Nanodomene također olakšavaju separaciju produkata. Mimo statične komponente amfifilnih nanostrukture, treba u obzir uzeti i dinamičnu stranu slaganja i „tvrdoće“ polarnih i nepolarnih nanodomena. Sva ova zapažanja pomoći će nam da se sagleda šira slika i ustanovi stvarni potencijal ionskih kapljevina kao dizajnerskih otapala, tj. otapala kojima je moguće ugađati svojstva, za različite fizikalno-kemijske primjene. Bitno je istražiti interakcije otapalo-otopljena tvar, uzimajući u obzir pravilo „slično se otapa u sličnome“, kako bi se odabrala ionska kapljevina pogodnih svojstava.

U međudjelovanju krutina-ionska kapljevina, imidazolijeva ionska kapljevina u interakciji s nanomaterijalima ugljika daje raspoređene ione na slojevima grafena i u ugljikovim nanocijevima. Isto tako, na površinama metalnih elektroda uronjenih u ionske kapljevine, struktura ionske kapljevine blizu površine metala određuje veličinu i morfologiju, te kontrolira taloženje metala na elektrodi.

Većina ionskih kapljevina istraživanih u svrhu obrade biomaterijala imaju kation imidazol, zbog komercijalne dostupnosti. Širim istraživanjem postići će se niža cijena proizvodnje i ekološka prihvatljivost npr. protonske ionske kapljevine sintetizirane jednostupanjskom sintezom, biokompatibilna otapala kao što su aminokiselinske ionske kapljevine, i DES-ovi, kao i smjese ionskih kapljevina s vodom i drugom bezopasnim organskim otapalima.

Kolinske ionske kapljvine s anionima aminokiselina i njihove vodene otopine istraživane su za ekstrakciju iz raznih materijala, npr. kore voća, slame, ugljena. Različitost strukture prirodnih aminokiselina (i sintetskih) ukazuje na potencijalno amfifilno nanostrukturiranje ionskih kapljvina i njihovih otopina.

DES - jake eutektičke smjese su dvo- i višekomponentni sustavi koji sadrže najmanje jednog donora i akceptora vodikove veze, od kojih je jedan obično sol. Pokazuje veliku strukturnu i svojstvenu sličnost s ionskim kapljvinama i njihovim otopinama u vidu sinteze i primjene. Najistraživaniji DES je kolin klorid/urea, sve komponente od kojih se sastoji nalazimo u prirodi, a zadržava svoju strukturu do 40% udjela vode. Takvi DES-ovi, kompatibilni s vodom, imaju potencijalnu primjenu u obradi biomasa. Zamjenom uree s etilen glikolom ili glicerolom opaža se promjena u svojstvima, zbog promjene omjera donor/akceptor vodikove veze kao i njene jačine. Većina istraživanih DES-ova su neamfifilni, te u njima vodikove veze i Coulombove sile određuju unutrašnju strukturu. Nedavna istraživanja pokazala su da je moguće prirediti DES-ove s amfifilnom nanostrukturom koji su analozi mješavina protonskih ionskih kapljvina i otapala. Obje vrste otapala pokazuju sličnu strukturu i prilagodljivost raznim svojstvima na površini kao i u unutrašnjosti strukture. DES-ovi omogućuju efikasno razdvajanje komponenti u naftnoj industriji, uz selektivnu topljivost malih aromatskih molekula i nekih plinova, npr. CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S. Sličnu mogućnost hvatanja CO<sub>2</sub> imaju hibridna otapala koje sadrže amin, a na bazi su ionskih kapljvina.<sup>18</sup>

## § 4. ZAKLJUČAK

Ionske kapljevine imaju jedinstvena fizikalno-kemijska svojstva koja omogućuju njihovo dizajniranje za različite namjene. Njihovom primjenom unaprijeđeni su postojeći te uspostavljeni novi visokoučinkoviti i ekološki prihvatljiviji procesi. Stoga ionske kapljevine predstavljaju prekretnicu u kemijskoj i procesnoj tehnologiji te biotehnologiji.

