

Ionske tekućine

Čatlak, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:881425>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-10**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

IONSKE TEKUĆINE

ZAVRŠNI RAD

LUKA ČATLAK
MATIČNI BROJ:
1094

SPLIT, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

IONSKE TEKUĆINE

ZAVRŠNI RAD

LUKA ČATLAK
Matični broj: 1094

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

IONIC LIQUIDS

BACHLEOR THESIS

Luka Čatlak

Parent number: 1094

Split, september 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijskog-tehnološkog fakulteta

Mentor: izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš

IONSKE TEKUĆINE
Luka Čatlak, 1094

Sažetak: Ionske tekućine su soli koje mogu biti u tekućem agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Najčešće su sastavljene od organskog kationa te anorganskog ili organskog aniona. Razvoj istraživanja ionskih tekućina značajan je zbog njihove široke primjene u raznim tehnologijama i industrijama.

Cilj ovog rada je objasniti što su ionske tekućine, njihovu strukturu, razna fizikalno-kemijska svojstva koja posjeduju te njihovu sintezu. Nadalje, cilj ovog rada je opisati primjenu ionskih tekućina u industriji.

Ključne riječi: ionske tekućine, struktura ionskih tekućina, fizikalno-kemijska svojstva, sinteza, primjena ionskih tekućina

Rad sadrži: 25 stranica, 15 slika, 8 tablica, 26 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. prof. dr. sc. Marija Bralić – predsjednik
2. doc. dr. sc. Lea Kukoč-Modun – član
3. izv. prof. dr. sc. Renato Tomaš – član, mentor

Datum obrane: 24.09.2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, Split.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHLEOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate study Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by the 28th Faculty Council of the Faculty of Chemistry and Technology

Supervisor: associate professor Renato Tomaš

IONIC LIQUIDS
Luka Čatlak, 1094

Abstract: Ionic liquids are salts that can be in a liquid state at room temperature. They are usually composed of an organic cation and an inorganic or organic anion. The development of research on ionic liquids is significant due to their wide application in various technologies and industries. The aim of this paper is to explain what ionic liquids are, their structure, various physiochemical properties they possess and their synthesis. Furthermore, the aim of this paper is to describe the application of ionic liquids in industry.

Keywords: ionic liquids, structure of ionic liquids, physiochemical properties, synthesis, application of ionic liquids

Thesis contains: 25 pages, 15 figures, 8 tables, 26 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. prof. dr. sc. Marija Bralić – chair
2. doc. dr. sc. Lea Kukoč-Modun- member
3. assoc. prof. Renato Tomaš – member, supervisor

Defence date: 24.09.2020

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology, University of Split, Ruđera Boškovića 35, Split.

Završni rad je izrađen u Zavodu za fizikalnu kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Renata Tomaša, u razdoblju od svibnja do rujna 2020. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru izv. prof. dr. sc. Renatu Tomašu na brojnim, korisnim savjetima i strpljenju tijekom izrade ovog rada, svojim prijateljima i obitelji koji su mi pružili podršku tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Zadatak ovog rada je opisati što su ionske tekućine, njihovu strukturu, fizikalna-kemijska svojstva, metode sinteze te njihovu primjenu u industriji.

SAŽETAK

Ionske tekućine su soli koje mogu biti u tekućem agregatnom stanju pri sobnoj temperaturi. Najčešće su sastavljene od organskog kationa te anorganskog ili organskog aniona. Razvoj istraživanja ionskih tekućina značajan je zbog njihove široke primjene u raznim tehnologijama i industrijama.

Cilj ovog rada je objasniti što su ionske tekućine, njihovu strukturu, razna fizikalno-kemijska svojstva koja posjeduju te njihovu sintezu. Nadalje, cilj ovog rada je opisati primjenu ionskih tekućina u industriji.

Ključne riječi: ionske tekućine, struktura ionskih tekućina, fizikalno-kemijska svojstva, sinteza, primjena ionskih tekućina.

SUMMARY

Ionic liquids are salts that can be in a liquid state at room temperature. They are usually composed of an organic cation and an inorganic or organic anion. The development of research on ionic liquids is significant due to their wide application in various technologies and industries.

The aim of this paper is to explain what ionic liquids are, their structure, various physiochemical properties they possess and their synthesis. Furthermore, the aim of this paper is to describe the application of ionic liquids in industry.

Keywords: ionic liquids, structure of ionic liquids, physiochemical properties, synthesis, application of ionic liquids.

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Glavni dio.....	1
2.1. Povijest i razvoj ionskih tekućina	1
2.2. Struktura ionskih tekućina.....	4
2.2.1. Struktura kristala ionskih tekućina	6
2.2.2. Nomenklatura ionskih tekućina.....	8
2.3. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina	8
2.3.1. Talište i vrelište.....	9
2.3.2. Viskoznost	10
2.3.3. Gustoća.....	11
2.3.4. Površinska napetost	12
2.3.5. Toplinska stabilnost	12
2.3.6. Topljivost	12
2.3.7. Provodljivost.....	13
2.3.8. Elektrokemijski prozor.....	13
2.4. Priprava ionskih tekućina	15
2.4.1. Reakcija kvaternizacije	16
2.4.2. Reakcija anionske izmjene	17
2.4.3. Pročišćavanje ionskih tekućina	18
2.4.4. Potpomognuta sinteza nekonvencionalnim metodama	19
2.5. Primjena ionskih tekućina.....	19
3. Zaključak	22
4. Literatura.....	23

1. Uvod

Ionske tekućine su rastaljene soli sastavljene od organskih kationa i organskih ili anorganskih aniona s karakterističnom točkom tališta ispod 100 °C. Razvojem tehnologije i industrije tijekom godina, dovelo je do sve većih štetnih učinaka na ljude i okoliš poput zagađenja tla, zraka i vode te klimatskih promjena zbog neprimjerene upotrebe raznih štetnih tvari koje se koriste u raznim industrijama. Samim time dolazi do ubrzanog pronalaska novih, ekoloških prihvatljivih otapala, a ionske tekućine zbog svojih specifičnih svojstva poput neznačajne hlapljivosti (smanjenje onečišćenja zraka), nezapaljivosti (sigurnost procesa), te velike toplinske, kemijske i elektrokemijske stabilnosti (mogućnost recikliranja i višestruke uporabe) intenzivno se proučavaju kao „zelena“ rješenja za tradicionalna i škodljiva organska otapala.¹

Njihova važnost i primjena u području materijala i kemijskog inženjerstva je značajna, te su se pokazale korisnim u transportu plina, skladištenju solarne energije, baterijama, za preradu nuklearnog goriva, a smatraju se povoljnim kandidatima za kemijsku sintezu i analizu.² Nadalje, njihova široka primjena, leži u činjenici da posjeduju jedinstveno svojstvo odnosno mogućnost podešavanja strukture izborom kombinacije kationa i aniona. Time je omogućeno dizajniranje ionskih tekućina za specifične svrhe pa se stoga nazivaju i „dizajnerskim“ otapalima.³

2. Glavni dio

2.1. Povijest i razvoj ionskih tekućina

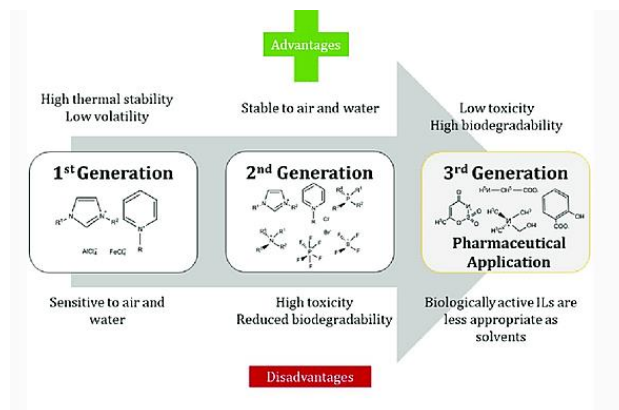
P. Walden je 1914. godine za vojne potrebe prvi sintetizirao ionsku tekućinu. Reakcijom neutralizacije etilamina koncentriranom dušičnom kiselinom dobio je etilamonijev nitrat s talištem od 12°C. Međutim, moderna povijest ionskih tekućina započela je polovicom 20. stoljeća kada su znanstvenici F. Hurley i T. Weir pomiješali piridinijeve halogenide s aluminijskim kloridom tražeći jeftiniji način galvanizacije aluminijske. Reakcijom je dobivena

bezbojna tekućina alkilpiridinijeva kloraluminata.⁴ Zworotko i Wilkes 1992. godine sintetizirali su ionsku tekućinu temeljenu na dialkilimidazolijevom kationu koja je stabilna u prisutnosti zraka i u vodi kombinirajući kation sa u vodi stabilnim anionom.

