

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

Кривобородов Ефрем Георгиевич

**Устойчивость ионных жидкостей под воздействием химических и
физических агентов**

02.00.04 Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, д. х. н., проф.
Наталия Павловна Тарасова

Москва – 2021

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Ионные жидкости.....	10
1.1.1. Фосфониевые ионные жидкости.....	12
1.1.2. Имидазолиевые ионные жидкости.....	14
1.1.2.1. Диалкилфосфатсодержащие имидазолиевые ионные жидкости.....	15
1.1.2.1.1. Физико-химические свойства диалкилфосфатсодержащих имидазолиевых ионных жидкостей.....	16
1.1.3. Применение диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей.....	18
1.1.4. Физико-химическая устойчивость ионных жидкостей.....	22
1.1.4.1. Устойчивость ИЖ под воздействием физических агентов.....	23
1.1.4.1.1. Устойчивость ИЖ под воздействием СВЧ-излучения.....	23
1.1.4.1.2. Устойчивость ИЖ под воздействием γ -излучения.....	30
1.1.5. Химические свойства ионных жидкостей.....	37
1.1.5.1. Взаимодействие ионных жидкостей с веществами в растворах.....	37
1.1.5.1.1. Взаимодействие ионных жидкостей с водой.....	37
1.1.5.1.2. Взаимодействие ионных жидкостей с основаниями.....	38
1.1.5.1.3. Взаимодействие ионных жидкостей с полисахаридами.....	38
1.2. Сера.....	39
1.2.1 Раскрытие цикла S_8	40
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	43
2.1. Используемые реактивы.....	43
2.2. Методика приготовления исследуемых систем.....	46
2.2.1. Приготовление системы «сера-бензол-ИЖ».....	46
2.2.1.1. Приготовление системы «сера-бензол-3- <i>n</i> -бутилметилфосфония диметилфосфат».....	46
2.2.1.2. Приготовление системы «сера-бензол-1,3-диметилимидазолия диметилфосфат».....	46
2.2.1.3. Приготовление системы «сера-бензол-1,3-диметилимидазолия диметилфосфат-формалин».....	46
2.2.2. Подготовка образцов для проведения экспериментов по изучению радиационной стойкости ИЖ под действием γ -облучения.....	47
2.3. Методы анализа.....	47

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	49
3.1. Нагрев ИЖ с помощью СВЧ-излучения.....	49
3.2. Облучение ИЖ γ -квантами.....	59
3.3. Взаимодействие ИЖ с элементной серой.....	60
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	63
4.1. Устойчивость ИЖ под воздействием СВЧ излучения.....	63
4.2. Устойчивость ИЖ под воздействием γ -излучения.....	64
4.3. Взаимодействие ИЖ с элементной серой.....	69
4.3.1. Определение возможности взаимодействия 1,3-диметилимидазолия с элементной серой с помощью квантово-химических расчетов.....	71
4.3.2. Взаимодействие диметилфосфата 3- <i>n</i> -бутилметилфосфония с элементной серой.....	73
4.3.3. Взаимодействие диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой.....	80
4.4. Инициация полимеризация формальдегида (фосфонокси)- олигосульфанидом 1,3-диметилимидазолия.....	90
ВЫВОДЫ.....	97
Список литературы.....	98

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ) – это соли, температура плавления которых ниже 373 К. Они сочетают высокую полярность и растворяющую способность, ионную проводимость, низкую способность к координации и малое давление паров при комнатной температуре. Широкий интервал температур, в котором ИЖ находятся в жидком агрегатном состоянии, и негорючесть делают их привлекательными средами для проведения различных химических превращений, в том числе и технологически значимых.

В настоящее время использование ионных жидкостей признается альтернативой использованию традиционных растворителей. Основываясь на современных литературных данных, можно говорить о большом количестве исследований, направленных на изучения аспектов практического применения ионных жидкостей в различных качествах. Ионные жидкости могут быть использованы для создания каталитических систем, они могут выступать в качестве теплоносителей, электролитов в химических источниках тока, применяться для очистки нефтепродуктов. Большинство ионных жидкостей не разрушаются водой при промывке продукта, что обеспечивает возможность их повторного применения. Также предполагается, что с помощью ионных жидкостей можно придать синтезируемому продукту необходимые технологические свойства. Тем не менее, информация о химических и физико-химических свойствах многих ионных жидкостей отсутствует. Ионные жидкости принято относить к безопасным и инертным реагентам, однако их реакционная способность пока что мало исследована, поэтому актуальным является изучение устойчивости ионных жидкостей в различных реакционных условиях.

В открытых литературных источниках описано взаимодействие ионных жидкостей с водой, основаниями и полисахаридами, что представляет определенный интерес для понимания фундаментального свойства ИЖ – способности вступать во взаимодействия с данными классами веществ. Однако, сведения о реакционной способности ИЖ по отношению к простым вещества

отсутствуют. По этой причине в качестве одного из объектов исследования была выбрана элементная сера.

Изучение закономерностей взаимодействия ионных жидкостей с элементной серой также представляет определенный практический интерес, поскольку раскрытие цикла S_8 является ключевой стадией многих химико-технологических процессов, но сопряжено со значительными энергетическими затратами.

В настоящей работе изучены физико-химическая устойчивость ионных жидкостей под воздействием СВЧ и γ -излучения, химическое взаимодействие фосфониевых и имидазолиевых диалкилфосфатсодержащих ионных жидкостей с простыми веществами (на примере взаимодействия диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой).

Степень разработанности темы

Физико-химические свойства и возможности технологического применения ИЖ являются предметом многих исследований. Опубликованные работы направлены на изучение процессов, протекающих в растворах ионных жидкостей или же при их участии в качестве неосновных компонентов реакций, однако, устойчивость ИЖ по отношению ко многим физическим и химическим агентам до сих пор не определена.

Целью настоящей работы является исследование устойчивости ионных жидкостей под действием СВЧ и γ -излучения и выявление закономерностей процесса взаимодействия ионных жидкостей (на примере диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия) с элементной серой.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. определение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ и γ -излучения;
2. определение возможности протекания химической реакции диалкилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементной серой на примере диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия по данным анализа электронной

структуры и оптимизации геометрии исходных молекул и исследуемых комплексов с помощью квантово-химических расчетов;

3. определение химического состава продукта реакции ионных жидкостей диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой;

4. установление механизма реакции ионных жидкостей диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой.

Научная новизна:

1. Проведено сравнение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ и γ -излучения.

Установлено, что ионные жидкости устойчивы при воздействии на них СВЧ-излучения, фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них γ -излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.

2. Впервые проведено исследование взаимодействия диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой.

3. С помощью квантово-химических расчетов установлена возможность диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей вступать во взаимодействие с элементной серой.

4. Установлено, что продуктами реакции диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой являются (фосфонокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия, соответственно.

5. Установлено, что взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.

Теоретическая и практическая значимость

1. Установлено, что диалкилфосфатсодержащие ионные жидкости способны выступать в качестве нуклеофильных агентов в реакциях с неорганическими циклическими соединениями.

2. Разработана схема синтеза (фосфонокси)олигосульфанида 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия без образования побочных продуктов и с использованием безопасных реагентов, характеризующаяся высокой энергоэффективностью.

3. Установлено на примере полимеризации формальдегида, что (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач и установления состава и строения реакционных продуктов использован комплекс современных физико-химических методов исследования: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{31}P ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия (MALDI, ESI), УФ, ИК-спектроскопия, ДСК/ТГА. При установлении возможности протекания реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой использовали методы РМЗ и метод Кона-Шэма с обменно-корреляционным функционалом V3LYP на уровнях теории V3LYP/STO-3G, V3LYP/6-31G* и V3LYP/6-311G**.

Положения, выносимые на защиту:

1. Фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ-излучения

2. Фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них γ -излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.

3. Диалкилфосфатсодержащие ионные жидкости вступают во взаимодействие с элементной серой

5. Продуктами реакции ионных жидкостей диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной

серой являются (фосфонокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия.

5. Взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.

6. (Фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия способен выступать в качестве инициатора полимеризации формальдегида.

Результаты работы доложены и представлены на 18 международных и всероссийских научных конференциях, среди которых XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016), 46th World Chemistry Congress IUPAC 2017 (Sao Paolo, 9-14 Jul. 2017), 7th IUPAC International Conference on Green Chemistry (Moscow, 2-5 Oct. 2017), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (Москва, 10-11 апреля 2018), 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry (Bangkok, 9-14 Sep. 2018), X Научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 31 октября - 2 ноября 2018), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) (Moscow, 24-28 Jun. 2019), The 50th IUPAC General Assembly & 47th IUPAC World Chemistry Congress (Paris, 7-12 Jul. 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019), Global Virtual Conference on Polymers in Biomaterials (Singapore, 10 Aug. 2020) и др.

По материалам диссертации опубликованы 5 статей в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК (включены в базы Scopus и Web of Science), тезисы 18 докладов на научных конференциях.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов анализа, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных; планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований; анализе и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к конференциям и диссертации. Ряд сложных физико-химических анализов (MALDI-TOF, MS-VP, ^{15}N и ^{17}O ЯМР, HSQC, HMBC, ДСК/ТГА) проводился специалистами ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИПХФ, ИОХ, ИБХФ РАН, ИБМХ РАН, АО «Композит», автор лично присутствовал при проведении большинства этих анализов и участвовал в обсуждении их результатов.

Диссертационная работа изложена на 109 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (126 наименований). Работа содержит 68 рисунков, 13 таблиц и 12 схем.

1. ОБЗОР НАУЧНОЙ И ПАТЕНТНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Ионные жидкости

Исследования ионных жидкостей как зеленых растворителей заметно интенсифицировались на протяжении последних 20 лет не только исключительно в научных, но и в промышленных целях [1-5].

В связи с необходимостью сокращения нагрузки на окружающую среду многие перспективные сейчас реакционные процессы активно изучаются с позиций зеленой химии. Потенциал ионных жидкостей в качестве растворителей для широкого спектра химических процессов привлекает все большее внимание промышленности, поскольку они обладают рядом свойств, согласующихся с принципами зеленой химии. Ионные жидкости представляют собой соли, состоящие из органических или неорганических катионов, например, таких как имидазолий, пиридиний, пирролидиний, фосфоний, четвертичный аммоний, и анионов, в качестве которых могут выступать сульфонат, трифторметансульфонат (трифлат), тетрафторборат, гексафторфосфат, диметилфосфат. Некоторые часто встречающиеся катионы и анионы ИЖ представлены на рис. 1 [3].

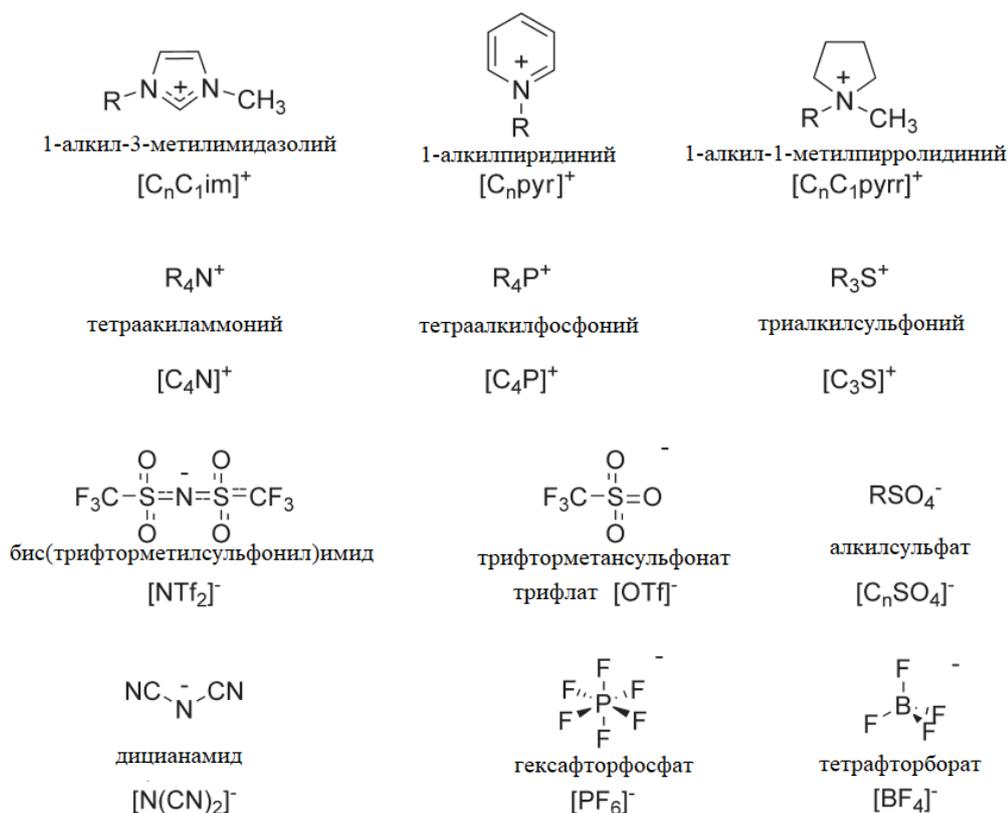


Рис. 1. Некоторые распространенные катионы и анионы ИЖ [3].

Число возможных потенциальных комбинаций анион–катион в настоящее время составляет порядка триллиона (10^{12}) [6]. Такие соли существуют в жидком состоянии при относительно низких температурах, их характерными особенностями являются низкое давления паров, нелетучесть, негорючесть, высокая термическая стабильность, высокая ионная проводимость. Кроме того, многие из их физико-химических свойств существенно изменяются при варьировании катиона и/или аниона.

Исходя из этого, ожидается, что ИЖ могут проявлять определенную реакционную способность, что вызывает интерес для их применения в различных химических реакциях и обуславливает значительную научно-исследовательскую активность по отношению к ним [7-11]. На рис. 2 представлены статистические данные по количеству публикаций (с дифференцированием по научным отраслям), посвященных ИЖ.



Рис. 2. Количество научных публикаций, связанных с ионными жидкостями, в различных областях науки за период 1997-2017 гг. По данным Института научной информации (ISI) Web of Science [12].

1.1.1. Фосфониевые ионные жидкости

Катионы ИЖ на основе азота, в частности соли N-метилимидазолия и пирролидиния, были предметом многих исследований в области ИЖ. Существует множество ИЖ на основе катионов фосфония, обладающими рядом полезных свойств, но изученных значительно меньше [13]. Первые упоминания о фосфониевых ИЖ с использованием солей станната и германата [14-19] были опубликованы в 1970-х годах. В 1980-х годах опубликовано несколько работ, посвященных использованию расплавленного бромиды тетрабутилфосфония в качестве ионного растворителя [20-26]. Хотя производные фосфина производятся в коммерческих масштабах с 1971 года, трибутилфосфин стал доступен в больших количествах только в 1990 году. С тех пор хлориды и бромиды тетрабутилфосфония широко доступны в крупнотоннажном количестве, наряду со многими другими триалкилфосфинами и их соответствующими четвертичными солями фосфония [27]. Вариация четырех заместителей в катионе фосфония, наряду с множеством доступных анионов, делает возможным синтез значительного числа фосфониевых ИЖ [13].

В сравнении с азотсодержащими ИЖ, более высокая термическая стабильность фосфониевых ИЖ полезна в процессах, протекающих при температуре выше 373 К. Например, фосфониевые ИЖ лучше подходят для двухфазного превращения ароматических хлоридов во фториды с использованием фторида калия при температурах, превышающих 403 К, чем их аммониевые аналоги [28]. Еще одно преимущество катионов фосфония по сравнению с их аналогами - катионами имидазолия, - состоит в том, что протон во втором положении последних повышает их кислотность, что, в свою очередь, может привести к образованию карбена [29]. Алкилфосфониевые ИЖ обычно имеют меньшую плотность, чем вода, что может быть полезно на этапах обработки реакционной смеси, которые включают декантацию водных слоев, содержащих побочные продукты неорганических солей.

Фосфониевые ИЖ обычно получают двумя общими синтетическими способами. Первый процесс представляет собой реакцию кватернизации между

три-*n*-алкилфосфином и алкилгалогенидом для синтеза галогенида четвертичного фосфония, а второй процесс представляет собой реакцию анионного обмена между полученным галогенидом фосфония и солью щелочного металла с целевым анионом [30].

Исследования физико-химических свойств различных три-*n*-бутилалкилфосфониевых ИЖ свидетельствуют о достаточно высокой термической стабильности (рис. 3) и проводимости (рис. 4) данных ИЖ. Несомненно, что анионная структура в ИЖ на основе катионов фосфония оказывает сильное влияние на термостабильность и фазовые переходы [30].

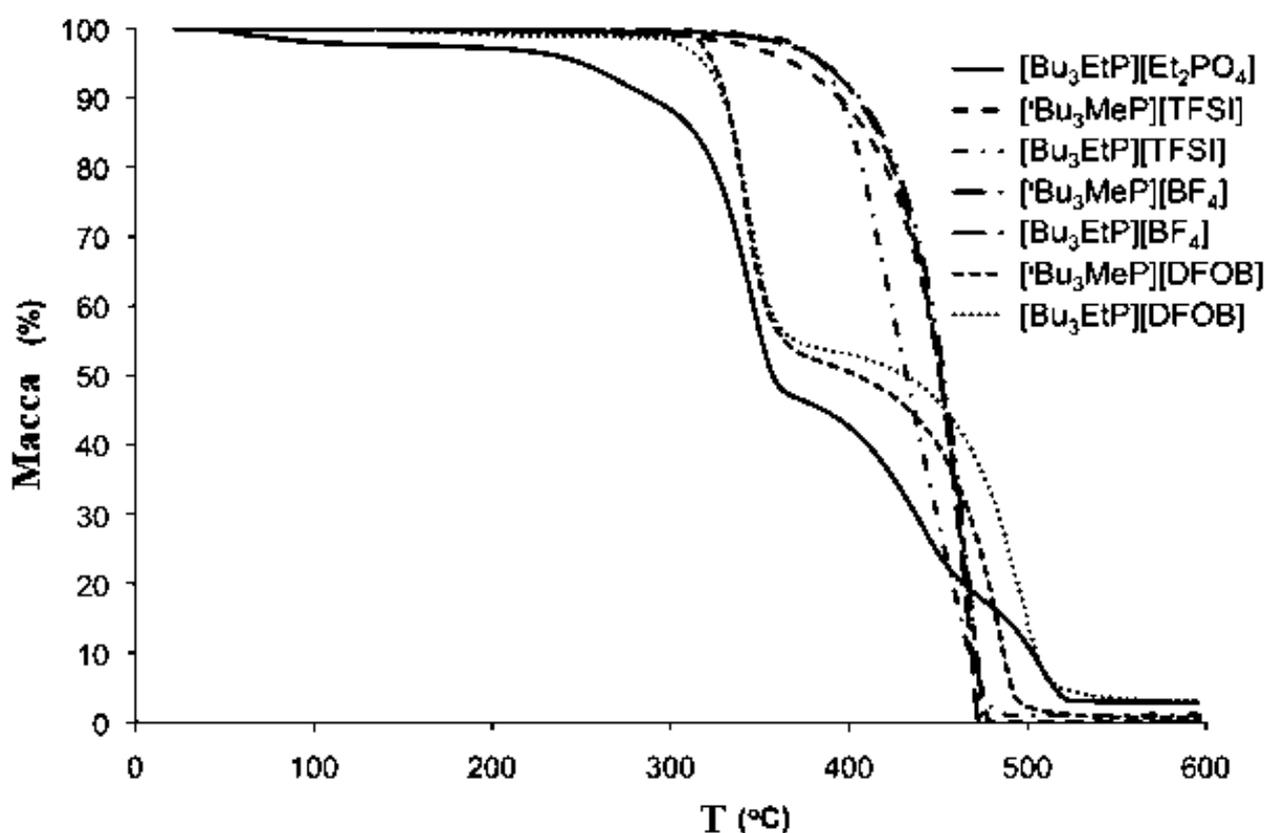


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа некоторых тетраалкилфосфониевых ИЖ [31].

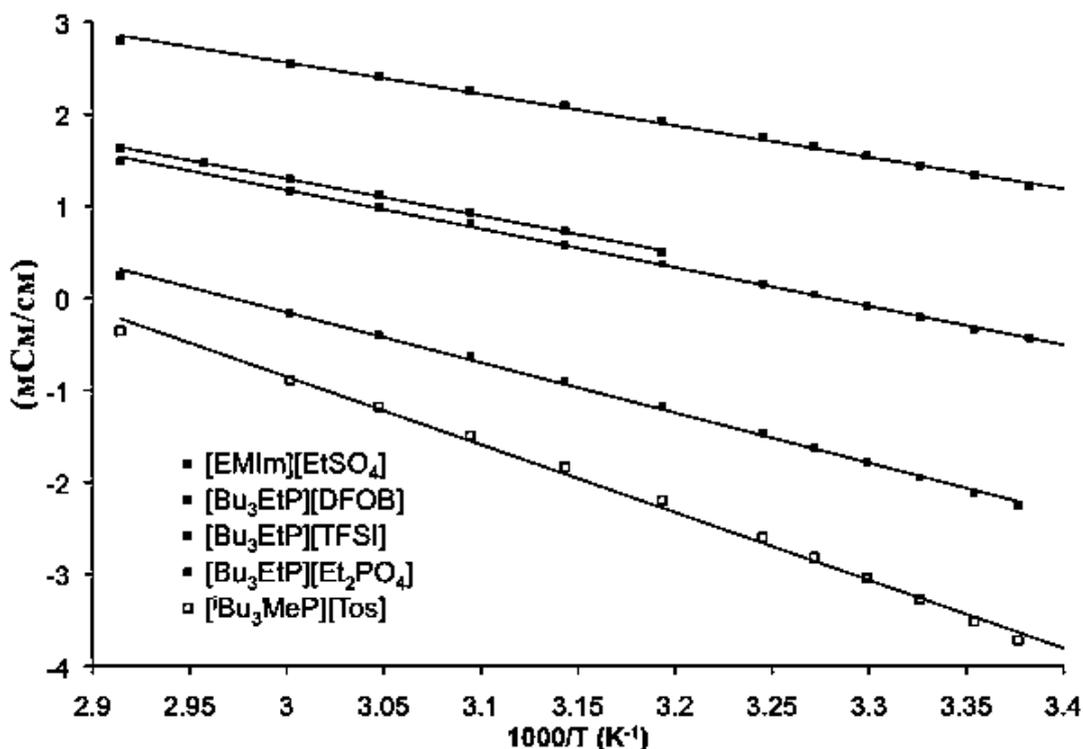


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности некоторых тетраалкилфосфониевых ИЖ от температуры [31].

1.1.2. Имидазолиевые ионные жидкости

ИЖ на основе имидазолиевого катиона все чаще используются в качестве зеленых растворителей для замены летучих и относительно токсичных органических растворителей в гомогенном и гетерогенном катализе, материаловедении, наноматериалах, производстве литий-ионных батарей и технологиях разделения [32]. Некоторые исследования указывают на возможность использования имидазолиевых ИЖ в сочетании со сверхкритическими флюидами [33]. Поскольку имидазолиевые ИЖ обладают полезными свойствами, такими как негорючесть и термоокислительная стабильность, в последнее время они стали использоваться в качестве смазочных материалов [34]. Имидазолиевые ИЖ используются в различных областях хроматографических исследований и в экстракции в виде мембран на их основе, в качестве добавок подвижной фазы и поверхностно-связанных стационарных фаз [35].

Применение гексафторфосфатных и тетрафторборатных ионных жидкостей ограничивается строго безводными условиями вследствие их гидролитической

нестабильности. Водостойкие фторированные ИЖ, такие как бис(трифторметилсульфонил) имидазы, нонафторбутансульфонаты или трис(пентафторэтил) трифторфосфаты, в настоящее время часто применяются в лабораторных исследованиях, но их техническое использование серьезно ограничено высокой ценой соответствующих анионных компонентов [36-39].

Исходя из вышесказанного, актуальным является исследование низковязких, не содержащих галогенов ИЖ. Данная категория имидазольных ИЖ включает алкил- и арилсульфонаты, алкил- и олигоэфирсульфаты и ИЖ, содержащие анионы на основе органобората [40-42]. В частности, гидрофильная ИЖ $[C_2mim][EtSO_4]$ привлекла повышенное внимание, став одной из первых коммерческих низковязких ИЖ с полным набором доступных регистрационных данных, свидетельствующих о том, что это нетоксичное химическое вещество, не требующее маркировки [43].

1.1.2.1. Диалкилфосфатсодержащие имидазольные ионные жидкости

Еще одним классом ИЖ, схожих по свойствам с галогенсодержащими ИЖ, который в последнее время вызывает особый интерес, являются диалкилфосфатсодержащие ИЖ. Диалкилфосфаты аммония были впервые описаны в 1952 г. [44]. Продукты алкилирования пиридина и триалкилфосфатов были описаны как соли с очень низкими температурами плавления в 1989 г. [45]. В 2004 году компания Cytec подала патенты на синтез диалкилфосфатных ИЖ на основе имидазолия [46].

В общем случае диметилфосфаты 1-*N*-метилимидазолия можно синтезировать алкилированием 1-*N*-метилимидазола с триметилфосфатом в соответствии со схемой 1 [34].

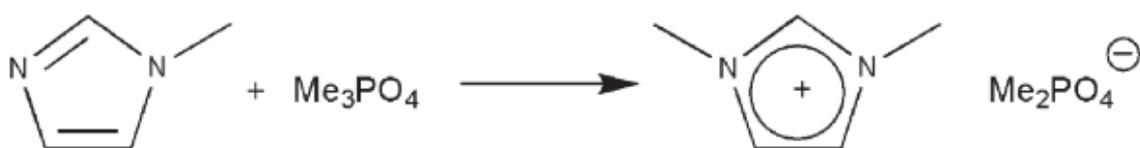


Схема 1. Алкилирование 1-*N*-метилимидазола с триметилфосфатом [34].

Катион этил-метилимидазолия $[C_2mim]$ широко используется для получения низковязких ионных жидкостей в сочетании со многими анионами, вероятно, из-

за того, что он обеспечивает идеальное сочетание низкой симметрии и слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий [33].

1.1.2.1.1. Физико-химические свойства диалкилфосфатсодержащих имидазолиевых ионных жидкостей

В большинстве случаев имидазолиевые диалкилфосфаты являются ньютоновскими жидкостями [34].

Результаты измерения вязкости диметилфосфатсодержащих имидазолиевых ИЖ демонстрируют, что ИЖ вида $[Rmim][Me_2PO_4]$ проявляют повышенную вязкость по мере увеличения длины алкильной цепи R (рис.5). Эта общая тенденция согласуется с наблюдениями, сделанными для ионных жидкостей $[Rmim]X$ с другими анионами X [33]. Данной зависимости не подчиняется только $[C_2mim][Me_2PO_4]$. Данная ИЖ характеризуется несколько более высокой вязкостью, чем высокосимметричный $[Cmim][Me_2PO_4]$ [14].

Плотность имидазолиевых ИЖ уменьшается с увеличением длины алкильной цепи имидазолиевого катиона (табл. 1) [34-38].

Исследование термической стабильности (результаты ТГА в течение 20 ч. при 393 К) и гидролитической стабильности диалкилфосфатных ионных жидкостей, с использованием хорошо зарекомендовавшей себя ИЖ $[C_2mim][EtSO_4]$ в качестве эталона, показало следующие результаты. В то время как короткоцепочечные ИЖ на примере $[Cmim][Me_2PO_4]$ остаются стабильными в течение 20 ч (0,01% потери веса в течение 20 ч), $[C_8eim][Et_2PO_4]$ показал чуть более значительную потерю веса (0,018%/ч; 0,36% в течение 20 ч) с течением времени. В отличие от результатов для диалкилфосфатов, этилсульфаты, на примере $[C_2mim][EtSO_4]$, деградируют гораздо быстрее: от 9% веса ИЖ теряется в идентичных условиях (потеря веса 0,45%/ч) [34].

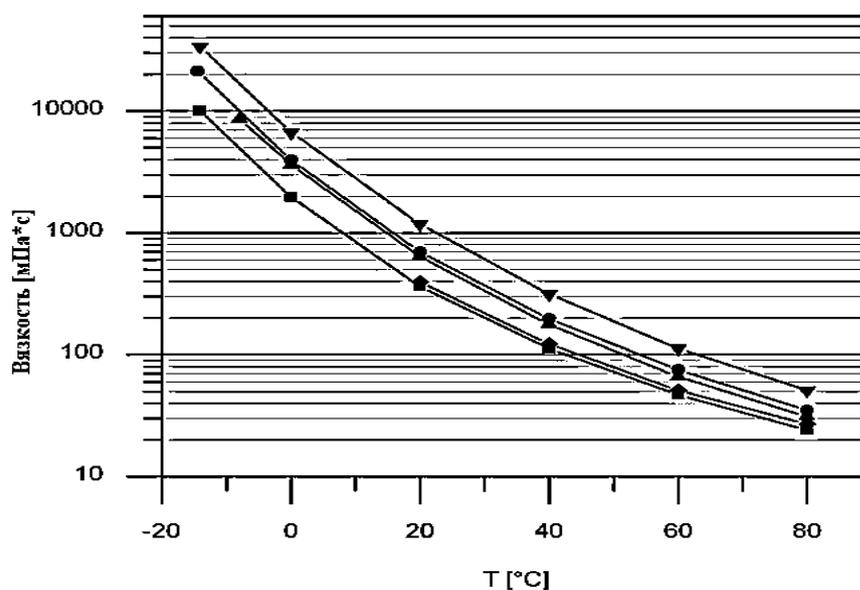


Рис. 5. Зависимость вязкости диалкилимидазолиевых диалкилфосфатсодержащих ИЖ от температуры: (■) [Cmim][Me₂PO₄], (◆) [C₂mim][Me₂PO₄], (●) [C₄mim][Me₂PO₄], (▲) [C₆mim][Me₂PO₄], (▼) [C₈mim][Me₂PO₄] [34].

Табл. 1.

Плотность диалкилимидазолиевых диалкилфосфатсодержащих ИЖ [34].

Диметилфосфаты диалкилимидазолия	ρ (кг/м ³)
[Cmim][Me ₂ PO ₄]	1, 26
[C ₂ mim][Me ₂ PO ₄]	1, 21
[C ₄ mim][Me ₂ PO ₄]	1, 18
[C ₆ mim][Me ₂ PO ₄]	1, 11
[C ₈ mim][Me ₂ PO ₄]	1, 08
Диэтилфосфаты диалкилимидазолия	ρ (кг/м ³)
[C ₂ mim][Et ₂ PO ₄]	1, 14
[C ₂ eim][Et ₂ PO ₄]	1, 12
[C ₄ eim][Et ₂ PO ₄]	1, 08
[C ₆ eim][Et ₂ PO ₄]	1, 06
[C ₈ eim][Et ₂ PO ₄]	1, 04
Дибутилфосфаты диалкилимидазолия	ρ (кг/м ³)
[C ₄ mim][Bu ₂ PO ₄]	1, 04
[C ₄ eim][Bu ₂ PO ₄]	1, 03
[C ₄ bim][Bu ₂ PO ₄]	1, 02
[C ₄ him][Bu ₂ PO ₄]	1, 00
[C ₈ oim][Bu ₂ PO ₄]	0, 98

В результате исследования гидролитической стабильности диалкилфосфатных ИЖ ($[C_{mim}][Me_2PO_4]$, $[C_8mim][Me_2PO_4]$ и $[C_8eim][Et_2PO_4]$) в сравнении с $[C_2mim][EtSO_4]$ можно заключить, что диалкилфосфатные имидазолиевые ИЖ демонстрируют значительно более высокую гидролитическую стабильность по сравнению имидазолиевыми ИЖ, содержащими этилсульфатный анион. Для различных диалкилфосфатов полученные результаты свидетельствуют о более высокой стабильности ИЖ, содержащих гидрофобные катионы $[C_8mim][Me_2PO_4]$ и $[C_8eim][Et_2PO_4]$. После первых двух часов pH снижается лишь незначительно (изменение pH $\approx 10\%$ в течение 25 ч). Гидролитическая стабильность у подобных ИЖ выше, чем у $[C_{mim}][Me_2PO_4]$ (изменение pH = 45% в течение 25 ч) (рис. 6) [34].

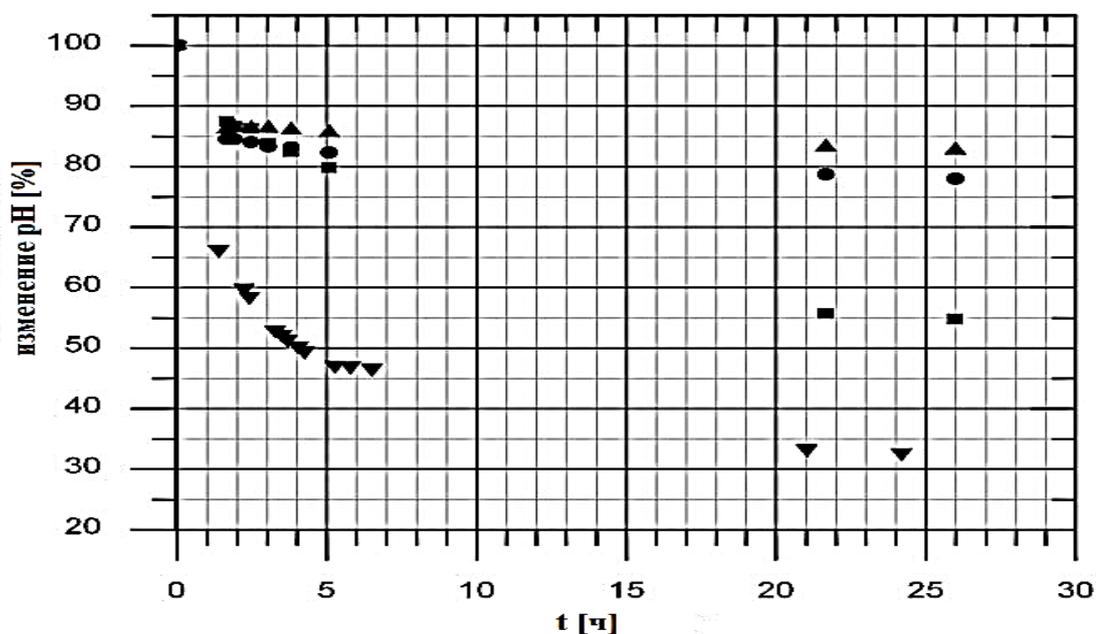


Рис. 6. Зависимость изменения pH диалкилимидазолиевых диалкилфосфатсодержащих ИЖ от времени: (■) $[C_{mim}][Me_2PO_4]$, (●) $[C_8mim][Me_2PO_4]$, (▲) $[C_8eim][Et_2PO_4]$, (▼) $[C_2mim][EtSO_4]$ [34].

1.1.3. Применение диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей

Диметилфосфат-анион повышает гидрофильность и комплексообразующую способность ИЖ. Хотя эти новые материалы широко используются в процессах растворения целлюлозы, они недостаточно изучены в рамках нефтехимии. Однако, есть основания полагать, что, в сравнении с другими ИЖ,

диметилфосфатсодержащие ИЖ (ДМФ ИЖ) могут представлять определенный научный и технологический интерес для этой области [39].

