

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 043042

(13) В1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.04.20**

(21) Номер заявки  
**201991983**

(22) Дата подачи заявки  
**2010.03.30**

(51) Int. Cl. *C22B 3/04* (2006.01)  
*C22B 3/10* (2006.01)  
*C22B 11/06* (2006.01)  
*C07C 211/00* (2006.01)  
*C07D 213/16* (2006.01)  
*C07D 213/61* (2006.01)  
*C22B 11/00* (2006.01)  
*C22B 43/00* (2006.01)  
*C01G 13/04* (2006.01)

---

(54) ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ ПЕРГАЛОИДНОГО ТИПА В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ  
ДЛЯ МЕТАЛЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

---

(31) 0905894.2

(56) US-A-5607619

(32) 2009.04.06

WO-A-8912604

(33) GB

US-A-4684404

(43) 2020.01.14

JP-A-1257258

(62) 201101348; 2010.03.30

DATABASE WP I Week 200280 Thomson  
Scientific, London, GB; AN 2002-733977  
XP002585218 & CN 1 363 723 A (UNIV NANJING),  
14 August 2002, (2002-08-14), abstract

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ПЕТРОЛИАМ НАСЬОНАЛЬ  
БЕРХАД (PETRONAS) (MY)**

(72) Изобретатель:

**Роджерс Робин Дон, Холбрей Джон  
(GB)**

(74) Представитель:

**Гизатуллин Ш.Ф., Угрюмов В.М.,  
Глухарёва А.О. (RU)**

---

(57) Изобретение относится к способу растворения металлов в пергaloидсодержащих ионных жидкостях и к экстракции металлов из минеральных руд; к восстановлению материалов, загрязненных тяжелыми, токсичными или радиоактивными металлами и к удалению тяжелых и токсичных металлов из потоков углеводородов.

B1

043042

043042  
B1

### **Область техники, к которой относится изобретение**

Изобретение относится к способу растворения металлов в ионных жидкостях. Более конкретно, это изобретение относится к способу растворения металлов в ионных жидкостях, которые содержат перглайдные анионы. Способ согласно данному изобретению может быть использован для экстракции металлов из минеральных руд, для восстановления материалов, загрязненных тяжелыми, токсичными или радиоактивными металлами; и для удаления тяжелых и токсичных металлов из углеводородных потоков. Далее, это изобретение относится к новым композициям, содержащим металлы, растворенные в ионных жидкостях.

### **Сведения о предшествующем уровне техники**

Термин "ионная жидкость", используемый в данной заявке, относится к жидкости, которая может получаться путем расплавления соли и, будучи получена таким образом, состоит только из ионов. Ионная жидкость может образоваться из гомогенного вещества, содержащего один катион и один анион, или она может состоять из более чем одного катиона и/или более, чем одного аниона. Таким образом, ионная жидкость может состоять из более чем одного катиона и одного аниона. Ионная жидкость также может состоять из одного катиона и одного или более анионов. Ионная жидкость может также состоять из более чем одного катиона и более чем одного аниона.

Термин "ионная жидкость" охватывает соединения как с высокими точками плавления, так и с низкими точками плавления, например, с точкой плавления при комнатной температуре или ниже. Так, многие ионные жидкости имеют точки плавления ниже 200°C, в частности, ниже 100°C, около комнатной температуры (15-30°C) или даже ниже 0°C. Ионные жидкости, имеющие точки плавления ниже примерно 30°C, обычно называются "ионными жидкостями, плавящимися при комнатной температуре", они часто получаются из органических солей, содержащих азотсодержащие гетероциклические катионы, такие как катионы имидазолия и пиридиния. При комнатной температуре ионные жидкости, строение катиона и аниона предотвращают образование упорядоченной кристаллической структуры, и поэтому соль при комнатной температуре является жидкостью.

Ионные жидкости наиболее широко известны как растворители благодаря своим благоприятным свойствам, включающим незначительное давление паров, стабильность температуры, низкую воспламеняемость и возможность переработки для вторичного использования. Благодаря большому количеству комбинаций анион/катион, которые доступны, можно точно регулировать физические свойства ионной жидкости (например, точку плавления, плотность, вязкость и смешиваемость с водой или органическими растворителями) для того, чтобы она соответствовала требованиям, предъявляемым в конкретной области применения.

В заявке WO 98/06106 описан способ окислительного растворения ядерных топлив и материалов оболочки для ядерного топлива в ионных жидкостях на основе нитратов. Ионные жидкости, описанные в этой заявке, содержат анионы нитратов и, возможно, анионы сульфатов или тетрафторборатов и кислоту Бронстеда или Франклина (например, катионы азотной кислоты, серной кислоты или катионы нитрония), которые необходимы для увеличения окислительной способности растворителя. Все ионные жидкости, описанные в указанной заявке, растворяются в воде.

Pitner W.R. et al. описали похожий способ растворения нерастворимой окиси урана ( $\text{UO}_2$ ), согласно которому окись урана окисляется до растворимых катионов  $\text{UO}_2^{2+}$  в смеси азотной кислоты и ионной жидкости, содержащей анионы нитрата (Mathematics, Physics and Chemistry, 2003, 92, 209-226). Однако в этом источнике не описано растворение элементарных металлов.

Whitehead J.A. et al. описали применение ионных жидкостей, содержащих анионы гидросульфата, сульфат железа (III) в качестве окислителя и тиомочевину в качестве комплексообразователя, в качестве выщелачивающих растворов для экстракции золота и серебра из минеральных руд (Green Chem., 2004, 6, 313-315). Ионная жидкость применяется в качестве нелетучего, смешивающегося с водой растворителя, в котором окисляющие и комплексообразующие компоненты содержатся как добавки.

Растворение окиси металла в сильных эвтектических растворителях на основе холинхлорида описано Abbot A.P. et al. (J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 1280-1282; и Inorg. Chem. 2005, 44, 6497-6499).

Billard I. и др. описали растворение окисей урана и окисей лантанидов в 1-бутил-3-метилимидазолии бис-трифлимиде при добавлении источника нитрата в качестве окислителя (Dalton Trans., 2007, 4214 - 4221), a Nockemann P. и др. описали растворение окисей металлов в ионной жидкости на основе бис-трифлимида бетамина в присутствие воды (J. Phys. Chem. B, 2006, 110, 20978-20992).

Ji L. и др. описали подход к поглощению элементарной ртути из газов сгорания угля путем окисления ртути перманганатом, растворенным в ионной жидкости, нанесенной на носитель из оксида кремния (Water, Air and Soil Pollution: Focus, 2008, 8, 349-358).

Кроме того, прямое электрохимическое анодное растворение металлов в ионных жидкостях было описано Abbot A.P. и др. (Phys. Chem. Chem. Phys., 2006, 8, 4214 - 4221; и Trans. Inst. Metal Finishing, 2005, 83, 51-53); Chen, P.-Y. и др. (Electrochimica Acta, 2007, 52, 1857-1864); Hussey, C. L. и др. (J. Electrochem. Soc, 1991, 138, 1886-1890); и Aldous, L. и др. (New J. Chem., 2006, 30, 1576-1583).

Следует отметить, что ни в одном из этих источников не описано прямое растворение элементарных металлов, сплавов или соединений металлов в ионных жидкостях в отсутствие добавляемых раствор-

рителей и/или окисляющих агентов.