Danas, ionske tekućine s obzirom na strukturu, svojstva i vrijeme otkrivanja možemo podijeliti na ionske tekućine prve, druge i treće generacije.¹ Soli prve generacije ionskih tekućina poznatije pod nazivom kloraluminati sastavljene su od kloraluminatnih (AlCl_4 , Al_2Cl_7 , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}$) ili klorferatnih (FeCl_4 , Fe_2Cl_7) aniona s odgovarajućim organskim kationima (derivati imidazola i piridina, pirolidina). Glavni nedostatak ionskih tekućina prve generacije je njihova nestabilnost na zrak i u vodi, čime je njihova široka primjena bila ograničena. Zbog nemogućnosti široke primjene prve generacije ionskih tekućina, daljnja istraživanja bila su usmjerena prema razvoju ionskih tekućina koje opisuju stabilnost na zraku i u vodi.

To je rezultiralo otkrićem odnosno razvojem soli druge generacije ionskih tekućina koje su nastale kombinacijom imidazolijevih, piridinijevih, amonijevih te fosforovih kationa sa stabilnim anionima poput (HSO_4 , RSO_4 , $\text{N}(\text{CN})_2$, $(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{N}_2$, BF_4 , NO_3 ili SO_4). Drugu generaciju ionskih tekućina za razliku od prve opisuju stabilnost u prisutnosti vode i na zraku. Dodatna svojstva poput niskog tališta te toplinska i kemijska stabilnost omogućila im je značajnu primjenu. Nedostatak druge generacije je njihova visoka cijena te toksičnost.

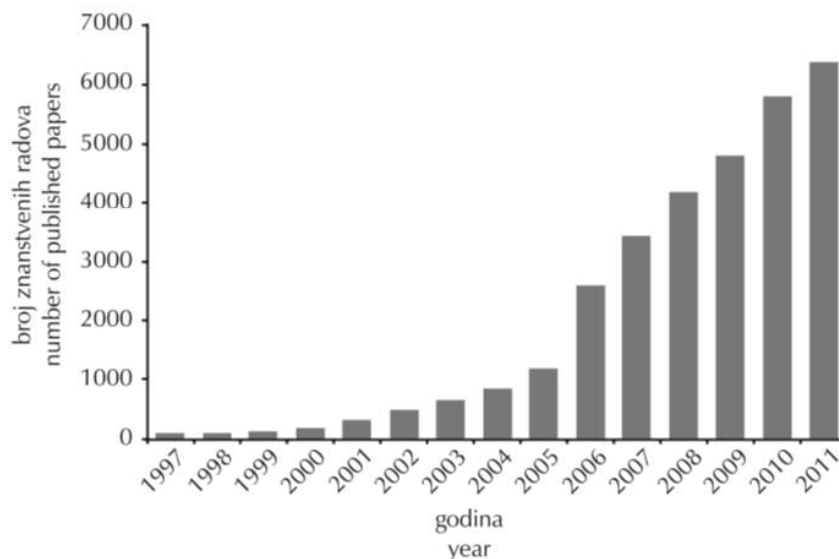
Ionske tekućine treće generacije poznate su još kao i funkcionalne ionske tekućine jer u svojoj strukturi sadrže funkcijsku skupinu (npr. $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3\text{Cl}$, itd.) kovalentno vezanu na kation odnosno anion, ili su kiralne.⁵ Treća generacija je izuzetno zanimljiva zbog svoje biorazgradljivosti i male toksičnosti, a zbog svoje kiralnosti privukla je pažnju znanstvenika kao medij u raznim stereoselektivnim reakcijama. Nadalje, jednostavno ih je sintetizirati te su značajno jeftinije.⁶ (slika 1. prikaz generacija ionskih tekućina.)



Slika 1. Generacije ionskih tekućina

Daljnijim istraživanjem i razvojem, proizašla je nova generacija otapala gdje se ispituje smjesa ionskih tekućina i nenabijenog donora vodika, a pripadaju skupini spojeva koje se nazivaju jaka eutektička otapala.

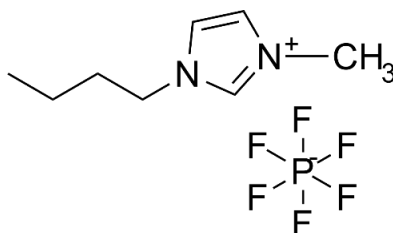
Tijekom posljednjih godina bilježi se značajan porast zanimanja za ionske tekućine i njihovu primjenu, a u prilog tome ide činjenica sve većeg broja objavljenih znanstvenih radova vezanih uz njihovu pripremu, fizikalno-kemijske karakteristike, primjenu u različitim područjima te njihov utjecaj na okoliš.¹ (slika 2. prikaz objavljenih znanstvenih radova na temu ionskih tekućina.)



Slika 2. Broj znanstvenih radova o ionskim tekućinama u razdoblju od 1997. do 2011. godine.

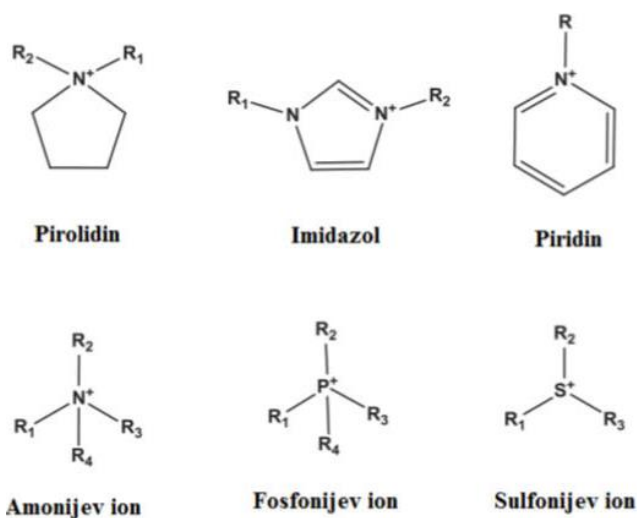
2.2. Struktura ionskih tekućina

Zanimljivost ionskih tekućina je što, za razliku od klasičnih otapala, nisu građene od molekula, već od kombinacije kationa i aniona¹. (slika 3. primjer ionske tekućine.)