Превосходная растворяющая способность является наиболее технологически значимым свойством ДМФ ИЖ, высокая способность к растворению целлюлозы является лучшим его примером. Высокая растворяющая способность основана на дополнительном взаимодействии растворенного вещества как с катионом ИЖ, так и с диметилфосфат-анионом, в отличие от молекулярных жидкостей (воды или органических растворителей), где такое взаимодействие невозможно. Кроме того, диметилфосфат-анион может придавать ИЖ некоторые комплексообразующие свойства при взаимодействии с растворенным веществом. Эти свойства способствуют более эффективному растворению в ДМФ ИЖ по сравнению с другими ИЖ, хотя однозначно механизм растворения в ДМФ ИЖ еще не установлен [39].

На сегодняшний день в литературных источниках описаны применение ДМФ ИЖ в обессеривании мазута [40] и дизельного топлива [41, 42]; для экстракции диметилдисульфида из углеводородных топлив [43]; исследован процесс деасфальтизации асфальтенов с помощью квантово-химического подхода и COSMO-RS [44]; описано эффективное отделение углеводов (сырого битума, тяжелой нефти) от материалов, содержащих твердые минеральные вещества [45]. ДМФ ИЖ оказались превосходными растворителями с очень низким давлением паров, используемыми при проведении газовой хроматографии. Лучшим из них является диметилфосфат 1-*n*-бутил, 3 - метилимидазолия [46]. Исходя из этого, можно предполагать, что в ближайшем будущем ДМФ ИЖ найдет широкое применение во многих видах анализа нефтепродуктов [39].

Наибольшее количество исследований с многообещающими результатами по ДМФ ИЖ посвящено растворению биополимеров, главным образом целлюлозы [47 - 49], в том числе растворению побочных продуктов пищевой промышленности, таких как листья кукурузных початков [50]. Эффективнее всего растворять целлюлозу способны только несколько ДМФ ИЖ, лучшей из которых является диэтилфосфат 1-этил, 3-метилимидазолия [51]. Для растворения

целлюлозы предпочтительными будут ИЖ, содержащие анионы, являющиеся хорошими акцепторами водородных связей, каким и является диметилфосфат-анион. Установлено, что катион также играет значительную роль в процессе растворения, причем катион имидазолия превосходит другие катионы ИЖ [52].

Также определенный интерес представляют исследования процесса окисления лигнина в ДМФ ИЖ в сочетании с сепарацией для получения ароматических альдегидов с высокой добавленной стоимостью [53], способ получения лигносульфоната натрия из соломы сельскохозяйственных культур [54] и исследование о предварительной обработке сахарного тростника ДМФ ИЖ для облегчения ферментативного производства биоэтанола [55].

ДМФ ИЖ находят применение в экстракции и других процессах разделения. Некоторые ДМФ ИЖ оказались более подходящими экстрагентами для определения незначительных количеств фенолов, чем традиционные органические растворители [56]. Также ДМФ ИЖ рассматриваются как новые разделяющие среды для технологий очистки воды [57], для извлечения витамина Е из дистиллята дезодоратора [58]. Установлено, что ДМФ ИЖ очень эффективны при разделении терпенов и терпеноидов [59]. Совершенно новая область применения ДМФ ИЖ - это извлечение полиэстера из тканей, содержащих полиэстер и красители [60]. Предложен способ извлечения тиофена из сырого бензола экстракцией с помощью ДМФ ИЖ [61].

Другая отрасль химической технологии, в которой сейчас активно проводятся исследования с ДМФ ИЖ, - ферментативные превращения органических веществ [39].

Несмотря на хорошо известную нестабильность ферментов, ферментативные реакции органических соединений были очень успешно реализованы в средах ИЖ, включая ДМФ ИЖ. Возможность получения изоамилацетата была продемонстрирована еще более 10 лет назад с использованием иммобилизованного фермента *Candida antarctica lipase B* и ИЖ-спиртовой двухфазной системы. Возможность повторного использования набора ИЖ-ферментов была широко изучена, и было обнаружено, что система может быть

повторно использована от 7 до 10 циклов [62]. В дальнейшем была изучена активность нескольких ферментов в различных ИЖ и было установлено, что ферменты наиболее активны в ДМФ ИЖ [63]. Иногда химически модифицированные катионы ДМФ ИЖ улучшают активность и стабильность ферментов, например, формиат-дегидрогеназы в растворе диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия [64, 65]. Интересны и перспективны исследования в области электроэнзимного синтеза, попытки сочетать реакции, катализируемые оксидоредуктазой, с подачей электрохимического реагента [66].

Применение ДМФ ИЖ в электрохимии менее развито, по сравнению с другими ИЖ. Сведения о возможностях такого использования можно найти в основном в патентной литературе. Высоко оцениваются преимущества ДМФ ИЖ при использовании в качестве электролитов для фотоэлектрических устройств [67]. На основе ДМФ ИЖ могут быть созданы композиционные материалы для изготовления весьма специфических электрохромных устройств [68]. Предложен также инновационный метод получения гетероатомного катализатора на углеродной основе *in situ* для топливного элемента, обладающего высокой эффективностью, гибкими видами легирования гетероатомов [69].

Помимо упомянутого были предложены абсорбционные тепловые трансформаторы, использующие ДМФ ИЖ совместно с водой или метанолом в качестве рабочих жидкостей [70]. ДМФ ИЖ могут быть использованы в качестве улавливателей в азеотропных системах вода/этанол, вода/2-пропанол и вода/тетрагидрофуран [71]. Недавно было предложено использовать эвтектические смеси ДМФ ИЖ в качестве абсорбентов в абсорбционных охладителях [72]. Добавление ДМФ ИЖ в полимерные композиции может замедлять кристаллизацию и снижать температуру кристаллизации термопластичных полимеров [73]. Проводилось исследование по использованию ДМФ ИЖ и в производстве пористых структур из синтетических полимеров (волокон, пленок, покрытий и т. д.) [74]. Жидкие слои ДМФ ИЖ уменьшали напряжение, возникающее между подложкой и твердой ультратонкой пленкой, и гибкость пленок [75], что позволило подробно изучить химико-механические

свойства трибопленок [76]. С помощью ДМФ ИЖ удалось выполнить довольно трудную задачу: изготовить полиэфирсульфоновые плоские мембраны. Такие мембраны сравнимы по морфологии с мембранами, полученными из растворов диметилфумарата, и в дальнейшем они успешно применялись при разделении ДНК [77].

1.1.4. Физико-химическая устойчивость ионных жидкостей

Ионные жидкости обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их подходящими для решения многочисленных специфических технологических задач, когда традиционные растворители не применимы или недостаточно эффективны.

Такие свойства включают в себя:

- высокую термостойкость;
- высокую электропроводность;
- большое значение электрохимического окна;
- низкую нуклеофильность, способность обеспечивать постоянную координирующую или некоординирующую среду;
- высокую растворяющую способность по отношению к большому разнообразию органических, неорганических и металлоорганических соединений.

Кроме того, путем точной настройки структуры с помощью варьирования пары «катион-анион», эти свойства можно контролировать для удовлетворения определенных технологических требований [78].

Для решения большинства таких задач стабильность ионных жидкостей, по крайней мере в определенной степени, имеет решающее значение для повышения производительности процесса. Исследования показали, что, хотя некоторые ионные жидкости, содержащие 1,3-диалкил имидазолиевые катионы, не являются абсолютно инертными, они, как правило, более устойчивы, чем традиционные растворители, в определенных жестких технологических условиях, например, таких как, кислые среды или воздействие электромагнитного излучения различных энергий [79].

1.1.4.1. Устойчивость ИЖ под воздействием физических агентов

1.1.4.1.1. Устойчивость ИЖ под воздействием СВЧ-излучения

Использование СВЧ-излучения в качестве метода нагрева диэлектриков в химии органического синтеза известно с 1986 года. С тех пор оно получило широкое признание как в сфере фундаментальных исследований, так и в промышленности [80].

Благодаря успешному развитию коммерческого приборостроения микроволновый диэлектрический нагрев в настоящее время все чаще становится объектом исследования в работах, посвященных изучению возможности его применения при проведении различных химических реакций [81]. Технологические наработки микроволновой химии находят применение в биотехнологии, фармацевтике, нефтепереработке, синтезе пластических масс и других областях, а основным направлением исследований является органический синтез [81]. Платформа «СВЧ технологии» входит в перечень приоритетных технологических платформ, утвержденных Правительством РФ в 2011 году [82].

Известно, что совместное использование ИЖ и СВЧ-излучения в химии органического синтеза может обеспечивать улучшенную или дополнительную селективность по сравнению с традиционными процессами [83].

Впервые об исследовании ИЖ в качестве реакционной среды под воздействием СВЧ-излучения сообщалось в 2000 г. [84]. Впоследствии появилось множество работ, направленных на изучение возможности совместного использования ИЖ и СВЧ-излучения в органическом синтезе. ИЖ предлагается использовать в качестве:

- растворителей
- соразтворителей
- реагентов
- катализаторов
- теплоносителей

Некоторые примеры использования ИЖ совместно с СВЧ-излучением в органическом синтезе приведены в табл. 2.

Табл. 2.

Использование ИЖ в реакциях органического синтеза с применением СВЧ-излучения [85].

Тип реакции	Реакция	Описание реакции	Тип использования ИЖ
Алифатическое нуклеофильное замещение	Этерификация	Этерификация карбоновых кислот C4-C18 спиртами	растворитель
	Галогенирование	Галогенирование спиртов	реагент/ растворитель/ катализатор
	Деалкилирование	Деалкилирование алкилариловых эфиров	Реагент/ растворитель
	Реакция Цудзи-Троста	Аллильное замещение различными нуклеофилами, катализируемое Pd(OAc) ₂ /трифенилфосфин трисульфонат натрия	соразтворитель
	Ацилирование аминов карбоновыми кислотами	Синтез ароматических амидов со связующим агентом	растворитель
	n-бензилирование	n-Бензилирование бензимидазола, карбазола и др. с дибензил карбонатом в качестве алкилирующего агента	соразтворитель
	Нуклеофильное замещение	Нуклеофильное замещение между этоксиметилен изопропилиденмалонатом, тиофенолом и анилинами	растворитель
Присоединение по связи C=C	1,3-диполярное циклоприсоединение	Реакция циклоприсоединения между имидатом, полученным из диэтиламиномалоната, и 2-этоксibenзальдегидом	растворитель
	[4+2]-циклоприсоединение	Реакция Дильса-Альдера с участием 1,3-циклопентадиена и многочисленных диенофилов	растворитель
	гидрирование с переносом	Гидрирование гомо-или гетероядерных органических соединений с использованием Pd/C в качестве катализатора и формиатных солей в	растворитель

		качестве источника водорода	
	Сопряжённое присоединение по Михаэлю	Присоединение по Михаэлю сульфаниламидов к α,β -ненасыщенным сложным эфирам, катализируемое MgO	растворитель
		Присоединение по Михаэлю сульфаниламидов к α,β -ненасыщенным сложным эфирам, катализируемое ZnO	растворитель
	Метатезис олефинов	Метатезис с замыканием кольца с катализатором Граббса	растворитель
	Гидроалкоксилирование	Тетрагидропиранилирование спиртов, с использованием [C ₄ mim][InCl ₄] в качестве катализатора	катализатор
		Тетрагидропиранилирование спиртов, с использованием [C ₄ mim][HSO ₄] в качестве катализатора	катализатор
Присоединение по кратной связи углерод-гетероатом	Реакции циклизации	Реакция циклизации с участием арилнитрилов и дицианодиамида с получением 6-арил-2,4-диамино-1,3,5-триазинов	растворитель
		Трехкомпонентный синтез 2-тиоксо тетрагидропиридинов	соразтворитель
		Трехкомпонентный синтез производных 4Н-пирана	растворитель/ катализатор
	Реакция Бигинелли	Синтез 3,4-дегидропиримидинов	соразтворитель
	Реакция Манниха	Трехкомпонентная реакция, включающая ароматический или алифатический альдегид, циклический или нециклический амин и ароматический или алифатический алкин	теплоноситель
	[2+3]-циклоприсоединение	Реакция циклизации между арилнитрилами и NaN ₃ с образованием тетразола	растворитель
	Гетеро-реакция Дильса-Альдера	Внутримолекулярная гетеро-реакция Дильса-Альдера алкенил-связанных 2(1H)-пирозинов	теплоноситель

	Дегидроциклизация	Превращение замещенных 1-(2-гидроксифенил)-3-фенил-1,3-пропандионов в соответствующие флавоны	растворитель/ катализатор
	Реакция Пехмана	Конденсация фенолов с β -кетозфирами с образованием кумаринов	катализатор
	Реакция Кнёвенагеля	Синтез 5-арилиденowych барбитуровых кислот и производных тиобарбитуровой кислоты	растворитель
	Реакция Стеттера	Синтез хроманонов добавлением активированного альдегида к акцептору, несущему активированную двойную связь	растворитель
	Бензоиновая конденсация	Бензоиновая конденсация с несколькими имидазолиевыми ИЖ без применения растворителя	катализатор
Реакции элиминирования	Дегалогенирование	Стереоселективное дебромирование структурно разнообразных дибромидов до соответствующих (E)-алкенов	растворитель/ катализатор
Реакции свободно-радикального замещения	Реакция Хека	Арилирование с участием различных арилгалогенидов и бутилакрилата в [C ₄ mim][PF ₆] с использованием Pd-катализаторов	растворитель
		Арилирование с участием различных арилгалогенидов и бутилакрилата в [C ₈ mim][BF ₄] с использованием Pd-катализаторов	растворитель
Электрофильное ароматическое замещение	Реакция Фриделя — Крафтса	Сульфонилирование бензола и его производных	катализатор
		Синтез полигидроксидеокси-бензоинов	растворитель
	Изотопная маркировка	Деитериевая маркировка полифенолов	соразтворитель
	Йодирование	Региоселективное йодирование активированных аренов	растворитель
Нуклеофильное ароматическое	Реакция Розенмунда-фон Брауна	Превращение некоторых арилгалогенидов в нитрилы	растворитель

замещение			
Окисление	Эпоксидирование	Каталитическое эпоксидирование <i>цис</i> -циклооктена	растворитель
	Окисление спиртов	Окисление спиртов до соответствующих карбонильных соединений	катализатор
Ферментативный катализ	Ацилирование	Ацилирование аминоспиртов, катализируемое липазой	соразтворитель

Способность конкретного материала или растворителя преобразовывать СВЧ-энергию в тепловую при заданной частоте излучения и температуре определяется тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$). Для эффективного нагрева посредством СВЧ-излучения необходимы среды с высокими значениями $\text{tg } \delta$. Традиционные растворители можно классифицировать по способности к поглощению СВЧ-излучения: высокое ($\text{tg } \delta > 0,5$), среднее ($\text{tg } \delta = 0,1- 0,5$) и низкое ($\text{tg } \delta < 0,1$) (табл. 3) [86].

Табл. 3.

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) некоторых органических растворителей [86].

Растворитель	$\text{tg } \delta$	Растворитель	$\text{tg } \delta$
Этиленгликоль	1,350	Вода	0,123
Этанол	0,941	Хлороформ	0,091
ДМСО	0,825	Ацетонитрил	0,062
Метанол	0,659	Этилацетат	0,059
Бутанол	0,571	Ацетон	0,054
н-Метилпирролидон	0,275	ТГФ	0,047
Уксусная кислота	0,174	Дихлорметан	0,042
ДМФА	0,161	Толуол	0,040
1,2-Дихлорэтан	0,127	Гексан	0,020

На сегодняшний день особый интерес с точки зрения микроволновой химии представляет использование ИЖ в качестве теплоносителей. Это обусловливается высокими значениями полярности и ионной проводимости ИЖ, позволяющим им

достигать заданных температур со скоростью, превышающей 10 К/с, в сочетании с их химической инертностью по отношению ко многим веществам и термической стабильностью [87].

В работе [9] было продемонстрировано, что увеличение концентрации имидазолиевой ИЖ в растворе толуола способствует интенсификации СВЧ-нагрева системы, причем эффект сохраняется при увеличении мощности излучения (табл. 4).

Табл. 4.

Сокращение времени нагрева раствора толуол/ИЖ при увеличении концентрации ИЖ и/или мощности СВЧ-излучения [88].

		Время нагрева (378 К) (с)		
ИЖ	Мощность (Вт)	С _{иж} (мл/100 мл толуола)	С _{иж} (мл/100 мл толуола)	С _{иж} (мл/100 мл толуола)
		1	3	5
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	300	318	90	70
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	400	167	66	53
[C ₆ mim][Tf ₂ N]	500	112	54	39
[C ₆ bim][PF ₆]	300	548	168	143
[C ₆ bim][PF ₆]	400	319	126	92
[C ₆ bim][PF ₆]	500	229	88	86

Результаты исследований схожей тематики [88] показывают, что некоторые слабополярные органические растворители, такие как гексан, толуол, ТГФ и диоксан, относящиеся к средам с низкой способностью к поглощению СВЧ-излучения, способны нагреваться до температур намного выше их температуры кипения при добавлении небольших количеств ИЖ (табл. 5).

Увеличение достижимой температуры вод воздействием СВЧ-излучения
(200 Вт) при добавлении ИЖ к слабополярным растворителям [89].

растворитель	ИЖ	Т системы растворитель/ИЖ, К	Время нагрева, сек	Т растворителя без ИЖ, К	Т кип, К
Гексан	[C ₄ mim]I	490	10	319	342
	[C ₃ mim]Br	501	15		
	[C ₄ mim]PF ₆	552	20		
Толуол	[C ₄ mim]I	468	150	382	384
	[C ₃ mim]Br	507	130		
	[C ₄ mim]PF ₆	553	60		
ТГФ	[C ₄ mim]I	541	70	385	339
	[C ₃ mim]Br	515	60		
	[C ₄ mim]PF ₆	504	60		
Диоксан	[C ₄ mim]I	537	90	349	374
	[C ₃ mim]Br	519	90		
	[C ₄ mim]PF ₆	422	100		

Необходимо отметить, что галогенсодержащие ИЖ, использованные в [89], разлагались при температурах выше 503 К с образованием соответствующих метилгалогенидов и алкилимидазолов (схема 2).

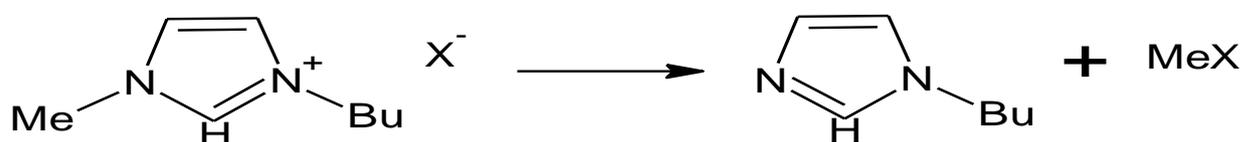


Схема 2. Дегградация галогенсодержащих имидазолиевых ИЖ при нагреве до температур выше 500 К под воздействием СВЧ-излучения [89].

Напротив, [C₄mim][PF₆] характеризовался высокой устойчивостью даже при температурах выше 553 К [89].

Данные наблюдения свидетельствуют о том, что использование ИЖ в качестве теплоносителей представляет значительный интерес для микроволновой химии. Это обуславливает актуальность исследования термической устойчивости ИЖ при воздействии на них СВЧ-излучения.

1.1.4.1.2. Устойчивость ИЖ под воздействием γ -излучения

Изучение поведения ионных жидкостей под воздействием ионизирующего излучения связано с потенциальной возможностью их использования в качестве растворителей в процессах с участием радиоактивных материалов. По этой причине актуальными являются исследования радиационной устойчивости ИЖ.

Авторы [90] изучали устойчивость ИЖ под воздействием γ -излучения на примере хлоридной и нитратной имидазолиевых ИЖ. Четыре образца каждой из ИЖ ($[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ и $[\text{C}_4\text{mim}]\text{NO}_3$) в запаянных стеклянных ампулах подвергали γ -облучению до достижения поглощенных доз 2, 10, 100 и 400 кГр. Сравнение ЯМР-спектров не показало заметных изменений после облучения. По мнению авторов, эти данные указывает на то, что радиолитическому разложению подверглось менее 1% массы образца в каждом исследованном случае. Однако отмечено, что все образцы изменяли окраску (темнели) с увеличением поглощенной дозы [90].

Сравнение УФ-спектров ИЖ до и после облучения выявило некоторые различия в характере сигналов для образцов $[\text{C}_6\text{mim}]\text{Cl}$ и $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]$. В обоих случаях наблюдаемое потемнение, о котором упомянуто выше, коррелировало с увеличением поглощенной дозы. Для хлорид-ионной жидкости это увеличение поглощения наблюдали в интервале длин волн ниже 540 нм, тогда как для нитрат-ионной жидкости увеличение поглощения ограничивалось в основном широкой областью около 350 нм [90].

В работе [91] исследована радиационная устойчивость гидрофобных имидазолиевых ИЖ $[\text{C}_4\text{mim}]\text{X}$ (где $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ представляет собой 1-бутил-3-метилимидазолий, а X^- представляет собой PF_6^- и $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$) под воздействием γ -излучения ^{137}Cs в атмосфере аргона и на воздухе [91].

Образцы $[C_4mim][NTf_2]$, $[C_4mim][PF_6]$ и $[C_4mim]Cl$ темнели во время облучения γ -квантами. Для определения характера светопоглощения были зарегистрированы УФ-спектры (рис. 7) [91].

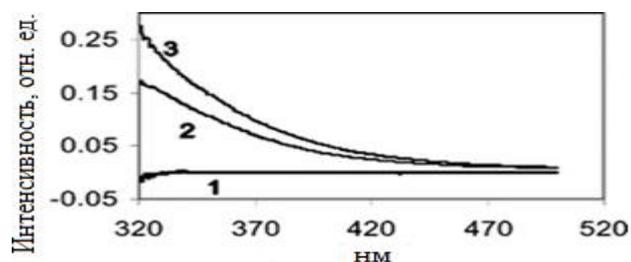


Рис. 7. УФ-видимые Спектры $[C_4mim][NTf_2]$ в УФ-видимой области до (1) и после γ -облучения до поглощенной дозы 270 кГр (2) и 450 кГр (3) [91].

Светопоглощение ИЖ на $\lambda = 340$ нм линейно увеличивалось с ростом поглощенной дозы излучения (рис. 8). Это позволило авторам предположить, что окрашенные продукты возникали в результате радиолитических превращений органического катиона. Скорость радиолитического потемнения изменялась в следующем порядке: $[C_4mim]Cl < [C_4mim][NTf_2] < [C_4mim]PF_6$ [91].

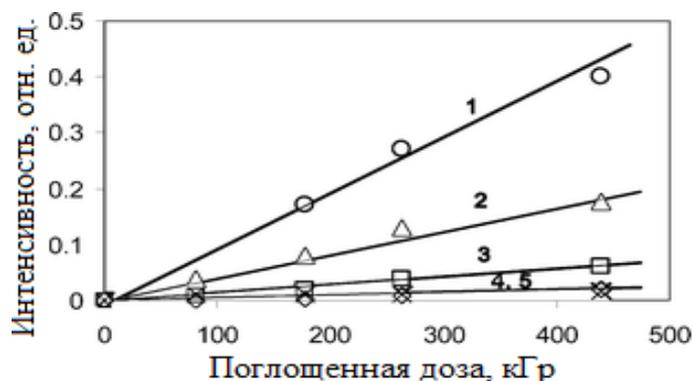


Рис. 8. Зависимость светопоглощения ($\lambda = 340$ нм) от поглощенной дозы γ -излучения для ИЖ $[C_4mim][PF_6]$ (1), $[C_4mim][NTf_2]$ (2), $[C_4mim]Cl$ (3), $[C_4N][NTf_2]$ (4) и 30% раствора ТБФ в додекане (5) [91].

Полученные результаты получили подробное объяснение в более поздних работах, посвященных исследованию устойчивости ИЖ под действием γ -излучения [92, 93].

В исследовании [92] в УФ-вид. спектре облученных γ -квантами (500 кГр) образцах (трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][NTf_2]$ была обнаружена новая полоса поглощения при 230–400 нм,

соответствующая окрашенным продуктам радиолитического разложения, причем интенсивность поглощения возрастала с увеличением поглощенной дозы излучения (рис. 9). Было исследовано влияние анионов ИЖ на изменение поглощения излучения в видимом диапазоне. Авторы высказали предположение о том, что, поскольку электронная плотность аниона гексафторфосфата $[PF_6]^-$ ниже, чем у (трифторметилсульфонил)имида $[NTf_2]^-$, катион гексафторфосфата 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][PF_6]$ поглощал большую дозу излучения, чем катион (трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][NTf_2]$, что приводило к более окрашенным продуктам радиолитического разложения и более высокому поглощению в УФ диапазоне [92].

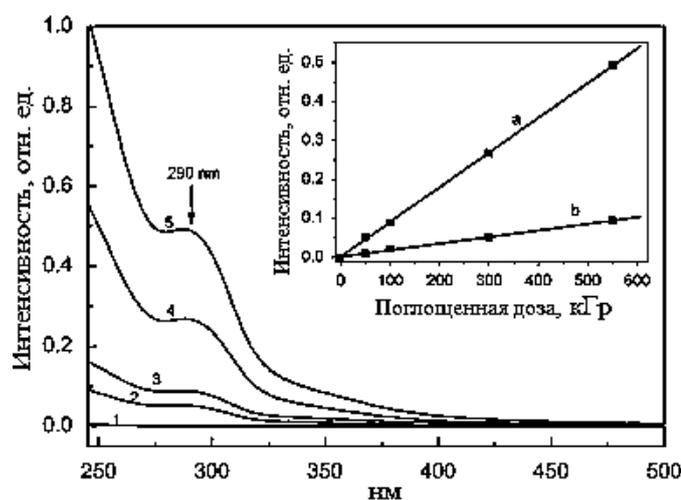


Рис. 9. УФ-видимые спектры облученного (трифторметилсульфонил)имида 1-бутил-3-метилимидазолия $[C_4mim][NTf_2]$ до и после до (1) и после γ -облучения при 50 (2), 100 (3), 300 (4) и 550 (5) кГр в атмосфере азота (коэффициент разбавления 600).

На вставке показана зависимость интенсивности сигнала облученного $[C_4mim][NTf_2]$ от поглощенной дозы при 290 нм (а) и 340 нм (б) [92].

В [93] была проведена идентификация продуктов γ -радиолитического разложения нескольких гидрофильных имидазолиевых ИЖ. Радиационно-химические выходы разложения катиона метилтрибутиламмония $[C_8tam]^+$ и аниона бис(трифторметилсульфонил)имида $[NTf_2]^-$ составили -0,38 и -0,25 мкмоль/Дж, соответственно [92]. При воздействии поглощенной дозы 400 кГр радиолитическому разложению подверглось менее 1% масс. ИЖ

Можно заключить, что ИЖ (трифторметилсульфонил)имид метилтрибутиламмония $[C_8mim][NTf_2]$ обладает высокой радиационной стабильностью [92].

Что касается механизма реакции, авторы [92] не смогли его однозначно интерпретировать из-за малого выхода продуктов радиолита и большого количества соединений, образующихся в процессе радиолита. Тем не менее, первоначальные результаты позволили предположить, что основными продуктами радиолита имидазолиевых ИЖ являются:

- метилимидазолиевый катион-радикал $[mim]^+$, возникающий в результате отрыва бутильного радикала от атома азота имидазолиевого кольца).
- катион-радикал $[C_4mim]^+$, образующийся после гомолитической диссоциации связи Н – С2 имидазолиевого кольца,
- катион-радикал $[C_4'mim]^+$, образованный в результате потери атома водорода из бутильной цепи,
- радикалы CF_3^{\cdot} и F^{\cdot} из анионов $[NTf_2]^-$ и PF_6^- , соответственно [91].

Вторичные реакции этих радикалов приводят к образованию большого набора стабильных продуктов в очень низких концентрациях.

Предложенные схемы механизмов образования основных продуктов радиолита ИЖ представлены ниже (схемы 3 и 4) [91].

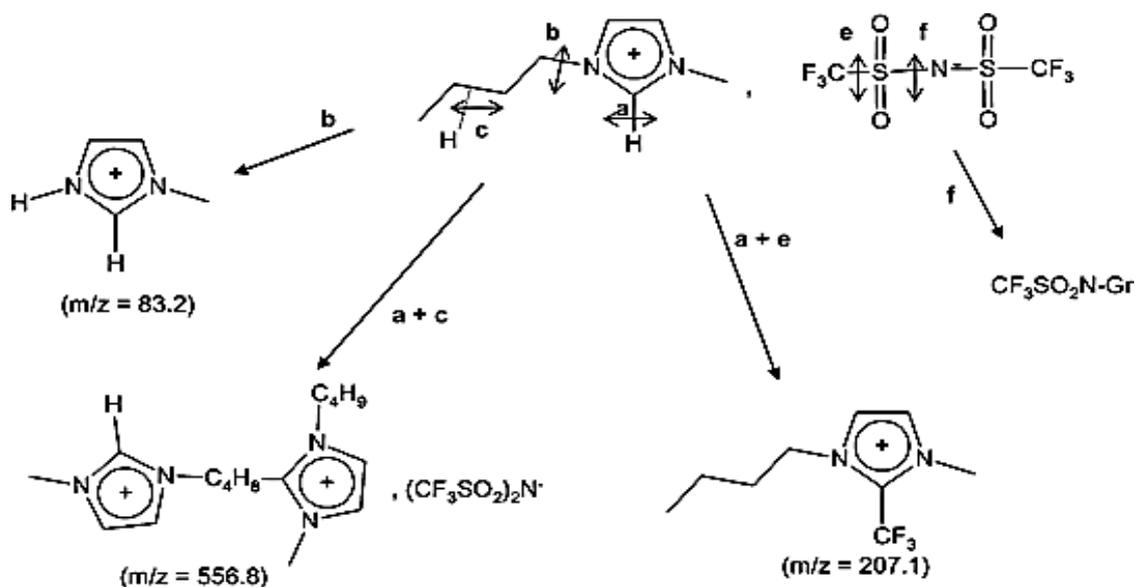


Схема 3. Возможный механизм деградации $[C_4mim][NTf_2]$ под воздействием γ -излучения [91].

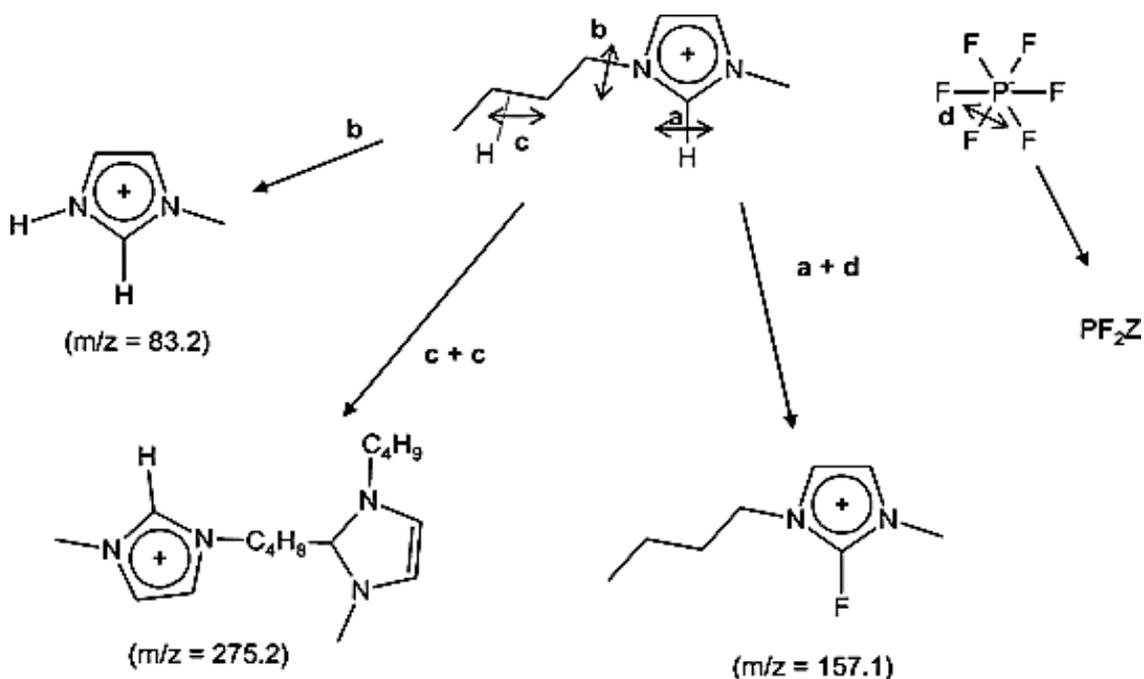


Схема 4. Возможный механизм деградации $[C_4mim][NTf_2]$ под воздействием γ -излучения [91].

В работах [92, 93]. проведена идентификации продуктов γ -радиолиза ИЖ и рассмотрено их влияние на процессы экстракции.

Растворы базового пентацистеина 6 в ИЖ (БПЦ6)/ $[C_4mim][OTf]$ и БПЦ6/ $[C_4mim][NTf_2]$ облучали с использованием источника ^{60}Co со средней мощностью дозы ~ 400 Гр/мин. Химическая структура веществ представлена на рис. 10.

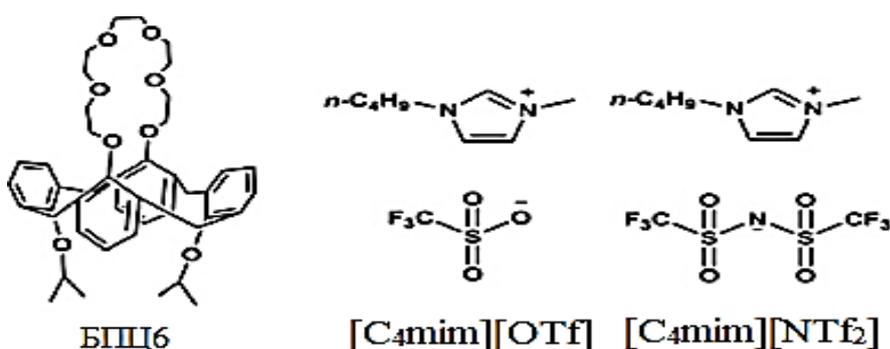


Рис. 10. Химические структуры ВРС6 (БПЦ6), $[C_4mim][OTf]$ и $[C_4mim][NTf_2]$ [98].

Установление структуры замещенных радиолитических продуктов БПЦ6 в ИЖ выполняли с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для исходного БПЦ6 были обнаружены только сигналы C1s и O1s при 284,8 эВ и 532,8 эВ, соответственно (рис. 11). Помимо этого, были

зарегистрированы сигналы S2p, N1s и F1s. Было выявлено, что в радиолитических продуктах БПЦ6/[C₄mim][OTf] существуют две формы азота (401,7 эВ и 400,2 эВ), в [C₄mim]⁺ и [OTf]⁻, соответственно. Кроме того, сигнал S2p можно отнести к атомам серы в S = O (168,3 эВ) и S – O (169,5 эВ). Эти результаты свидетельствуют о том, что продукты радиолиза ИЖ вступали во взаимодействие с ВРС6 [92].