Элементарная ртуть образует амальгамы с золотом, цинком и многими металлами и реагирует с кислородом в воздухе при нагревании с образованием окиси ртути, которую затем можно подвергнуть разложению при дальнейшем нагревании до более высоких температур. Ртуть не реагирует с большинством кислот, таких как разбавленная серная кислота, хотя окисляющие кислоты, такие как концентрированная серная кислота и азотная кислота или царская водка растворяют ее с образованием сульфата и нитрата и хлорида. Ртуть реагирует с атмосферным сероводородом и даже с твердыми хлопьями серы. Эта реакция ртути с элементарной серой применяется в устройствах для сбора разлитой ртути, которые содержат порошок серы, для абсорбции паров ртути (такие устройства для сбора ртути используют также активированный древесный уголь и порошок цинка для абсорбции и амальгамирования ртути).

Способность элементарной ртути к реакции с бромом и хлором хорошо известна как основная химическая реакция (см., например, Cotton and Wilkinson, Comprehensive Inorganic Chemistry, 4<sup>th</sup> Edition, p. 592) и считается одним из механизмов образования неорганических соединений ртути в атмосфере (см., например, Z. Wang et al., Atmospheric Environment, 2004, 38, 3675-3688 и S. E. Lindberg, et al., Environ. Sci. Technol., 2002, 36, 1245-1256). Эта реакционноспособность ртути в реакциях с галоидами была использована для промывки газов для удаления паров ртути путем взаимодействия с бромом или хлором при высоких температурах с образованием неорганических соединений ртути, которые легко экстрагируются водной средой (например, S.-H. Lui et al., Environ. Sci. Technol., 2007, 41, 1405-1412).

Для вымывания золота из руд применялся бром (или непосредственно бром, или бром, полученный *in situ* из бромсодержащих солей и газообразного хлора), однако, этот способ был вытеснен более дешевыми способами выщелачивания с применением цианидов.

При работе с бромом или хлором при комнатной температуре или при температурах близких к комнатной и при давлении окружающей среды существуют значительные трудности и проблемы, которые связаны с коррозией и токсичностью паров как брома, так и хлора, а также несовместимостью галогенов со многими металлами. Известно, что бром окисляет многие металлы до их соответствующих бромсодержащих солей, при этом безводный бром является менее реакционноспособным по отношению ко многим металлам по сравнению с гидратированным бромом. Сухой бром энергично реагирует с алюминием, титаном, ртутью, а также с щелочноземельными металлами и щелочными металлами с образованием бромсодержащих солей металлов.

Органические пергалоидные соли (известные также как трехгалоидные соли) находят различное применение, включая применение в качестве стерилизующих агентов; для отбеливания текстиля; для удаления наростов, а также в качестве водных противообрастающих агентов. Кроме того, органические пергалоидные соли могут быть использованы в качестве высокоэффективных бромирующих агентов при получении бромированных органических соединений, включая такие соединения, которые имеют противовоспалительные, противовирусные, антибактериальные, противогрибковые свойства, и агенты, замедляющие распространение пламени.

Применение растворов водных неорганических пербромидных солей в качестве выщелачивающих агентов для золота, серебра, платины и палладия описано в патенте США № 5620585.

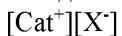
Были описаны многие ионные жидкости, включающие пергалоидные анионы (см., например, Bagno A., et al., Org. Biomol. Chem., 2005, 3, 1624 - 1630). Применение этих ионных жидкостей включает их использование в качестве бромирующей среды для органических соединений (Bao, W., et al. Green Chem., 2006, 8, 1028 - 1033; Bao, W., et al., J. Chem. Res., 2005, 617 - 619; Chiappe, C., et al., Chem. Commun., 2004, 2536 - 2537; Salazar, J. et al., Synlett, 2004, 1318 - 1320; Chiappe, C., et al., Eur. J. Org. Chem., 2002, 2831 - 2837), в качестве жидкостей с высоким показателем преломления (Seddon K.R., et al., New J. Chem. 2006, 30, 317 -326) и в качестве компонентов в фотогальванических ячейках (Gorlov M., et al., Dalton Trans. 2008, 2655 - 2666).

Кроме того, ионные жидкости, содержащие пергалоидные анионы, имеют более низкие вязкости, чем соответствующие галоидсодержащие ионные жидкости, и являются гидрофобными, образующими две стабильные фазы с водой.

### Сущность изобретения

Данное изобретение основано на установлении того факта, что ионные жидкости, содержащие пергалоидные анионы, могут растворять металлы и соединения металлов без необходимости применения дополнительных растворителей и/или окисляющих агентов.

Согласно первому аспекту данное изобретение предусматривает способ растворения металла, включающий kontaktирование металла с ионной жидкостью, имеющей формулу:



где  $[\text{Cat}^+]$  обозначает один или более катионов; и

$[\text{X}^-]$  обозначает один или более пергалоидных анионов.

Применение ионных жидкостей, содержащих пергалоидные анионы, обеспечивает ряд преимуществ по сравнению с ионными жидкостями, которые ранее применяли для растворения металлов и соединений металлов. В частности, ионные жидкости, содержащие пергалоидные анионы, стабильны к

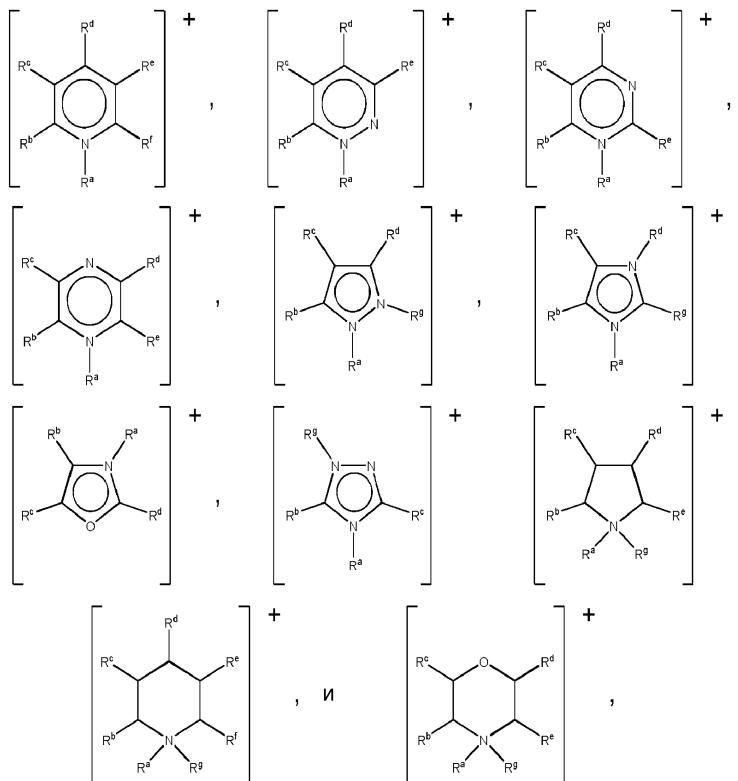
воздуху и влаге в противоположность ионным галоидалюминатным жидкостям, не стабильным к воздуху и влаге, которые использовались для электрорасторения металлов.

Кроме того, ионные жидкости, содержащие пергалоидные анионы, являются обычно гидрофобными и поэтому пригодны для экстракции металлов из соединений металлов из водных растворов. В отличие от них системы на основе гидросульфатов для выщелачивания золотых и серебряных руд, системы на основе нитратов для обработки ядерного топлива и сильные эвтектические жидкости на основе холинхлорида, описанные выше, содержат ионные жидкости, которые смешиваются с водой. Таким образом, данное изобретение предусматривает неводную и несмешивающуюся с растворителями систему для растворения металлов и соединений, содержащих металлы.