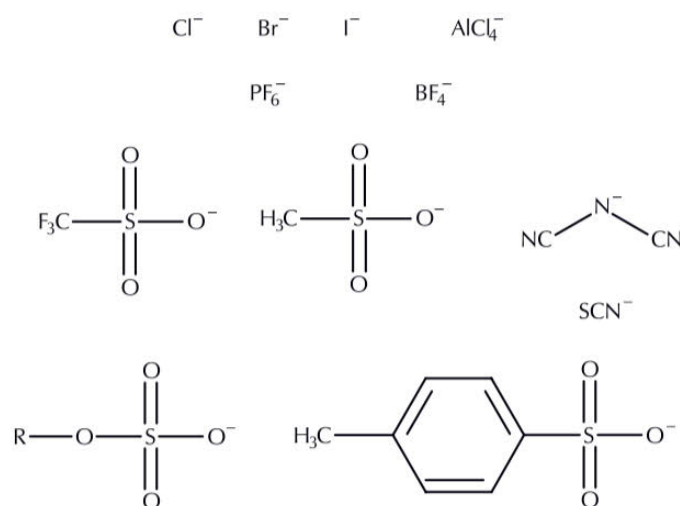


Slika 3. Primjer ionske tekućine: 1-butil-3-metilimidazolijev heksafluorofosfat

Sastavljene su najčešće od dugačkog, asimetričnog velikog organskog kationa koji u sebi sadrži pozitivno nabijen dušik ili fosfor u centru poput imadizola, piridina, pirolidina, te amonijeva i fosfonijeva iona (slika 4.). Dok anion može biti anorganski ili organski poput jednostavnih halogenida ($[\text{Br}^-]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{I}^-]$), ali i kompleksnijih spojeva poput tetrakloraluminata ($[\text{AlCl}_4^-]$), heksafluorofosfata ($[\text{PF}_6^-]$), tetrafluoroborata ($[\text{BF}_4^-]$), alkil-sulfata ($[\text{RSO}_4^-]$, acetata ($[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]$), trifluoracetat ($[\text{CF}_3\text{CO}_2^-]$).⁷ (slika 5.) Sadrže veliki stupanj nesimetričnosti, čime je njihova kristalizacija onemogućena.³



Slika 4. Česti kationi korišteni u strukturi ionskih tekućina⁸



Slika 5. Česti anioni korišteni u strukturi ionskih tekućina⁸

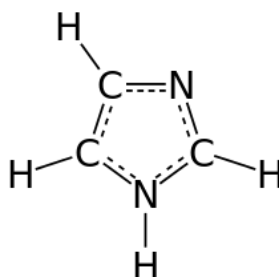
Ionske tekućine, s obzirom na kation mogu se podijeliti u pet skupina:⁹

- Peteročlani heterociklički prsten
- Šesteročlani heterociklički prsten
- Imadizolijevi kationi s vezanim funkcijskim skupinama
- Kiralni kationi
- Fosfonijevi, amonijevi te sulfonijevi kationi

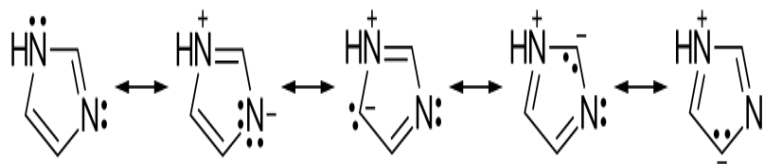
Svojstva kao što su točka tališta, viskoznost i topljivost, ovise o kationu. Kation koji je općenito organske strukture i niske simetrije sastoji se od baze, s jednim ili više bočnih supstituiranih alkilnih lanaca.³ Zavisno o duljini alkilnih lanaca koji su vezani na kation u ionskim tekućinama, mijenjaju se fizikalna svojstva istih. Primjerice, imidazolijev kation, prstenasti kation s pozitivnim nabojem na jednom dušiku, može osim naboja na sebe fiksirati još dodatno do četiri alkilnih supstituenta u obliku lanca kao što su etilni, butilni, oktilni te decilni lanac.¹⁰ Ovisno o alkilnom lancu koji je vezan na kation, mijenjaju se fizikalna svojstva ionskih tekućina.

Nadalje, o anionu ovise svojstva kao što su toplinska vodljivost, postojanost na zraku i u vodi. Različiti izbor kombinacija kationa i aniona u sintetiziranju ionskih tekućina gotovo je neograničen, a urodilo je mnogobrojnim novim strukturama čime je omogućeno dizajniranje ionskih tekućina za karakteristične potrebe.³

Najviše analizirani kationi u ionskim tekućinama su oni temeljeni na imidazolijevom prstenu. Imidazolijev prsten sačinjen je od dva dušikova te tri ugljikova atoma spojena u peteročlani prsten sa dvije nezasićene veze (slika 6.). Radi posjedovanja šest π -elektrona imidazolijev prsten ponaša se kao aromatski spoj. Nadalje, uslijed svoje polarnosti i visokog dipolnog momenta dobro je topljiv u vodi. Ponaša se kao kiselina i baza što ga čini amfoternim. Njegovi delokalizirani π -elektroni pružaju mu brojne rezonantne strukture (slika 7.)



Slika 6. Struktura imidazol



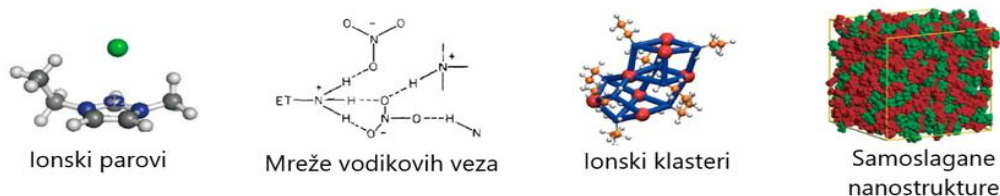
Slika 7. Rezonantne strukture imidazola

Položaj aniona i kationa, odnosno loša koordiniranost iona u ionskim tekućinama rezultirala je njihovim taljenjem ispod 100 °C ili čak pri sobnoj temperaturi. Kako ne bi došlo do stvaranja stabilne kristalne strukture, najmanje jedan ion mora imati delokaliziran naboj te jedan mora biti organske prirode.

2.2.1. Struktura kristala ionskih tekućina

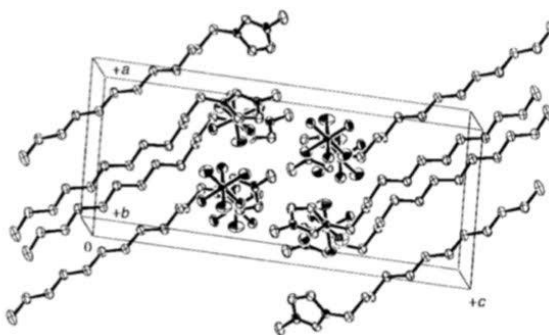
Tijekom povijesti, smatralo se da su ionske tekućine kao homogeni, koherentni i u osnovi nepravilni sustavi savršeno uklapali u sliku tradicionalnih molekularnih tekućina. Naime, mnogi znanstvenici su vjerovali da je njihova struktura slična onoj visoko koncentriranoj otopini soli ili rastopljenim solima. Međutim, daljnja istraživanja i razvoj ionskih tekućina ukazivala su da se radi o strukturnim otapalima preko supramolekulskih

(ionski parovi, ionski klasteri) do mezoskopskih struktura (mreže vodikovih veza). (slika 8. prikaz različitih modela slaganja u unutrašnjoj strukturi ionskih tekućina.) Poznajući takvu strukturu ključno je u objašnjavanju kompleksnog fizikalnog, kemijskog te dinamičnog ponašanja ionskih tekućina.¹¹



Slika 8. Različiti modeli slaganja u unutrašnjoj strukturi ionskih tekućina.¹¹

Strukturu kristala ionskih tekućina najbolje možemo opisati kao skupinu listova imidazolijskih prstena i aniona koji su odvojeni od isprepletenih alkilnih lanaca. Dok neke ionske tekućine slabo kristaliziraju, mnoge mogu kristalizirati u jedan ili više polimorfa. Alkilni lanci kationa mogu zauzeti različite konformacije u kristalnom dvosloju, što dovodi do stvaranja kristalnih polimorfa. Primjerice, RTG difrakcija ustanovila je kako je moguće formirati različite polimorfe iz 1-butil-3-metilimidazolijskog kationa uz kloridne, bromidne, jodidne, tetrafluorbromidne te heksafluorofosfatne anione. Nadalje, alkilni supstituenti dugog lanca (C₁₂-C₁₈) u 1-alkil-3-metilimidazolijskim ionskim tekućinama kreiraju dvoslojnu kristalnu rešetku dok se mreža vodikovih veza stvara unutar te rešetke.¹¹ (slika 9. prikaz jedinične ćelije 1-dodecil-3-metilimidazolijskog heksafluorofosfata.)