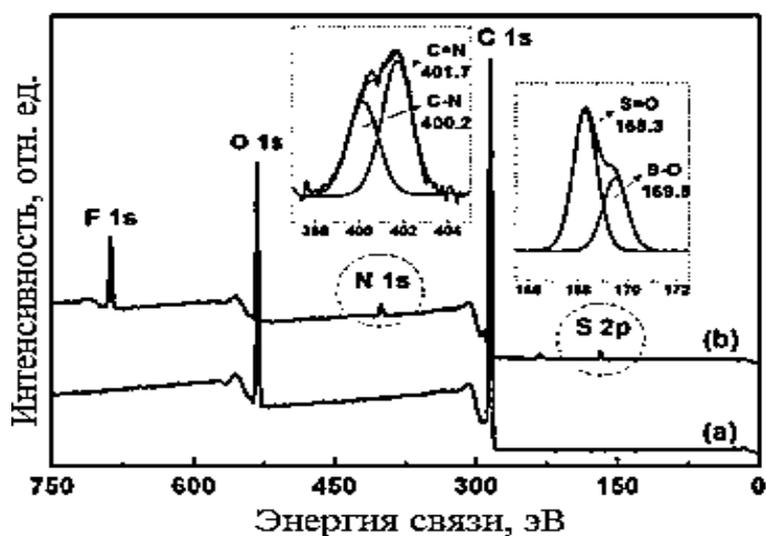


Рис 11. РФЭС-спектры исходного БПЦ6 (а) и не растворимых в воде продуктов радиолиза БПЦ6/[C₄mim][OTf] (b) [92].

Для определения характера изменения функциональных групп БПЦ6 во время облучения, исходный БПЦ6 и не растворимые в воде радиолитические продукты БПЦ6/[C₄mim][OTf] анализировали с использованием ИК-спектроскопии (рис. 12). В спектре не растворимых в воде радиолитических продуктов БПЦ6/[C₄mim][OTf] можно наблюдать полосы поглощения при 3100-3200 см⁻¹ и 1655 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям Н–С=C и С=C имидазолиевого кольца. Кроме того, были обнаружены полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями S=O и C–F в [OTf]⁻ при 1248 см⁻¹ и 1030 см⁻¹, соответственно. Это говорит о том, что имидазолиевый фрагмент [C₄mim][OTf] реагирует с БПЦ6 во время облучения, что согласуется с результатами РФЭС [92].

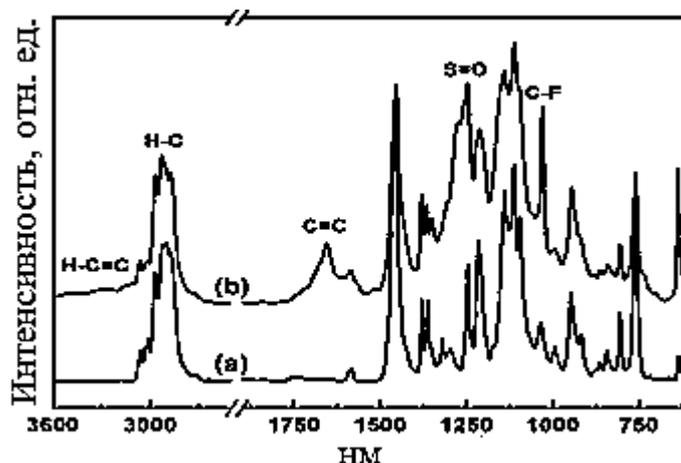


Рис. 12. ИК-спектры исходного БПЦ6 (а) и не растворимых в воде продуктов радиолиза БПЦ6/[C₄mim][OTf] (b) [92].

Для идентификации структуры замещенных радиолитических продуктов авторы [98] рассчитали энергетические различия между продуктами с разными группами замещения и разными местами замещения. Оптимизация геометрии каждого вида была проведена на уровне теории B3LYP/6-31G(d).

Экспериментальные результаты показали, что во время облучения радикалы, образующиеся из ИЖ, такие как [C₄mim][•], [C₄mim]²⁺, CF₃[•] и H[•] атакуют БПЦ6 с образованием замещенных радиолитических продуктов. Были обнаружены вторично замещенные продукты радиолиза на основе трифторметилзамещенного БПЦ6, что указывает на то, что замещение трифторметильным радикалом приведет к дальнейшему замещению. Теоретические расчеты показали, что для образующихся радикалов наиболее энергетически выгодным является атака изопропильного радикала в пара-положении бензольного кольца БПЦ6 [92].

Таким образом, по имеющимся литературным данным можно заключить, что исследование устойчивости ИЖ под воздействием γ -излучения является актуальной задачей. Результаты этих исследований могут быть использованы для создания технологий переработки отработавшего ядерного топлива с использованием ИЖ.

Опубликованные данные свидетельствуют о высокой устойчивости ИЖ при воздействии на них γ -излучения, поскольку зарегистрированные продукты радиолиза характеризуются крайне низкими выходами. Однако однозначные

заклучения в отношении схемы механизма радиолиза ИЖ на данный момент отсутствуют.

1.1.5. Химические свойства ИЖ

На сегодняшний день в литературных источниках достаточно широко представлены описания различных взаимодействий между разнообразными веществами в растворах ИЖ, таких как процессы энергообмена, переноса электрона, кислотно-основные взаимодействия, реакции элиминирования, обмена, присоединения, реакции, катализируемые переходными металлами [94-99]. Однако, изучению химических взаимодействий непосредственно ИЖ с другими соединениями посвящено количество работ, не достаточное для возможности однозначно судить об устойчивости ИЖ по отношению к различным химическим агентам.

1.1.5.1. Взаимодействия ионных жидкостей с веществами в растворах

1.1.5.1.1. Взаимодействие ионных жидкостей с водой

Все описанные на данный момент в литературе ионные жидкости гигроскопичны. При низких концентрациях вода диссоциирует, и изолированные протоны могут связываться с анионами ионных жидкостей (рис. 13).

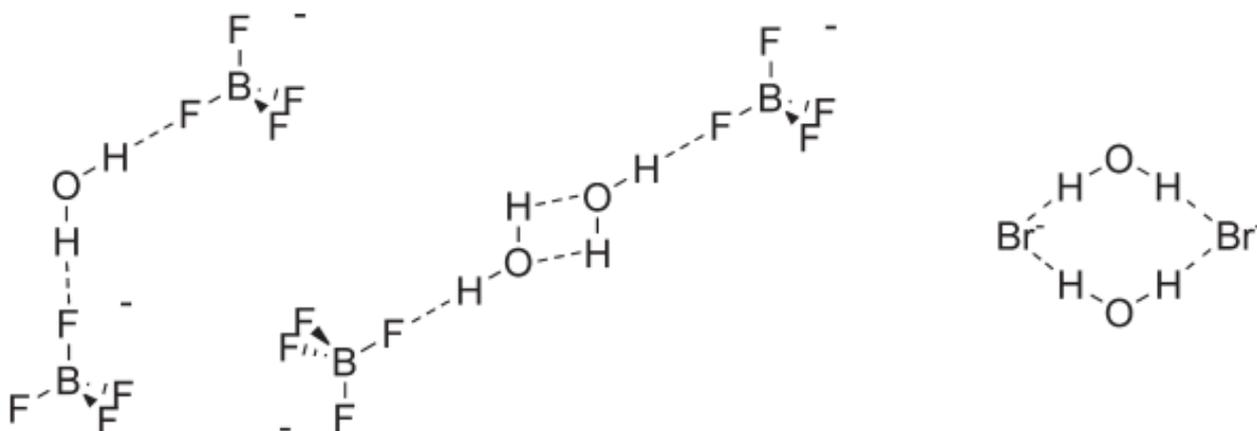


Рис. 13. Некоторые наблюдаемые структуры с водородной связью «ионная жидкость-вода»: симметричная анион-вода 2:1, анион-вода-вода-анионная цепь, циклический димер анион-вода-анион-вода [100].

Это приводит к началу разделения противоположно заряженных ионов. По мере увеличения концентрации воды в системах с ионными жидкостями она может начать самоассоциироваться в димерные структуры. Для ионных жидкостей, которые не смешиваются полностью с водой, разделение фаз происходит на этой стадии или до нее. По мере дальнейшего увеличения концентрации воды эти димерные структуры начинают образовывать цепочки молекул, которые могут просачиваться через структуры ионных жидкостей и заставлять их распадаться сначала на большие, а затем на меньшие ионные кластеры. По мере того, как концентрация воды увеличивается еще больше, ионные жидкости растворяются, превращаясь в пары ионов в водном растворе и, в конечном итоге, в свободные гидратированные ионы. Концентрации, при которых возникают различные формы поведения, сильно зависят от аниона и в меньшей степени от катиона ионной жидкости [100].

1.1.5.1.2. Взаимодействие ионных жидкостей с основаниями

Известно, что имидазолиевые ИЖ способны вступать во взаимодействие даже со слабыми основаниями, что может приводить к образованию депротонированных N-гетероциклических карбенов и серьезно влиять на протекание дальнейших реакционных процессов, так как карбены не только реакционноспособны [101], но и могут выступать в качестве катализаторов [102, 103]. Помимо имидазолиевых ИЖ, установлена нестабильность солей аммония в присутствии оснований/нуклеофилов, что может технологически ограничивать использование данных соединений совместно с аммониевыми ИЖ [104]. Алкилфосфониевые ИЖ более устойчивы к основаниям, чем их аммониевые аналоги [105].

1.1.5.1.3. Взаимодействие ионных жидкостей с полисахаридами

Определенные ИЖ могут вступать во взаимодействие с полисахаридами. Например, было установлено, что побочной реакцией в ходе катионной функционализации целлюлозы хлоридом холина является реакция целлюлозы с полимеризованной ИЖ – ацетонатом 1-этил, 3-метил имидазолия. Данное

взаимодействие указывает на нуклеофильные свойства некоторых легко обмениваемых анионов ИЖ [106].

1.2. Сера

Сера представляет собой твердое кристаллическое вещество, которое остается устойчивым в двух аллотропных модификациях. Ромбической α -сера и моноклинной β -сера. И та, и другая формы серы образованы неплоскими восьмичленными циклическими молекулами S_8 , имеющими форму короны, с энергией связи S–S 225,7 кДж/моль. Различие между ними заключается в разной взаимной ориентации молекул в кристаллической решетке [107].

Одно из характерных свойств атомов серы - их способность связываться друг с другом в кольца или цепи. Это явление называют катенацией. Причина его связана с различной прочностью одинарных и двойных связей (табл. 6).

Табл. 6.

Энергии одинарных и двойных связей (кДж/моль) [108].

Элемент	Связь Э=Э	Энергия	Связь Э-Э-Э	Энергия
Сера	S=S	421,3	S-S-S	265x2=530

С катенацией связаны аллотропия и полиморфизм простых веществ [108].

Из приведенных значений следует, что образование двух одинарных σ -связей для серы вместо одной двойной ($\sigma + \pi$) связано с выигрышем в энергии (530 - 421 = 109 Дж/моль) [108-110].

За последние три десятилетия большое количество исследований электронной структуры было посвящено кластерам серы, в основном использовался метод *ab initio* и методы функционала плотности с различными уровнями сложности. Существует несколько систематических исследований по целому ряду кластеров S_n .

Среди различных аллотропов серы S_8 является наиболее стабильной формой в нормальных условиях. Она существует в виде высокосимметричной D_{4d} циклической (коронаобразной) структуры, которая хорошо охарактеризована

многочисленными квантово-химическими расчетами. Структуры и энергии изомеров S_8 привлекли внимание из-за интереса к фазовому переходу, происходящему в жидкой сере при 432 К [111, 112]. Исследованные изомеры S_8 включают структуры C_2 (эндо-экзо кольцо), C_2 (твист кольцо), D_{2d} (лодка), C_{2h} (стул), C_2 (кластер), C_1 ($S_7=S$) и C_1 ($S_7=S_{eq.}$), а также несколько разветвленных и разветвленных форм. Восьмичленная корональная конфигурация - S_8 (D_{4d}) подтверждена как глобальный энергетический минимум различными уровнями теории. Интересно, что кластерная структура со спиральной цепью из 8 атомов (симметрия C_2), близка по энергии (33 кДж/моль) к минимуму корональной S_8 [113]. Этот вид кластеров характеризуется двумя трехкоординатными атомами и прямоугольным расположением четырех атомов серы (с длинами связей 193 и 281 пм) на формальных концах цепи. Эта необычная геометрия кластеров была рационализирована в терминах слабой π^* - π^* связи между двумя π^* молекулярными орбиталями концевых групп цепи. Кубовидная структура симметрии D_{4h} , состоящая из четырех параллельно ориентированных молекул S_2 , взаимодействующих четырьмя π^* - π^* связями, долгое время считалась локальным энергетическим минимумом по расчетам на уровне MP2 / 6-31G*. Однако на более высоких уровнях теории, B3LYP/6-31G(2df) и QCISD/6-31G*, было показано, что эта кубовидная структура представляет собой переходное состояние [113].

1.2.1. Раскрытие цикла S_8

Известно, что плавление серы с раскрытием кольца S_8 протекает при 393-407 К. При этом образуются кольца с 8-35 атомами серы, и дальнейший нагрев выше 432 К приводит к кольцевой полимеризации мономера S_8 в линейный полисульфан с дирадикальными концами цепи (схема 5), который впоследствии полимеризуется в полимерную серу с высокой молекулярной массой. Эта дирадикальная форма полимерной серы имеет темно-красный цвет и деполимеризуется обратно в мономерные кольцевые формы различного размера кольца. Полимерная сера, образующаяся при термической обработке, представляет собой полукристаллическое, твердое вещество с плохими

механическими свойствами и не поддается обработке в расплаве или растворе [114].

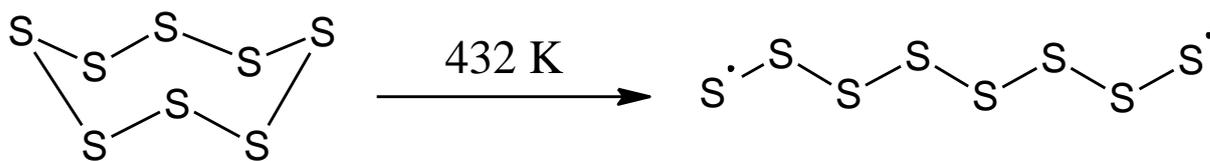


Схема 5. Раскрытие цикла S₈.

В целях снижения энергетических затрат исследованы пути получения высокомолекулярных соединений серы при активации раскрытия цепи S₈ с помощью различных нуклеофилов. Например, разработан метод, названный динамической ковалентной полимеризацией, где динамические S-S связи в жидких полисульфидах термически активируются ниже 403 К с целью получения радикалов серы, которые добавляются к виниловым сомономерам для получения новых терполимерных чипов [115]. Ранее было установлено, что динамическая ковалентная полимеризация может протекать уже при 383 К из-за более низкой энергии диссоциации связи полисульфидов, что расширило область доступных сомономеров, которые могут быть включены в материалы чипов [116]. Существуют исследования, свидетельствующие о создании способа вулканизации серы с 4-виниланилином, протекающего с интенсивным увеличением скорости полимеризации за счет эффектов изменения полярности [117, 118]. Давно известно, что аминные нуклеофильные активаторы при различных условиях способны открывать кольцо S₈ с увеличением скорости как обратной вулканизации, так и реакций динамической ковалентной полимеризации при более низких температурах и в более широком диапазоне условий реакции [119-121]. На схеме 6 приведены примеры обратной вулканизации серы с 4-виниланилином и N-метилимидазолом.

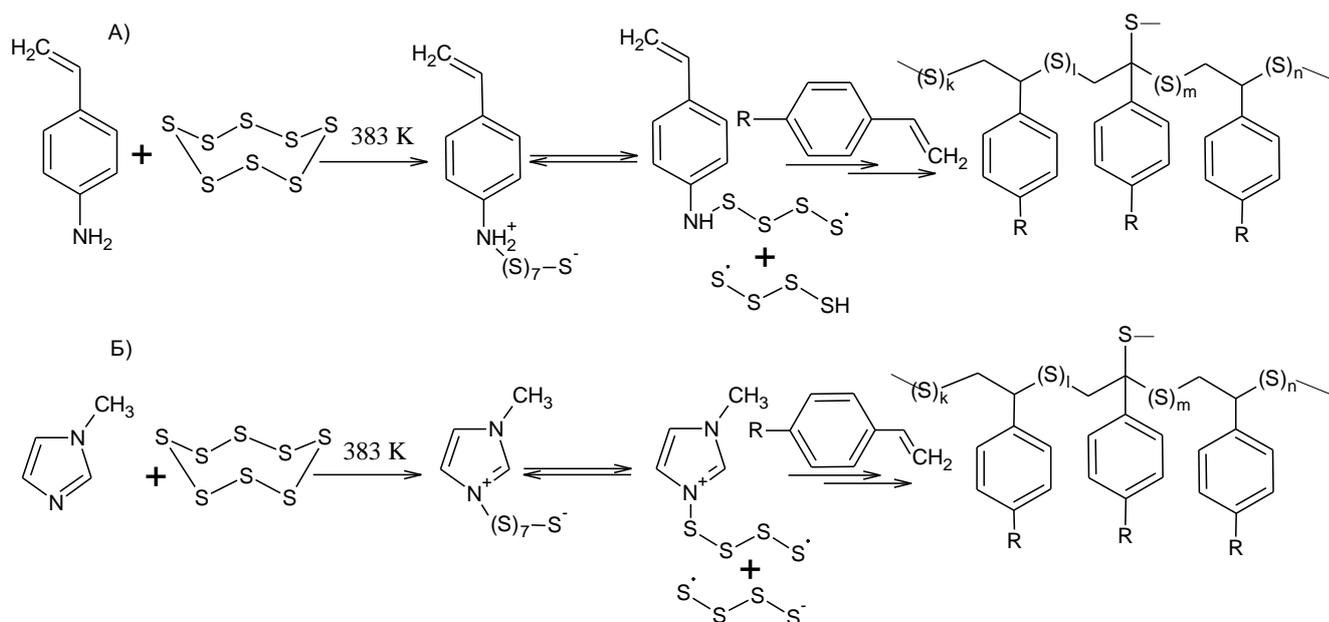


Схема 6. обратная вулканизация S₈ с 4-виниланилином (А) и 1-*N*-метилимидазолом (Б) [117].

В результате исследований раскрытия цикла S₈ по электрофильному механизму установлено, что энергия активации раскрытия циклооктасеры с использованием хлорида цинка снижается на 30 кДж/моль. Этот факт доказывает активирующее влияние добавки на серный компонент, способствующей раскрытию циклических молекул серы при более низких температурах [122].

В результате анализа имеющихся литературных данных можно заключить, что физико-химические свойства и возможности технологического применения ИЖ являются предметом многих исследований. Однако, устойчивость ИЖ по отношению ко многим физическим (например, влияние γ -излучения рассмотрено только для нескольких имидазолиевых ИЖ) и химическим (существуют сведения только по некоторым классам веществ) агентам ещё не определена, что делает актуальными исследования по данной тематике.

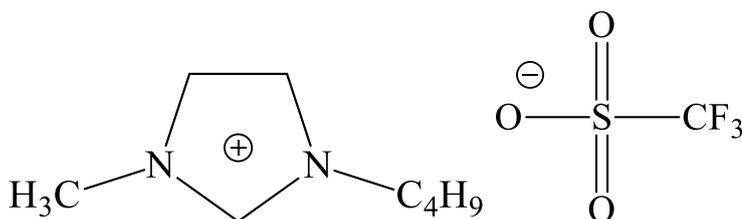
Раскрытие цикла S₈ является ключевой стадией многих химико-технологических процессов, имеющих определенную значимость в химической промышленности, но сопровождается значительными энергетическими затратами. Это делает поиск более энергоэффективных технологических решений в данной области актуальной задачей.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

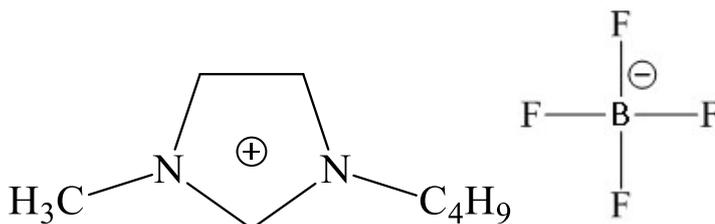
Основным объектом исследования в работе являются ИЖ различного состава катион-анион. Имидазолиевые ИЖ являются наиболее исследованными и уже сейчас применяемыми в определённых технологических процессах по сравнению с другими, что обуславливает выбор их в качестве объекта исследования другими научными группами в настоящее время. Таким образом именно имидазолиевые ИЖ становятся наиболее вовлеченными ИЖ в общий исследовательский процесс. В целях установления некоторых физико-химических особенностей имидазолиевых ИЖ в качестве объекта сравнения были выбраны вторые по распространенности в научной литературе фосфониевые ИЖ. Выбор анионов также обуславливается встречаемостью в литературных источниках.

2.1. Используемые реактивы

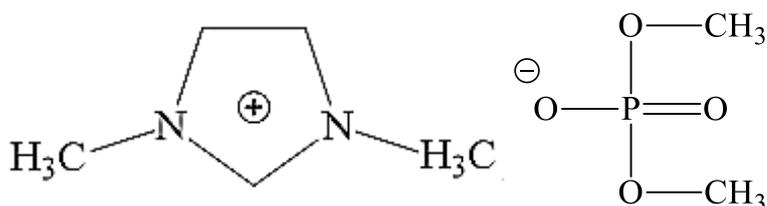
• Ионная жидкость 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат [C₄mim][OTf], 99,9 %, «Merck», Германия



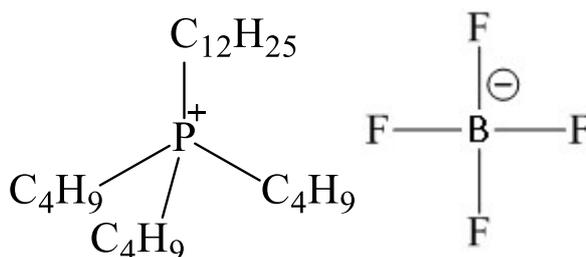
• Ионная жидкость 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат [C₄mim][BF₄], 99,9 %, «Merck», Германия



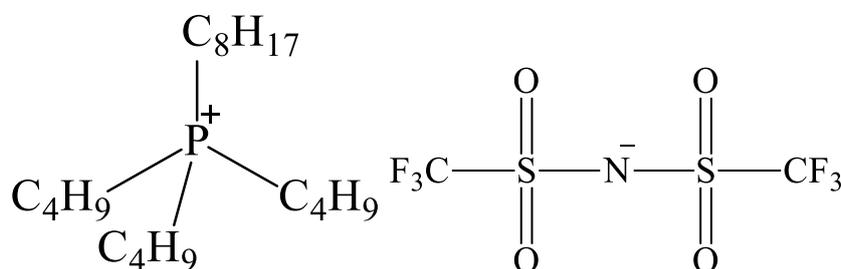
• Ионная жидкость 1,3-диметилимидазолия диметилфосфат [Cmim][Me₂PO₄], 99,9 %, «Merck», Германия



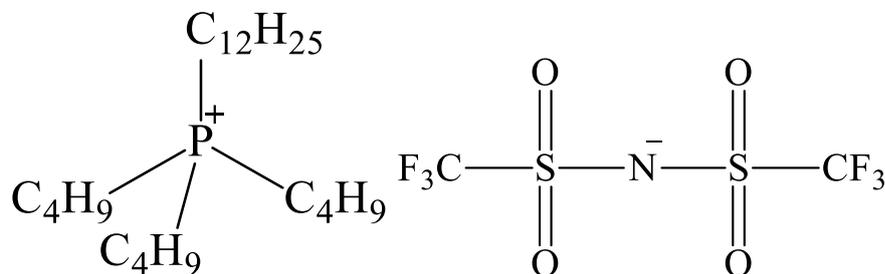
• Ионная жидкость 3-*n*-бутилдодецилфосфония тетрафторборат
 $[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{BF}_4]$, 99,9 %, «Merck», Германия



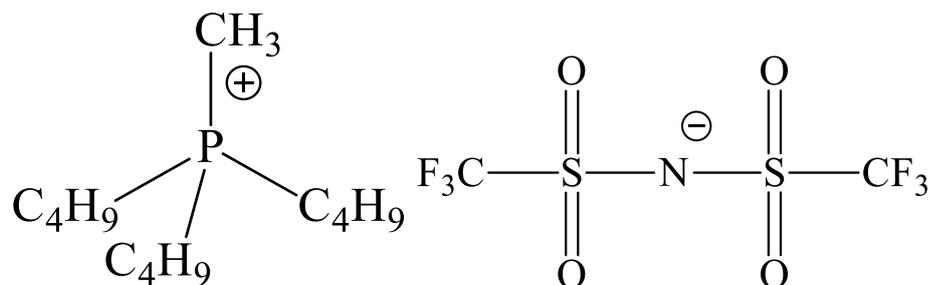
• Ионная жидкость 3-*n*-бутилоктилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид $[\text{Bu}_3\text{OcP}][\text{NTf}_2]$, 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



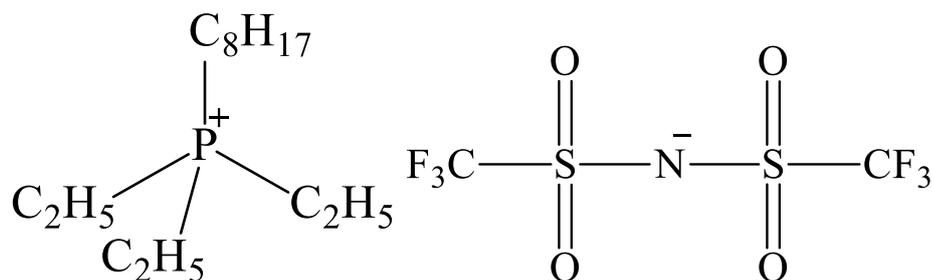
• Ионная жидкость 3-*n*-бутилдодецилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид $[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{NTf}_2]$, 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



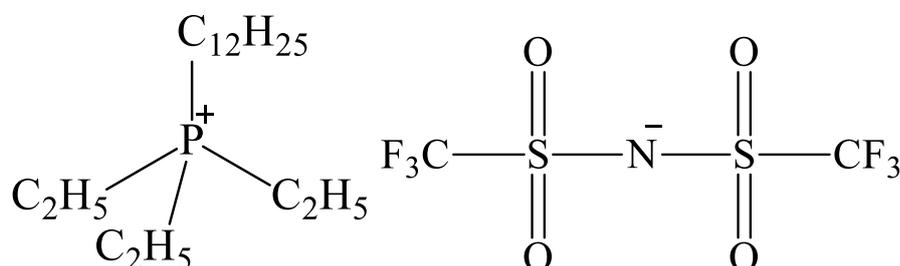
• Ионная жидкость 3-*n*-бутилметилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид $[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{NTf}_2]$, 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



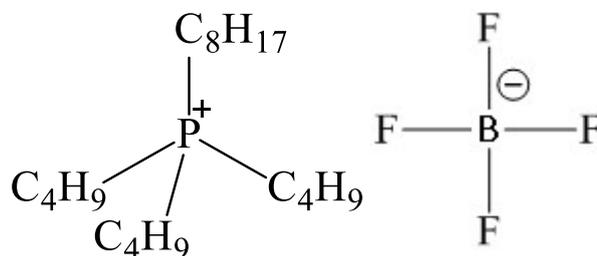
• Ионная жидкость 3-*n*-этилоктилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [Et₃OcP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



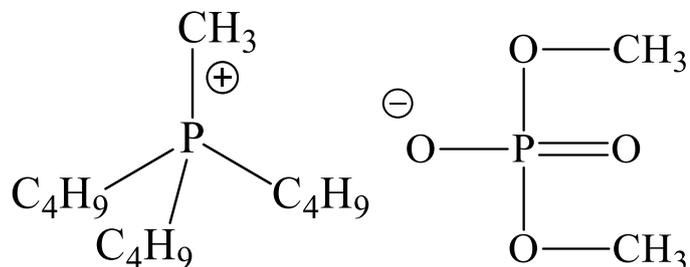
• Ионная жидкость 3-*n*-этилдодecilфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [Et₃DdP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



• Ионная жидкость 3-*n*-бутилоктилфосфония тетрафторборат [Bu₃OcP][BF₄] 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



• Ионная жидкость 3-*n*-бутилметилфосфония диметилфосфат [Bu₃MeP][Me₂PO₄] 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония



• Бензол С₆Н₆ «х.ч.» ГОСТ 5955-75 «Химмед».

• Сера элементная S₈ «осч» ТУ 6-09-2546-77 «Реахим».

• Формалин 40% СН₂О/ 8% СН₃ОН/ 52% Н₂О «тех» ГОСТ 1625-2016 «Реахим».

2.2. Методика приготовления исследуемых систем

2.2.1. Приготовление систем «сера-бензол-ИЖ»

2.2.1.1. Приготовление системы «сера-бензол-3-*n*-бутилметилфосфония диметилфосфат»

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном, наливали 50 мл бензола, при перемешивании на магнитной мешалке диспергировали 1,5 г порошка S₈ и затем добавляли 2 мл [Bu₃MeP][Me₂PO₄]. Реакционную систему выдерживали при температуре 298 К в течение 60 минут. После смешения реагентов наблюдалось растворение серы и углубление бурой окраски реакционной системы в течение первых 40 минут. После полного растворения серы реакционная система выдерживалась 60 минут, при этом наблюдалось разделение фаз. Внизу скапливался более плотный темно-красный продукт реакции, сверху - раствор исходной ИЖ в бензоле. Продукт реакции выделяли отделением нижнего слоя на делительной воронке.

2.2.1.2. Приготовление системы «сера-бензол-1,3-диметилимидазолия диметилфосфат»

В круглодонную колбу, предварительно продутую аргоном, наливали 50 мл бензола, при перемешивании на магнитной мешалке диспергировали 1,46 г элементной серы S₈ и добавляли 1 мл [Cmim][Me₂PO₄]. Реакционную систему выдерживали при температуре 298 К в течение 60 минут. В течение 15 минут после смешения наблюдалось углубление бурой окраски реакционной системы. После полного растворения серы реакционную систему выдерживали 45 минут при температуре 298К, при этом наблюдалось разделение фаз. Темно-красный продукт реакции скапливался в нижнем слое и был выделен на делительной воронке.

2.2.1.3. Приготовление системы «сера-бензол-1,3-диметилимидазолия диметилфосфат-формалин»

Продукт реакции [Bu₃MeP][Me₂PO₄] с серой получали по методике, описанной в пункте 2.2.1.2, далее добавляли 0,2 мл полученной иницирующей

системы в 2 мл формалина. Происходило образованию белого осадка, при этом реакционная система полностью обесцвечивалась, после чего систему выдерживали в течение 8 ч, затем промывали бензолом, затем выдерживали в течение 30 минут.

2.2.2. Подготовка образцов для проведения экспериментов по изучению радиационной стойкости ИЖ под действием γ -облучения

В стеклянные трубки диаметром 1 мм с помощью дозатора наливали по 0,2 мкл исследуемых ионных жидкостей (3 серии). Трубки запаивали с двух сторон и облучали γ -квантами Co-60 (средняя энергия 1,25 МэВ) до поглощенной дозы 550 кГр на γ -установке МРХ- γ -100 (ВНИИФТРИ).

2.3. Методы анализа

Строение выделенных продуктов, приготовленных по вышеописанным методикам, устанавливали методом ЯМР-спектроскопии (ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , а также на ядрах ^{17}O (ЦКП ИПХФ РАН) и ^{15}N (ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН). Химические сдвиги в ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C спектрах измеряли относительно сигнала $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Химические сдвиги в ЯМР ^{31}P измеряли относительно сигнала 85% раствора H_3PO_4 . Химические сдвиги в ЯМР ^{17}O измеряли относительно H_2O . Детектирование сигналов ЯМР ^{15}N проводилось инверсным способом (по протонам, относительно $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$). Также строение выделенного продукта устанавливали методом МС-ВР (ЦКП ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН), Масс-MALDI (ИБМХ им. В. Н. Ореховича), ТГА/ДСК (МГУ им. М.В. Ломоносова, АО Композит), ИК-спектроскопии (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Возможность раскрытия цикла S_8 в результате нуклеофильной атаки диметилфосфат анионом моделировалась методом Кона-Шэма с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисах STO-3G, 6-31G* и 6-311G** с использованием программы Firefly (Alex A. Granovsky, Firefly version 8, [www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/) (дата обращения 14.10.2019)). В данной работе приведены оценки, основанные на рассмотрении структуры и энергии

супермолекулы, образующейся при сближении взаимодействующих частиц на расстояние 1,717 Å, равное сумме ковалентных радиусов серы и кислорода. Также при анализе использован метод квантово-топологического анализа электронной плотности (теория QTAIMС) для оптимизированных методами ВЗLYP/6-31G* и ВЗLYP/6-311G** супермолекул. Использовалась программа Multiwfn (Multiwfn. Codeplex. – URL: <https://multiwfn.codeplex.com/> (дата обращения: 13.11.2019)).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Нагрев ИЖ с помощью СВЧ-излучения

Для нагревания реакционных смесей был использован микроволновый реактор Biotage Initiator+ (рис. 14), который представляет собой новое поколение оборудования для органической химии, фармацевтической химии, наук о материалах, нанохимии и химии полимеров. Данная система позволяет использовать в качестве реакционного сосуда виалы объемы от 0,2 до 20 мл в любом порядке или комбинации, обеспечивая большую гибкость проведения эксперимента и масштабы от миллиграммов до граммов. В Biotage Initiator+ используется микроволновое излучение частотой 2,45 ГГц. Более высокие температуры и давление (до 573 К и 30 атм.) позволяют проводить сложные реакции и дают большую гибкость в выборе растворителя. Благодаря этому можно работать даже с низкокипящими растворителями при более высоких температурах [123].

В ходе работы виалу объемом 5 мл с исследуемым раствором помещали в специальную ячейку прибора. Раствор нагревался до заданной температуры 433 К, которая не менялась на протяжении времени проведения реакции. После облучения реактор автоматически охлаждал виалу до 323 К, после чего виалу извлекали из реактора, помещали в темное место для охлаждения до комнатной температуры, затем передавали на анализ.