В соответствии со способом согласно данному изобретению  $[X^-]$  предпочтительно представляет собой один или более пергалоидных анионов, выбранных из  $[I_3^-]$ ,  $[BrI_2^-]$ ,  $[Br_2I^-]$ ,  $[ClI_2^{2-}]$ ,  $[Br_3^-]$ ,  $[ClBr_2^-]$ ,  $[BrCl_2^-]$ ,  $[ICl_2^-]$  или  $[Cl_3^-]$ ; более предпочтительно  $[X^-]$  представляет собой один или более пергалоидных анионов, выбранных из  $[BrI_2^-]$ ,  $[Br_2I^-]$ ,  $[ClI_2^{2-}]$ ,  $[ClBr_2^-]$ , или  $[BrCl_2^-]$ ; еще более предпочтительно, когда  $[X^-]$  представляет собой один или более пергалоидных анионов, выбранных из  $[Br_2I^-]$ ,  $[ClBr_2^-]$  или  $[BrCl_2^-]$ ; и наиболее предпочтительно  $[X^-]$  обозначает  $[ClBr_2^-]$ . Согласно другому варианту  $[X^-]$  представляет собой один или более пергалоидных анионов, выбранных из  $[I_3^-]$ ,  $[Br_3^-]$ ,  $[ClBr_2^-]$  или  $[Cl_3^-]$ , более предпочтительно, когда он обозначает  $[Br_3^-]$ .

В соответствии с данным изобретением  $[Cat^+]$  может быть катионом, выбранным из аммония, азанулинения, азатиазолия, бензимидазолия, бензофурания, бензотиазолия, боролия, циннолиния, диазабицикло[2.2.1]гептана, диазабицикло[3.1.1]октана, диазабициклоундекана, дитиазолия, фурания, гуанидиния, имидазолия, индазолия, индолиния, индолия, морфолиния, оксаборолия, оксафосфолия, оксазиния, оксазолия, изо-оксазолия, оксатиазолия, пентазолия, фосфолия, фосфония, фталазиния, пиперазиния, пиперидиния, пириания, пиразиния, пиразолия, пиридазиния, пиридина, пиридиния, пиридиния, пирролидиния, пирролия, хиназолиния, хинолиния, изо-хинолиния, хинокалиния, селенозолия, сульфония, тетразолия, изотиадизолия, тиазиния, тиазолия, тиофения, тиурония, триазадецения, триазиния, триазолия, изотиазолия и урония.

Согласно другому варианту  $[Cat^+]$  представляет собой четвертичный азотсодержащий гетероциклический катион, выбранный из:



где  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  каждый независимо выбран из водорода, линейной или разветвленной  $C_1-C_{30}$ -алкильной группы,  $C_3-C_8$ -циклоалкильной группы или  $C_6-C_{10}$ -арильной группы или любые два из  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  и  $R^f$ , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь  $-(CH_2)_q$ , где  $q$  равен величине от 3 до 6; и

где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из  $C_1-C_6$ -алокси,  $C_2-C_{12}$ -алкоксиалкоокси,  $C_3-C_8$ -циклоалкила,  $C_6-C_{10}$ -арила,  $C_7-C_{10}$ -алкарила,  $C_7-C_{10}$ -аралкила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2R^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-C(O)R^x$ ,  $-C(S)R^x$ ,  $-CS_2R^x$ ,  $-SC(S)R^x$ ,  $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(O)O(C_1-C_6)$ алкила.

$C_6$ )алкила,  $-OS(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-S-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-NR^xC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(O)OR^y$ ,  $-OC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)OR^y$ ,  $-OC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)SR^y$ ,  $-SC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^1C(S)NR^yR^z$ ,  $-C(O)NR^yR^z$ ,  $-C(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^yR^z$  или гетероциклической группы, где  $R^x$ ,  $R^y$  и  $R^z$  независимо выбраны из водорода или  $C_1-C_6$ -алкила.

Более предпочтительно, когда  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  и  $R^g$  каждый независимо выбирается из водорода, линейной или разветвленной  $C_1-C_{20}$ -алкильной группы,  $C_3-C_6$ -циклоалкильной группы или  $C_6$ арильной группы, при этом указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из  $C_1-C_6$ -алкоксии,  $C_2-C_{12}$ -алкоксиалкоксии,  $C_3-C_8$ -циклоалкила,  $C_6-C_{10}$ -арила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2(C_1-C_6)$ алкила,  $-OC(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $C_6-C_{10}$ -арила и  $C_7-C_{10}$ -алкарила.

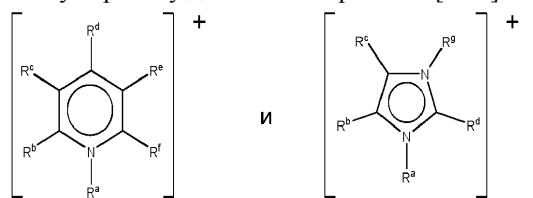
$R^a$  предпочтительно выбран из линейного или разветвленного  $C_1-C_{30}$ -алкила, более предпочтительно из линейного или разветвленного  $C_2-C_{20}$ -алкила, еще более предпочтительно из линейного или разветвленного  $C_7-C_{10}$ -алкила и, наиболее предпочтительно, из линейного или разветвленного  $C_1-C_5$ -алкила. Другие примеры включают  $R^a$ , выбранные из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-декила, н-ундекила, н-додецила, н-тридекила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила.

В катионах, содержащих группу  $R^g$ , эта группа предпочтительно выбирается из линейного или разветвленного  $C_7-C_{10}$ -алкила, более предпочтительно линейного или разветвленного  $C_1-C_5$ -алкила и, наиболее предпочтительно,  $R^g$  представляет собой метильную группу.

В катионах, содержащих  $R^a$  и  $R^g$ ,  $R^a$  и  $R^g$  каждый предпочтительно выбран из  $C_1-C_{30}$ -линейного или разветвленного алкила и один из  $R^a$  и  $R^g$  может также быть водородом. Более предпочтительно, один из  $R^a$  и  $R^g$  может быть выбран из линейного или разветвленного  $C_1-C_{10}$ -алкила, еще более предпочтительно из линейного или разветвленного  $C_1-C_5$ -алкила и, наиболее предпочтительно из линейного или разветвленного  $C_2-C_5$ -алкила, а другой из  $R^a$  и  $R^g$  может быть выбран из линейных или разветвленных  $C_7-C_{10}$ -алкилов, более предпочтительно из линейных или разветвленных  $C_1-C_5$ -алкилов и, наиболее предпочтительно, может быть метильной группой. Согласно другому предпочтительному варианту  $R^a$  и  $R^g$  каждый может быть независимо выбран из линейных или разветвленных  $C_1-C_{30}$ -алкилов и  $C_1-C_{15}$ -алкоксиалкоксии.

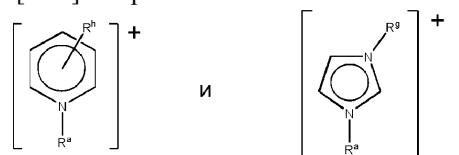
Согласно другим предпочтительным вариантам  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  и  $R^f$  независимо выбраны из водорода и линейных или разветвленных  $C_7-C_{10}$ -алкилов и, более предпочтительно,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$  и  $R^f$  обозначают водород.

Согласно предпочтительному варианту данного изобретения  $[Cat^+]$  выбран из:



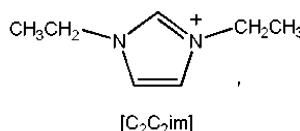
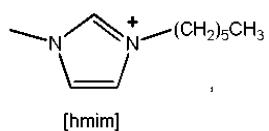
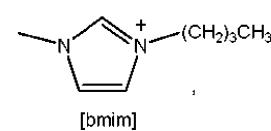
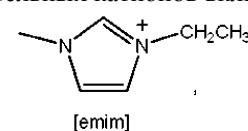
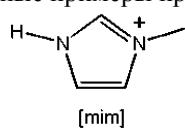
где  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  имеют значения, указанные выше.