Slika 9. Jedinična ćelija 1-dodecil-3-metilimidazolijskog heksafluorofosfata¹¹

2.2.2. Nomenklatura ionskih tekućina

Premda se ionske tekućine mogu vrlo lako identificirati imenujući kationski i anionski dio soli prema IUPAC-ovoj nomenklaturi, nazivi su nerijetko dugi te bi bilo potrebno razviti jedinstven sustav kratica.¹² U ovom trenutku dostupne kratice u literaturi su nedorečene i potrebno je navesti puno ime spoja kako bi se razumjela skraćenica.

Iako je uvriježen način označavanja iona u ionskih tekućina primjenom uglatih zagrada u formatu [kation][anion], u literaturi za imenovanje ionskih tekućina primjenjuje se niz različitih kratica. Usporedbe radi, za spoj 1-butil-3-metilimidazolijev heksafluorofosfat rabi se niz raznih kratica, poput [BMIM]PF₆⁻, [BuMIm][PF₆] i [C₄mim][PF₆], gdje je butilni lanac fiksiran na imidazolijev prsten obilježen s „b“ ili „C₄“, metilni s „m“, a oznaka za imidazolijev prsten s „im“, „IM“ ili „I“. Anioni se najčešće označavaju u obliku molekulske formule (npr. [NO₃], [SO₄]) ili kraticama (npr. [Tf₂N] za bis[(trifluormetil)sulfonil]imid ili [dca] za dicijanamid).

Za klasificiranje drugih heterocikličkih prstenova, poput *N*-alkilpiridinijeva, *N*-alkilmorfolinijeva te *N*-alkilkinolinijeva kationa, upotrebljava se isti pristup, te se kratice pretežno izvode iz prvih dvaju slova naziva prstena („Py“, „Mor“ odnosno „Qu“).¹ Iako ova metoda nomenklature nije široko prihvaćena, njezina praktičnost i jasnoća čine ju vrlo adekvatnom za upotrebu.

2.3. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina

Budući da je broj mogućih kemijskih struktura koje potječu iz različitih kombinacija kationa i aniona gotovo neograničeno velik, nezgodno je raspravljati o općim svojstvima ionskih tekućina. Naime, njihove fizikalno-kemijske karakteristike ovise o strukturi kationa (npr. prisutnost funkcijske skupine, simetrija kationa, duljina alkilnih supstitenta) kao i o stupnju delokalizacije naboja na anionu, tako se i svojstva ove skupine spojeva međusobno razlikuju.¹ Općenito, ionske tekućine posjeduju jedinstvena svojstva poput: niskog tališta, nezatne hlapljivosti, nezapaljivosti, mogućnost otapanja organskih, anorganskih i polimerni spojeva, visoka toplinska, kemijska i elektrokemijska stabilnosti, velika viskoznost itd.

Fizikalna svojstva poput viskoznosti, gustoće i površinske napetosti, ovise o simetriji i dimenzijama iona, nukleofilnosti aniona te mogućnosti iona za uspostavljanje vodikovih veza. Ionske tekućine imaju zanemariv tlak pare što je posljedica snažnih Coulombovih sila između iona.¹³

Nadalje, jedno od bitnih svojstva je njihova polarnost. Svojom polarnošću koja spada u grupu polarnih otapala između vode i kloriranih organskih otapala, čini ionske tekućine odličnim otapalom za organske, anorganske i polimerne spojeve.¹⁵ Kako svoje interakcije s raznovrsnim komponentama postižu zahvaljujući vezama dipol-dipol, vodikovim vezama i Van der Waalsovih silama te elektrostatskim međudjelovanjem, olakšano im je miješanje s polarnim komponentama.¹⁶

2.3.1. Talište i vrelište

Za razliku od konvencionalnih soli koje su čvrste tvari pri sobnoj temperaturi i koje imaju visoka tališta poput kalijevog klorida ($t_f=772\text{ }^\circ\text{C}$) i natrijeva klorida ($t_f=803\text{ }^\circ\text{C}$)¹⁶, mnoge ionske tekućine karakterizira nisko talište te mogu biti u tekućem stanju pri sobnoj temperaturi. Kako je već navedeno, uzrok niskog tališta je loša koordiniranosti iona u ionskoj tekućini, odnosno posljedica je niske energije kristalne rešetke zbog asimetričnih i velikih kationa, te aniona pravilne strukture sa druge strane, tako i zbog slabih međudjelovanja između iona izazvanim delokaliziranim nabojem na kationu i anionu.¹⁷

Također, povećanje veličine aniona i kationa koji formiraju strukturu ionskih tekućina, te porast duljine aliklnog lanca vezan na imidazolijev kation općenito uzrokuje smanjenje točke tališta, dok s druge strane dodatak funkcijskih skupina poput eterske oko iona povećava točku tališta ionskih tekućina zbog povećanog broja interakcija između iona.¹⁴ U tablici 1. dan je prikaz utjecaja veličine kationa na talište, dok u tablici 2. dan je prikaz utjecaja veličine aniona na talište.

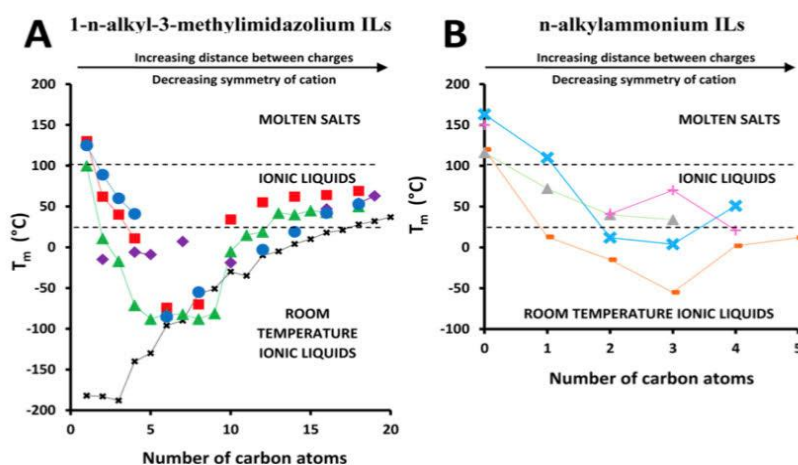
Tablica 1. Utjecaj veličine kationa na vrijednost točke tališta kloridnih soli ionskih tekućina¹⁴.

Kation	Točka tališta / [°C]
[mmim] ⁺	125
[emim] ⁺	87
[bmim] ⁺	65

Tablica 2. Utjecaj veličine aniona na vrijednost točke tališta [emim][X] ionske tekućine¹⁴.

Anion (X)	Točka tališta / [°C]
[Cl] ⁻	87
[BF ₄] ⁻	15
[PF ₆] ⁻	62
[CF ₃ SO ₃] ⁻	-9

Pomoću eksperimentalnih podataka o gustoći i površinskoj napetosti, ustanovljeno je da za niz 1-alkil-3-metilimidazolijskih ionskih tekućina, točka vrelišta oscilira u rasponu između 450 °C do 700 °C.¹⁸ (slika 10. Prikaz tališta u ovisnosti o duljini supstituiranog lanca na dvije vrste kationa.)