Рис. 14. Микроволновой реактор Biotage Initiator+

На рис. 15 – 32 представлены ИК-спектры исследуемых систем, снятые до и после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

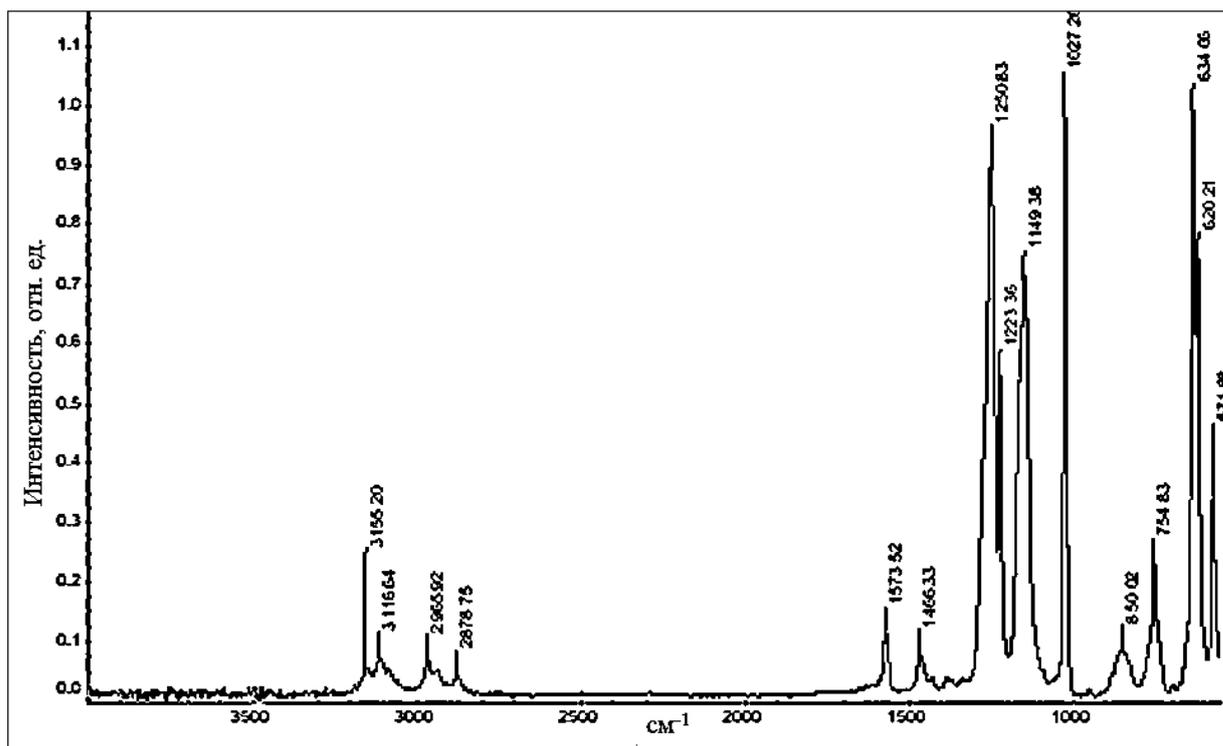


Рис. 15. ИК-спектр исходного трифторметансульфоната 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия [C₄mim][OTf].

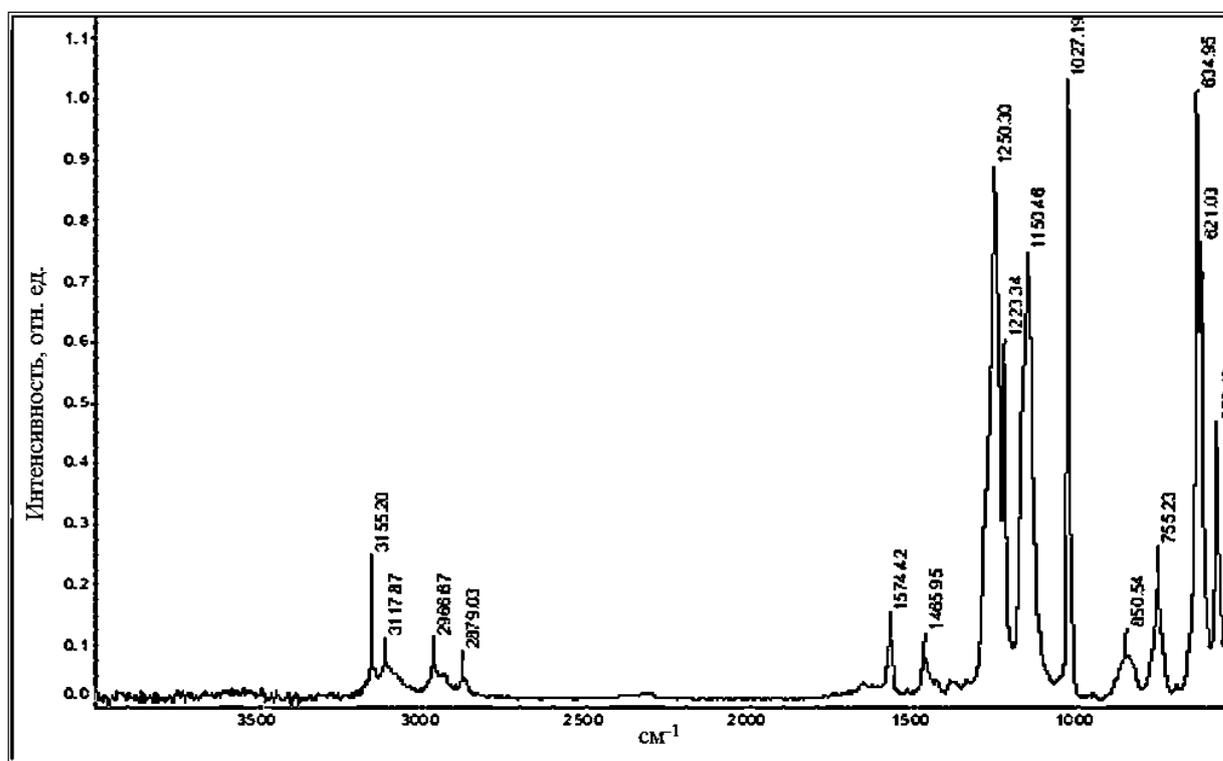


Рис. 16. ИК-спектр трифторметансульфоната 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия [C₄mim][OTf] после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

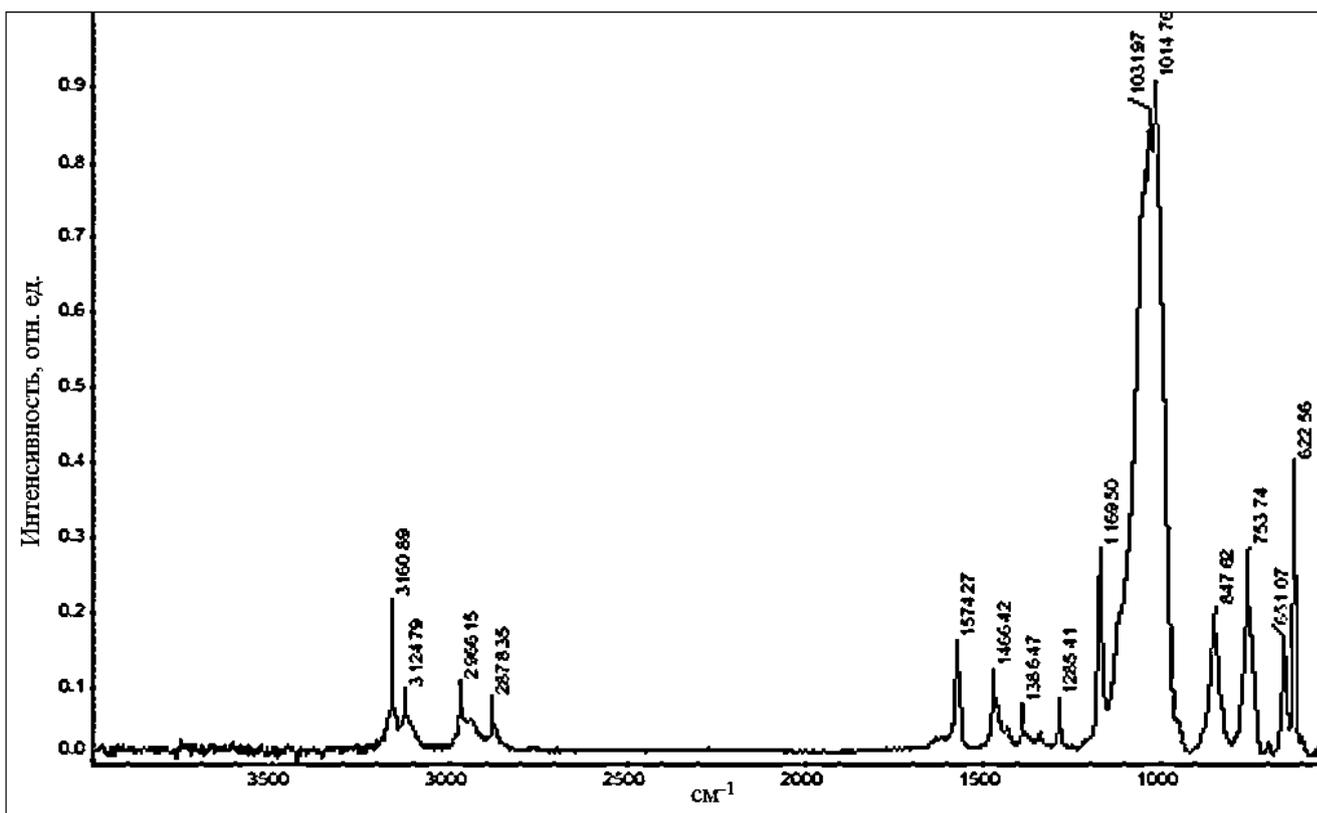


Рис. 17. ИК-спектр исходного тетрафторбората 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия [C₄mim][BF₄].

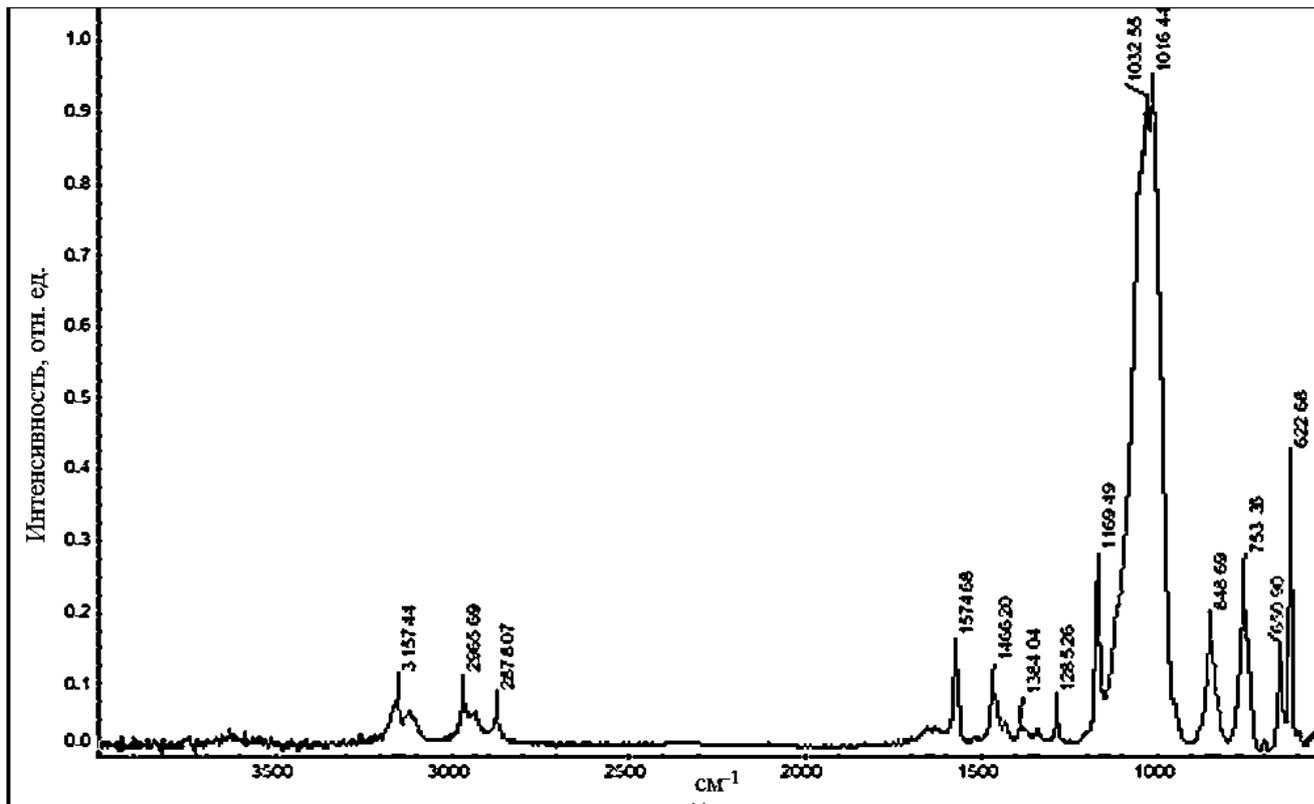


Рис. 18. ИК-спектр тетрафторбората 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия [C₄mim][BF₄] после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

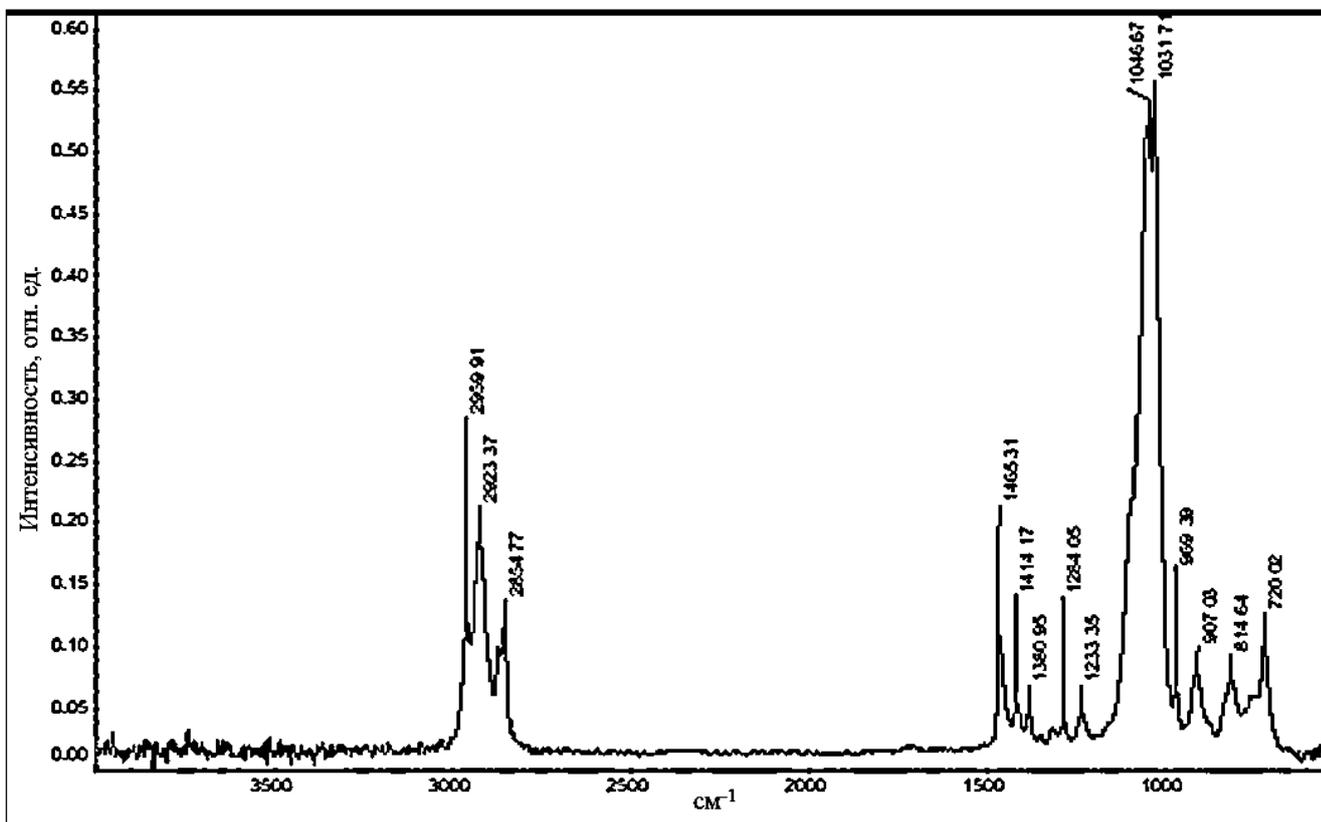


Рис. 19. ИК-спектр исходного тетрафторбората 3-*n*-бутилдодецилфосфония $[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{BF}_4]$.

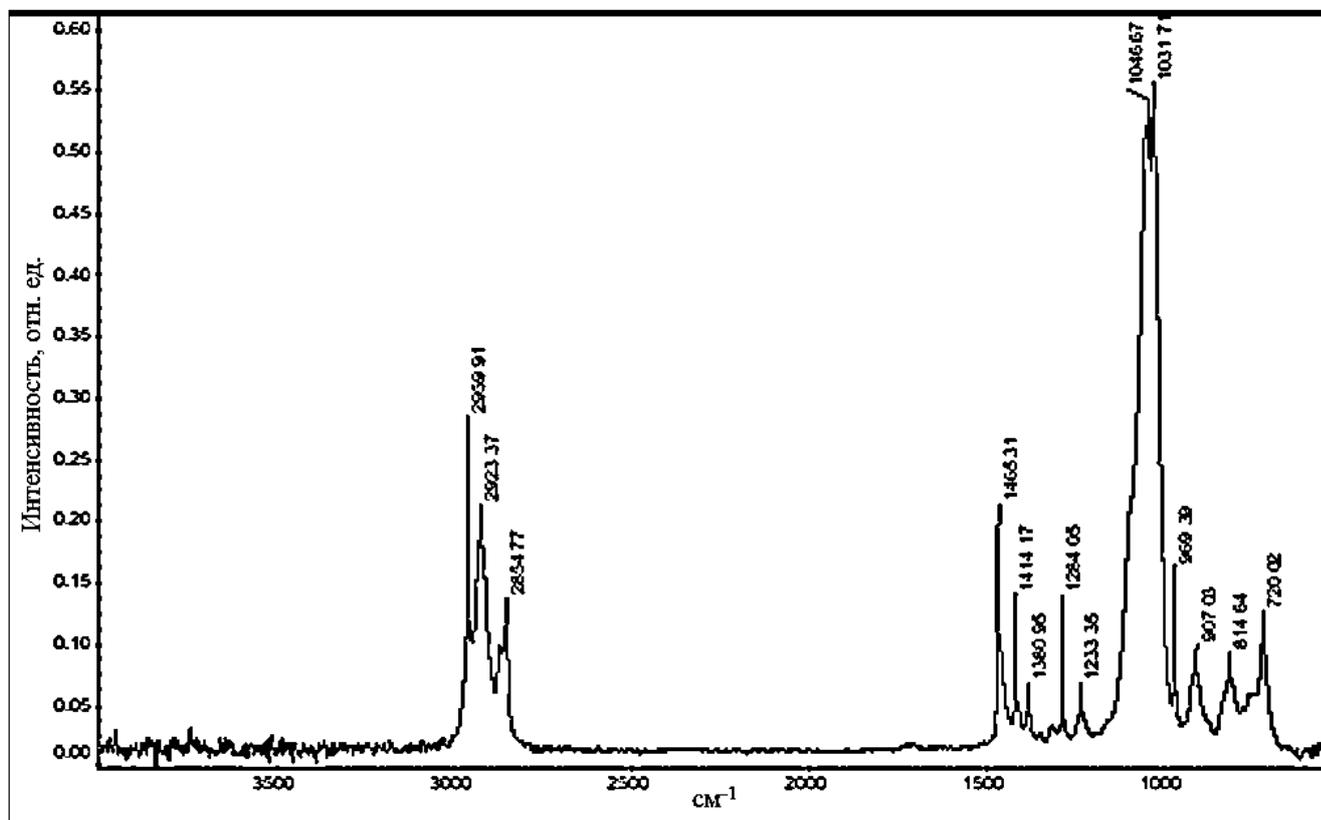


Рис. 20. ИК-спектр тетрафторбората 3-*n*-бутилдодецилфосфония $[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{BF}_4]$ после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

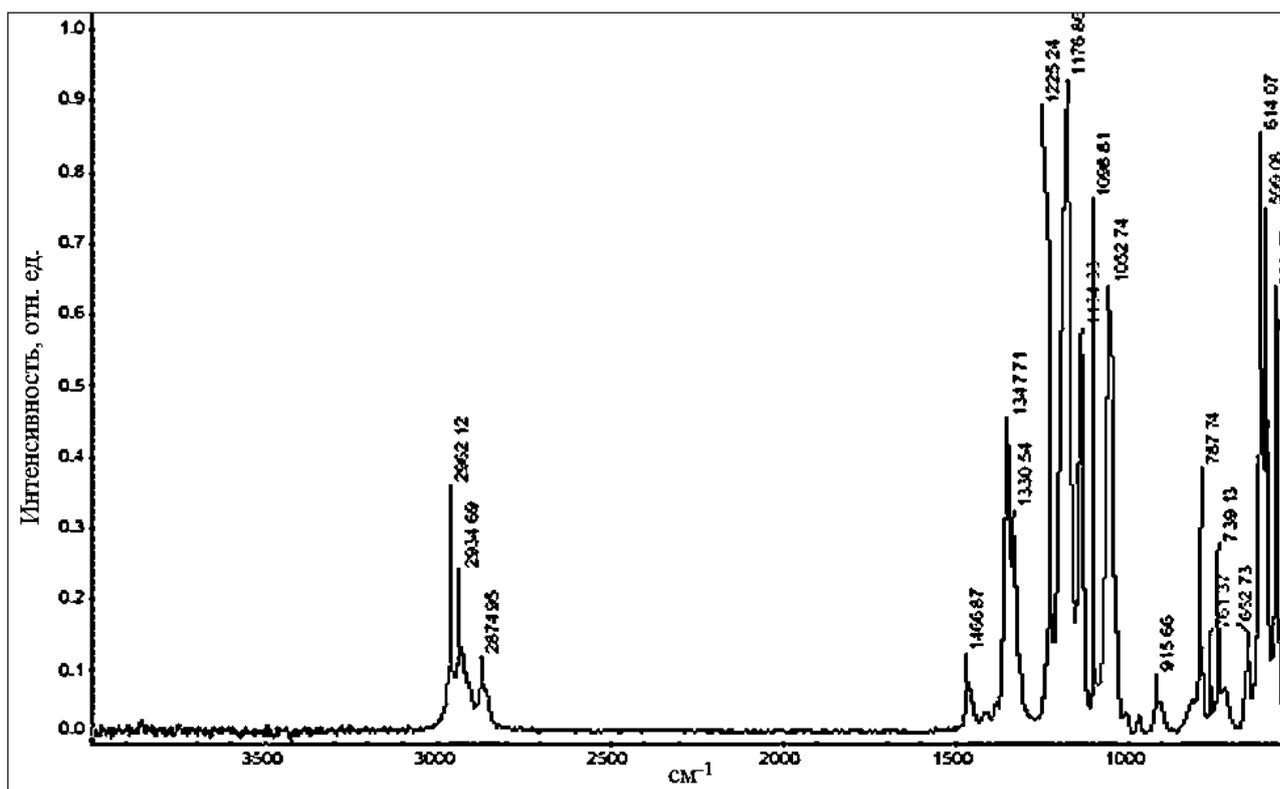


Рис. 21. ИК-спектр исходного бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-бутилоктилфосфония $[\text{Bu}_3\text{OсP}][\text{NTf}_2]$.

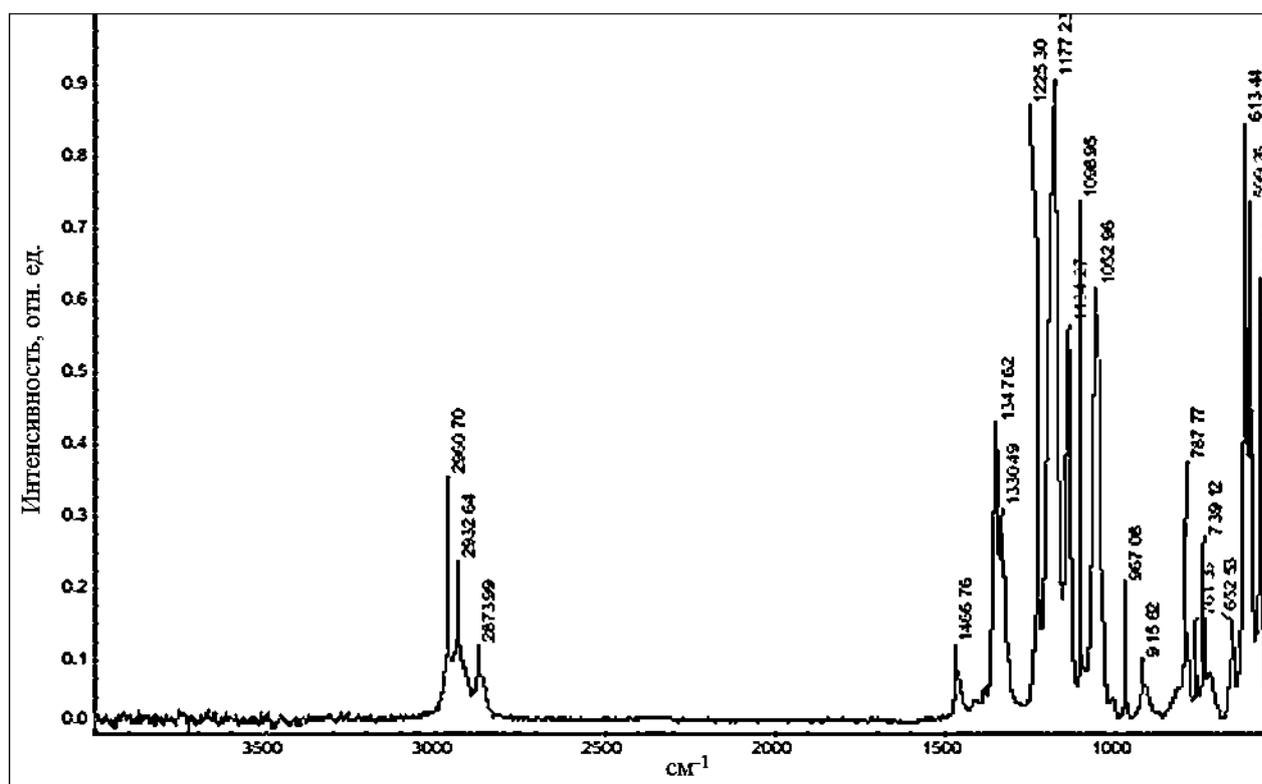


Рис. 22. ИК-спектр бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-бутилоктилфосфония $[\text{Bu}_3\text{OсP}][\text{NTf}_2]$ после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

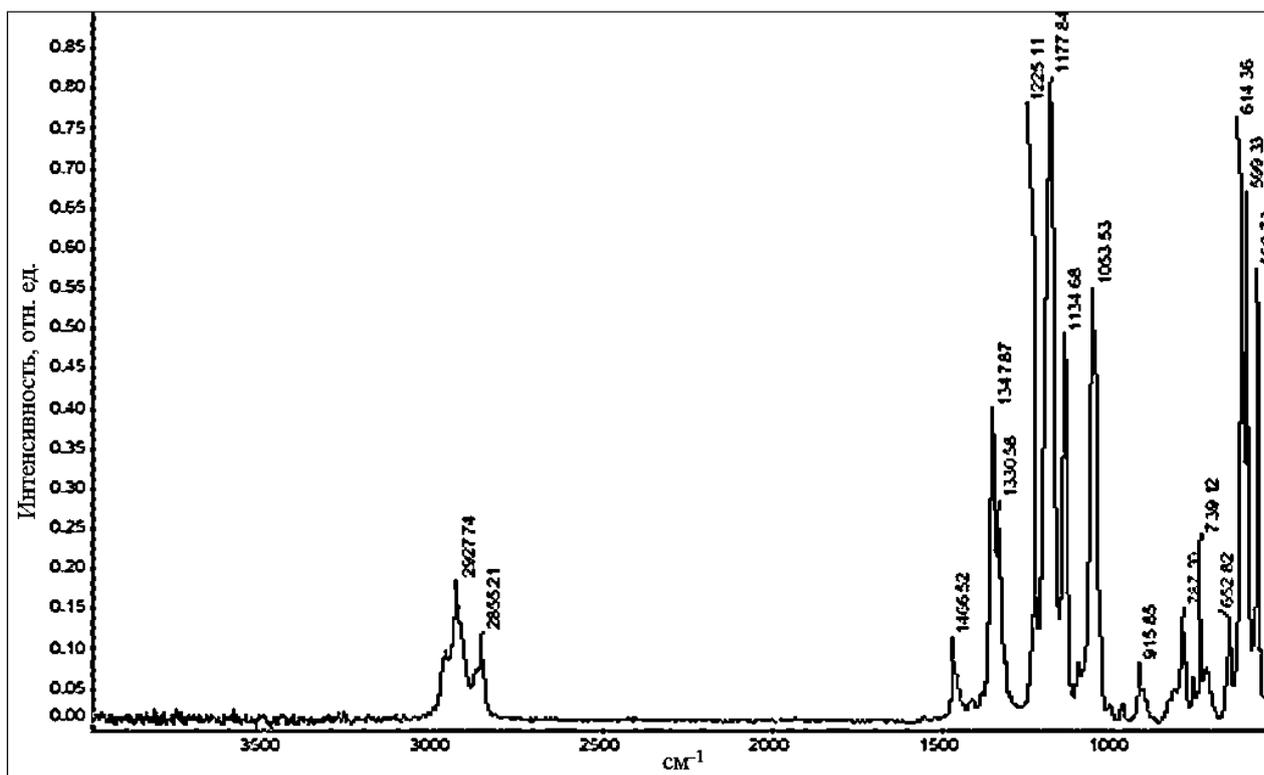


Рис. 23. ИК-спектр исходного бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-бутилдодecilфосфония $[Bu_3DdP][NTf_2]$.

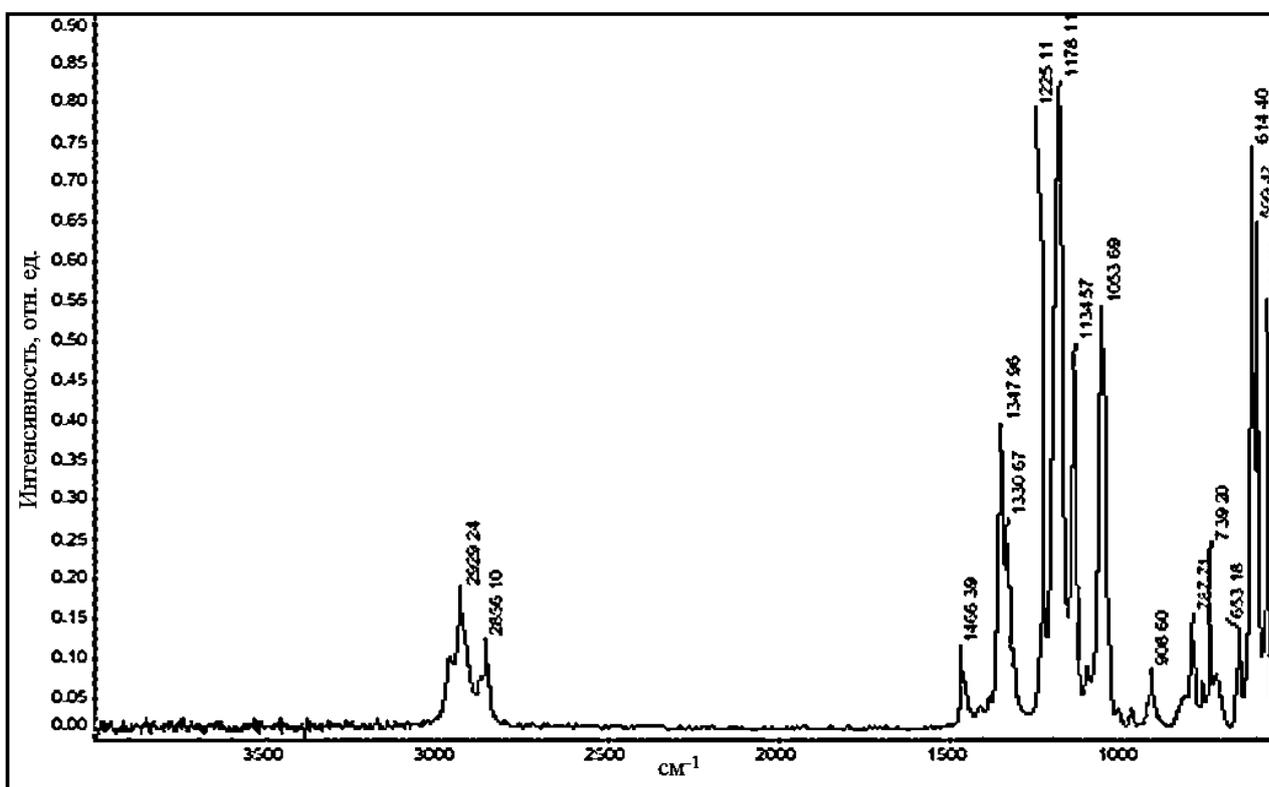


Рис. 24. ИК-спектр бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-бутилдодecilфосфония $[Bu_3DdP][NTf_2]$ после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

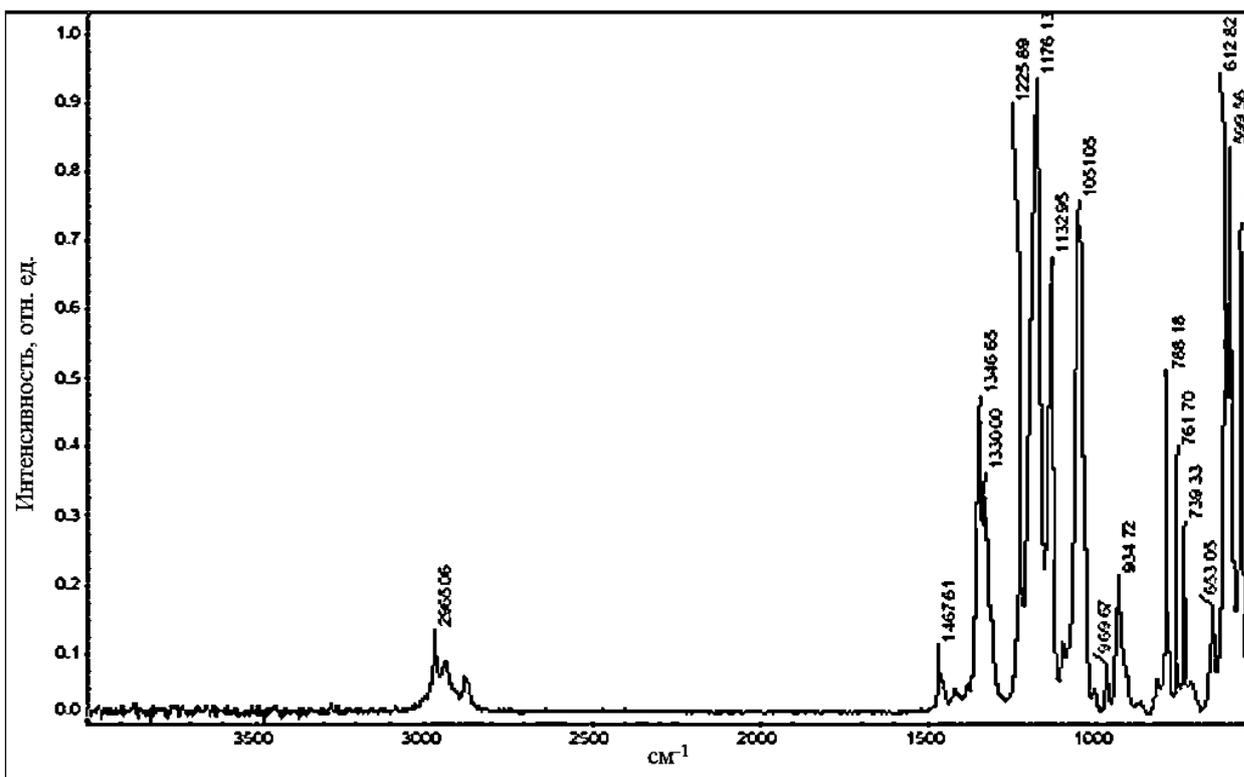


Рис. 25. ИК-спектр исходного бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-бутилметилфосфония $[Bu_3MeP][NTf_2]$.