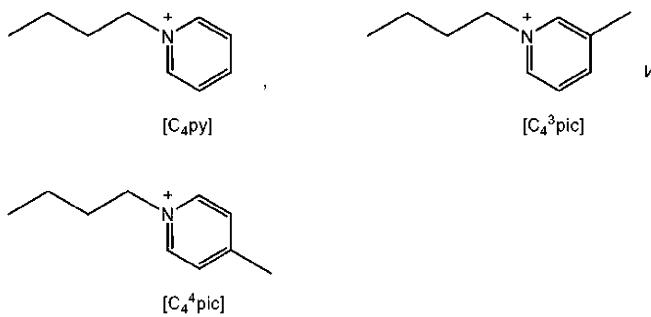
Более предпочтительно, когда  $[Cat^+]$  выбран из:



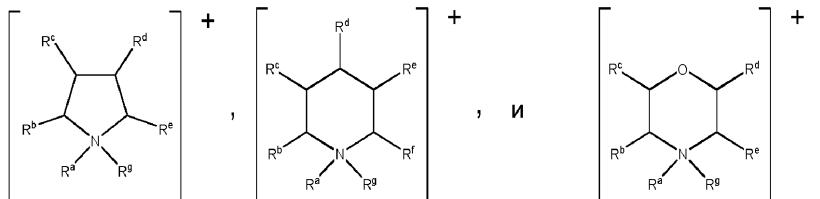
где  $R^a$  и  $R^g$  имеют значения, указанные выше и  $R^h$  обозначает водород или метильную группу.

Конкретные примеры предпочтительных катионов включают:



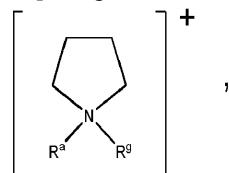


Согласно другому предпочтительному варианту  $[\text{Cat}^+]$  выбран из:



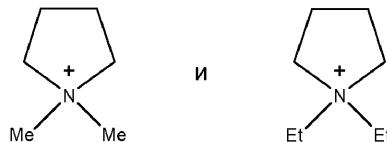
где  $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$  и  $R^g$  имеют значения, указанные выше.

Еще более предпочтительно, когда  $[\text{Cat}^+]$  выбран из:

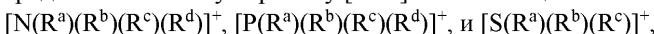


где  $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$  и  $R^g$  имеют значения, указанные выше.

Конкретные примеры предпочтительных катионов включают:



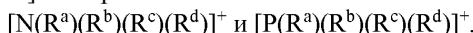
Согласно другому предпочтительному варианту  $[\text{Cat}^+]$  является ациклическим катионом формулы:



где  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  каждый независимо выбран из водорода, линейной или разветвленной  $C_{1-C_{30}}$ -алкильной группы,  $C_3-C_8$ -циклоалкильной группы или  $C_6-C_{10}$ -арильной группы или любые два из  $R^b, R^c, R^d, R^e$  и  $R^f$ , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь  $-(CH_2)_q$ , где  $q$  равен величине от 3 до 6; и

где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из  $C_{1-C_6}$ -аллокси,  $C_2-C_{12}$ -алкоксиалкокси,  $C_3-C_8$ -циклоалкила,  $C_6-C_{10}$ -арила,  $C_7-C_{10}$ -алкарила,  $C_7-C_{10}$ -аралкила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2R^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-C(O)R^x$ ,  $-C(S)R^x$ ,  $-CS_2R^x$ ,  $-SC(S)R^x$ ,  $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(O)O(C_1-C_6)$ алкила,  $-OS(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-S-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-NR^xC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(O)OR^y$ ,  $-OC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)OR^y$ ,  $-OC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)SR^y$ ,  $-SC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^1C(S)NR^yR^z$ ,  $-C(O)NR^yR^z$ ,  $-C(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^yR^z$  или гетероциклической группы, где  $R^x, R^y$  и  $R^z$  независимо выбраны из водорода или  $C_1-C_6$ -алкила и где один из  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  могут также обозначать водород.

Более предпочтительно  $[\text{Cat}^+]$  выбирают из:



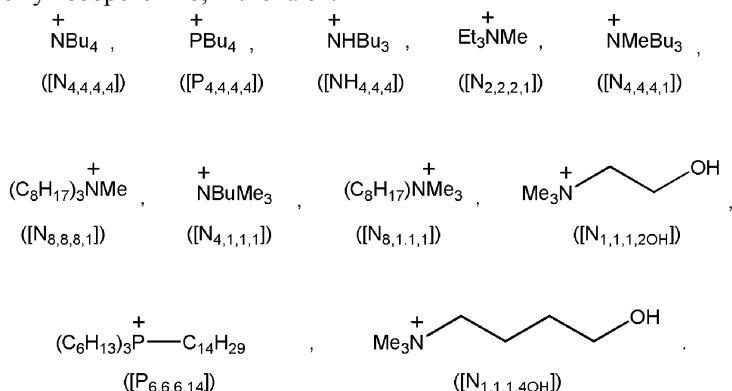
где  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  каждый независимо выбран из линейной или разветвленной  $C_{1-C_{15}}$ -алкильной группы,  $C_3-C_6$ -циклоалькильной группы или  $C_6$ -арильной группы, при этом указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из  $C_1-C_6$ -аллокси,  $C_2-C_{12}$ -алкоксиалкокси,  $C_3-C_8$ -циклоалкила,  $C_6-C_{10}$ -арила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2(C_1-C_6)$ алкила,  $-OC(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $C_6-C_{10}$ -арила и  $C_7-C_{10}$ -алкарила и где один из  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  может также обозначать водород.

Другие примеры включают такие катионы, где  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  независимо выбраны из метила, этила, н-пропила, н-бутила, н-пентила, н-гексила, н-гептила, н-октила, н-нонила, н-декила, н-ундекила, н-додецила, н-тридекила, н-тетрадецила, н-пентадецила, н-гексадецила, н-гептадецила и н-октадецила. Более предпочтительно, когда две или более, наиболее предпочтительно три или более из  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  независимо выбраны из метила, этила, пропила и бутила.

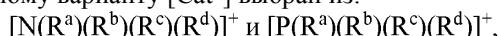
Согласно еще одному предпочтительному варианту  $R^b, R^c$  и  $R^d$  каждый обозначает одну и ту же ал-

кильную группу, выбранную из метила, этила, н-бутила и н-октила, и R<sup>a</sup> выбран из водорода, метила, н-бутила, н-октила, н-тетрадецила, 2 - гидроксиэтила или 4 - гидрокси - н-бутила.

Конкретные примеры предпочтительных катионов аммония и фосфония, пригодных для использования согласно данному изобретению, включают:

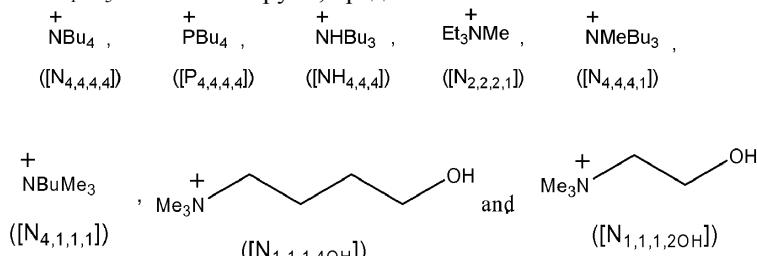


Согласно предпочтительному варианту [Cat<sup>+</sup>] выбран из:



где R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> каждый независимо выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкильных групп.