Slika 10. Prikaz tališta u ovisnosti o duljini supstituiranog lanca na dvije vrste kationa. 1-n-alkil-3-metilimidazolijskih i n-alkilamonijevih. Spojevi su podijeljeni prema temperaturi tališta na (A): rastaljene soli, (B): ionske tekućine te (C): ionske tekućine pri sobnoj temperaturi. Vidljivo je kako su za male n T_m veće od 100°C (A), povećanjem n je $50^\circ\text{C} < T_m < 100^\circ\text{C}$ (B), a lanci srednje duljine daju ionske tekućine pri sobnoj temperature (C), te produljenjem lanaca ponovno je $50^\circ\text{C} < T_m < 100^\circ\text{C}$.¹¹

2.3.2. Viskoznost

Generalno, ionske tekućine su viskoznije od većine organskih otapala. Pri 25 °C viskoznost ionskih tekućina je u rasponu od 0,035 do 0,5 Pa s, dok npr. za vodu iznosi 9×10^{-4} Pa s, a za toulen iznosi 6×10^{-4} Pa s.¹ Njihova viskoznost strogo je uvjetovana

temperaturom, sklonosti stvaranju vodikovih veza te jačinom Van der Waalsovih sila. Porast stvaranja vodikovih veza između iona, te što jače Van der Waalsovo međudjelovanje uzrokuje povećanje dok porast temperature izaziva smanjenje viskoznosti ionskih tekućina.

Između ostalog, čistoća ionskih tekućina te priroda kationa i aniona može znatno utjecati na vrijednost viskoznosti. Dok kation minimalno utječe na vrijednost, vrsta aniona bitno se odražava na vrijednost viskoznosti. (tablica 3.)

Tablica 3. Utjecaj različitih aniona (X) na vrijednost viskoznosti [bmim]⁺ ionske tekućine¹⁹.

Anion (X)	Vrijednost viskoznosti pri 25 °C/ [Pa s]
[PF ₆] ⁻	0,312
[PF ₄] ⁻	0,154
[Tf ₂ N] ⁻	0,052

2.3.3. Gustoća

Gustoća ionskih tekućina u pravilu je veća od gustoće vode, te ona iznosi između 1,0 – 1,6 g cm⁻³ pri temperaturi od 20 °C. Njihova gustoća smanjuje se porastom duljine aliklnog lanca vezan na kation jer sprječava gusto slaganje iona.

Nadalje, eksperimentalna istraživanja ustanovila su da i kation i anion utječu na gustoću. Za ionsku tekućinu koja sadrži isti kation, porast molarne mase aniona dovodi do povećanja gustoće. (tablica 4.)

Tablica 4. Utjecaj aniona na gustoću ionske tekućine¹⁹.

Anion	Gustoća / [g cm ⁻³]
[BF ₄] ⁻	1,12
[PF ₆] ⁻	1,21
[TFA] ⁻	1,36
[Tf ₂ N] ⁻	1,43

Dok s druge strane, ionska tekućina koja sadrži isti anion, porast molarne mase kationa dovodi do smanjenja gustoće ionske tekućine. (tablica 5.)

Tablica 5. Utjecaj kationa na gustoću ionske tekućine¹⁹.

Kation	Gustoća / [g cm ⁻³]
[emim] ⁺	1,39
[eeim] ⁺	1,33
[bmim] ⁺	1,29
[beim] ⁺	1,27

Također, bitan čimbenik koji utječe na gustoću je temperatura, što je ona veća, gustoća ionske tekućine je manja.¹⁴

2.3.4. Površinska napetost

Površinska napetost ionskih tekućina (npr. za [bmim][PF₆] = 48,8 N m⁻¹ i [bmim][BF₄] = 46,6 N m⁻¹, pri 20 °C) je manja od površinske napetosti od vode (72,7 N m⁻¹ pri 20 °C), dok je veća od površinske napetosti od n-alekena (npr. 18 N m⁻¹). Porast duljine aliklnog lanca vezan na kation, rezultira smanjenjem vrijednosti površinske napetosti.¹

2.3.5. Toplinska stabilnost

Mnogobrojna otapala opisuje kratkotrajna toplinska stabilnost pri visokim temperaturama, te njihova duža izloženost uobičajeno dovodi do njihovog raspada. S druge strane, ionske tekućine posjeduju veliku toplinsku stabilnost koja uvelike ovisi o prirodi aniona i kationa. Naime, što je lošija koordiniranost aniona, to su ionske tekućine otpornije na visoke temperature, stoga raspon toplinskog raspada ionskih tekućina kreće se između 250 - 450 °C. Osim toga, nukleofilnost aniona također utječe na toplinsku stabilnost, dok njegova hidrofilnost uzrokuje smanjenje toplinske stabilnost.^{14,19}

2.3.6. Topljivost

Topljivost ionskih tekućina može se prilagođavati pažljivim izborom aniona i kationa. Primjerice porast organskog karaktera kationa uzrokuje otežanu topljivost vode u ionskim tekućinama, dok se povećava ako je u ionskoj tekućini prisutno više koordiniranih aniona. Organski spojevi poput aromata (npr. benzen) bolje su topljivi u

ionskim tekućinama nego olefini. Nadalje, alkeni i nepolarna organska otapala općenito nisu topljivi, dok s druge strane polarni i ionski spojevi su veoma topljivi u ionskim tekućinama. Međutim, porastom aliklnog lanca, povećava se nepolarni karakter kationa, a time topljivost alkena u ionskim tekućinama raste.

Također, hidrofobnost odnosno hidrofilnost ovisi o anionu pa ionske tekućine koje u sebi sadrže anione poput halogenog ($[Cl]^-$, $[Br]^-$, $[I]^-$), acetatnog ($[CH_3CO_2]^-$), nitratnog ($[NO_3]^-$) pokazuju hidrofilna svojstva, dok hidrofobna svojstva pokazuju anioni poput heksafluorofosfata ($[PF_6]^-$), heksafluoroantimonata ($[SbF_6]^-$), te tetraalkilborata ($[BR_1R_2R_3R_4]$).¹⁴

2.3.7. Provodljivost

Kako su ionske tekućine građene jedino od iona za očekivati je da će imati veliku provodljivosti. Međutim, to nije slučaj pošto provodljivost ne ovisi samo o broju iona, već ovisi i o njihovoj mobilnosti. Veliki ioni koji se nalaze u strukturi ionskih tekućina, smanjuju ionsku mobilnost, koja pak dovodi do niže vrijednosti provodljivosti.

Štoviše, ionske tekućine u usporedbi s ostalim organskim otapalima/elektrolitskim sustavima imaju pretežito dobru provodljivost (do 10 mS cm^{-1})²⁰. Nadalje, provodljivost ionskih tekućina obrnuto je proporcionalna viskoznosti, pa shodno tome ionske tekućine veće viskoznosti imaju manju provodljivost. Uzimajući u obzir da se viskoznost smanjuje porastom temperature, tako će provodljivost rasti porastom temperature.²¹

2.3.8. Elektrokemijski prozor

Elektrokemijski prozor je bitno svojstvo ionskih tekućina i ima značajnu ulogu u taloženju metala i poluvodiča na elektrodi. Po definiciji, elektrokemijski prozor je elektrokemijski raspon potencijala unutar kojeg se elektrolit ne reducira niti oksidira na elektrodi. Vrijednost elektrokemijskog prozora određuje elektrokemijsku stabilnost otapala.