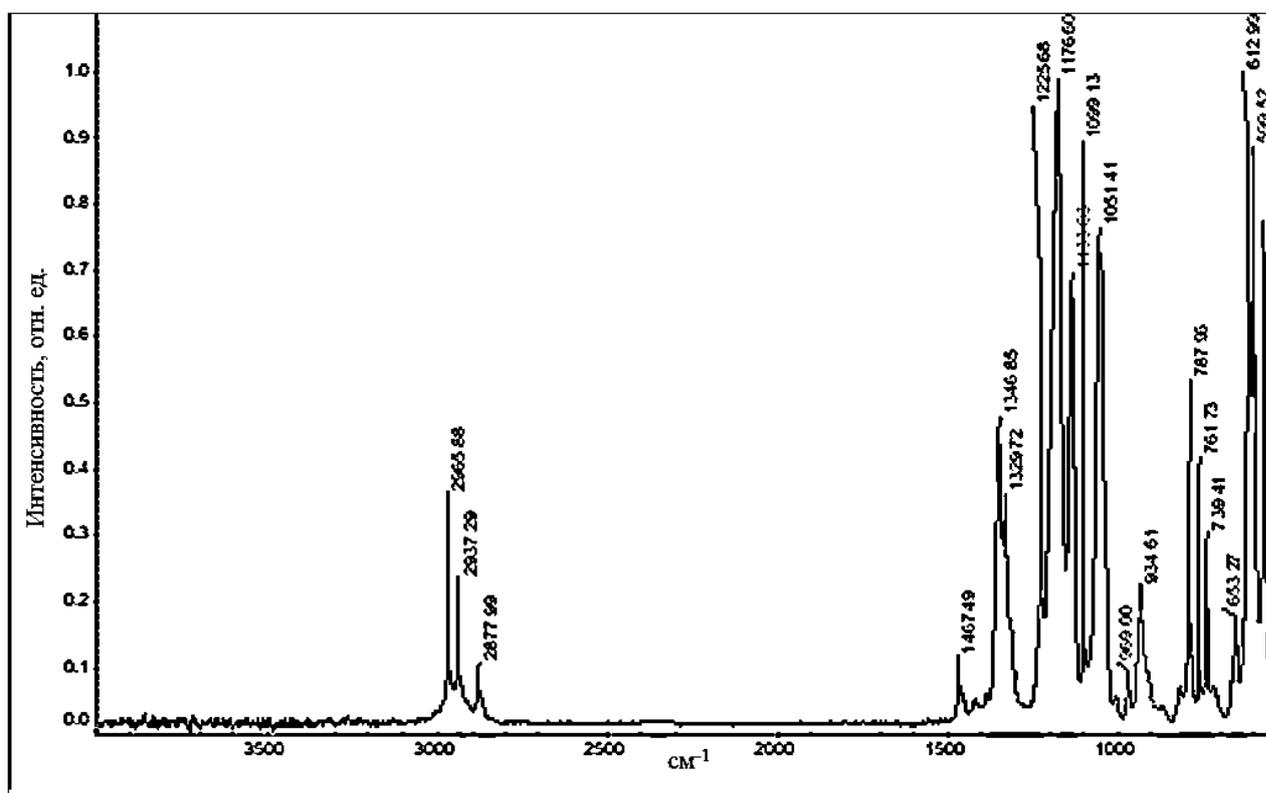


Рис. 26. ИК-спектр бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-бутилметилфосфония $[Bu_3MeP][NTf_2]$ после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

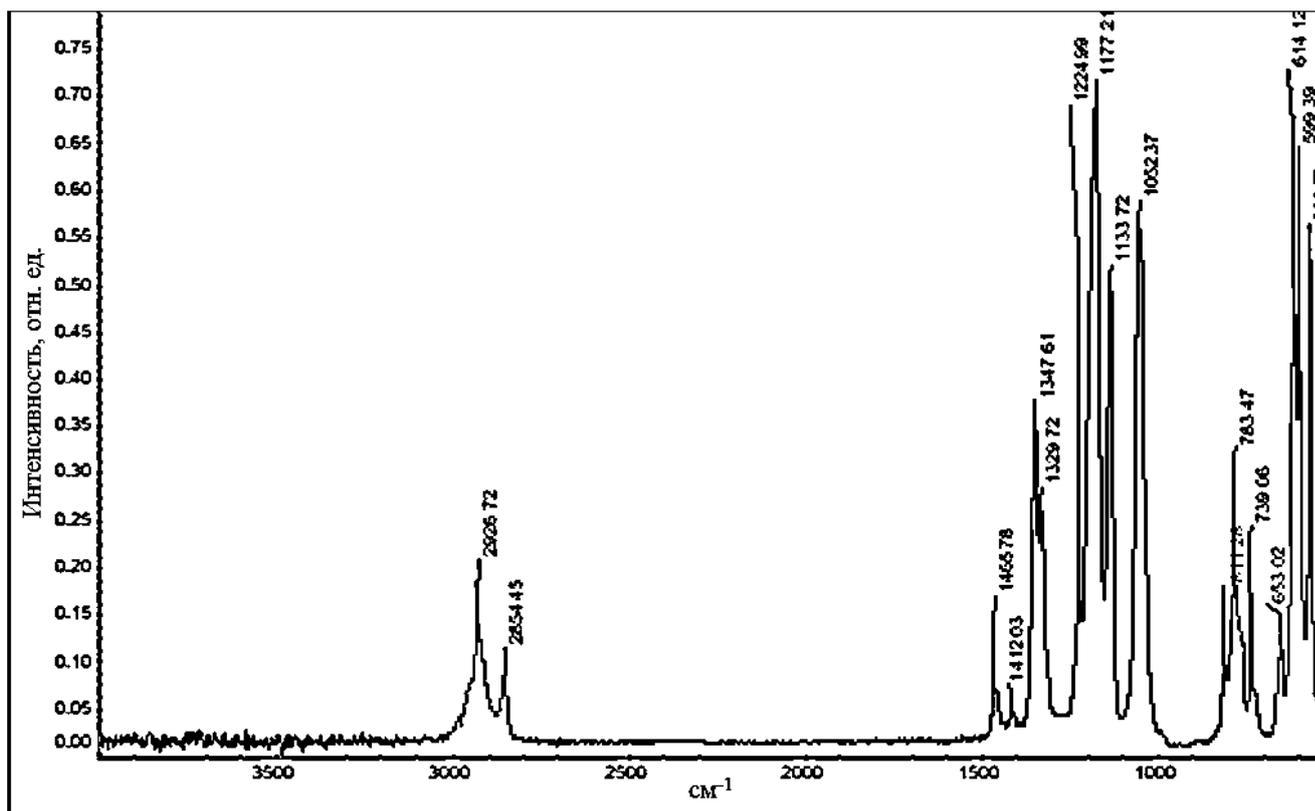


Рис. 27. ИК-спектр исходного бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-этилоктилфосфония $[\text{Et}_3\text{OсP}][\text{NTf}_2]$.

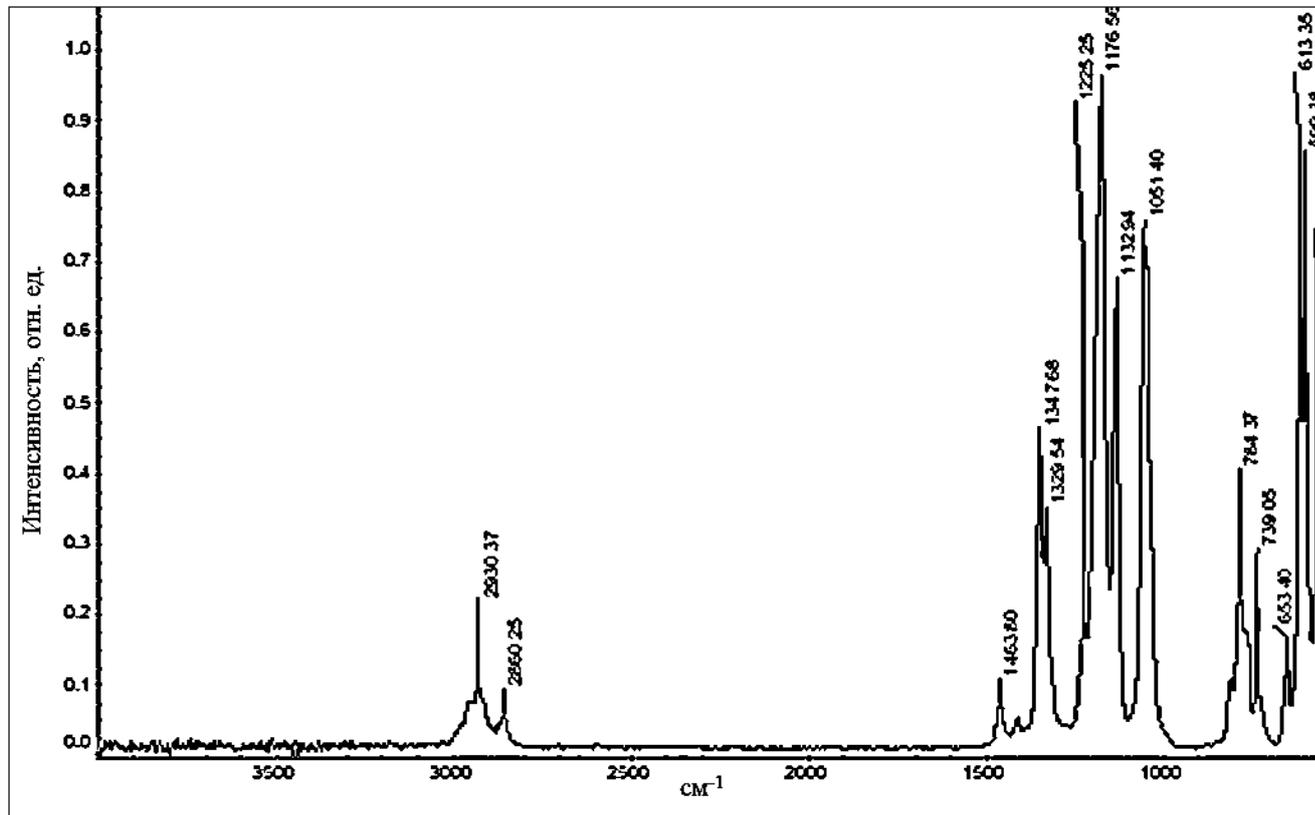


Рис. 28. ИК-спектр бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-этилоктилфосфония $[\text{Et}_3\text{OсP}][\text{NTf}_2]$ после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

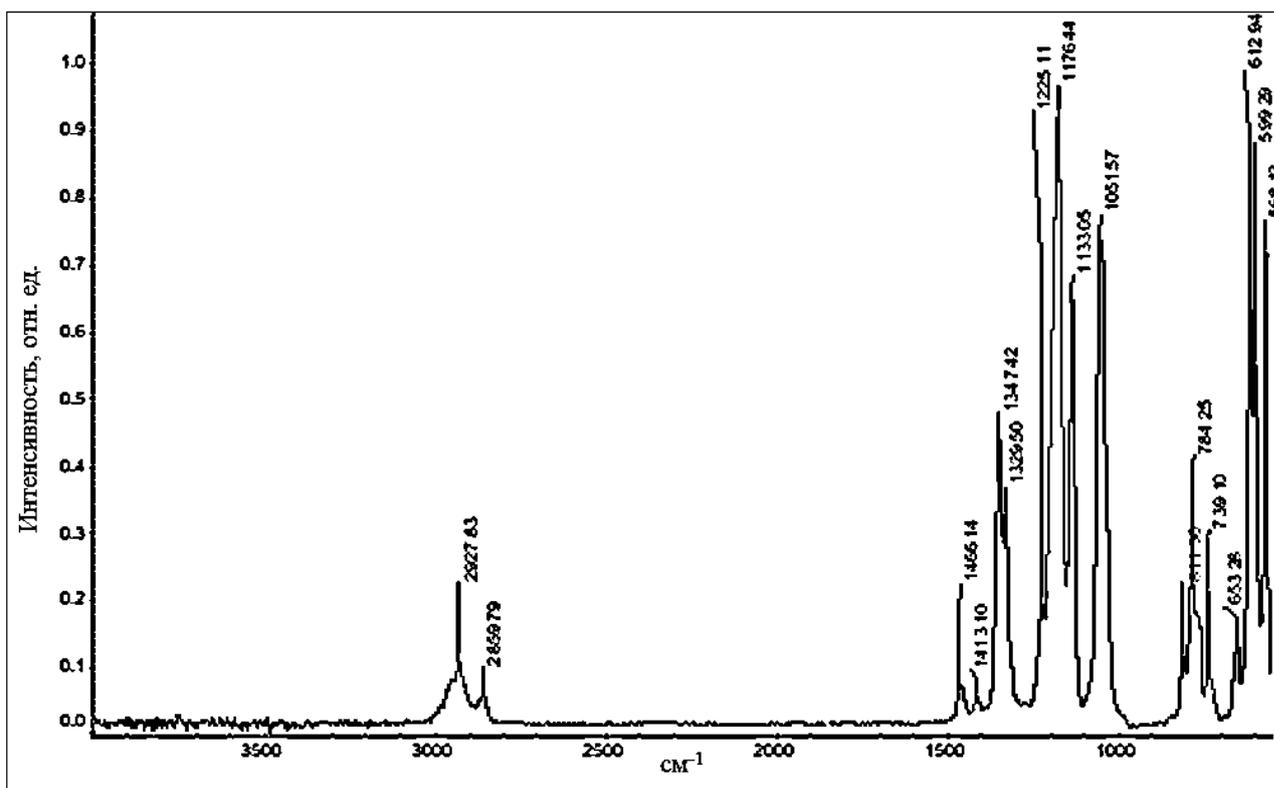


Рис. 29. ИК-спектр исходного бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-этилдодecilфосфония [Et₃DdP][NTf₂].

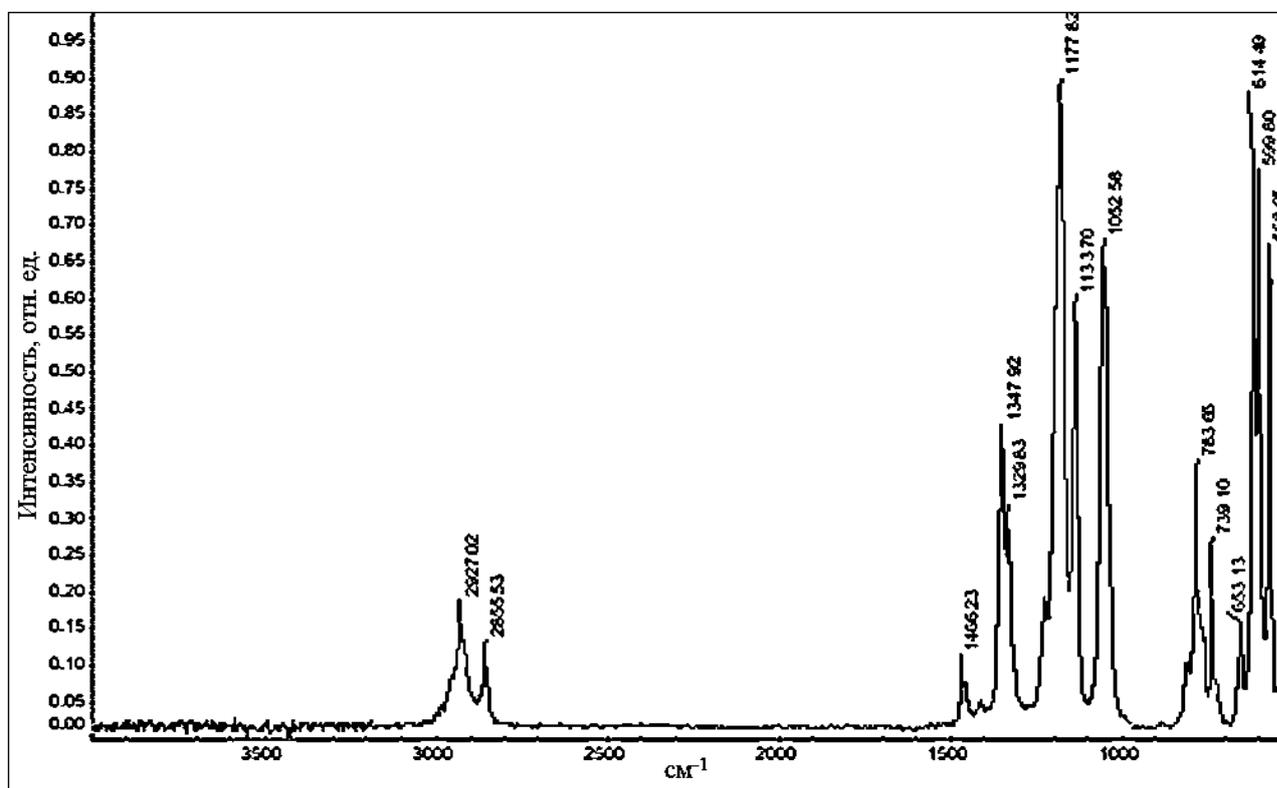


Рис. 30. ИК-спектр бис(трифлуорметил-сульфонил)имида 3-*n*-этилдодecilфосфония [Et₃DdP][NTf₂] после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

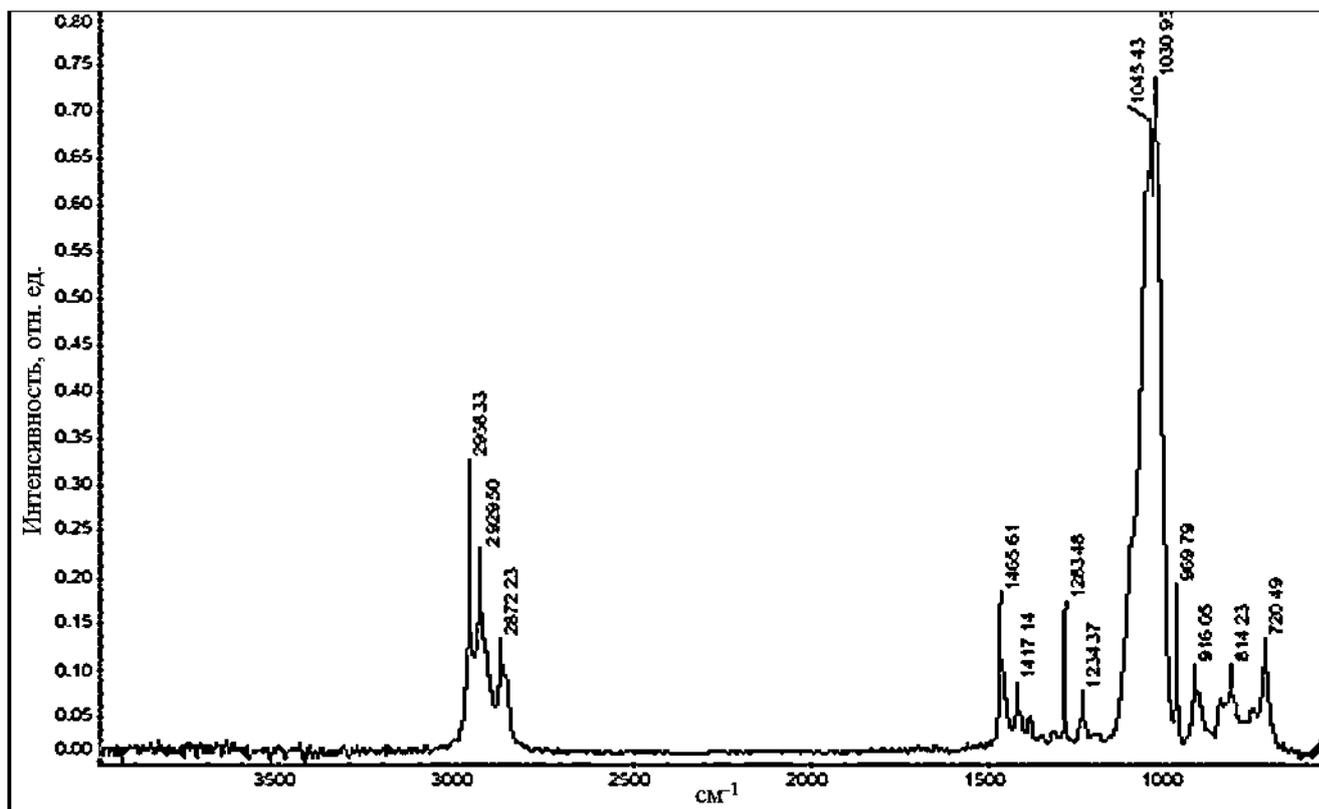


Рис. 31. ИК-спектр исходного тетрафторбората три-*n*-бутилоктилфосфония $[\text{Bu}_3\text{OсP}][\text{BF}_4]$.

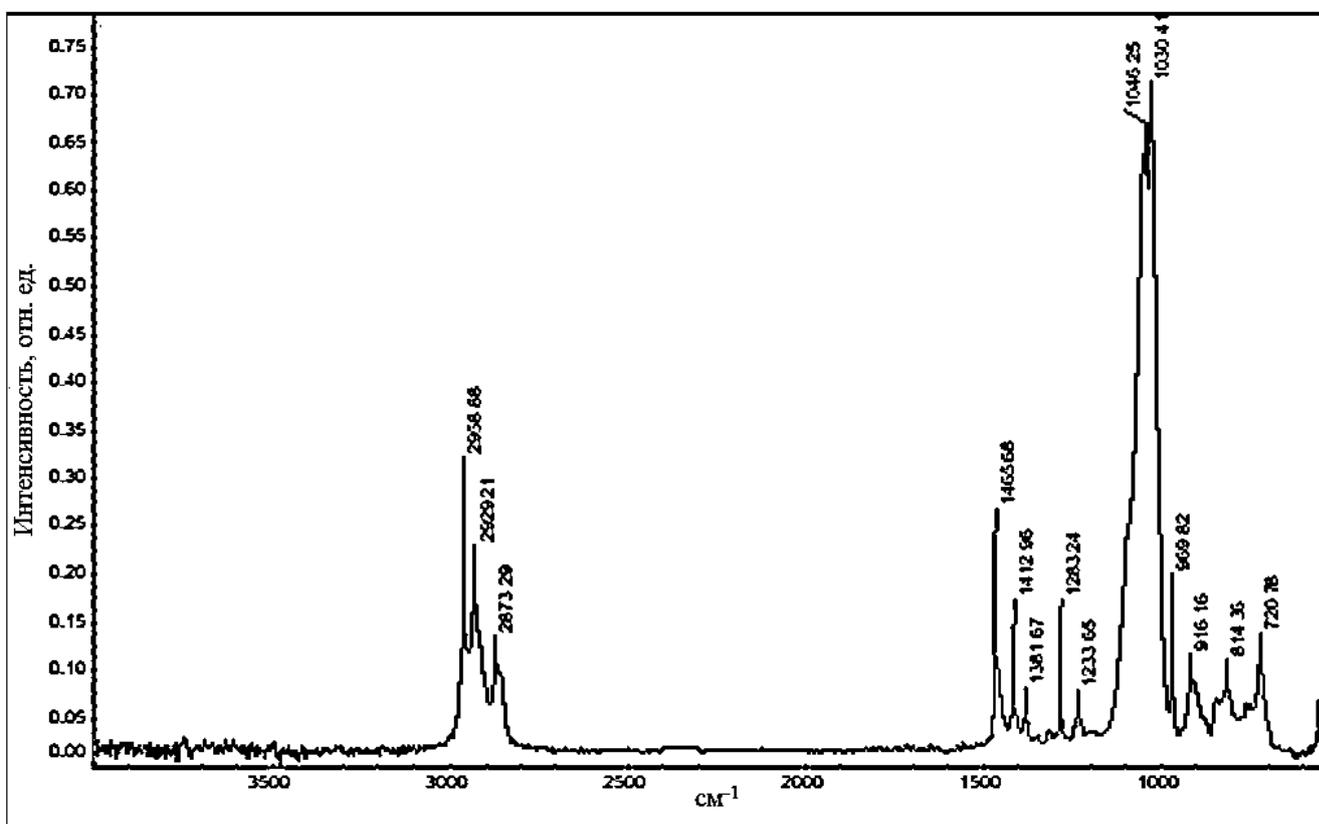


Рис. 32. ИК-спектр тетрафторбората три-*n*-бутилоктилфосфония $[\text{Bu}_3\text{OсP}][\text{BF}_4]$ после воздействия СВЧ-излучения (433 К, 180 мин).

3.2. Облучение ИЖ γ -квантами

Поскольку ранее в литературе было описано влияние γ -квантов только на имидазолиевые ИЖ, было решено, что определенный интерес будет представлять сравнение устойчивости имидазолиевых и фосфониевых ИЖ под воздействием γ -излучения. Величина поглощенной дозы была выбрана на основании имеющихся литературных данных.

После облучения проб с ИЖ γ -квантами (550 кГр) в пробах с имидазолиевыми ИЖ наблюдалось изменение цвета образцов с прозрачного на темно-бурый. В пробах с фосфониевыми ИЖ данного явления не наблюдалось. По данным ИК-спектроскопии при сравнении спектров образцов до и после облучения никаких изменений в характере сигналов всех проб обнаружено не было.

Можно заключить, что продукты трансформации имидазолиевых ИЖ под воздействием γ -излучения не поглощают в ИК-области. Для определения их состава была проведена УФ-спектроскопия исследуемых образцов (рис. 33, 34).

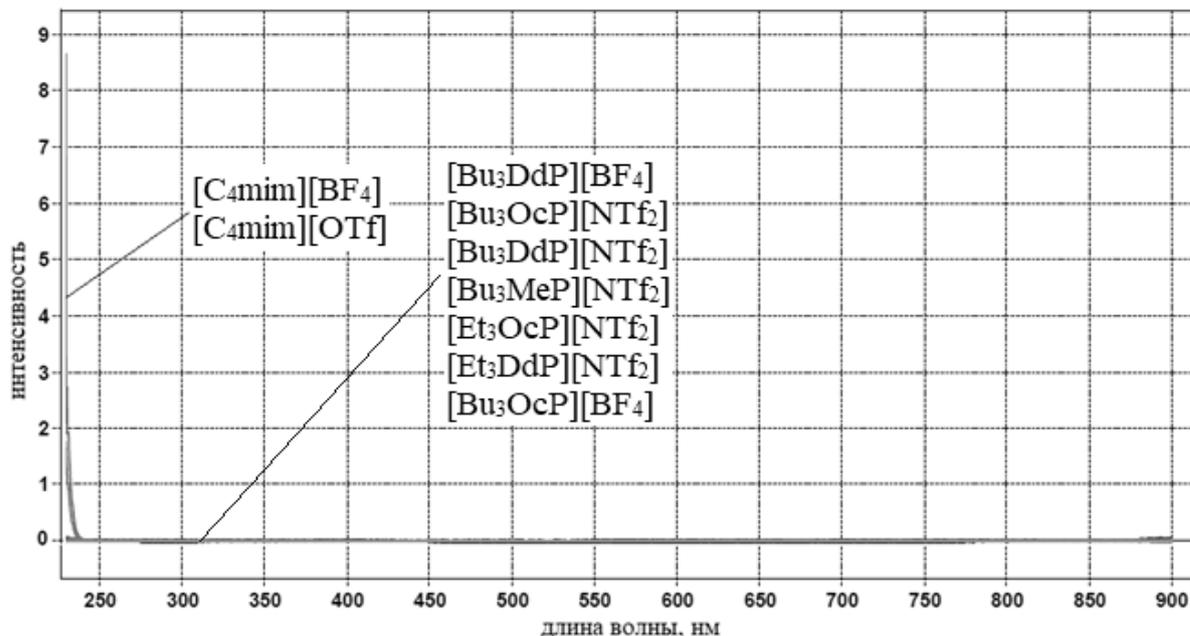


Рис. 33. УФ-спектры исследуемых ИЖ до облучения γ -квантами (550 кГр).

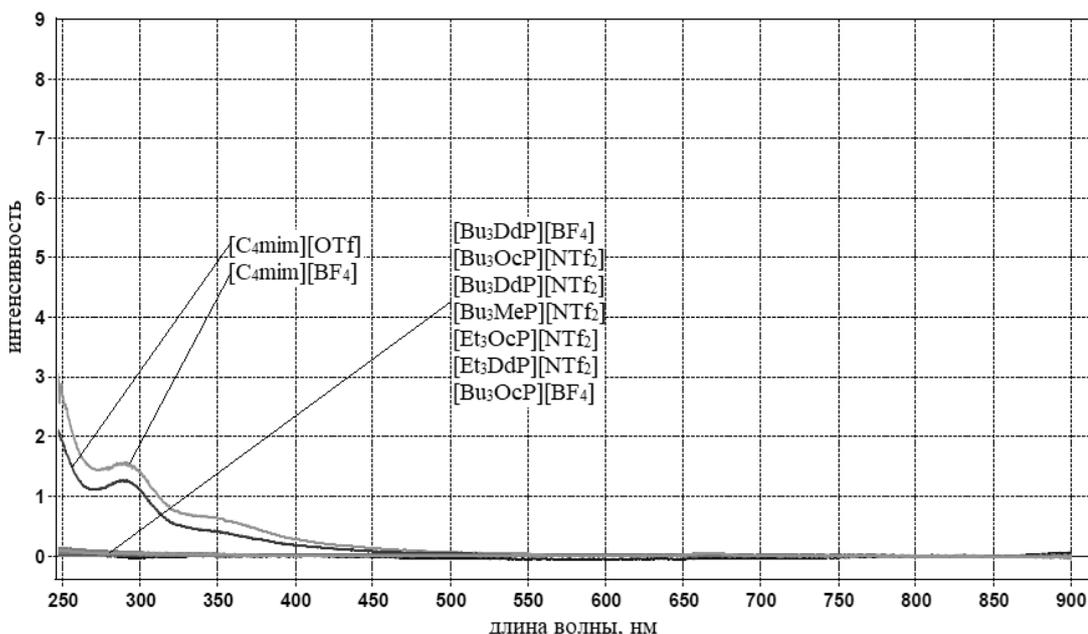


Рис. 34. УФ-спектры исследуемых ИЖ после облучения γ -квантами (550 кГр).

3.3. Взаимодействие ИЖ с элементарной серой

Реакционная способность исследуемых ионных жидкостей по отношению к элементарной сере изучалась с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F (для ИЖ, имеющих фтор в составе аниона) и ^{31}P (для ИЖ, имеющих фосфор в составе катиона и/или аниона). Сравнение ^{19}F и ^{31}P ЯМР-спектров исследуемых ионных жидкостей до и после добавления серы не выявило никаких различий. На рис. 35-38 представлены примеры ^{19}F и ^{31}P ЯМР-спектров исследуемых ИЖ.

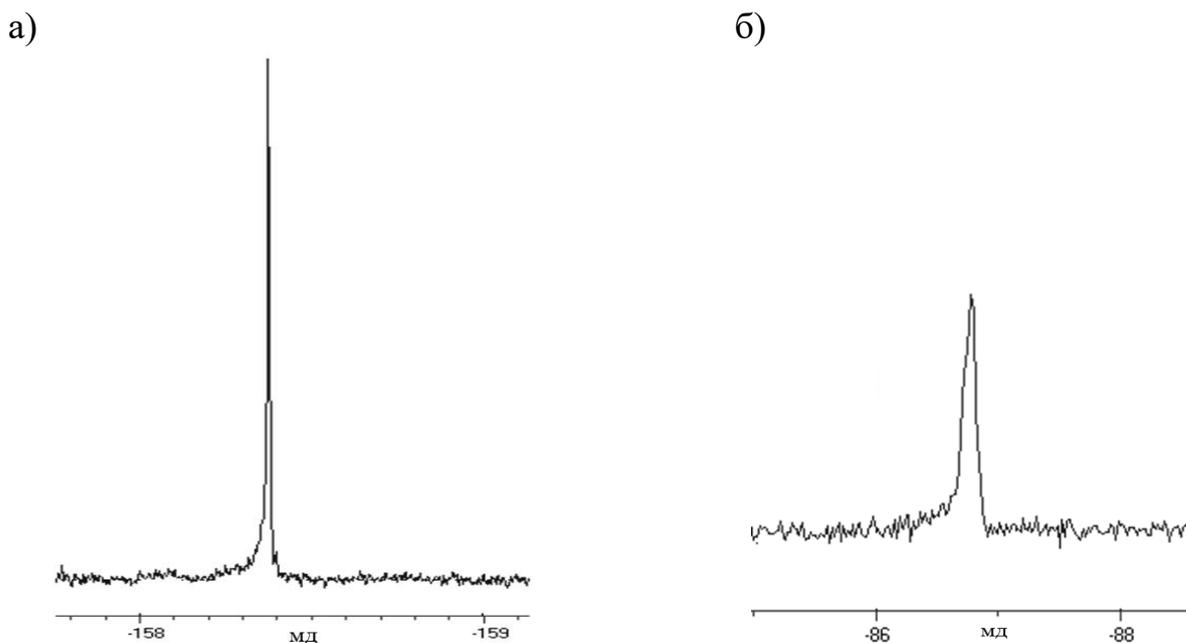
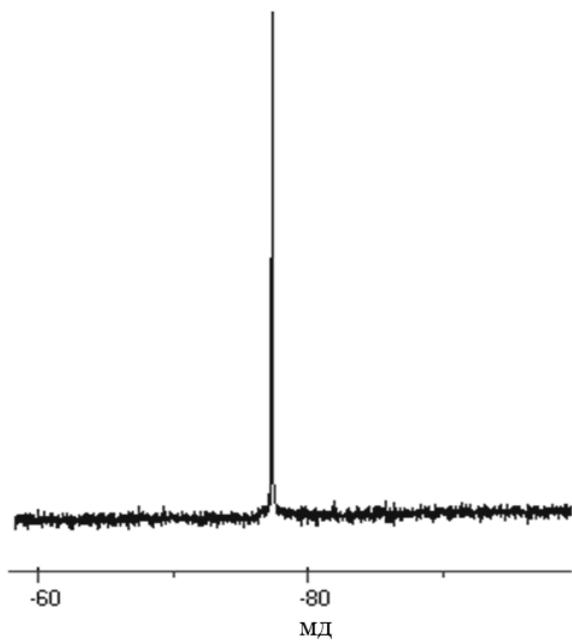


Рис. 35. ^{19}F ЯМР-спектры $\text{X}^+[\text{BF}_4]^-$ (а) и $\text{X}^+[\text{OTf}]^-$ (б).