Согласно предпочтительному варианту, когда R<sup>a</sup>, R<sup>b</sup>, R<sup>c</sup> и R<sup>d</sup> каждый независимо выбран из линейных или разветвленных C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-алкильных групп, предпочтительными катионами являются:



Данное изобретение не ограничено ионными жидкостями, содержащими катионы, имеющие только один заряд. Формула [Cat<sup>+</sup>][X<sup>-</sup>] охватывает ионные жидкости, содержащие, например, катионы с двойными, тройными или четверьми зарядами. Следовательно, относительные стехиометрические количества [Cat<sup>+</sup>] и [X<sup>-</sup>] в ионной жидкости не являются фиксированными и могут варьироваться в зависимости от величины зарядов. Например, формула [Cat<sup>+</sup>][X<sup>-</sup>] охватывает ионные жидкости формул [Cat<sup>2+</sup>][X]<sub>2</sub>, [Cat<sup>3+</sup>][X]<sub>3</sub>, и т.д. Кроме того, [Cat<sup>+</sup>] может быть одним катионом или смесью более чем одного катиона.

Ионные жидкости согласно данному изобретению предпочтительно имеют точку плавления равную 250°C или менее, более предпочтительно равную 150°C или менее, еще более предпочтительно равную 100°C или менее, еще более предпочтительно равную 80°C или менее и, наиболее предпочтительно, когда ионная жидкость имеет точку плавления ниже 30°C. Однако, любое соединение, которое является солью (то есть состоит из катиона и аниона) и которое является жидким при рабочих температуре и давлении процесса, может считаться ионной жидкостью для целей данного изобретения.

Как отмечено выше, из уровня техники хорошо известно, что свойства ионных жидкостей могут быть "настроены" путем изменения природы катионов и анионов. В частности, по способам по изобретению структура катиона или катионов может быть выбрана таким образом, чтобы получить ионную жидкость, обладающую желаемыми реологическими и физическими свойствами, такими как жидкое состояние, точка плавления, вязкость, гидрофобность и липофильность. Принципы выбора подходящих катионов при получении ионных жидкостей, имеющих конкретные свойства, хорошо известны и могут быть легко использованы специалистом в данной области.

Согласно одному предпочтительному варианту ионная жидкость является гидрофобной.

Используемый в данной заявке термин "металл" следует понимать как включающий элементарные металлы и сплавы металлов с состоянием окисления равным 0, и соединения металлов, такие как окислы металлов или сульфиды металлов с состоянием окисления равным 0. Кроме того, металл может быть соединен с другими веществами, например, металл может быть в виде металлической руды, металл может содержать газообразный или жидкий углеводород или металл может содержаться в водном растворе или суспензии.

Термин "металл" может также охватывать металлоиды, которые при осуществлении способа по изобретению ведут себя так же, как металлы. Таким образом, термин "металл" следует понимать как включающий кремний, германий, мышьяк, селен, сурьму, теллур и полоний и их соединения, а также щелочные металлы, щелочноземельные металлы, переходные металлы, лантаниды, актиниды, алюминий, индий, олово, таллий, свинец и висмут и их соединения.

Предпочтительно, когда металл включает один или более металлов, выбранных из кремния германия, мышьяка, селена, сурьмы, теллура и полония, переходных металлов, лантанидов, актинидов, алюминия, индия, олова, таллия, свинца и висмута.

Согласно одному из вариантов способ по изобретению может быть использован для растворения драгоценного металла, выбранного из золота, серебра, платины, палладия, родия и иридия.

Согласно другому варианту способ по изобретению может быть использован для растворения токсичного тяжелого металла, выбранного из кадмия, ртути, индия, таллия, германия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы, висмута, селена, теллура и полония. В частности этот способ может быть применен для растворения ртути.

Согласно еще одному варианту способ по изобретению может быть применен для растворения металла, выбранного из кремния и германия.

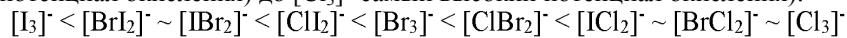
Согласно другому варианту способ по изобретению может быть использован для растворения металла, выбранного из лантанидов и актинидов.

Согласно еще одному варианту способ по изобретению может быть применен для растворения радиоактивного металла, выбранного из технеция, прометия, висмута, полония и актинидов.

Согласно одному варианту изобретения предпочтительно, чтобы металл вначале был в состоянии окисления ниже максимального состояния окисления металла (например, 0, +1 или +2) и окисляется при контакте с ионной жидкостью до более высокого состояния окисления с сопутствующим восстановлением пергалоидных анионов до анионов с тремя атомами галоида. Согласно предпочтительному варианту металл лучше растворяется в ионной жидкости после окисления до более высокого состояния окисления. Согласно еще одному предпочтительному варианту металл в высоком состоянии окисления образует комплексный ион с одним или более галоидсодержащих анионов, которые образовались при восстановлении пергалоидных анионов, более предпочтительным комплексным ионом является галометаллат - анионом. Например, элементарная ртуть (0) реагирует с такой ионной жидкостью, как 1-бутил-3-метилический дазолий трибромид с образованием катионов ртути (II), которые образуют комплекс с анионами бромида с образованием аниона броммеркурата (II).

Не основываясь на какой-либо конкретной теории, полагают, что ионные жидкости, содержащие ионы пергалоидных соединений, могут окислять металлы и соединения металлов и что ионы галоидов, образовавшиеся на стадии окисления, могут координироваться с окисленным металлом и облегчать растворение окисляемого металла в ионной жидкости.

Растворение металлов в ионных жидкостях при осуществлении способа окисления металла с низкой степенью окисления до металла с более высокой степенью окисления основано на способности пергалоидного аниона, содержащегося в ионной жидкости окислять металл. Хорошо известно, что окисляющая способность галогенов имеет следующий порядок:  $\text{Cl}_2 > \text{ClBr} > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ , а окислительно-восстановительные потенциалы полуэлемента многих металлов известны из электрохимического ряда (см., например, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87<sup>th</sup> Ed., CRC Press, 2006). Окислительная способность растворителя, ионной жидкости, может быть модифицирована и может контролироваться путем соответствующего выбора галоидов пергалоидного аниона. В общем, металлы могут быть растворены, если металл способен окисляться соответствующим анионом, находящимся в ионной жидкости. Специалист в данной области легко может выбрать ионные жидкости с потенциалом окисления достаточным для окисления конкретного металла путем выбора подходящего пергалоидного соединения для ионной жидкости. Ниже приводится ряд, показывающий увеличение окислительных потенциалов пергалоидных анионов от  $[\text{I}_3]^-$  (самый низкий потенциал окисления) до  $[\text{Cl}_3]^-$  (самый высокий потенциал окисления):



В соответствии с данным изобретением металл контактирует с ионной жидкостью при температуре от -80°C до 200°C, предпочтительно от 0°C до 150°C и, наиболее предпочтительно, от 20°C до 100°C.

Растворение металлов обычно ускоряется, когда металл контактирует с ионной жидкостью при повышенной температуре.