Kao što je već poznato, elektro taloženje elemenata u vodi ograničeno je niskim elektrokemijskim prozorom vode, te iznosi svega 1.2 V. Suprotno tome, ionske tekućine

imaju značajno veći elektrokemijski prozor, npr. 4.15 V za [bmim][PF₆] na platinskoj elektrodi te 4.10 V za [bmim][BF₄] na staklenoj ugljikovoj elektrodi.¹⁹

Upravo je široki raspon elektrokemijskog prozora ionskih tekućina omogućio taloženje metala i poluvodiča na elektrodi pri sobnoj temperaturi što je prije bilo jedino moguće uz rastopljene soli pri visokim reakcijskim temperaturama. U tablici 6. prikazana je usporedba organskih otapala i ionskih tekućina, dok u tablici 7. prikazana su fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina.

Tablica 6. Usporedba organskih otapala i ionskih tekućina¹.

Svojstvo	Organska otapala	Ionske tekućine
Broj otapala	~ 600	>1000
Primjenjivost	Mala	Velika
Cijena	Jeftina	Skupa
Mogućnost recikliranja	Ekološki imperativ	Ekonomski imperativ
Katalitička sposobnost	Rijetko	Uobičajeno
Kiralnost	Rijetko	Mogućnost podešavanja
Zapaljivost	Zapaljivo	Nezapaljiva
Sposobnost otapanja	Ograničena	Izvrсна
Tlak pare	Značajan	Neznatan

Tablica 7. Fizikalno-kemijska svojstva ionskih tekućina^{14, 19, 21, 22}.

Svojstvo	Vrijednosti
Točka tališta	< 100 °C (do 239 °C)
Temperaturni raspon tekuće faze	-96 °C do 300 °C
Temperatura raspada	250 °C do 450 °C
Provodljivost	Do 10 mS cm ⁻¹
Viskoznost	0,035 do 0,5 Pa s
Gustoća	1,0 do 1,6 g cm ⁻³
Tlak pare	Neznatan
Zapaljivost	Nezapaljivo

2.4. Priprava ionskih tekućina

Priprava ionskih tekućina u većini slučajeva je jednostavna iako nerijetko dugotrajna, uz zahtjevnu izolaciju i pročišćavanje kako bi se sintetizirale ionske tekućine prihvatljive čistoće. Danas postoji širok raspon komercijalno dostupnih ionskih tekućina, a procjenjuje se da je u dostupnim literaturama objašnjeno preko tisuću postupaka pripreme različitih ionskih tekućina. Tvrtke poput Cytec, Merck, Sigma-Aldrich, Acros-Organics proizvode ionske tekućine visoke kvalitete, dok postoje tvrtke koje pripremaju posebne i nekomercijalne ionske tekućine po potrebi potrošača poput Ionic Liquids Technologies.¹

Prvi korak je najčešće kvaternizacija, gdje se amin alikilira odgovarajućim alkilirajućim reagensom što dovodi do ionske tekućine s željenim kationom. Kako dobivena ionska tekućina u sebi ne sadrži odgovarajući anion, potrebna je anionska izmjena. Anion se izmjenjuje reakcijom metateze ili Lewisovom kiselinom.²³

Postupci pri sintezi ionskih tekućina:

1. Formiranje željenog kationa:

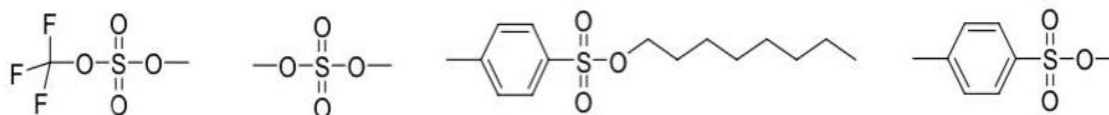
Željeni kation može biti sintetiziran protonacijom amina kiselinom ili putem reakcije kvaternizacije tercijarnog amina alikilirajućim reagensom uz grijanje i miješanje.

2. Anionska izmjena:

Reakcija anionske izmjene provodi se tretiranjem halogenidnih soli Lewisovim kiselinama ili reakcijom metateze s metalnim solima.

Nadalje, upotreba novih i unaprjeđenih metoda primjenom nekonvencionalnih tehnika poput ozračivanja mikrovalnom pećnicom ili ultrazvukom, bilo da se metode koriste samostalno ili u kombinaciji, osjetno su pospješili sintezu ionskih tekućina smanjujući reakcijsko vrijeme i poboljšanim prinosom. U posljednje vrijeme, uvođenje jednostupanjske reakcije u kojima se istodobno odvija reakcije kvaternizacije i reakcije anionske izmjene, trebalo bi pojeftiniti sintezu ionskih tekućina, a samim time potaknula bi se šira upotreba ovih otapala.²⁴ (slika 11. Prikaz sinteze ionske tekućine.)

zagrijavajući ionsku tekućinu u vakuumu.²⁴ (slika 12. najčešće korišteni alkilirajući reagensi koji sudjeluju u reakcijama kvaternizacije.)



Slika 12. Alkilirajući reagensi koji sudjeluju u reakcijama kvaternizacije. Redom s lijeva na desno, metil triflat, metil sulfat, oktil tosilat i metil tosilat.²³

2.4.2. Reakcija anionske izmjene

Reakcije izmjene iona temelje se na dvjema metodama: reakcije s Lewisovim kiselinama (npr. AlCl_3 , EtAlCl_2 , CuCl , SnCl_2 , BCl_3) te reakcije metateze s metalnim solima (npr. AgNO_3 , AgBF_4 , Ag_2SO_4) ili Bronstedovim kiselinama (npr. H_2PO_4^- , H_2PO_4^-).¹ Te reakcije su vrlo egzotermne i dodatna stvorena toplina može prouzročiti raspad i obezbojenje ionske tekućine. Stoga je potrebno reakciju provoditi u ledenoj kupelji kako bi hladili reakcijsku smjesu. Dodatno kod izmjene iona Lewisovom kiselinom, reaktanti i produkti su osjetljivi na vodu te je potrebno osigurati suhe uvijete kako bi izmjena iona bila što efikasnija. (slika 13. Prikaz sinteze ionske tekućine anionskom izmjenom.)



Slika 13. Prikaz sinteze 1-butil-3-metilimidazolijevog heksafluorofosfata reakcijom anionske izmjene između 1-butil-3-metilimidazolijevog klorida s Bronstedovom kiselinom NaPF_6 .²³

U tablici 8. prikazane su sintetizirane soli ionskih tekućina te njihovi mogući izvori aniona.

Tablica 8. Primjeri ionskih tekućina sintetiziranih primjenom anionske metateze.²⁵

Sol ionske tekućine	Izvor aniona
[Kation][PF ₆]	HPF ₆ , NaPF ₆
[Kation][BF ₄]	HBF ₄ , NH ₄ BF ₄ , NaBF ₄
[Kation][CF ₃ SO ₃]	CF ₃ SO ₃ , NH ₄ [(CF ₃ SO ₃)]
[Kation][NO ₃]	AgNO ₃ , NaNO ₃

2.4.3. Pročišćavanje ionskih tekućina

Kako i drugi kemijski spojevi mogu sadržavati veće ili manje udjele nečistoće koje bitno utječu na njihove fizikalno-kemijske karakteristike, tako i prisutnost nečistoća u ionskim tekućinama utječe na efikasnost njihove upotrebe. Najvjerojatniji uzroci onečišćenja ionskih tekućina su nečistoće prisutne u polaznim sirovinama, organske nečistoće ili anorganske soli koje nastaju kao nusproizvod sintetskih reakcija odnosno kao posljedica nepotpune reakcije kvaternizacije ili reakcije izmjene aniona.