а)



б)

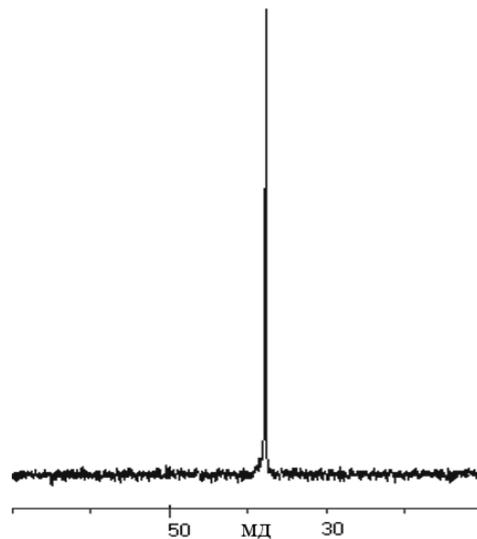
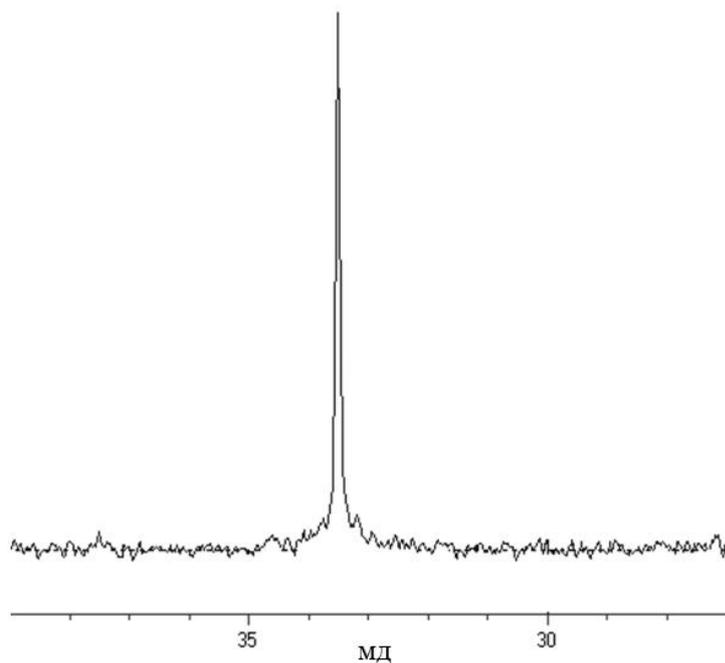


Рис. 36. ^{19}F ЯМР-спектр $\text{X}^+[\text{NTf}_2]^-$ (а) и ^{31}P ЯМР-спектр $[\text{Et}_3\text{DdP}]^+ \text{X}^-$ (б).

а)



б)

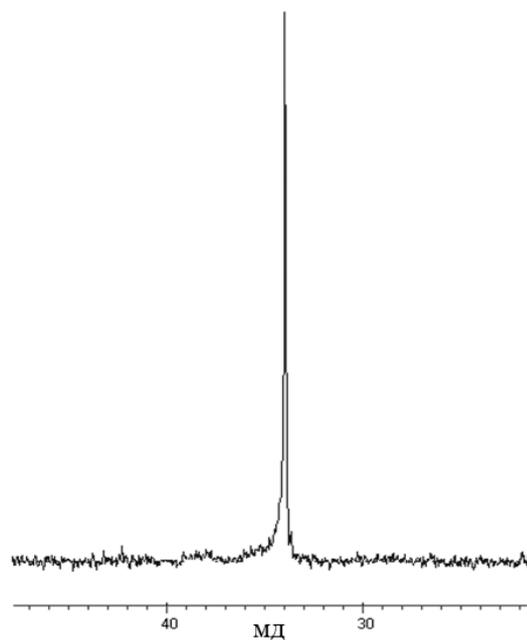
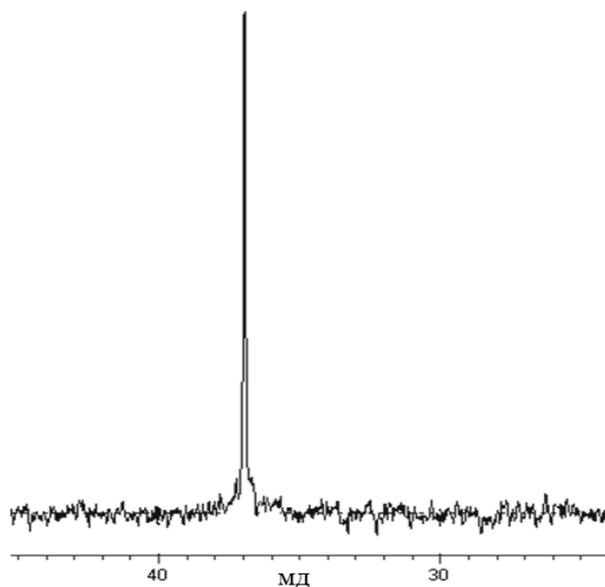


Рис. 37. ^{31}P ЯМР-спектры $[\text{Bu}_3\text{OсP}]^+ \text{X}^-$ (а) $[\text{Bu}_3\text{DdP}]^+ \text{X}^-$ (б).

а)



б)

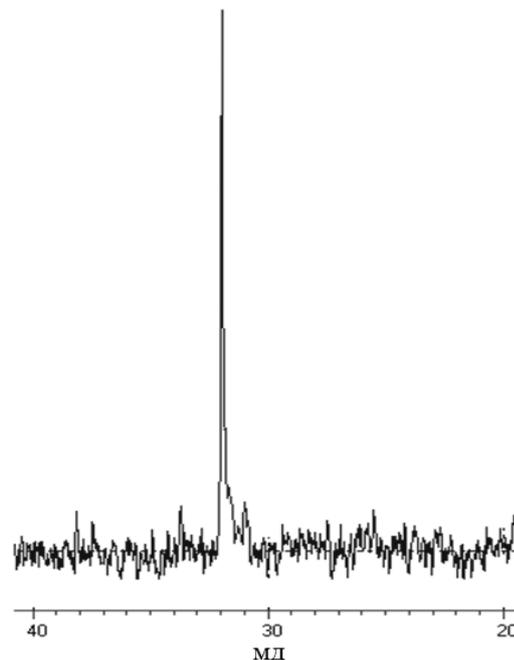


Рис. 38. ^{31}P ЯМР-спектры $[\text{Et}_3\text{OсP}]^+ \text{X}^-$ (а) и $[\text{Bu}_3\text{MeP}]^+ \text{X}^-$ (б).

Полная характеристика всех сигналов зарегистрированных ^{19}F и ^{31}P ЯМР-спектров приведена в табл. 7 и 8.

Табл. 7.

Характеристики ЯМР спектров на ядрах ^{19}F исследованных ИЖ.

ИЖ	Хим. сдвиг исходной ИЖ, м.д.	Хим. сдвиг ИЖ + $\text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$, м.д.
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$	-86,7	-86,8
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	-158,3	-158,2
$[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{BF}_4]$	-156,7	-156,9
$[\text{Bu}_3\text{OсP}][\text{BF}_4]$	-156,8	-156,7
$[\text{Bu}_3\text{OсP}][\text{NTf}_2]$	-78,7	-78,9
$[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{NTf}_2]$	-78,5	-78,9
$[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{NTf}_2]$	-78,6	-78,3
$[\text{Et}_3\text{OсP}][\text{NTf}_2]$	-78,2	-78,5
$[\text{Et}_3\text{DdP}][\text{NTf}_2]$	-78,3	-78,4

Характеристики ЯМР спектров на ядрах ^{31}P исследованных ИЖ.

ИЖ	Хим. сдвиг исходной ИЖ, м.д.	Хим. сдвиг ИЖ + $\text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$, м.д.
[Cmim][Me ₂ PO ₄]	3,3	2,5
[Bu ₃ DdP][BF ₄]	34,5	33,9
[Bu ₃ OcP][BF ₄]	32,2	32,5
[Bu ₃ OcP][NTf ₂]	33,6	33,8
[Bu ₃ DdP][NTf ₂]	34,1	34,0
[Bu ₃ MeP][NTf ₂]	31,9	31,8
[Et ₃ OcP][NTf ₂]	37,8	37,5
[Et ₃ DdP][NTf ₂]	37,9	37,6
[Bu ₃ MeP][Me ₂ PO ₄]	30,3; 0,9	30,3; 0,4

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Устойчивость ИЖ под воздействием СВЧ излучения

По результатам анализа данных ИК-спектроскопии образцов ИЖ до и после воздействия СВЧ-излучения (табл. 9) можно заключить, что нагрев до 433 К исследуемых ИЖ не приводит к их деградации. Изменений в характере записанных ИК-спектров не обнаружено.

Табл. 9.

Сравнение ИК-спектров исследуемых ИЖ до и после воздействия на них СВЧ-излучения.

Исследуемая ИЖ	СВЧ-нагрев (433 К)	СВЧ-нагрев (433 К)	Изменения в характере полос поглощения в ИК-диапазоне
[C ₄ mim][OTf]	-	+	-
[C ₄ mim][BF ₄]	-	+	-
[Bu ₃ DdP][BF ₄]	-	+	-
[Bu ₃ OcP][BF ₄]	-	+	-
[Bu ₃ OcP][NTf ₂]	-	+	-
[Bu ₃ DdP][NTf ₂]	-	+	-
[Bu ₃ MeP][NTf ₂]	-	+	-
[Et ₃ OcP][NTf ₂]	-	+	-
[Et ₃ DdP][NTf ₂]	-	+	-

Результаты согласуются с большим количеством накопленных экспериментальных данных по совместному использованию ИЖ и СВЧ-излучения в органическом синтезе, описанных в главе 1.1.4.1.1, и полностью соотносятся с известными сведениями о высокой термической стабильности исследуемых в работе ИЖ: температура начала интенсивного термического разложения $T_{н.р}$ тетрафторбората 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия [C₄mim][BF₄] = 633 К, трифторметансульфоната 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия [C₄mim][OTf] = 665 К. Фосфониевые ИЖ также характеризуются высокой термической стабильностью, $T_{н.р} > 500$ К [125].

4.2. Устойчивость ИЖ под воздействием γ -излучения

Результаты УФ-спектроскопии исследуемых ИЖ (рис. 33, 34) демонстрируют, что имидазолиевые ИЖ подвергаются трансформации под воздействием γ -излучения, тогда как фосфониевые ИЖ проявляют устойчивость.

В целях идентификации продуктов трансформации имидазолиевых ИЖ при воздействии на них γ -квантов (поглощенная доза 550 кГр) были проведены дополнительные исследования образцов методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

При сравнении спектров ЯМР на ядрах ^1H тетрафторбората имидазолия до (рис. 39) и после (рис. 40) облучения γ -квантами можно заключить, что никаких изменений в характере сигналов не наблюдается. Это согласуется с литературными данными о том, что при γ -облучении имидазолиевых ИЖ выход продуктов их радиолитического разложения не превышает 1% [91].

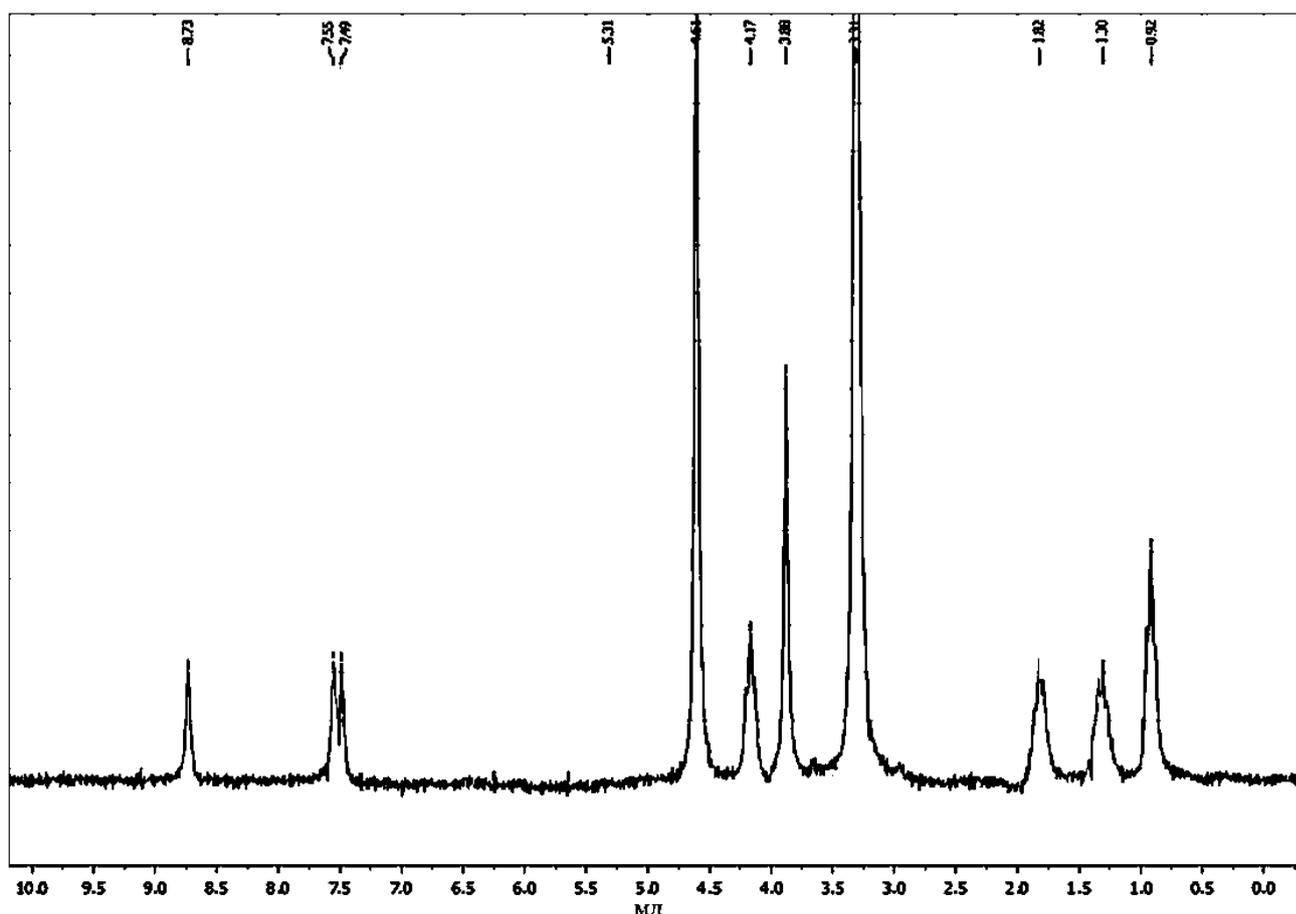


Рис. 39. ЯМР-спектр на ядрах ^1H 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ до облучения γ -квантами (550 кГр).

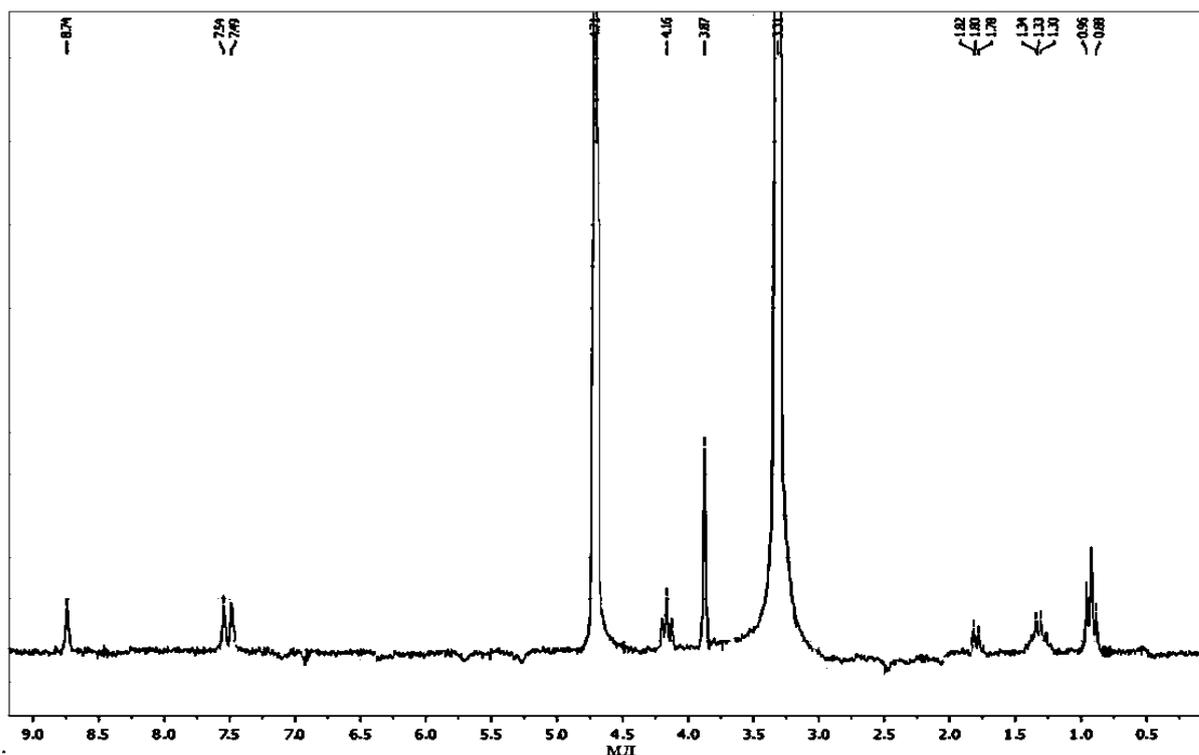


Рис. 40. ЯМР-спектр на ядрах ^1H 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ после облучения γ -квантами (550 кГр).

Сопоставление УФ-спектров исследуемых имидазолиевых ИЖ до и после (рис. 41, 42) облучения γ -квантами приводит к выводу о том, что незначительной деструкции (в процентном соотношении к общей массе образца) при облучении γ -квантами (550 кГр) подвергается имидазолиевый катион ИЖ, так как спектры поглощения в УФ-диапазоне двух имидазолиевых ИЖ идентичны, несмотря на различающиеся анионы (BF_4^- и SO_3CF_3^-).

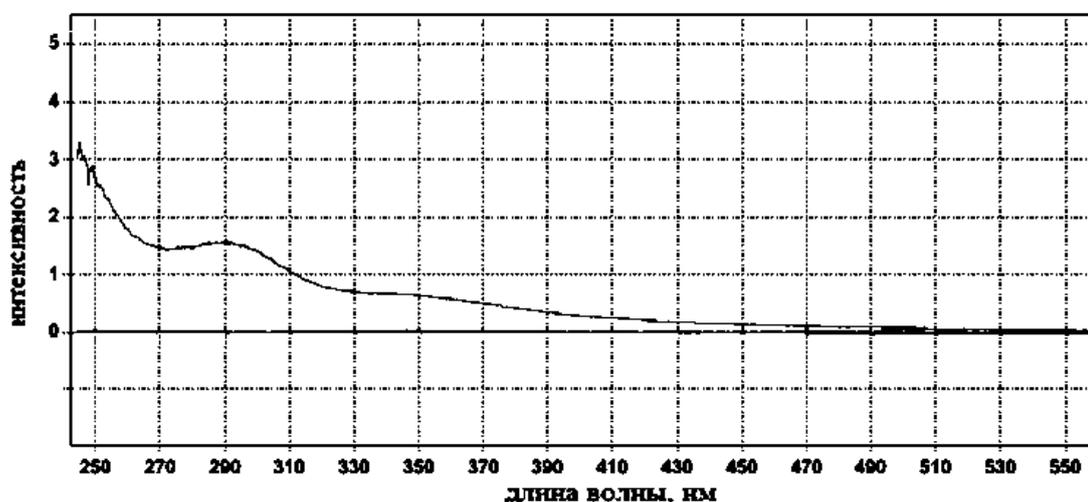


Рис. 41. УФ-спектры 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ после облучения γ -квантами (550 кГр).

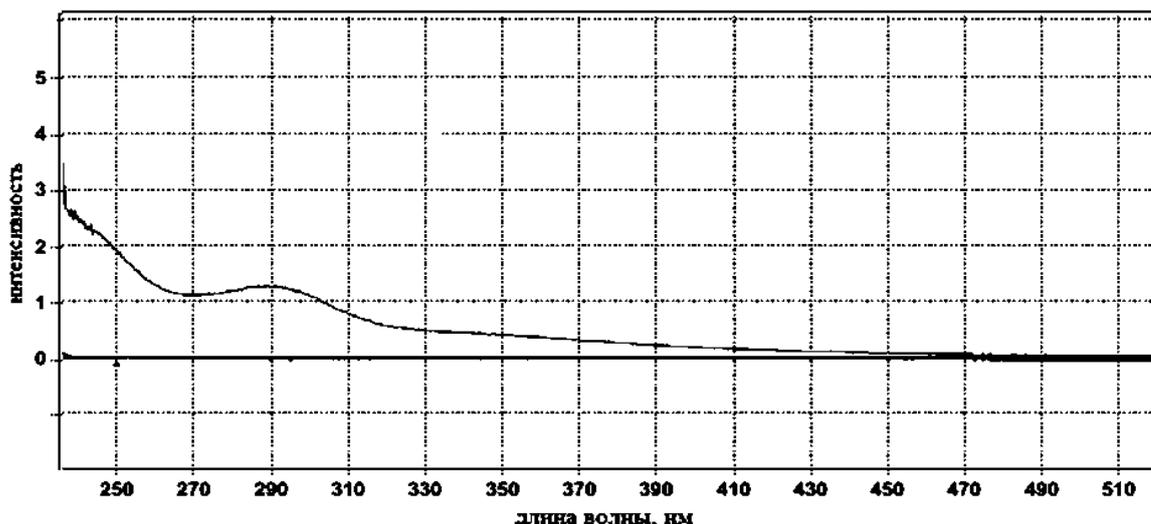


Рис. 42. УФ-спектры 1-н-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната [C₄mim][OTf] после облучения γ-квантами (550 кГр).

Увеличение длины алкильной цепи в имидазолиевом катионе приводит к смещению пика поглощения в УФ-спектре, например, пик поглощения гексильного фрагмента отличается от бутильного на 7 нм (рис. 43). Можно предположить, что радиолитическая трансформация катиона ИЖ связана с отрывом бутильной группы и последующим присоединением её по другому положению имидазолиевого кольца. Об этом свидетельствует отсутствие полосы поглощения с пиком 290 нм в УФ-спектре необлученных образцов по сравнению с образцами, подвергшимися облучению γ-квантами. Данное предположение подтверждается значениями длин волн полос поглощения некоторых имидазолиениевых и имидазолидиниевых структур.

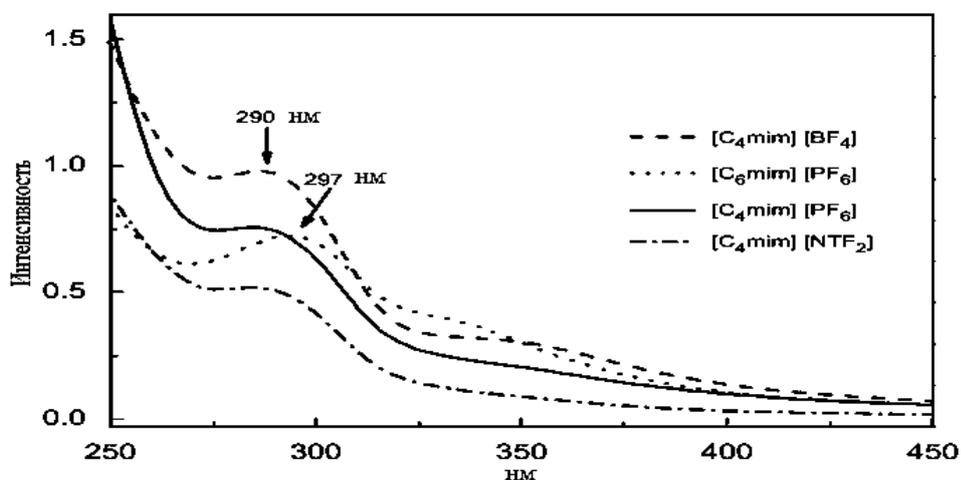


Рис 43. УФ-спектры имидазолиевых ИЖ ([C₄mim][BF₄], [C₆mim][PF₆], [C₄mim][PF₆], [C₄mim][NTf₂]) после облучения γ-квантами (550 кГр) [92].

Так, УФ-спектр 1-*n*-2-гептодецил имидазолина (рис. 44) содержит полосу поглощения 230 нм, соответствующую C=N связи имидазолиниевых цикла; поглощение в области 250 – 400 нм связано с длинным алкильным фрагментом данной структуры [124].

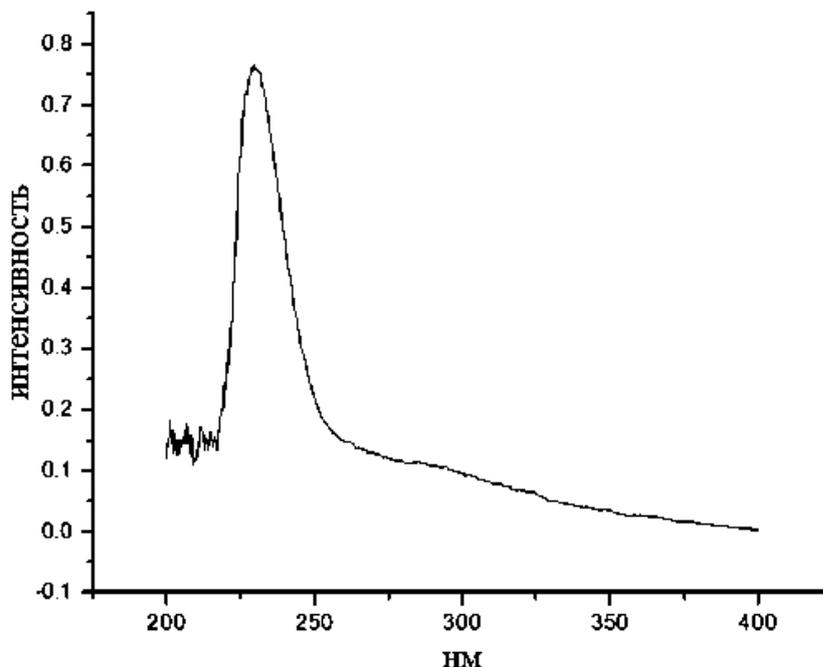


Рис. 44. УФ-спектр 1-*n*-2-гептодецил имидазолина [124].

Исходя из полученных данных ИК- и УФ-спектроскопии, можно выдвинуть предположение о трансформации имидазолиевых катионов исследуемых ИЖ, путем трансфера алкильных групп и водорода с сохранением противоионной части (схема 7). Это предположение базируется на известных значениях полос поглощения различных имидазолинов, а также схожестью этих соединений с полученными продуктами γ -трансформации имидазолиевых ИЖ по определенным физико-химическим свойствам.

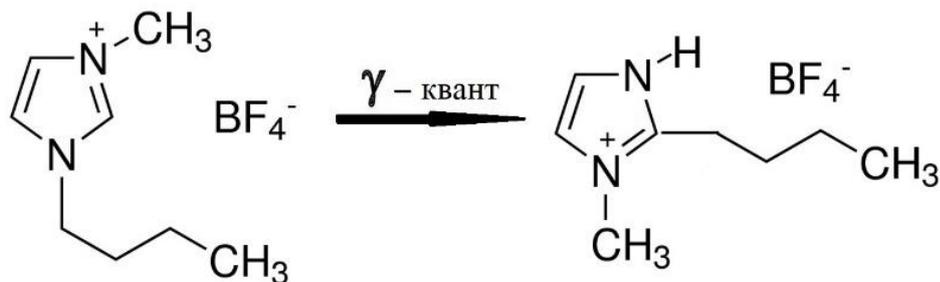


Схема 7. Трансформация катиона 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия под воздействием γ -излучения.

Таким образом, в результате исследования влияние γ -излучения на фосфониевые и имидазолиевые ИЖ можно заключить, что данные ИЖ демонстрируют значительную устойчивость под влиянием γ -квантов (до поглощенных доз порядка 550 кГр). Фосфониевые ИЖ более устойчивы при воздействии на них γ -квантов, чем имидазолиевые ИЖ, в малой степени подвергающиеся в таких условиях γ -радиолизу с образованием имидазолиниевых структур.

4.3. Взаимодействие ИЖ с элементарной серой

При изучении литературных данных нами не найдено публикаций, рассматривающих взаимодействие ИЖ с простыми веществами. Поэтому было решено исследовать реакционную способность ИЖ по отношению к элементарной сере. Выбор элементарной серы в качестве представителя простых веществ обоснован в литературном обзоре.

По сравнению с другими простыми веществами, элементарная сера в последнее время представляет наибольший интерес с точки зрения использования её в качестве основного реагента в органическом синтезе [126] и синтезе высокомолекулярных соединений на её основе (некоторые примеры описаны в литературном обзоре). Ключевой стадией упомянутых технологических процессов является перевод серы в бирадикальную форму, протекающий при температуре 433 К с открытием её восьмичленного кольца. Известно также, что сера может выступать в качестве электрофильного реагента, например, в реакциях с аминами, а E_a анионного раскрытия кольца S_8 (109 кДж/моль) меньше по сравнению с термическим раскрытием (150,95 кДж/моль) [122]. Можно предположить, что физико-химические особенности определённых ИЖ, такие как наличие в анионной части ИЖ локализованного отрицательного заряда, могут способствовать анионному раскрытию кольца S_8 таким нуклеофильным агентом.

Полученные нами данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{31}P и ^{19}F позволили сделать вывод о том, что все исследованные ИЖ не вступают во взаимодействие с элементарной серой в бензольном растворе, за исключением ИЖ, в составе которых присутствует диметилфосфат-анион (рис. 45, 46).

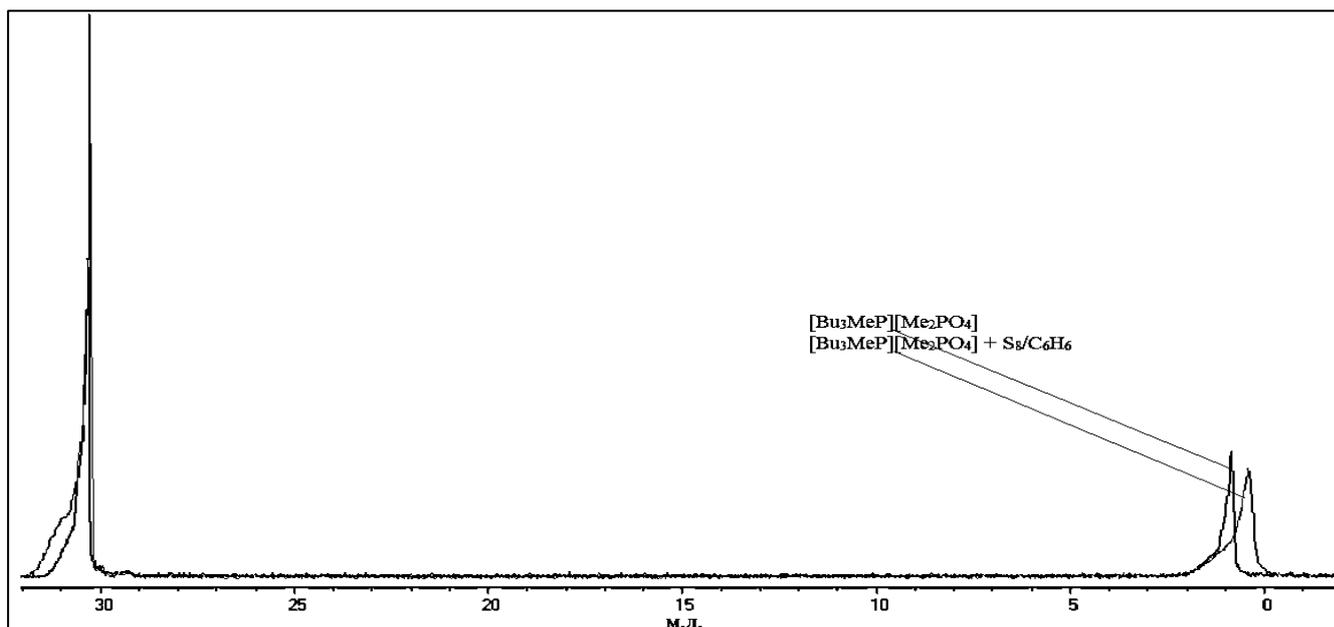


Рис. 45. ^{31}P ЯМР-спектры $[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ и $[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{Me}_2\text{PO}_4] + \text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$.

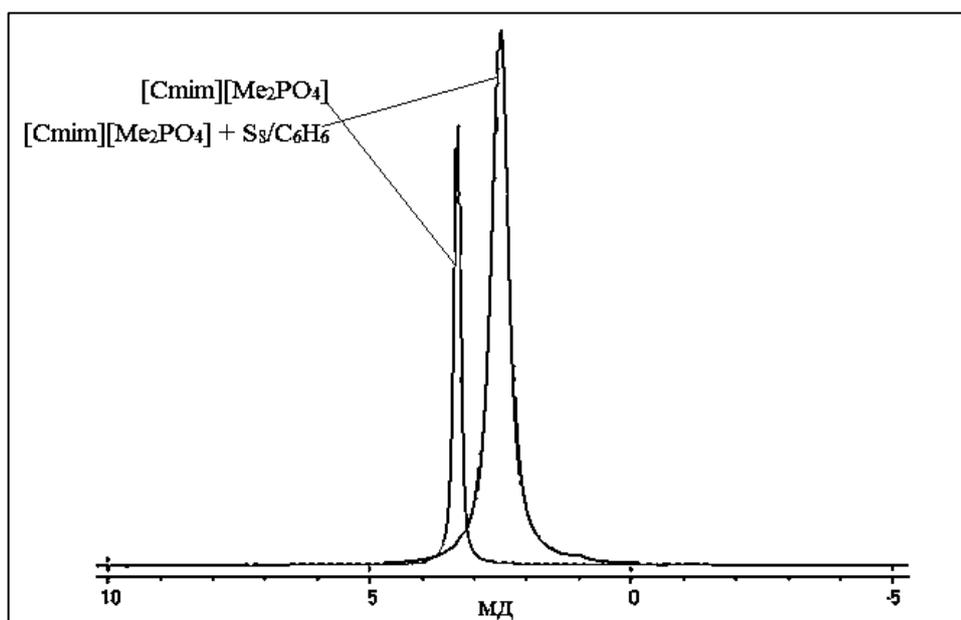


Рис. 46. ^{31}P ЯМР-спектры $[\text{Cmim}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ и $[\text{Cmim}][\text{Me}_2\text{PO}_4] + \text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$.

Подробное исследование закономерностей данного взаимодействия и определение состава продуктов данных реакций явилось одной из главных задач работы.

На первом этапе с целью выяснения возможности протекания реакции диметилфосфатсодержащих ИЖ с S_8 было принято решение произвести теоретическое исследование данного вопроса методом квантово-химических расчетов.