Металл предпочтительно контактирует с ионной жидкостью при атмосферном давлении (около 100 кПа), хотя, если это желательно, давление может быть выше или ниже атмосферного давления. Например, способ можно осуществлять при давлении от 10 кПа до 10000 кПа, более предпочтительно от 20 кПа до 1000 кПа, еще более предпочтительно от 50 до 200 кПа и, наиболее предпочтительно, от 80 до 120 кПа. Однако, как отмечено выше, ионная жидкость должна быть в жидком состоянии при рабочих температуре и давлении процесса согласно данному изобретению. Следовательно, для специалиста очевидно, что такие величины температуры и давления в некоторых случаях будут ограничены температурой и давлением, при которых применяемая ионная жидкость находится в жидком виде.

Мольное отношение атомов металла к пергалоидным анионам в ионной жидкости предпочтительно находится в пределах от 1:0,5 до 1:10000, более предпочтительно о 1:1 до 1:1000, еще более предпочтительно от 1:1 до 1:100 и, наиболее предпочтительно, от 1:1 до 1:10.

Согласно одному варианту данного изобретения растворению металла в ионной жидкости способствует перемешивание смеси ионной жидкости и металла, например, путем размешивания, встряхивания,

перемешивания с применением вортекса, перемешивания ультразвуком.

Согласно другому аспекту данное изобретение предусматривает способ регенерации отработанного ядерного топлива, содержащего радиоактивный металл, который включает растворение радиоактивного металла в ионной жидкости, описанной выше. Отработанное ядерное топливо может содержать окись актинида и, наиболее предпочтительно, когда окись актинида представляет собой окись урана и/или окись плутония.

Согласно другому предпочтительному варианту отработанное ядерное топливо включает материалы оболочки, содержащие металлы, которые растворены вместе с радиоактивным металлом. Материалы оболочки ядерного топлива, которые могут быть растворены согласно этому аспекту изобретения, включают сплавы циркония.

Согласно другому аспекту данное изобретение предусматривает способ удаления металлов из металлсодержащих материалов, включающий контактирование металлсодержащего материала с ионной жидкостью, описанной выше. В соответствии с этим аспектом изобретения металлсодержащий материал может быть газообразным, жидким или твердым и может включать любой металл, описанный выше.

Согласно одному из вариантов металлсодержащий материал представляет металлсодержащий газообразный углеводород, такой как природный газ и/или нефтяной газ. Например, токсичные и тяжелые металлы, такие как ртуть, могут быть удалены из газообразных углеводородов в соответствии с этим аспектом данного изобретения.

Согласно еще одному варианту металлсодержащий материал представляет собой металлсодержащий жидкий углеводород. Примеры металлсодержащих жидких углеводородов, которые могут быть обработаны в соответствии с этим аспектом данного изобретения, включают сжиженный природный газ, легкие дистиллаты, например, представляющие собой жидкий нефтяной газ, газолин и/или нафту; конденсаты природного газа; средние дистиллаты, например, представляющие собой керосин и/или дизель; тяжелые дистиллаты, например, котельное топливо и сырья нефти.

Согласно другому варианту металлсодержащее вещество представляет собой металлсодержащую жидкость на водной основе. Этот аспект данного изобретения может быть применен для восстановления грунтовых вод, загрязненных металлами; для выделения металлов из водных продуктов выщелачивания, содержащих металлы, вымытые из минеральных руд с применением водных выщелачивающих агентов; для выделения ценных металлических катализаторов, таких как катализаторы на основе переходных металлов, из водных растворов катализаторов; или для восстановления водных побочных продуктов переработки или регенерации ядерного топлива.

Согласно еще одному варианту металлсодержащий материал представляет собой металлсодержащий твердый продукт. Металлсодержащие минеральные руды могут быть обработаны ионной жидкостью, описанной выше, для выщелачивания металлов, например, ценных металлов, из руды. Этот аспект изобретения может быть также использован для выделения ценных и/или тяжелых металлов из использованных электронных приборов, таких как печатные платы и компоненты электронных приборов и других использованных потребительских товаров. Этот аспект изобретения может быть также использован для регенерации металлов из катализаторов на твердых носителях, например, переходных металлов, таких как платина, палладий, радий, иридий, рутений, осмий.

Согласно другому аспекту данного изобретения предусмотрен способ травления поверхности металлоида, включающий контактирование обрабатываемой поверхности металлоида с ионной жидкостью, описанной выше. Травление металлоидов согласно этому способу по изобретению может быть использовано в производстве микроэлектромеханических систем (MEMS) и металлоидных полупроводников. Согласно этому аспекту изобретения предпочтительно, когда металлоидный полупроводник содержит кремний и/или галлий.

Согласно еще одному аспекту данное изобретение предусматривает новые композиции на основе металла и ионной жидкости, получаемые способом, включающим контактирование металла с ионной жидкостью, имеющей формулу:

$$[\text{Cat}^+][\text{X}^-]$$

где  $[\text{Cat}^+]$  обозначает один или более катионов, описанных выше; и

$[\text{X}^-]$  обозначает один или более пергалоидных анионов, описанных выше,

при этом ионная жидкость не содержит дополнительных растворителей и/или оксидантов.

Согласно еще одному аспекту предусмотрена ионная жидкость, содержащая комплексный анион галоидметаллата, получаемый из ионной жидкости, содержащей пергалоидный анион, описанный выше.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,05:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,1:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,2:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворен-

ный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,4:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,6:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,8:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 0,9:1.

Композиции металл-ионная жидкость могут характеризоваться мольным отношением растворенный металл : ионная жидкость, равным по меньшей мере 1:1.

Далее, различные аспекты данного изобретения будут описаны в примерах.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

### Примеры

Пример 1: Получение ионных жидкостей на основе пергалоидных соединений.

Ионные жидкости со смешанными пергалоидными анионами ( $[XY_2]^-$ , где X=Cl или Br и Y=Br или I) получали с катионами диалкилимидазолия, тетраалкиламмония, тетраалкилфосфония и алкилметилпирдиния (см. табл. 1) по следующему описанному в литературе методу. Вкратце, этот метод включал добавление жидкого брома или твердого иода к соответствующему количеству соли галоидного соединения с получением желаемого молярного отношения равного 1:1 и пергалоидных анионов. Эти смеси перемешивали при комнатной температуре в течение ночи, получая соответствующие ионные жидкости, которые были охарактеризованы методами масс-спектрометрии и гравиметрического анализа (TGA).

Масс-спектрометрия показала наличие масс ионов для катиона ( $[Q]^+$ ) и пергалоидных анионов ( $[XY_2]^-$ ) в каждом случае. TGA показал, что летучесть галоида значительно уменьшалась при введении в ионную жидкость. Потери масс в интервале температур от 150 до 300°C, что соответствовало первоначальной потере наиболее летучего дигалоида в ионной жидкости (Br<sub>2</sub> или ClBr) и было связано с термическим разложением органической галоидсодержащей соли при известной из литературы температуре разложения.

Таблица 1

Полученные ионные жидкости и их физическое состояние

Катион <sup>a</sup>	Анион	Физическое состояние при комнатной температуре	Термостабильность (определенная TGA)
$[C_4mim]^+$	$[BrI_2]^-$	Жидкость	208 °C
$[C_4mim]^+$	$[Br_3]^-$	Жидкость	185 °C
$[C_4mim]^+$	$[ClI_2]^-$	Жидкость	205 °C
$[C_4mim]^+$	$[ClBr_2]^-$	Жидкость	152 °C
$[P_{6,6,6,14}]^+$	$[ClBr_2]^-$	Жидкость	194 °C
$[C_2C_2im]^+$	$[Br_3]^-$	Жидкость	156 °C
$[N_{4,4,4,1}]^+$	$[Br_3]^-$	Кристаллический	176 °C
$[C_4^4pic]^+$	$[Br_3]^-$	Кристаллический	155 °C

<sup>a</sup> $[C_4mim]^+$ =1-бутил-3-метилимидазолий;  $[P_{6,6,6,14}]^+$ =тригексилтетрадецилфосфоний;  $[C_2C_2im]^+$ =1,3-диэтилимидазолий;  $[N_{4,4,4,1}]^+$ =трибутилметиламмоний;  $[C_4^4pic]^+$ =1-бутил-4-метилпирдиний (4-пиколиний).