Ionske kapljevine pokazuju bogatu strukturnu raznolikost, kako u prirodi iona koji se mogu koristiti, tako i u organizaciji tih iona u tekućoj fazi. Iako su ionske kapljevine modelirane na nekoliko različitih načina, uključujući ionske parove, mrežu vodikovih veza i ionske klastere, danas postoje snažni dokazi da se ioni ionskih kapljevina samoorganiziraju u amfifilne nanostrukture.

Nanostruktura ionskih kapljevina bitno se razlikuje od molekularnih otapala i jednostavnih rastopljenih soli. Iako su danas relativno poznati faktori koji utječu na nanostrukture u ionskim kapljevina, i dalje modeliranje nekih srednjih i nanostrukture predstavlja određeni izazov za znanstvenike. Bolje razumijevanje strukturnog i dinamičkog povezivanja između domena na nanoskali omogućit će bolje dizajniranje ionskih kapljevina te poboljšati učinkovitosti procesa.

Iako su opisani brojni uspješni primjeri upotrebe ionskih kapljevina 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. Međutim, razumijevanje nanostrukture ionskih kapljevina vodi do ekološki prihvatljivijih, jeftinijih i održivih vrsta (protonske ionske kapljevine, biološki temeljene ionske kapljevine i DES-ovi) te će omogućiti da se ionske kapljevine više i šire koriste i nađu u primjenama većih razmjera, pogotovo u industrijskim procesima.

## § 5. LITERATURNI IZVORI

1. R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, *Chem Rev.* **115** (2015) 6357-426.
2. E. W. J. Castner, C. J. Margulis, M. Maroncelli, J. F. Wishart, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** (2011) 85–105.
3. M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač, V. Gaurina Srček, *Kem. Ind.* **63** (2014) 163–171.
4. Z. Yang, W. Pan, *Enzym. Microb. Tech.* **37** (2005) 19–28.
5. K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilibr.* **219** (2004) 93–98.
6. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* (1998) 1765–1766.
7. M. Deetlefs, K. R. Seddon, P. Wasserscheid, A. Stark (ur.), *Handbook of green chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim, 2010, str. 1–38.
8. J. M. Lévêque, J. Estager, M. Draye, G. Cravotto, L. Boffa, W. Bonrath, *Monatsh. Chem.* **138** (2007) 1103–1113.
9. K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **68** (1997) 351–356.
10. Y. Zheng, Q. Mo, Z. Liu, *Prog. Chem.* **21** (2009) 1772–1781.
11. <http://www.ionike.com/en/application/> (datum pristupa 1. lipnja 2020.)
12. A.E. Bradley, C. Hardacre, J.D. Holbrey, S. Johnston, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, *Chem. Mater.* **14** (2002) 629–35.
13. H. Hamaguchi, S. Saha, R. Ozawa, S. Hayashi *Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities, Properties and Structure*, Washington, 2005 Pp. 68–78.: Am. Chem. Soc.
14. N. Bjerrum, *Selsk. Mater.-Fys. Medd.* **7** (1926).
15. H. S. Weingärtner, T. Merkel, S. Käshammer, W. Schröer, S. Wiegand, *Phys. Chem.* **97** (1993) 970.
16. E. Busseron, Y. Ruff, E. Moulin, N. Giuseppone, *Nanoscale* **5** (2013) 7098–7140.
17. S. Chen, L. Li, X. Wang, W. Tian, X. Wang, D. M. Tang, Y. Bando, D. Golberg, *Nanoscale*, **4** (2012) 2658–2662.
18. H. J. Jiang, R. Atkin, G. G. Warr, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2** (2018) 27-32.



19. K. C. Badgujar, B. M. Bhanage. *Bioresource Technology*. **178** (2015) 2-18.