4.3.1. Определение возможности взаимодействия 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой с помощью квантово-химических расчетов

При теоретическом изучении возможности раскрытия цикла S_8 при взаимодействии с диметилфосфат-анионом, метод Кона-Шэма на уровне V3LYP/STO-3G предсказывает самопроизвольное раскрытие цикла S_8 при сближении с диметилфосфат - анионом на расстояние 1,717 Å (табл. 10). Оно сопровождается уменьшением полной энергии системы на 176 кДж×моль⁻¹ по сравнению с бесконечно удаленными реагентами (табл. 11). Моделирование методами V3LYP/6-31G* и V3LYP/6-311G** также показывает уменьшение полной энергии системы при образовании супермолекулы на 399 кДж×моль⁻¹ и 55 кДж×моль⁻¹, соответственно. В этом случае оптимизированные методами V3LYP/6-31G* и V3LYP/6-311G** расстояния в супермолекуле между атомом кислорода диметилфосфат аниона, несущим отрицательный заряд, и атомом серы, входящим в цикл S_8 , составляют 2,400 Å и 2,421 Å, соответственно, а в колебательном спектре обнаруживается мнимая частота (табл. 12, 13).

Табл. 10.

Полная энергия E (ат. ед.) ДМФ⁻¹ и S_8 на разных уровнях расчета

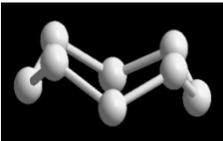
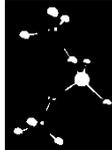
	S_8 	ДМФ ⁻¹ 	$\Sigma E = E(\text{ДМФ}) + E(S_8)$
V3LYP/STO-3G	-3150.421	-712.850	-3863.271
V3LYP/6-31G*	-3185.527	-722.060	-3907.587
V3LYP/6-311G**	-3185.758	-722.345 I = 77.93	-722.345

Табл. 11.

Результаты оптимизации геометрии $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ на уровне теории B3LYP/STO-3G, E (a.u.)

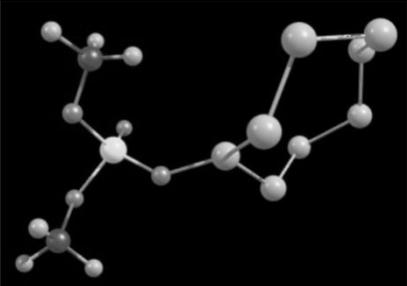
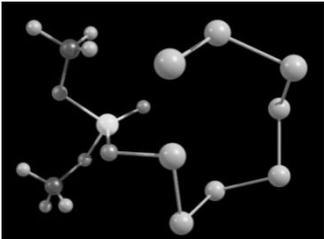
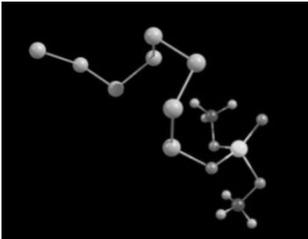
<p>«Закрытый» комплекс $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ R(S-O)=1.717 Å</p> 	<p>комплекс $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ E= - 3863.3626668001 R(S-O)= 1.788 Å Δ= -242 кдж/моль</p> 	<p>«Открытый» E= -3863.3382637575 R(S-O)= 1.784 Å Δ= -176 кдж/моль</p> 
---	--	--

Табл. 12.

Результаты оптимизации геометрии $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ на уровне теории B3LYP/6-31G*, E (a.u.)

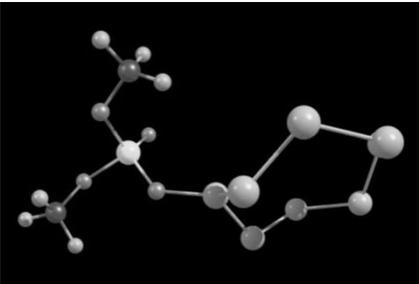
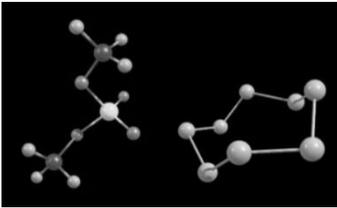
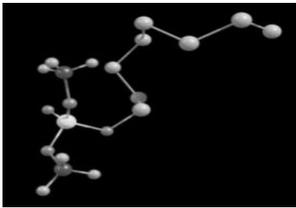
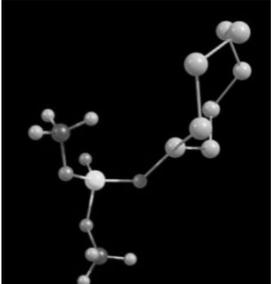
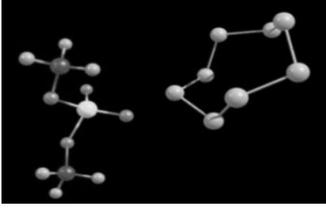
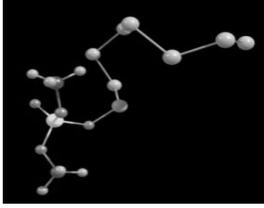
<p>«Закрытый» комплекс $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ R(S-O) =1.717 Å</p> 	<p>комплекс $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ E=-3907.739 R(S-O) =2.400 Δ=-399 кдж/моль I = 16.59</p> 	<p>«Открытый» E=-3907.709 R(S-O) =1.736 Δ=-321 кдж/моль</p> 
--	--	---

Табл. 13.

Результаты оптимизации геометрии $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ на уровне теории B3LYP/6-311G**, E (a.u.)

<p>«Закрытый» комплекс $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ R(S-O) =1.717 Å</p> 	<p>комплекс $\text{DMF}^{-1} + \text{S}_8$ E= -3908.124 R(S-O) =2.421 Å Δ=-55 кдж/моль I = 16.91</p> 	<p>«Открытый» E=-3908.090 R(S-O) =1.740 Å Δ=+34 кдж/моль</p> 
--	--	--

Таким образом, сближение цикла S₈ и диметилфосфат-аниона на расстояние 1,717 Å в приближении B3LYP/STO-3G приводит к раскрытию цикла и достижению энергетического минимума с образованием продукта реакции. Расчеты на уровне B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311G** предсказывают образование супермолекул с расстояниями между реагентами больше первоначально заданного (1,717 Å). Эти структуры являются переходными, реализующимися при движении системы по координате реакции от исходных соединений к продуктам реакции, о чем свидетельствует наличие мнимых частот. Теория QТАИМС для оптимизированных на уровне B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311G** супермолекул указывает на связанное состояние между атомом кислорода диметилфосфат аниона и атомом серы цикла S₈: между этими атомами существует критическая точка связи (3,-1). Значения электронной плотности (rb) в критической точке связи составляют 0,0425 (B3LYP/6-31G*) и 0,0399 а.е. (B3LYP/6-311G**). Значения лапласиана электронной плотности (Ñ²rb) составляют 0,1122 (B3LYP/6-31G*) и 0,1138 (B3LYP/6-311G**) а.е.

В целом, моделирование взаимодействия элементной серы с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия на различных уровнях теории показывает, что раскрытие цикла S₈ под воздействием диметилфосфатсодержащего аниона ИЖ как нуклеофильного активатора является возможным. Об этом свидетельствует отрицательная разница в энергии бесконечно удаленных друг от друга реагентов (S₈ и [Cmim][Me₂PO₄]) и структуры в виде супермолекулы [Cmim]⁺ [Me₂PO₄]_n⁻.

Дальнейшие исследования были направлены на экспериментальное подтверждение теоретических расчетов путем идентификации продуктов реакции диметилфосфатсодержащих ИЖ с элементной серой физико-химическими методами анализа.

4.3.2. Взаимодействие диметилфосфата 3-н-бутилметилфосфония с элементной серой

ЯМР ¹³C спектры исходного диметилфосфат три-н-бутилметилфосфония и продукта его взаимодействия с серой показаны на рис. 47. Все сигналы в

спектрах ЯМР ^{13}C исходной ИЖ и продукта её взаимодействия с серой идентичны, за исключением сигнал метильной группы диметилфосфат-аниона (53,8 м.д.), который смещен на 0,7 м.д. в слабое поле. Вероятно, причиной наблюдаемого небольшого сдвига сигнала метильной группы в ЯМР ^{13}C связано с присоединением серы к кислороду диметилфосфат-аниона, несущему отрицательный заряд.

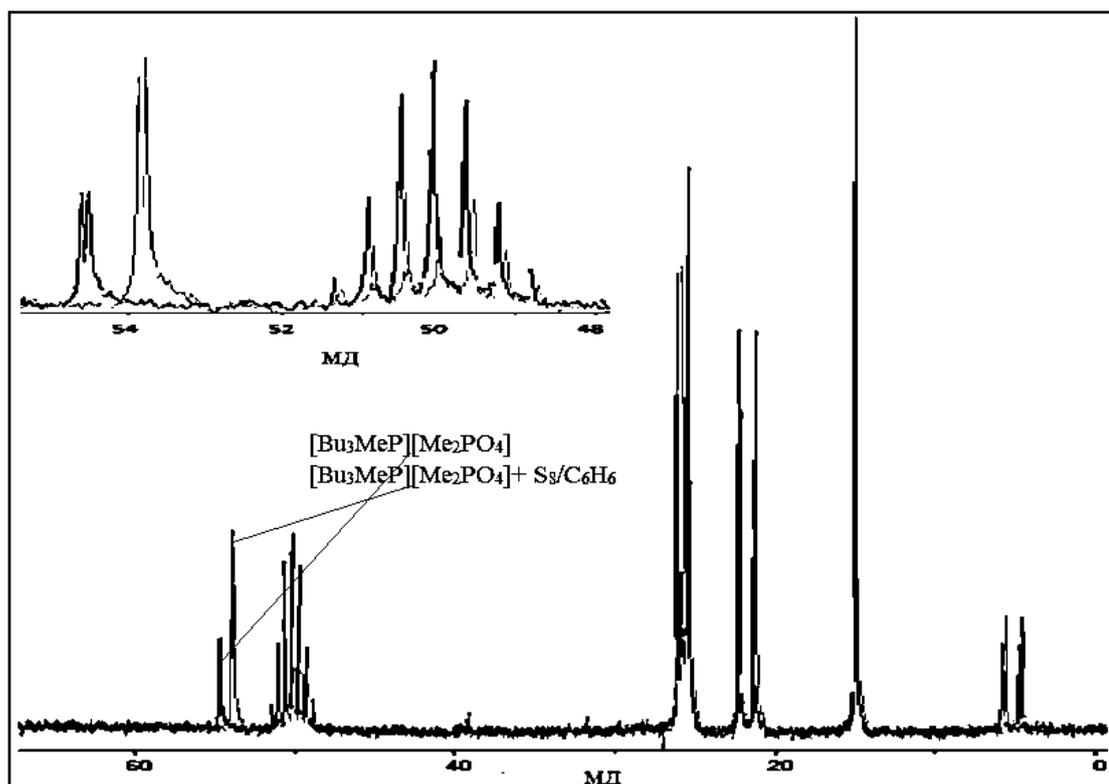


Рис. 47. ЯМР ^{13}C спектр продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой, зарегистрированный в среде CD_3OD .

В спектре ЯМР ^1H продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой (рис. 48) наблюдается увеличение химического сдвига протонов метильных групп диметилфосфат аниона и уменьшение химических сдвигов протонов при α -углеродных атомах три-*n*-бутилметилфосфоний катиона.

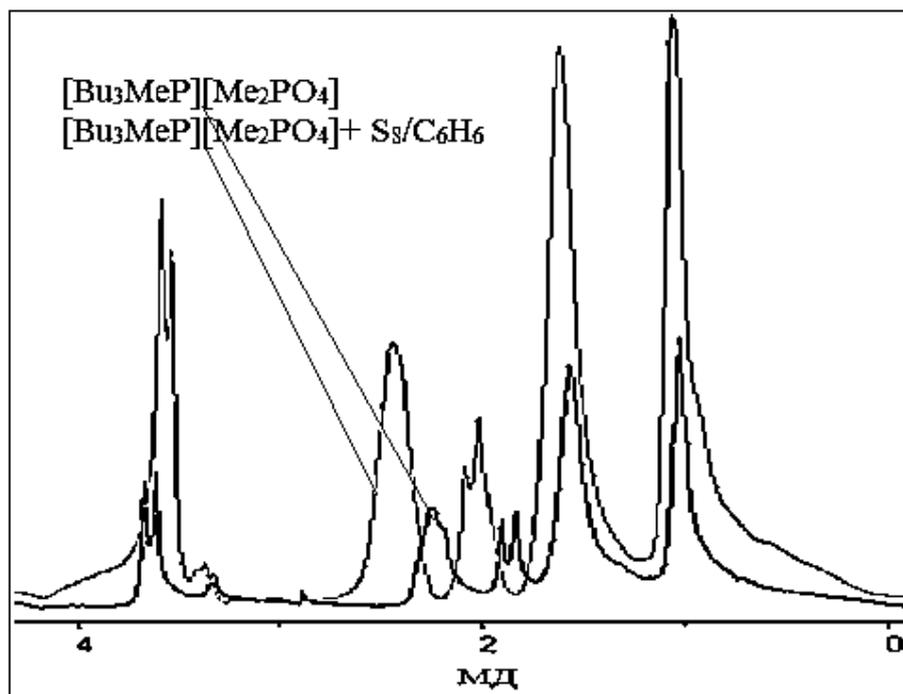


Рис. 48. ЯМР ^1H спектр исходного диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония и продукта его взаимодействия с элементарной серой.

Эти изменения предположительно могут быть объяснены нарушением делокализации отрицательного заряда между атомами кислорода диметилфосфат аниона после его взаимодействия с серой, что приводит к увеличению частичного положительного заряда на метильной группе аниона диметилфосфата. Введение последовательности атомов серы по атому кислорода диметилфосфат аниона, несущему отрицательный заряд, способствует увеличению эффективного межюнного расстояния в ионной паре, что, по всей видимости, проявляется в уменьшении вклада диамагнитной анизотропии в химический сдвиг протонов катиона три-*n*-бутилметилфосфония при α -углеродных атомах. С другой стороны, предполагаемое взаимодействие серы с диметилфосфат-анионом по атому кислорода, несущему отрицательный заряд, должно приводить к увеличению числа магнитнонеэквивалентных атомов кислорода на единицу, что и наблюдается в действительности, по данным ЯМР ^{17}O спектроскопии (рис. 49).

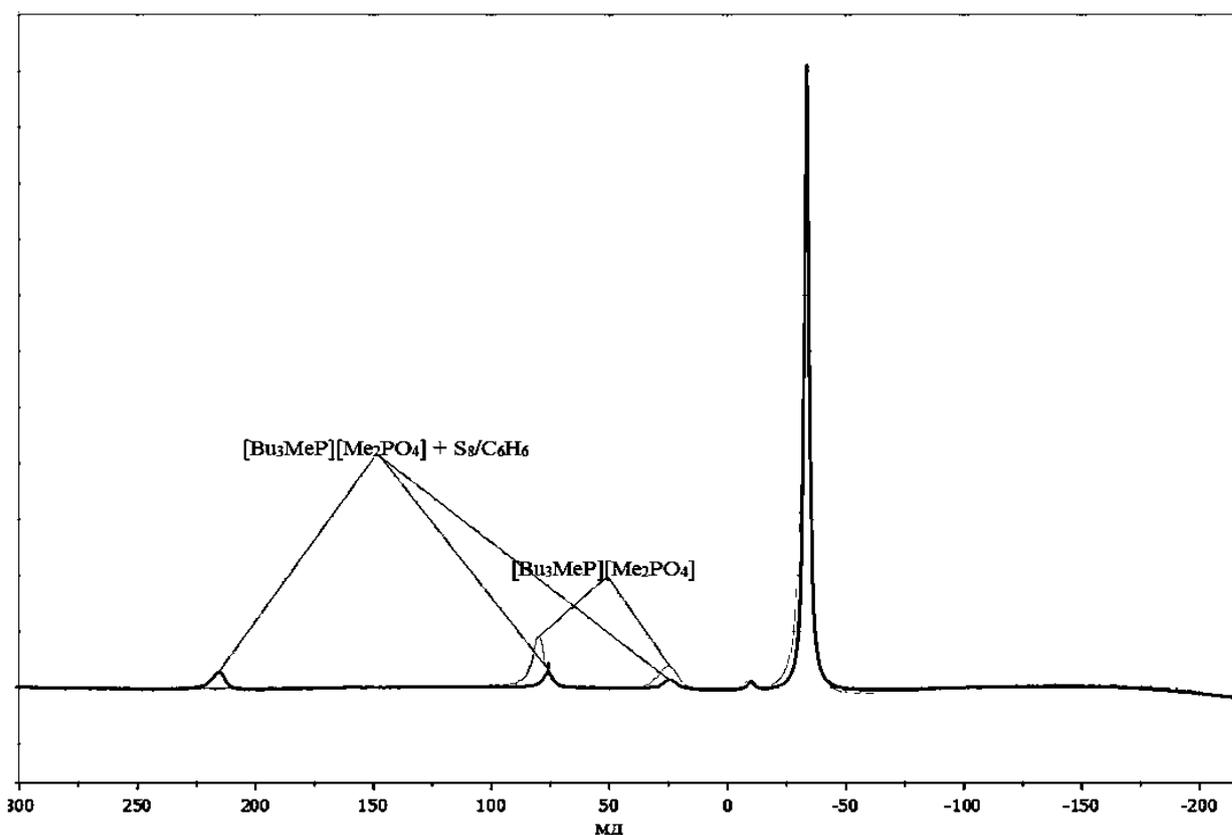


Рис. 49. ЯМР ^{17}O спектры исходного диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония и продукта его взаимодействия с серой, зарегистрированные в CD_3OD .

Результатом предполагаемого взаимодействия должно быть увеличение электронной плотности на атоме фосфора диметилфосфатного аниона, что подтверждается данными ЯМР ^{31}P спектроскопии (рис. 45).

Совокупность данных ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P , и O^{17} позволяет предположить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона в соответствии со схемой 8.

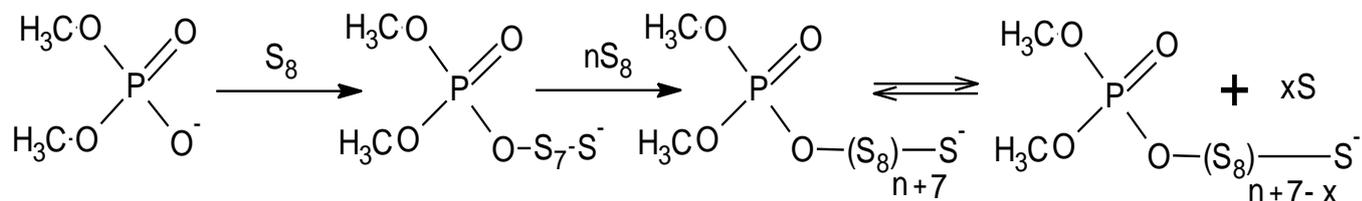


Схема 8. Взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой.

Образование цепей, построенных повторением атомов серы, подтверждается данными масс-спектрометрии высокого разрешения для продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой (рис. 50).

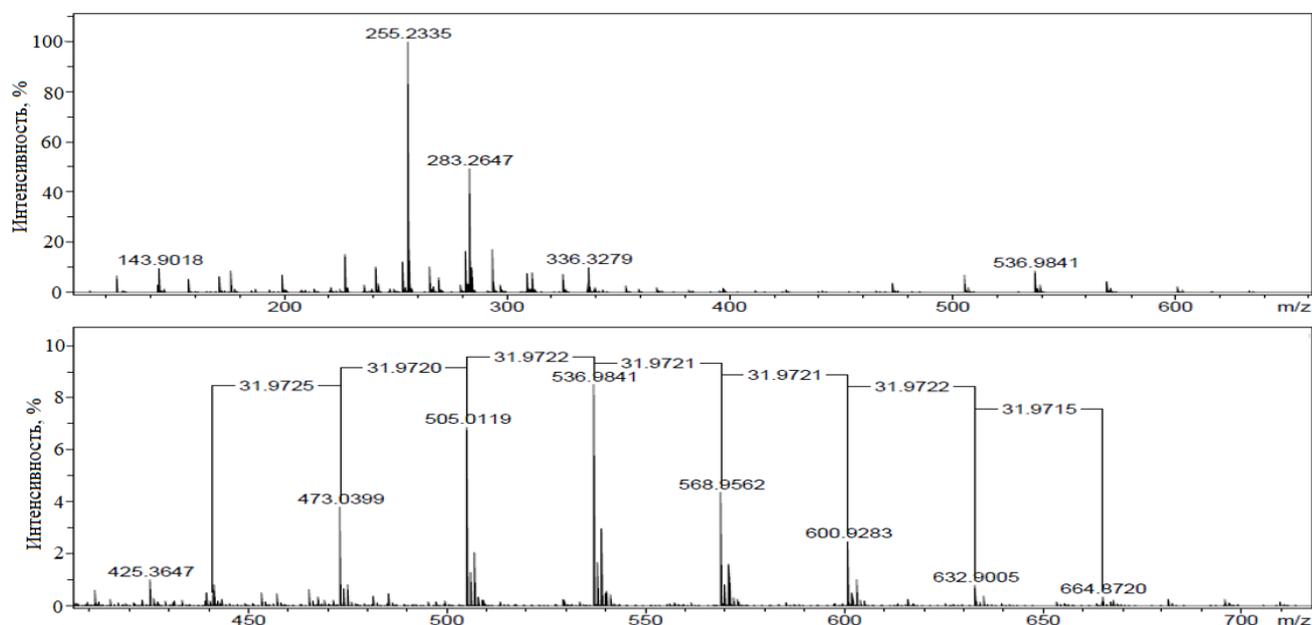


Рис. 50. Масс-спектры продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой.

Последовательность сигналов с m/z , отличающихся на 32, явно указывает на наличие протяженных последовательностей атомов серы, тогда как совокупность данных ЯМР спектроскопии свидетельствует об их связи с атомом кислорода диметилфосфат-аниона. Наконец, сигнал с m/z , равным 473, соответствует фрагментации с потерей этильной группы продукта, содержащего пять атомов серы, присоединенных к диметилфосфату три-*n*-бутилметилфосфония (рис. 51).

Сигналы, лежащие в области больших молекулярных масс и отличающиеся на 32, соответствуют гомологам с большим числом атомов серы. Таким образом, в результате взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой образуется смесь продуктов присоединения атомов серы по кислороду аниона диметилфосфата, причем они отличаются лишь числом атомов серы в цепи. Вероятно, что механизм рассматриваемой реакции включает нуклеофильную атаку атомом кислорода диметилфосфат-аниона, несущего отрицательный заряд,

по циклу S_8 , что приводит к его раскрытию и образованию соответствующего полисульфид-аниона, который способен выступать нуклеофилом по отношению к следующему циклу S_8 . Это предположение также согласуется с данными МС-ВР, которые свидетельствует о наличии не менее 11 атомов серы в одном из компонентов образующейся смеси.

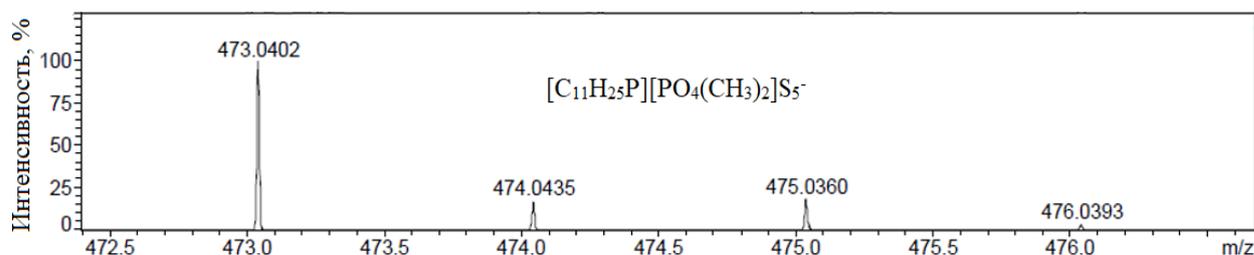


Рис. 51. Масс-спектр фрагмента продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой.

Предположения о механизме взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой и составе продукта этого взаимодействия подтверждаются данными дериватографического анализа.

На рис. 52 представлена дериватограмма продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой после отгонки из реакционной системы бензола и высушивания в вакуумном сушильном шкафу.

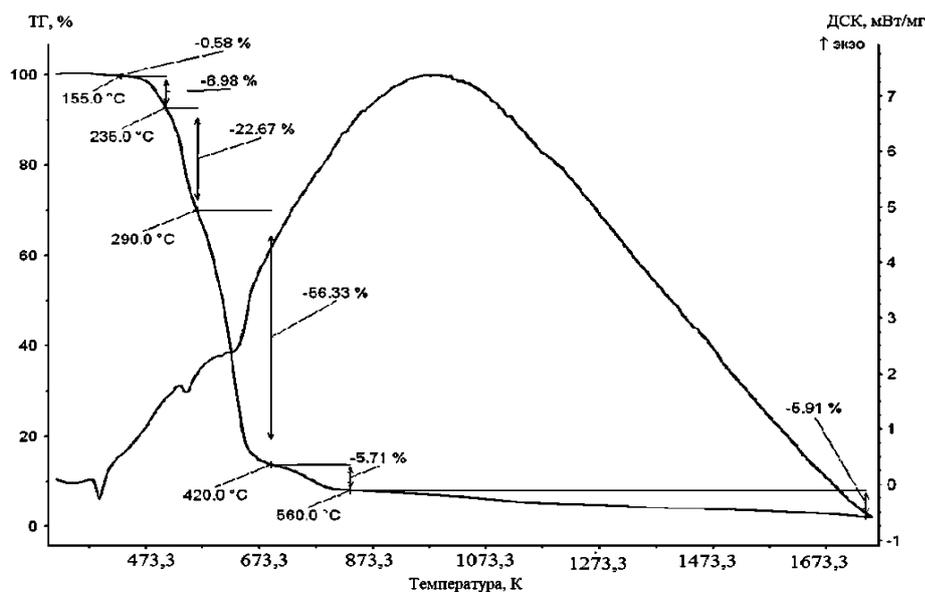


Рис. 52. Дериватограмма продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой.

На дериватограмме отчетливо видно, что интенсивная потеря веса (кривая ТГ) начинается при температуре 475 К и продолжается примерно до 660 К. При достижении температурной отметки 1773 К масса образца становится равной нулю. Также на протяжении всего хода (кривая ДСК) на фоне экзотермического процесса окисления смеси наблюдаются два эндотермических процесса при температурных значениях около 400 и 570 К, что скорее всего связано с плавлением присутствующей в смеси элементной серы и испарением либо деструкцией с образованием газообразных продуктов одного из компонентов смеси (так как в этом случае наблюдается потеря массы образца), соответственно.

В анализируемой смеси по массовым числам был идентифицирован ряд веществ. Термограммы некоторых из них представлены на рис. 53.

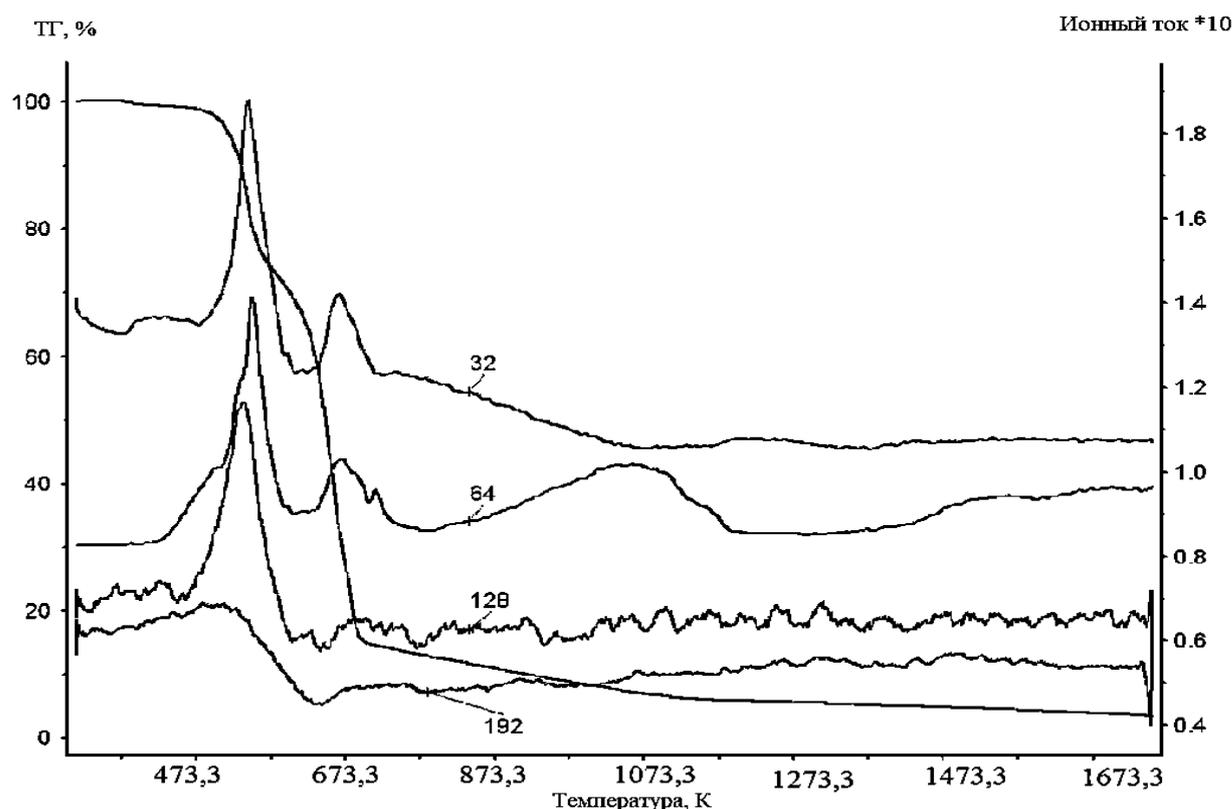


Рис. 53. Термограмма продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементной серой, S (32), S₂ (64), S₄ (128), S₆ (192).

Как видно, в анализируемом веществе присутствует сера S_n, где n составляет от 1 до 6 атомов минимум.

В результате можно заключить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атома кислорода диметилфосфат аниона цикла S₈ (схема 9).

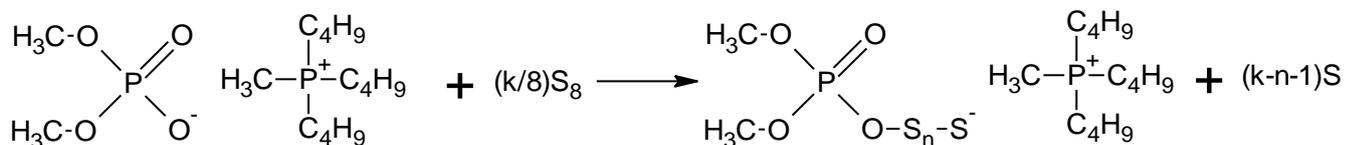


Схема 9. Реакция диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония с S₈.

Продуктом данного взаимодействия является (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония (рис. 54).

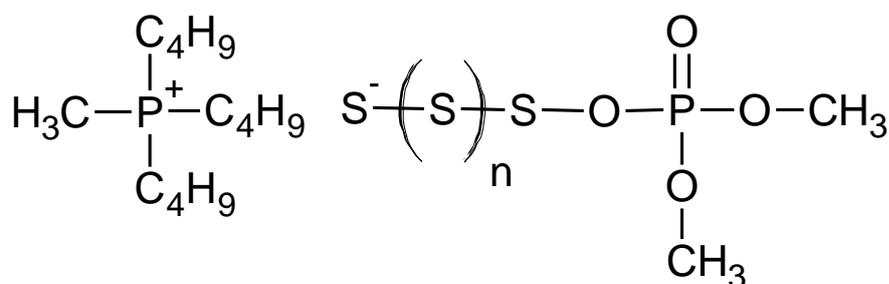


Рис. 54. Продукт реакции диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой - (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония.

4.3.3. Взаимодействие диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой

В целях подтверждения выдвинутого предположения о взаимодействии диметилфосфатсодержащих ИЖ с элементарной серой было решено провести исследование взаимодействия элементарной серы с ИЖ, содержащей диметилфосфат-анион, но с катионом, отличным от 3-*n*-бутилметилфосфониего. Для этих целей в качестве объекта исследования была выбрана ИЖ диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия.

Как и в случае диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония, установление механизма и химического состава продукта реакции 1,3-диметилимидазолия с

элементной серой производилось с помощью комплекса физико-химических исследований.

В ЯМР ^1H спектре исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия (рис. 55) наблюдаются синглеты с химическим сдвигом 9,40 м.д., 8,08 м.д. и 4,20 м.д., которые соответствуют протонам катиона 1,3-диметилимидазолия в положении 2, эквивалентных положениях 4 и 5, а также метильных групп при атомах азота.

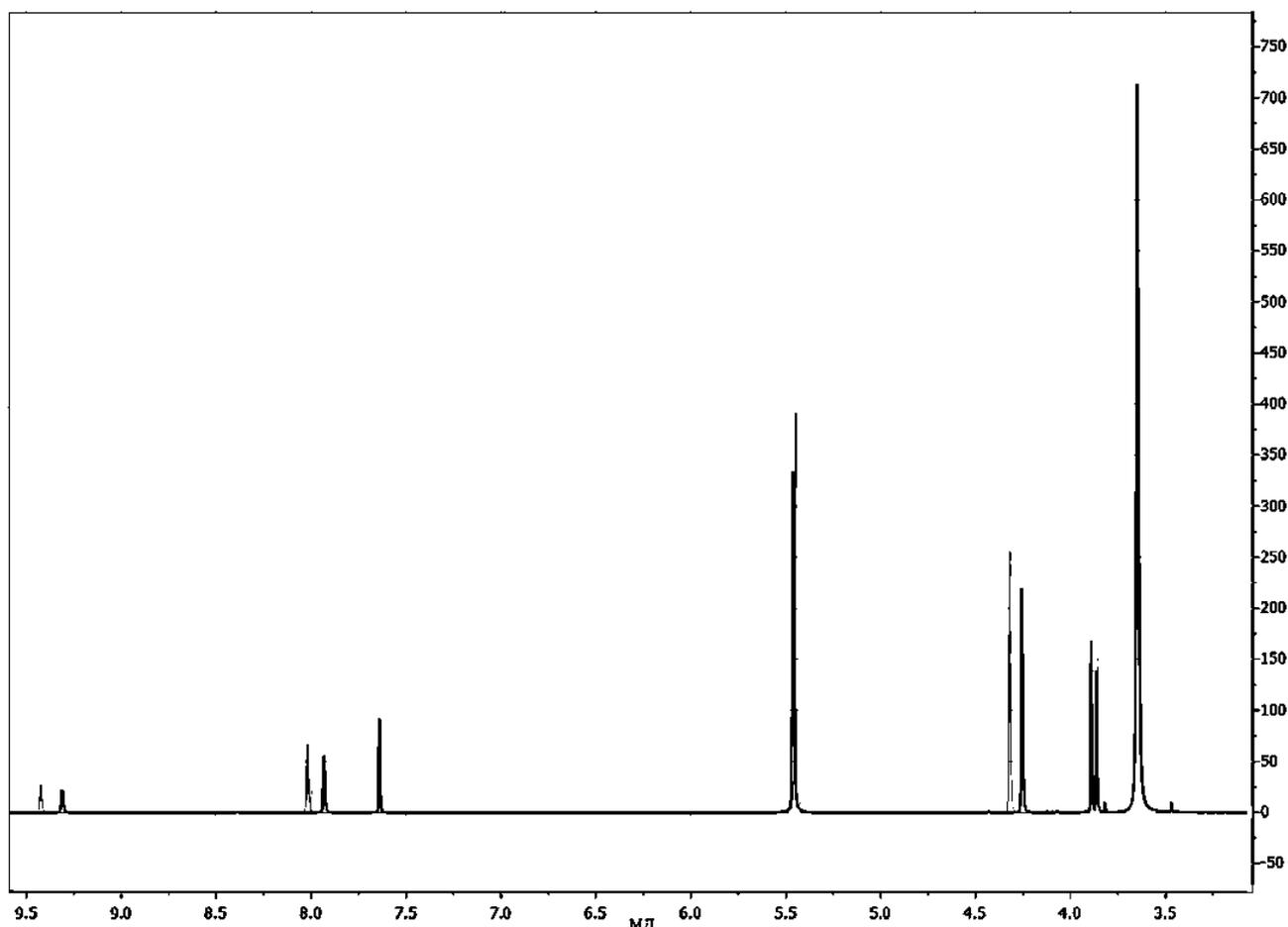


Рис. 55. ЯМР ^1H спектр исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия и продукта его взаимодействия с элементной серой

Дублет с химическим сдвигом 3,91 м.д. соответствует протонам метильных групп диметилфосфат аниона, находящихя в спин-спиновом взаимодействии с атомом фосфора.