Primjerice, prisutnost vode može se negativno odraziti na čistoću ionske tekućine te utjecati na njihovu stabilnost, posebno kod onih koji sadrže anione poput tetrafluoroborata [BF₄⁻] i heksafluorofosfata [PF₆⁻] gdje može doći do raspada ionske tekućine uz nastajanje fluorovodične, fosforne ili borne kiseline koje su sve redom korozivne i toksične. Također, nastali halogenidni spojevi reakcijom anionske izmjene mogu inhibirati djelovanje (bio)katalizatora pri upotrebi ionskih tekućina u (bio)katalizi.

Bilo kakva hlapljiva onečišćenja mogu se najčešće odvojiti destilacijom, dok s druge strane nedostatak značajnog tlaka pare ionskih tekućina sprječava njihovo pročišćavanje destilacijom koja je moguća jedino u ekstremnim uvjetima (300 °C i 100 Pa). Stoga, zaostala onečišćenja uklanjaju se zahtjevnim ispiranjem vodom i organskim otapalima, kao i zagrijavanjem pri znatno sniženom tlaku. Također, kristalizacijom se mogu dobiti iznimno čiste ionske tekućine.

Općenito, bolje je, ako je to moguće, ukloniti što više nečistoća iz polaznih sirovina i koristiti sintetske metode koje ili stvaraju što manje neželjenih proizvoda ili omogućavaju njihovu jednostavnu i laganu separaciju od konačnog proizvoda ionskih

tekućina. Između ostalog, bitno je spomenuti s obzirom na veliku stabilnost i neznatan tlak para, ionske tekućine mogu se bez opasnosti od razgradnje pohraniti na duži period.²⁵

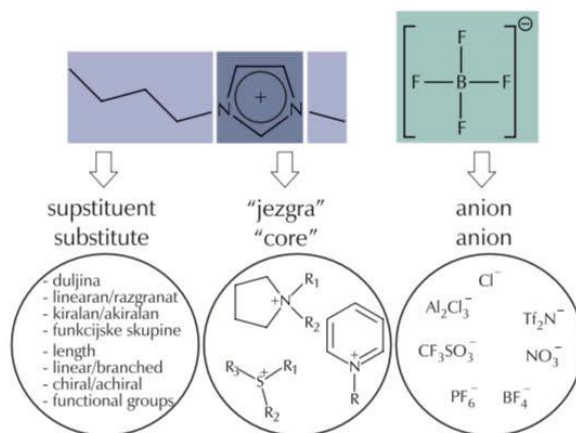
2.4.4. Potpomognuta sinteza nekonvencionalnim metodama

Krajem 20-og stoljeća, farmaceutska industrija prva je počela s primjenom neuobičajenih metoda pri otkrivanju i razvijanju lijekova. Postupci zračenja mikrovalnom pećnicom i ultrazvukom pokazali su mnoge prednosti u usporedbi s uobičajenim postupcima sinteze s obzirom na brzinu, selektivnost te utjecaja na okoliš.

Zračenje mikrovalnom pećnicom uvelike ubrzava i pospješuje inače sporu i dugotrajnu reakciju kvaternizacije pri sintezi ionskih tekućina te se koristi siguran izvor grijanja u uvjetima bez otapala što unaprjeđuje selektivnost reakcije uz maksimalne prinose u kratkom vremenu. Mnoge imidazolijeve i piridinijeve bazirane ionske tekućine su sintetizirane na taj način. Također, ultrazvučni procesi pri sintezi smanjuju reakcijsko vrijeme te nemaju štetan utjecaj na okoliš.⁷ Iz tih razloga, primjena nekonvencionalnih metoda pri sintezi ionskih tekućina znanstvenicima je od velikog interesa.

2.5. Primjena ionskih tekućina

Jedinstveno i specifično svojstvo modeliranja strukture ionske tekućine različitom kombinacijom aniona i kationa, ujedno je i omogućeno podešavanje fizikalno – kemijskih karakteristika ionske tekućine prema vlastitim željama. Takav pristup u kreiranju ionskih tekućina za jedinstvene i specifične svrhe osigurao im je naziv dizajnirana otapala. Zahvaljujući tome proizlazi činjenica da ionske tekućine imaju mogućnost mnogobrojne primjene u različitim granama industrije. (slika 14. mogućnost modeliranja ionskih tekućina.)



Slika 14. Modeliranje karakteristika ionskih tekućina.¹

Budući da posjeduju dobru električnu provodljivost i širok raspon elektrokemijskog potencijala u kojem su anioni i kationi inertni prema elektrokemijskim reakcijama oksidacije i redukcije u početku su se ionske tekućine upotrebljavale kao elektroliti u baterijama i kondenzatorima. Ipak, daljnjim razvitkom ionskih tekućina, ujedno se i širio raspon njihove primjene pa otkrićem novih generacija ionskih tekućina, proučavale su se i koristile kao zamjena za štetna, lako hlapljiva organska otapala u raznim kemijskim sintezama, procesnoj i industrijskoj tehnologiji, ali i kao funkcionalne tekućine u raznolikim granama industrije.¹

Ionske tekućine svoju primjenu su također pronašle u mnogim organskim kataliziranim reakcijama koje su provedene u njima kao npr. reakcije hidrogeniranja, hidroformiliranja, Diels-Alderova reakcija, Suzukijevo unakrsno sprežanje, oligomerizacija, Heckove reakcije te enzimske katalizirane reakcije poput transesterifikacije, perhidrolize, enantioselektivne redukcije ketona gdje su imale ulogu otapala. Krucijalna prednost primjene ionskih tekućina naspram konzervativnih organskih otapala jest u izvrsnom otapanju supstrata te poboljšanoj selektivnosti, aktivnosti i stabilnosti (bio)katalizatora.

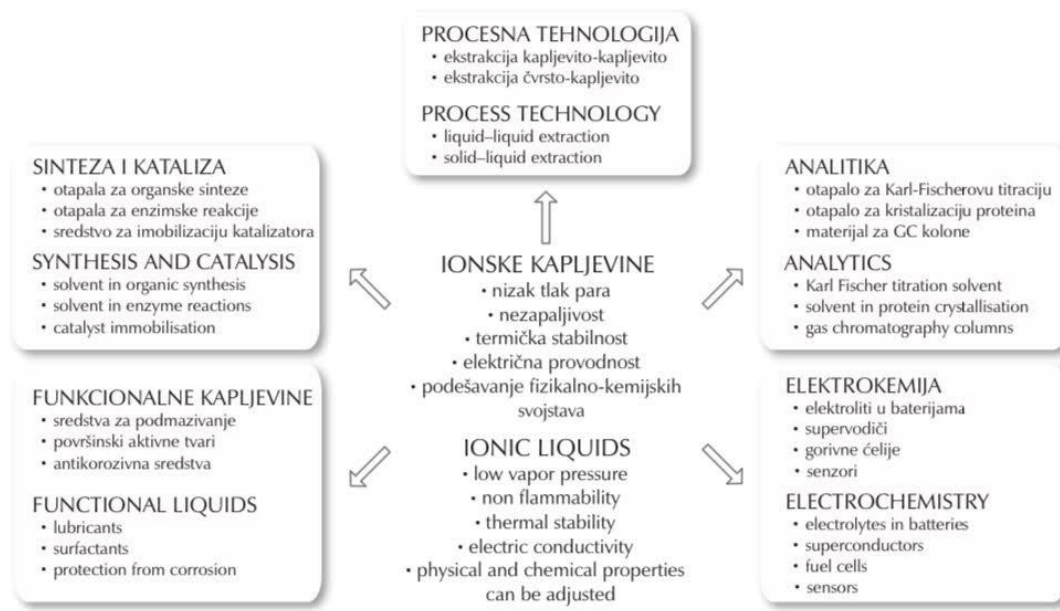
Široku primjenu imaju i u analitičkoj kemiji gdje se koriste kao matrice u spektrometriji masa, kao otapala za titracije te kao modifikatori pokretnih i nepokretnih faza u procesima separacije. Između ostalog, njihova sposobnost otapanja brojnih spojeva poput aminokiselina, lipida, polisaharida, šećera i površinskih aktivnih tvari čine ionske

tekućine važnom komponentom u procesima ekstrakcije. Nadalje, kako se ionske tekućine ne miješaju s vodom niti organskim otapalima mogu se koristiti kao selektivno otapalo u procesima desulfurizacije prirodnih plinova i naftnih goriva te u procesima denitrifikacije motornih goriva kapljevinskom ekstrakcijom.³