Сравнительный пример 2: Растворимость брома в ионных жидкостях, не содержащих атомы галоида.

Было установлено, что бром не полностью смешивается в мольном отношении 1:1 ни с 1-бутилпирдиния бистрифлимином, ни с 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфатом, при условиях окружающей среды было отмечено интенсивное выделение паров брома из смесей ионная жидкость/бром.

Пример 3: Растворение металлов.

Ряд образцов порошкообразных элементарных металлов (примерно 0,1 г каждого образца, точно взвешенного) смешивали с 1-бутил-3-метилимидазолия трибромидом (1,0 мл), получая смеси примерно 5 вес.% металла с ионной жидкостью. Эти смеси перемешивали при нагревании до 60°C в течение 72 ч, затем охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали через нейлоновые фильтры (2 мк). Примерно 0,1 г фильтрата каждого образца точно взвешивали и помещали в 50 мл 5% (вес./вес.) азотной кислоты и определяли содержание металла, применяя индуктивно-связанную плазму. Количество металла, растворенного в ионной жидкости, для каждого образца приведено в табл. 2.

Таблица 2  
Результаты, полученные при растворении металлов

Металл	Количество (%) металла, растворимого в ионной жидкости
Алюминий	5
Хром	49
Медь	94
Железо	71
Сурьма	98
Титан	Следы
Вольфрам	7

Пример 4: Качественное определение солюбилизации ртути.

Качественный скрининг растворимости ртути в ионных жидкостях проводили путем визуального наблюдения за состоянием капли ртути (примерно 0,05 г), которая была смешана с примерно 1 - 2 мл ионной жидкости при комнатной температуре и при температуре 60°C. При полном растворении ртути при этих условиях концентрация ртути должна составить примерно 25 - 50000 м. д. (примерно 5 мол. %).

Таблица 3

Скрининг ионной жидкости на основе пергалоидного соединения и растворимость ртути

Катион <sup>a</sup>	Анион	Растворимость ртути <sup>b</sup>
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	[BrI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Не растворяется
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	[Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Растворяется
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	[ClI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Не растворяется
[C <sub>4</sub> mim] <sup>+</sup>	[ClBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Растворяется
[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sup>+</sup>	[ClBr <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Растворяется
[C <sub>2</sub> C <sub>2</sub> mim] <sup>+</sup>	[Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Растворяется
[N <sub>4,4,4,1</sub> ] <sup>+</sup>	[Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	Растворяется
[C <sub>4</sub> <sup>4</sup> pic] <sup>+</sup>	[Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	При условиях опыта твердое состояние

<sup>a</sup>[C<sub>4</sub>mim]<sup>+</sup>=1-бутил-3-метилимидазолий; [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sup>+</sup>=тригексилтетрадецилfosфоний; [C<sub>2</sub>C<sub>2</sub>mim]<sup>+</sup>=1,3-диэтилимидазолий; [N<sub>4,4,4,1</sub>]<sup>+</sup>=трибутилметиламмоний; [C<sub>4</sub><sup>4</sup>pic]<sup>+</sup>=1-бутил-4-метилпиридиний (4-пиколиний). <sup>b</sup>Около 0,05 г ртути контактировало с 1-2 мл ионной жидкости, растворимость ртути равна по меньшей мере 25000 м. д.

Пример 5: Растворение массы ртути.

Элементарную ртуть (1,213 г, 6,05 ммоль) добавляли к 1-бутил-3-метилимидазолия трибромиду (4,52 г, 12,1 ммоль) и нагревали при температуре 70°C при перемешивании в герметичном сосуде. Наблюдали, как плотная капля металлической ртути с течением времени уменьшалась в объеме, через 2 ч ртуть полностью растворилась с получением красного раствора в ионной жидкости. При охлаждении до комнатной температуры осаждения ртути или ртуть содержащих соединений не наблюдалось.

Пример 6: Получение 1-бутил-3-метилимидазолия триброммеркурата (II).

Элементарную ртуть (3,129 г, 15,6 ммоль) добавляли к 1-бутил-3-метилимидазолия трибромиду (5,91 г, 15,6 ммоль) и нагревали до температуры 70°C при перемешивании в герметичном сосуде. Наблюдали, как плотная капля металлической ртути уменьшалась в объеме с течением времени, и через 4 ч ртуть полностью растворилась с изменением цвета ионной жидкости от темно-красного до бледно-желтого при полном растворении ртути и превращении анионов трибромида в анионы триброммеркурата (II). При охлаждении новая ионная жидкость, 1-бутил-3-метилимидазолия триброммеркурат (II) кристаллизовался с получением бледно-желтого твердого вещества при 40°C.

Пример 7: Получение бис-(1,3-диэтилимидазолий)тетраброммеркурата (II).

Элементарную ртуть добавляли к 1,3-диэтилимидазолия трибромиду и нагревали при температуре 70°C при перемешивании в герметичном сосуде. Наблюдали, как плотная капля металлической ртути уменьшалась в объеме с течением времени, и через 4 ч ртуть полностью растворилась в ионной жидкости красного цвета. Охлаждение до комнатной температуры и выдержка привели к образованию кристаллов в ионной жидкости, которые выделяли, методом рентгеноструктурного анализа единичного кристалла показал, что образовался бис-(1,3-диэтилимидазолий)тетраброммеркурат (II).

Пример 8: Растворение ртути в ионных жидкостях пергалоидных соединений, содержащих йод.

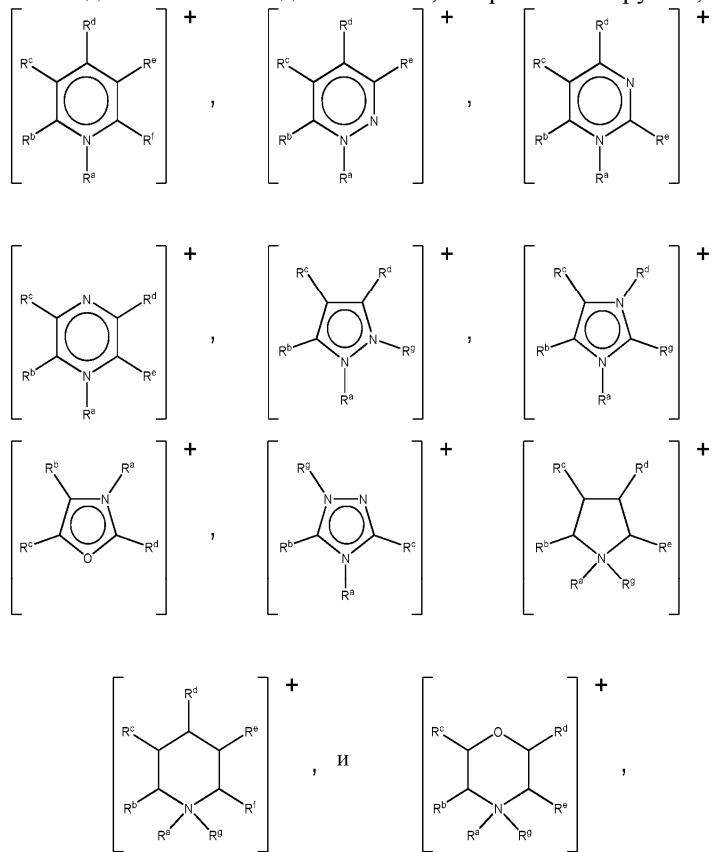
В ионных жидкостях пергалоидных соединений на основе иода  $[C_4mim][ClI_2]$  и  $[C_4mim][BrI_2]$  или 1-бутилпиридиния-бис-трифлимиде или 1-бутил-3-метилимидазолия гидросульфате, не наблюдалось растворения элементарной ртути при условиях, описанных в примере 4.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ экстракции металлов и соединений металлов из водных растворов, включающий приведение в контакт водного раствора с ионной жидкостью, имеющей формулу:



где  $[Cat^+]$  обозначает один или более видов катионов, выбранных из группы, состоящей из:



где  $R^a, R^b, R^c, R^d, R^e, R^f$  и  $R^g$  каждый независимо выбран из водорода, линейной или разветвленной  $C_1-C_{30}$ -алкильной группы,  $C_3-C_8$ -циклоалкильной группы или  $C_6-C_{10}$ -арильной группы или любые два из  $R^b, R^c, R^d, R^e$  и  $R^f$ , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь  $-(CH_2)_q$ , где  $q$  равен величине от 3 до 6; и

где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из  $C_1-C_6$ -алокси,  $C_2-C_{12}$ -алкоксиалокси,  $C_3-C_8$ -циклоалкила,  $C_6-C_{10}$ -арила,  $C_7-C_{10}$ -алкарила,  $C_7-C_{10}$ -аралкила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2R^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-C(O)R^x$ ,  $-C(S)R^x$ ,  $-CS_2R^x$ ,  $-SC(S)R^x$ ,  $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-S-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-NR^xC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(O)OR^y$ ,  $-OC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)OR^y$ ,  $-OC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)SR^y$ ,  $-SC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^1C(S)NR^yR^z$ ,  $-C(O)NR^yR^z$ ,  $-C(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^yR^z$  или гетероциклической группы, где  $R^x, R^y$  и  $R^z$  независимо выбраны из водорода или  $C_1-C_6$ -алкила, или выбран из группы, состоящей из:



где  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  каждый независимо выбран из водорода, линейной или разветвленной  $C_1-C_{30}$ -алкильной группы,  $C_3-C_8$ -циклоалкильной группы или  $C_6-C_{10}$ -арильной группы или любые два из  $R^b, R^c, R^d, R^e$  и  $R^f$ , присоединенные к соседним атомам углерода, образуют метиленовую цепь  $-(CH_2)_q$ , где  $q$  равен величине от 3 до 6; и где указанные алкильные, циклоалкильные или арильные группы или указанная метиленовая цепь являются незамещенными или могут быть замещены одной-тремя группами, выбранными из  $C_1-C_6$ -алокси,  $C_2-C_{12}$ -алкоксиалокси,  $C_3-C_8$ -циклоалкила,  $C_6-C_{10}$ -арила,  $C_7-C_{10}$ -алкарила,  $C_7-C_{10}$ -аралкила,  $-CN$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NO_2$ ,  $-CO_2R^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-C(O)R^x$ ,  $-C(S)R^x$ ,  $-CS_2R^x$ ,  $-SC(S)R^x$ ,  $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-OS(O)(C_1-C_6)$ алкила,  $-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-S-S(C_1-C_6)$ алкила,  $-NR^xC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(O)OR^y$ ,  $-OC(O)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)OR^y$ ,  $-OC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^xC(S)SR^y$ ,  $-SC(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^1C(S)NR^yR^z$ ,  $-C(O)NR^yR^z$ ,  $-C(S)NR^yR^z$ ,  $-NR^yR^z$  или гетероциклической группы, где  $R^x, R^y$  и  $R^z$  независимо выбраны из водорода или  $C_1-C_6$ -алкила и где не более одного из  $R^a, R^b, R^c$  и  $R^d$  представляют собой водород, и

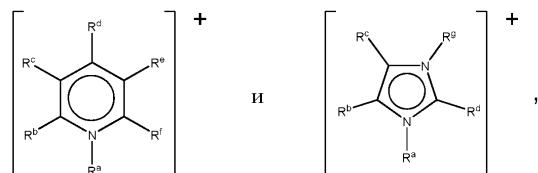
$[X^-]$  обозначает один или более пергалоидных анионов, выбранных из  $[I_3^-]$ ,  $[BrI_2^-]$ ,  $[Br_2I^-]$ ,  $[ClI_2^-]$ ,  $[Br_3^-]$ ,  $[ClBr_2^-]$ ,  $[BrCl_2^-]$ ,  $[ICl_2^-]$  или  $[Cl_3^-]$ ,

при этом ионная жидкость свободна от дополнительных растворителей и окислителей.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что  $[X^-]$  включает по меньшей мере один пергалоидный анион, выбранный из  $[BrI_2^-]$ ,  $[Br_2I^-]$ ,  $[ClI_2^-]$ ,  $[ClBr_2^-]$ ,  $[BrCl_2^-]$  или  $[ICl_2^-]$ .

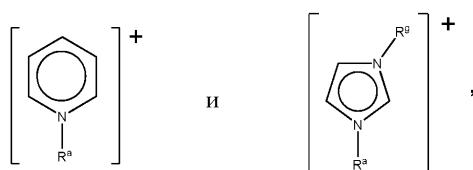
3. Способ по п.1, отличающийся тем, что  $[X^-]$  включает по меньшей мере один пергалоидный анион, выбранный из  $[I_3^-]$ ,  $[Br_3^-]$  или  $[Cl_3^-]$ .

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что  $[Cat^+]$  обозначает вид катиона, выбранный из группы, состоящей из:



где  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $R^e$ ,  $R^f$  и  $R^g$  имеют значения, указанные в п.1.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что  $[Cat^+]$  обозначает вид катиона, выбранный из группы, состоящей из:



где  $R^a$  и  $R^g$  имеют значения, указанные в п.1.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что ионная жидкость является гидрофобной.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что при реакции с ионной жидкостью металл окисляется от первоначального состояния окисления, которое ниже его максимального состояния окисления, до более высокого состояния окисления.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что металл растворяется в ионной жидкости в большей степени, когда он находится в более высоком состоянии окисления, чем, когда он находится в первоначальном состоянии окисления.

9. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что окисленный металл образует комплексный ион с одним или более галоидными анионами, образовавшимися во время окисления.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что комплексный ион представляет собой анион галоидметаллата.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что металл включает металл, выбранный из переходных металлов, лантанидов, актинидов, алюминия, кремния, германия, мышьяка, селена, индия, олова, сурьмы, теллура, таллия, свинца, висмута или полония.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что металл включает драгоценный металл, выбранный из золота, серебра, платины, палладия, радия и ирида.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что металл включает токсичный тяжелый металл, выбранный из кадмия, ртути, индия, таллия, германия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы, висмута, селена, теллура и полония.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что металл включает ртуть.

15. Способ по п.13, отличающийся тем, что металл включает металл, выбранный из кремния и германия.

16. Способ по п.11, отличающийся тем, что металл включает лантанид или актинид.

17. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что металл включает металл в элементарном виде.

18. Способ по любому из пп.1-16, отличающийся тем, что металл включает окись металла или сульфид металла.

19. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что металл добавляют к ионной жидкости при температуре от  $-80^\circ C$  до  $200^\circ C$ .

20. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что металл добавляют к ионной жидкости при атмосферном давлении.