U posljednje vrijeme, zbog svojih zanimljivih fizikalno – kemijskih karakteristika analizira se njihova funkcionalna upotreba u svakodnevnicima, kao sredstvo za podmazivanje zbog viskoznosti, te kao premaz metala protiv hrđe zbog anitkorozijskih svojstva. Također, ionske tekućine rabe se za transport i skladištenje vrlo otrovnih, reaktivnih i eksplozivnih plinova. S obzirom da ionske tekućine imaju neznatni tlak pare i dobru toplinsku stabilnost, mogu se lako regenerirati nakon određenog procesa čime njihova primjena ima izuzetnu ekonomsku i ekološku važnost.¹

Nadalje, svakodnevno se istražuju i razmatraju potencijalno nove primjene ionskih tekućina u različitim industrijskim granama pa se tako u farmaciji proučava moguća primjena ionskih tekućina kao otapala pri ekstrakciji sastojaka iz prirodnih materijala te pripravi lijekova u obliku ionskih tekućina koje će lakše prolaziti kroz staničnu membranu za razliku od postojećih lijekova na tržištu. Također se raspravlja o mogućoj primjeni u prijenosu i skladištenju toplinske energije u solarnim termalnim elektranama gdje se sunčeva energija prikuplja zrcalima i šalje u toranj sa spremnicima ispunjenim solima koje se tale te se talinom zagrijava voda za proizvodnju električne energije. Naime, danas tu ulogu ima natrijev klorid koji zbog visokog tališta onemogućuje upotrebu ove tehnologije na novim sunčanim područjima, dok bi ionske tekućine radi nižeg tališta bile idealna alternativa.²⁶

Istraživanja ionskih tekućina pokazala su da zbog svojih fizikalno – kemijskih karakteristika imaju značajnu i veliku primjenu u mnogim tehnologijama i industrijama. (slika 15.)



Slika 15. Primjena ionskih tekućina.¹

Komercijalna primjena ionskih tekućina predstavlja veliki izazov s obzirom na visoku cijenu, koja je 5 do 20 puta veća od cijene jednog kilograma konvencionalnih organskih otapala. Međutim, njihova daljnja primjena se tek treba ispitati s obzirom na veliki broj nedovoljno istraženih ionskih tekućina u svijetu, a samim time i njihove primjene.

3. Zaključak

Veliko zanimanje za pronalaskom novih spojeva kako bi se poboljšali i ubrzali proizvodni procesi u kemijskoj tehnologiji, te koji bi bili sigurniji za ljude i okoliš, dovelo je do razvoja ionskih tekućina koje su predmet intenzivnog istraživanja tijekom posljednjih godina. Zbog svojih jedinstvenih fizikalno-kemijskih karakteristika i mogućnosti podešavanja istih za posebne primjene, predstavljaju se kao zamjena za mnogobrojna klasična organska otapala koja imaju štetan utjecaj na ljude i okoliš. Nadalje, ionske tekućine omogućile su unaprjeđenje mnogih procesa u kemijskoj tehnologiji, međutim potrebna su daljnja istraživanja o njihovom fizikalno-kemijskim svojstvima te utjecaju na ljude i okoliš. Visoka cijena proizvodnje ionske tekućine, trenutačno sprječava njihovu široku komercijalnu primjenu no ubrzano se radi na pronalasku rješenja kako bi se njihova proizvodnja pojeftinila, a samim time povećala komercijalna primjena ovih interesantnih spojeva.

4. Literatura

1. M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač, V. Gaurina Srček, Ionske kapljevine – razvoj i industrijska primjena, *Kemija u industriji* 63 (2014) 163–171.
2. URL: <https://slobodnadalmacija.hr/vijesti/hrvatska/splicanka-medu-najboljim-mladim-hrvatskim-znanstvenicama-kad-nisam-u-baletnim-papucama-modeliram-ionske-tekucine-1021063> (14.09.2020)
3. A. Sander, Ionske kapljevine u službi zelene kemije, *Polimeri*, 33 (2013) 3-4, 127-129.
4. F. H. Hurley, T. P. Wier: The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, *Electrochem. Soc.* 95 (1951) 207-212.
5. 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.
6. R. Ferraz, L.C. Branco, C. Prudencio, J. P. Noronha, Ž. Petrovski, Ionic Liquids as Active Pharmaceutical Ingredients. *ChemMedChem* 6 (2011) 975–985.
7. S.K.Singh, A.W. Savoy. Ionic liquids synthesis and applications: An overview, *Jurnal of molecular liquids* 297 (2020).
8. I. Muna Hassan, M. Hayyan, M. A. Hashim , A. Hayyan, The role of ionic liquids in desulfurization of fuels: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76, (2017) 1534-1549.
9. B. Kirchner, *Topics in Current Chemsitry: Ionic Liquids*, (2009), 185-207.
10. I. Novaković, Volumetrijska svojstvaotopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida u metanolu pri različitim temperaturama, *Završni rad*, *Kemijsko-tehnološki fakultet*, (2016).
11. R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, Structure and Nanostructure in Ionic Liquids, *Chemical Reviews*, 115 (2015) 6357-6426.

12. S. V. Dzyuba, Synthesis properties and applications of ionic liquids, Tehničko Sveučilište u Teksasu, (2002)
13. 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
14. M. Ajam, Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids, magistarski rad, University of Johannesburg, 2005.
15. Z. Yang, W. Pan, Ionic liquids: Green solvents for nonaqueous biocatalysis, Enzym. Microb. Tech. 37 (2005) 19–28
16. K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaer, Room temperature ionic liquids and their mixtures – a review, Fluid Phase Equilibr. 219 (2004) 93–98
17. J.E. Martyn, R.S. Kenneth, Ionic liquids. Green Solvents for the future, Pure and Applied Chemistry, 72 (2000) 1391-1398
18. L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia Lopes, J. M. S. S. Esperancúia, E. Filipe, On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids, J. Phys. Chem. 109 (2005) 6040–6043
19. Z. Tshemese, S.C. Masikane, S. Mlowe and N. Revaprasadu, Progress in Green Solvents for the Stabilisation of Nanomaterials: Imidazolium Based Ionic Liquids (2018)
20. P. C. Trulove and R. A. Mantz, *Ionic Liquids in Synthesis*, (2003) 103–126
21. F. Endres, S.Z. El Abedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, 18 (2006) 2101-2116
22. B. Perić, E. Marti, J. Sierra, R. Cruanas, M.A. Garau, Green chemistry: Ecotoxicity and biodegradability of ionic liquids, Recent Advances in Pharmaceutical Sciences II, (2012) 89-113
23. 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)
24. R. Ratti, Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis, Advances in Chemistry, (2014)

25. J.H. Davis, C.M. Gordon, C. Hilgers, P. Wasserscheid, Synthesis and Purification of Ionic Liquids, (2003) 17-19
26. M. Glumac, Volumetrijska svojstva vodenih otopina 1,2-dimetilimidazolijevog klorida pri različitim temperaturama, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, (2016)