ЯМР ^{13}C спектр исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия (рис. 56) содержит сигналы с химическими сдвигами 139,93 м. д., 125,89 м.д. и 37,57 м.д., которые отвечают атомам углерода в положении 2, эквивалентных положениях 4 и 5 имидазолиевого кольца, а также атомам углерода метильных групп при атомах

азота. Сигнал с химическим сдвигом 53,90 м.д. отвечает атомам углерода метильных групп диметилфосфат - аниона.

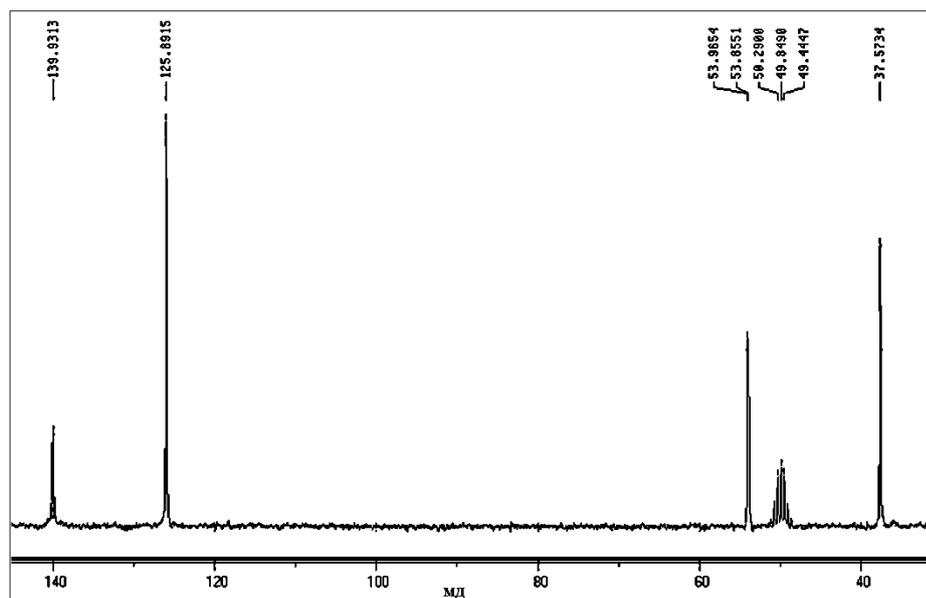


Рис. 56. ЯМР ^{13}C спектр исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия, зарегистрированный в среде CD_3OD .

После проведения реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой в среде бензола в ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C (рис. 57) спектрах продукта реакции химические сдвиги всех атомов водорода и углерода практически не изменяются, а их мультиплетности также сохраняются.

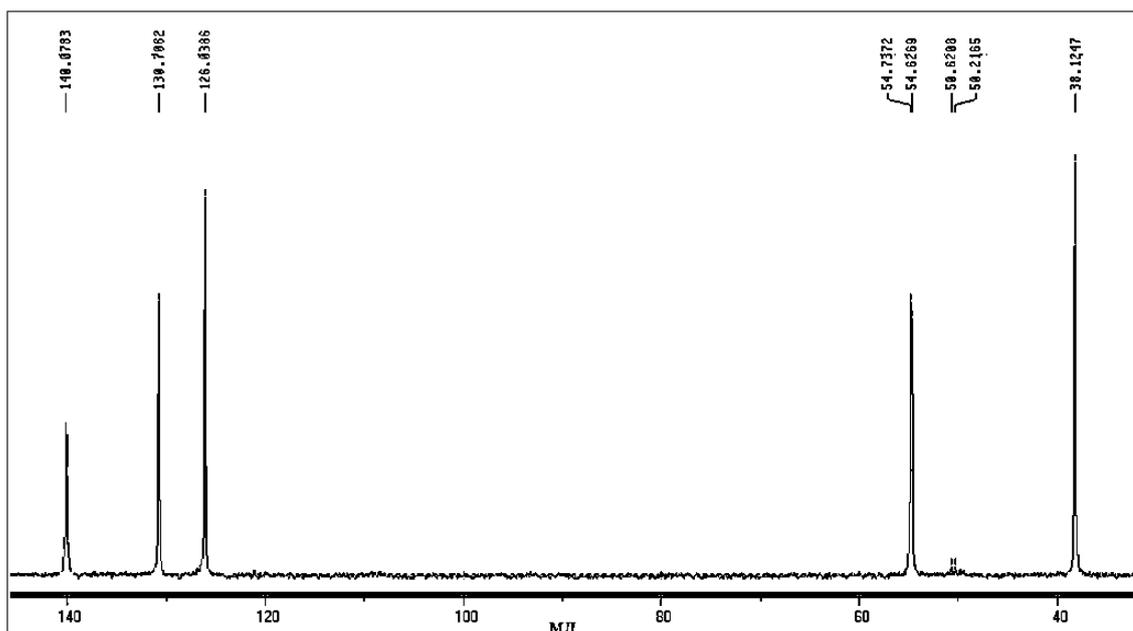


Рис. 57. ЯМР ^{13}C спектр продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой, зарегистрированный в среде CD_3OD .

Однако в ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C спектрах появляется новый синглет с химическим сдвигом 7,44 м.д. и 130,71 м.д., соответственно. Этот сигнал может быть следствием протекания реакции по катиону 1,3-диметилимидазолия или относиться к бензолу, использованному в качестве растворителя.

Регистрация двумерного ЯМР ^1H - ^{15}N спектра (рис. 58) продукта реакции, сигналы которого были детектированы инверсным способом (по протонам), показала отсутствие спин-спинового взаимодействия протона, ответственного за появления нового сигнала с атомами азота катиона 1,3-диметилимидазолия, что позволяет с уверенностью отнести его к протонам бензола.

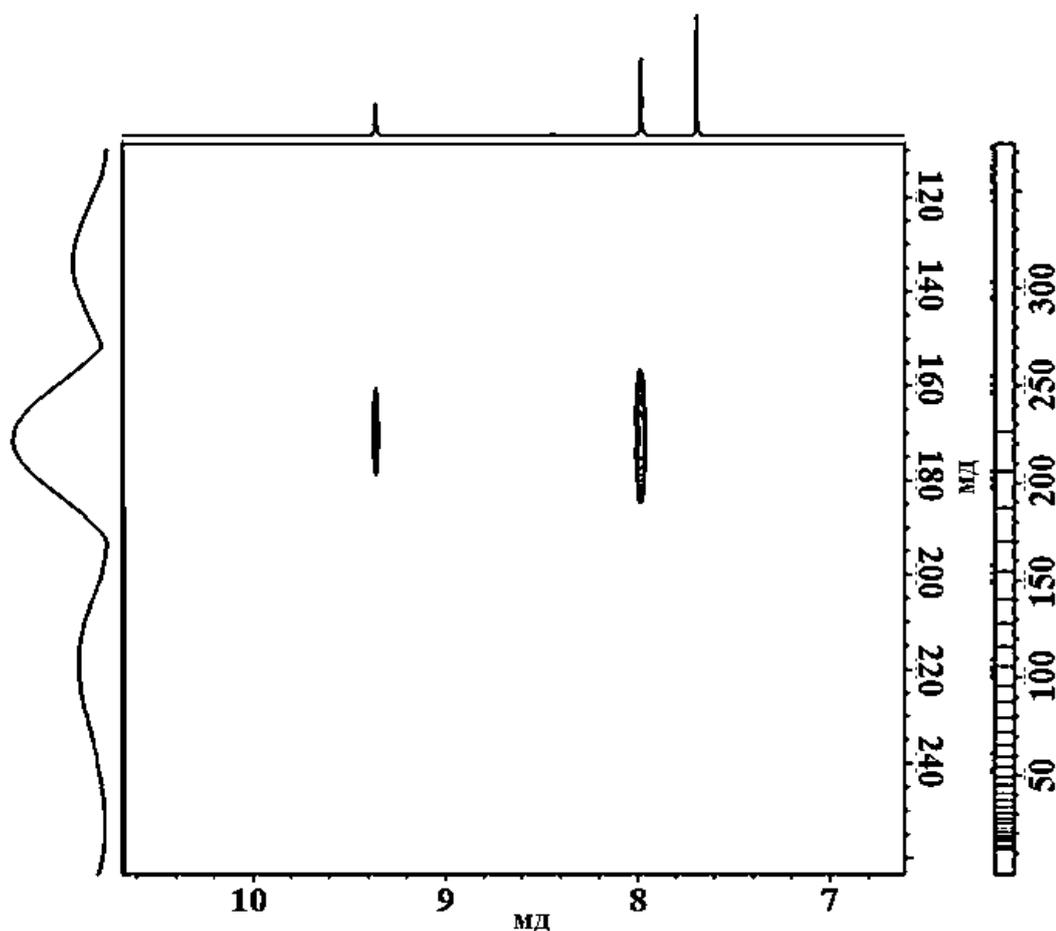


Рис. 58. Двумерный ЯМР ^1H - ^{15}N спектр, детектированный инверсным способом (по протонам), продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 .

Наличие бензола в продукте реакции связано со сложностями его удаления, так как очистка отгонкой бензола может способствовать смещению равновесия в

сторону увеличения длины цепей образующихся олигомеров серы, а вымораживание, напротив, будет способствовать уменьшению их длины.

Таким образом, катион 1,3-диметилимидазолия неактивен в реакции, а протекание реакции связано с наличием диметилфосфат-аниона. Этот вывод полностью согласуется с тем, что S_8 не взаимодействует с имидазолиевыми ионными жидкостями, не содержащими диметилфосфат-анион, такими как тетрафторборат 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия, трифторметансульфонат 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия и гексафторфосфат 1,3-диметилимидазолия.

Примечательно также, что в ЯМР ^{31}P спектрах продукта реакции и исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия (рис. 46) наблюдается один сигнал с химическим сдвигом 2,5 м.д. и 3,3 м.д., соответственно. Таким образом, единственным потенциальным сайтом для взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 является отрицательно заряженный атом кислорода диметилфосфат аниона, так как при реакции по другим атомам изменения химических сдвигов сигналов в ЯМР спектрах на ядрах 1H , ^{13}C , ^{31}P были бы значительны.

При детектировании отрицательно заряженных частиц в MALDI спектре продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой наблюдается наиболее интенсивный сигнал с $m/z = 153.004$, который связан с образованием аниона $C_2H_2PO_4S^-$ (схема 10, рис. 59).

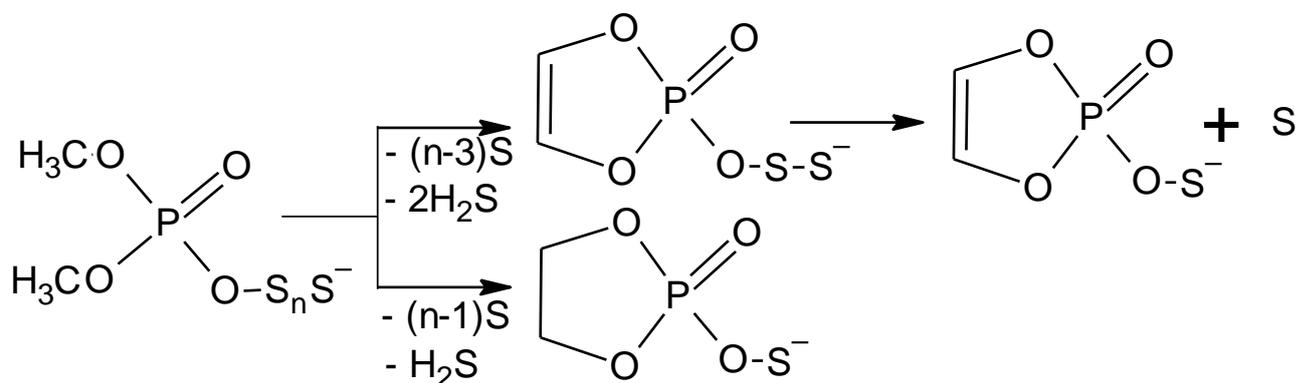


Схема 10. Предполагаемые реакции при лазерной десорбции продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 .

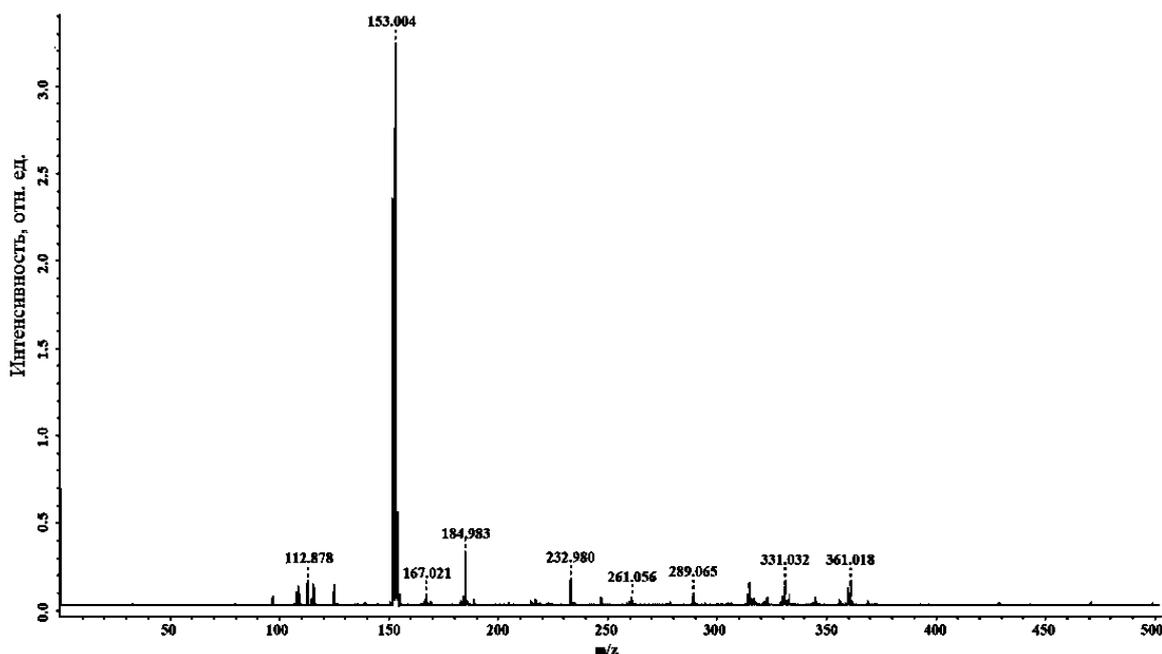


Рис. 59. MALDI спектр продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 при детектировании отрицательно заряженных ионов.

Наличие сигнала $m/z = 153,004$ и отсутствие сигнала $m/z \approx 125$, отвечающего диметилфосфат-аниону, согласуется с протеканием реакции между диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия и S_8 . Сигналы $m/z = 184,983$ и $m/z = 167,021$ отвечают аниону $C_2H_2PO_4S_2^-$ и продукту его дегидратации соответственно. Сигнал $m/z = 232,980$, по всей видимости, соответствует частице $C_6H_6 \times C_2H_4PO_4S^-$.

Хотя регистрация спектров MALDI предполагает мягкие условия ионизации, протекание процессов циклодегидрирования в соответствии со схемой 9, объясняющей появление сигналов $m/z = 153$, $m/z = 184,9$ и $m/z = 232,9$, представляется возможным.

В условиях детектирования положительно заряженных частиц в MALDI спектре наблюдается серия сигналов с разностью молекулярных масс, равной 32 (рис. 60).

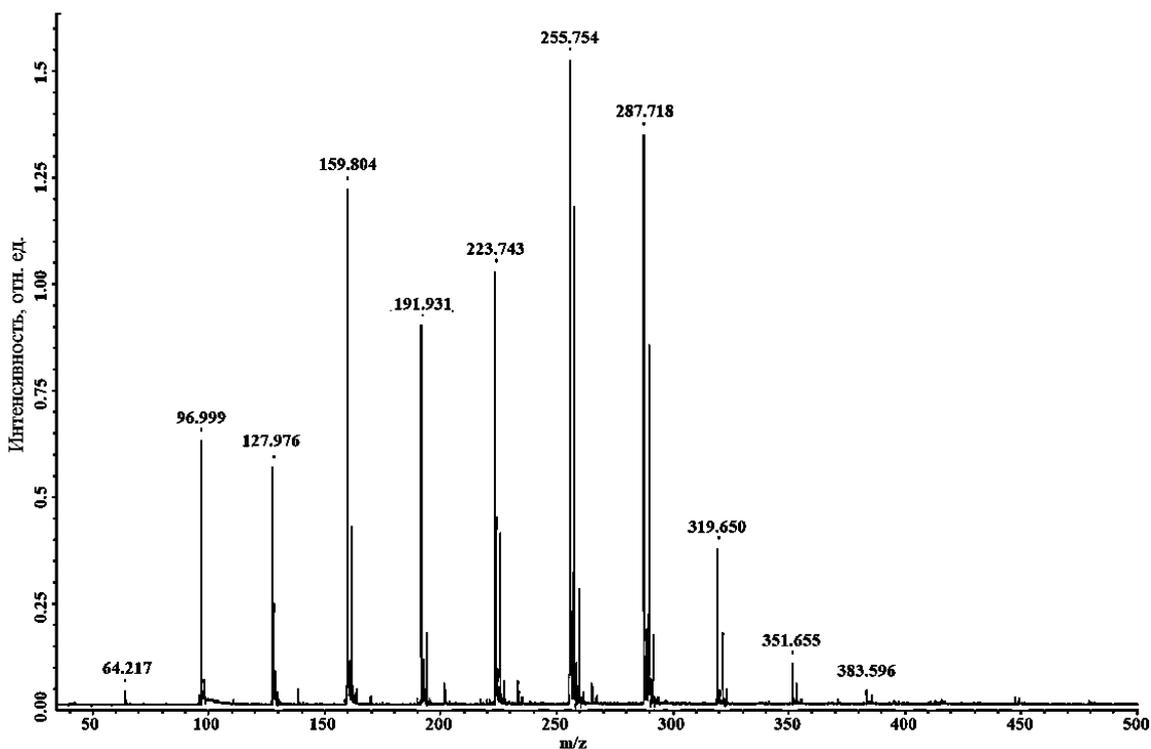


Рис. 60. MALDI спектр продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 при детектировании положительно заряженных ионов.

Подобная картина фрагментации свойственна элементной сере. Так как при регистрации отрицательно заряженных частиц в MALDI спектре продукта взаимодействия эквимольных количеств диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 сигнала с m/z около 125 не наблюдалось, следовательно, почти весь диметилфосфат-анион вступил во взаимодействие с S_8 . Поэтому появление сигналов, характерных для элементной серы, в MALDI спектре в условиях детектирования положительно заряженных частиц, связано с ее выделением при разложении $C_2H_2PO_4S_n^-$ (схема 9). Кроме сигналов $(S_n)^+$ с различными n , также присутствует сигнал катиона 1,3-диметилимидазолия ($m/z = 96,999$), что согласуется с его пассивностью в реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 .

В масс-спектре с ионизацией электронным ударом при детектировании положительно заряженных ионов картины фрагментации, характерной для серы, не наблюдалось. Это можно объяснить термическим разложением $C_2H_6PO_4S_n^-$ при диспергировании пробы в небулайзере при температуре 473K в течение 30 секунд до подачи пробы в ионизационную камеру.

Сигналы $m/z = 97,0761$ и $m/z = 319,1533$ соответствуют катиону 1,3-диметилимидазолия и положительно заряженному ионному ассоциату $[(1,3\text{-Me}_2\text{Im})_2\text{Me}_2\text{PO}_4]^+$ (рис. 61).

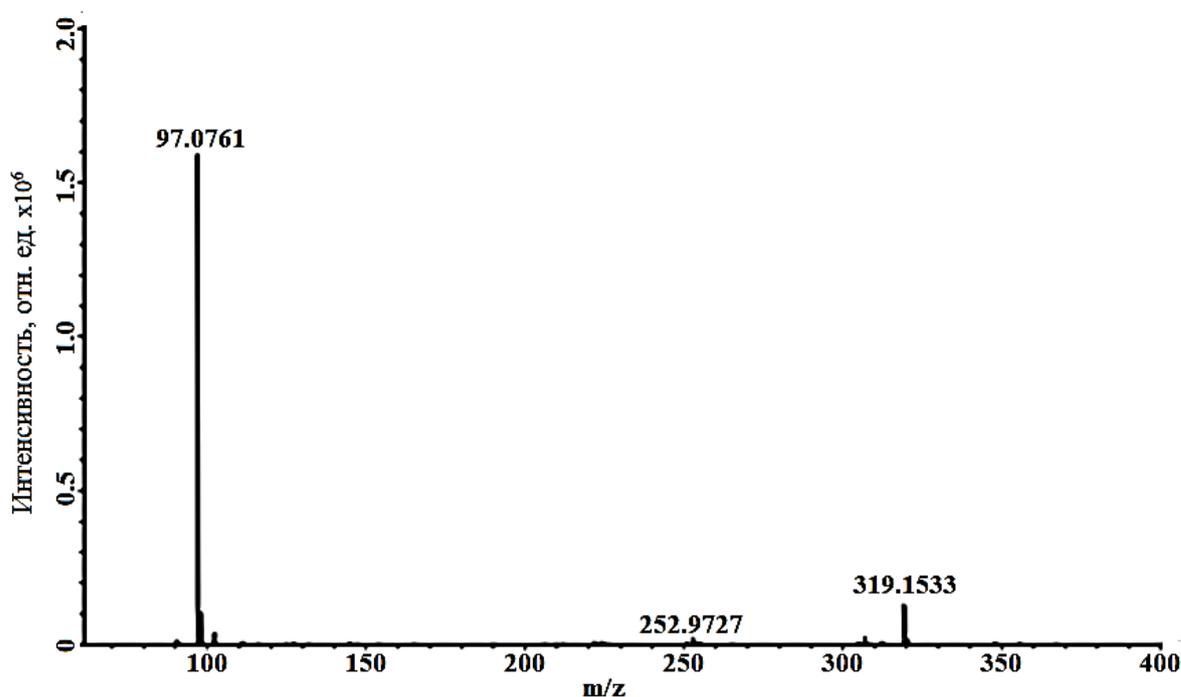


Рис. 61. Масс-спектр продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 при детектировании положительно заряженных ионов.

Малоинтенсивный сигнал $m/z = 252,9$, вероятно, соответствует потере водорода продуктом присоединения одного атома серы диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия. Низкая интенсивность этого сигнала также косвенно согласуется с протеканием термического разложения $C_2H_6PO_4S_n^-$ перед вводом в ионизационную камеру.

В условиях детектирования отрицательно заряженных частиц в масс-спектрах, полученных при ионизации электронным ударом, наиболее интенсивный сигнал $m/z = 125,0$ отвечает диметилфосфат-аниону. Так как при регистрации MALDI спектров сигналов, характерных для исходной ионной жидкости, не наблюдалось, то детектирование аниона $C_2H_6PO_4^-$, вероятно, связано с разложением $C_2H_6PO_4S_n^-$ при диспергировании пробы в небулайзере перед вводом в ионизационную камеру. Также в масс-спектре наблюдаются сигналы $m/z = 255,2$ и $m/z = 414,9$, интенсивность которых значительна (рис. 62).

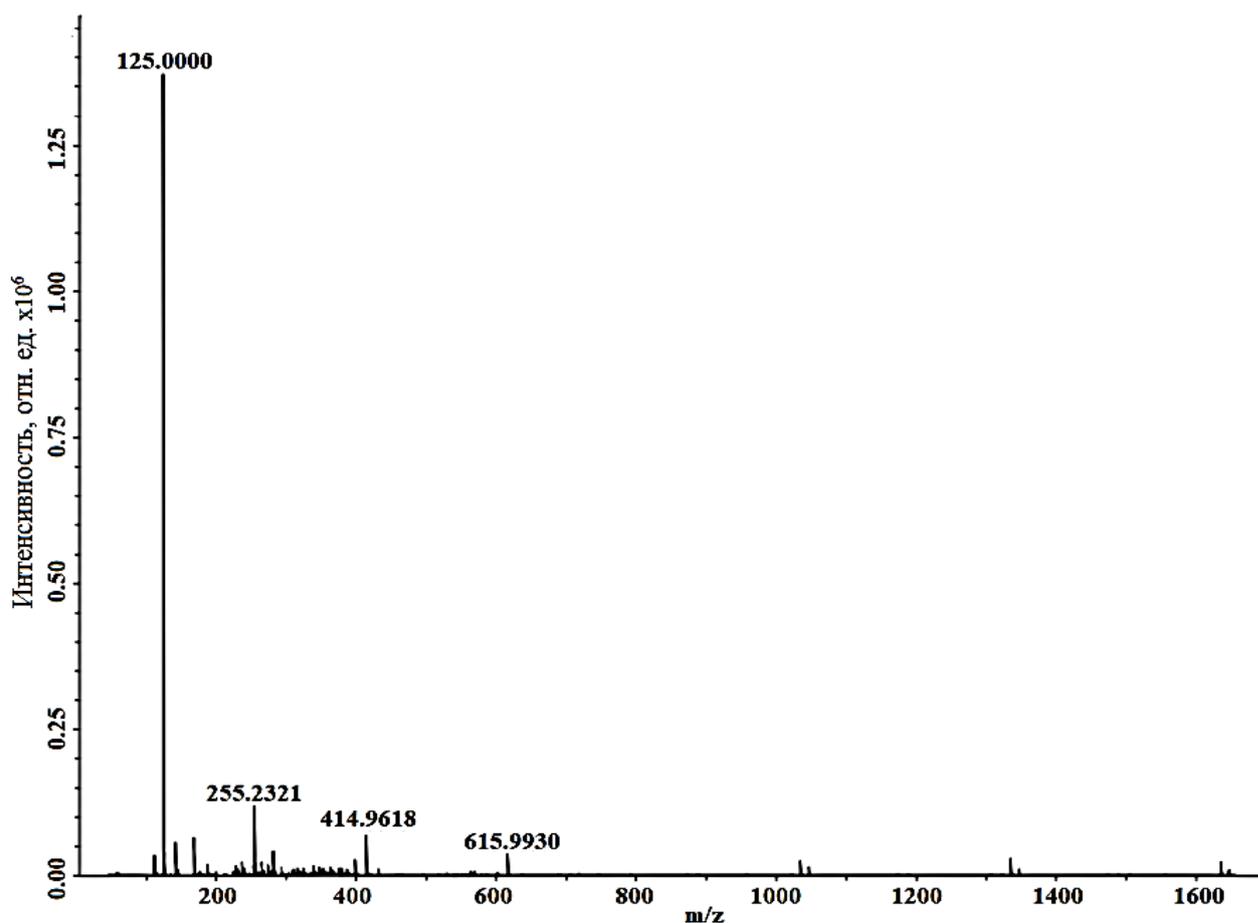


Рис. 62. Масс-спектр продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S_8 при детектировании отрицательно заряженных ионов.

Эти сигналы, вероятно, относятся к продуктам присоединения гидрид-иона, а также одного атома серы и шести атомов серы к исходной ионной жидкости, соответственно. Так как в условиях регистрации масс-спектров возможны только мономолекулярные реакции, то не исключено, что перенос гидрид-иона может реализовываться в ионных ассоциатах, образование которых было отмечено выше. При этом сигнал $m/z \approx 223$, наличия которого следовало бы ожидать для непрореагировавшего с S_8 диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия, не наблюдался.

Совокупность данных ЯМР спектроскопии на ядрах 1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{17}O , спектров MALDI и масс-спектрометрии указывает на протекание реакции, сопровождающейся присоединением серы по отрицательно заряженному атому кислорода диметилфосфат-аниона исходной ионной жидкости (схема 11). Так как при регистрации MALDI спектров сигналов, отвечающих большим

молекулярным массам, обнаружено не было, то имеет место образование только коротких цепей, построенных серой.

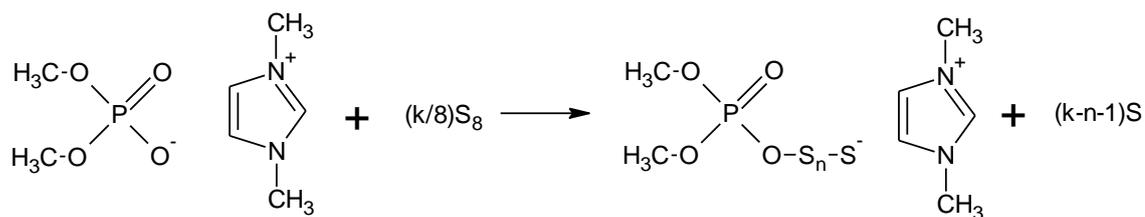


Схема 11. Реакция диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с S₈.

При взаимодействии S₈ с диметилфосфатом три-*n*-бутилметилфосфония образовывались продукты большей молекулярной массы, что указывает на меньшую активность этой ионной жидкости в реакции с S₈ по сравнению с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия. Повышенная реакционная способность диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия по сравнению с диметилфосфатом три-*n*-бутилметилфосфония в реакции с S₈, вероятно, обусловлена тем, что олигосульфид - анион является мягким основанием Льюиса, тогда как жесткость по Пирсону катиона три-*n*-бутилметилфосфония, очевидно, больше, чем катиона 1,3-диметилимидазолия, где положительный заряд делокализован.

В результате можно заключить, что взаимодействие диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат - аниона цикла S₈. Продуктом данного взаимодействия является (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия (рис. 63).

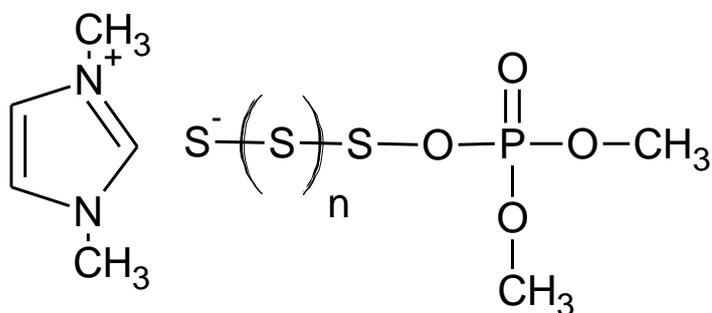


Рис. 63. Продукт реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с серой - (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия.

4.4. Инициация полимеризации формальдегида (фосфонокси)олигосульфанидом 1,3-диметилимидазолия

После установление механизма реакции и идентификации продукта взаимодействия исследуемых диметилфосфатсодержащих ИЖ с элементной серой было выдвинуто предположение о том, что (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать нуклеофильным инициатором полимеризации электрон-дефицитных мономеров, в частности, формальдегида. Включение в состав высокомолекулярного соединения на основе полиформальдегида (фосфонокси)олигосульфанидной группы может привести к увеличению термической стабильности полиформальдегида, а также, возможно, привести к улучшению по сравнению с традиционным полиформальдегидом некоторых ценных для химической промышленности свойств нового соединения.

Добавление 0,2 мл (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в 1,2 мл формалина приводило к почти мгновенному образованию белого осадка, при этом реакционная система полностью обесцвечивалась. Предварительные эксперименты показали, что раствор серы в бензоле, а также диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия не активны в реакции с формалином. Таким образом, инициатором олигомеризации формальдегида служит продукт взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия и элементной серы - (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия.

Можно предположить, что механизм полимеризации формальдегида (схема 12) является анионным и включает стадию иницирования в результате нуклеофильной атаки полисульфид-анионом атома углерода карбонильной группы формальдегида с последующим ростом цепи за счет актов присоединения формальдегида. Обрыв цепи связан с обратимой передачей цепи на молекулы воды, причем константа диссоциации воды ($K_a = 1.58 \times 10^{-16}$) меньше, чем константа диссоциации метоксиметанола ($K_a = 1.58 \times 10^{-15}$), которая должна быть весьма близка к константам диссоциации концевых гидроксильных групп олигомеров формальдегида. При выделении продукта удалением воды и

формальдегида вакуумной сушкой равновесие смещается в сторону образования олигомерных алкоксидов 1,3-диметилимидазолия.

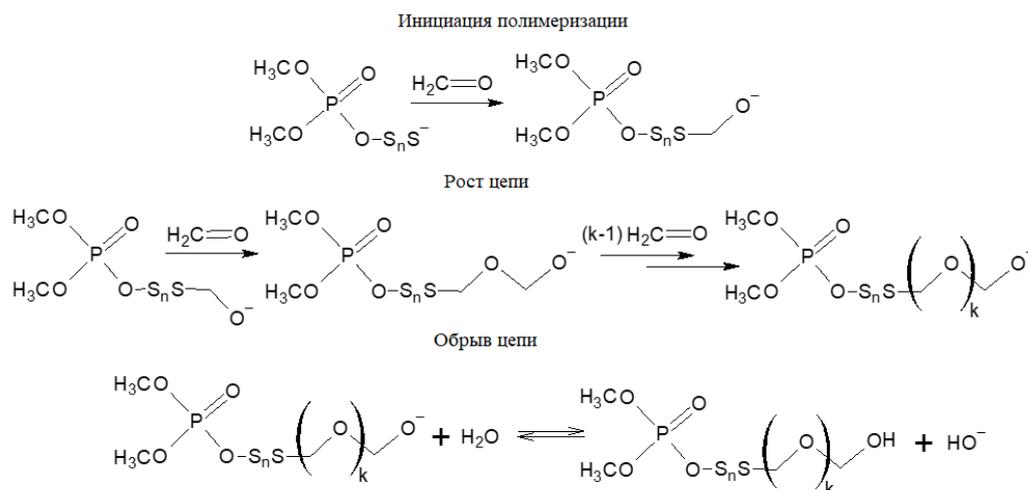


Схема 12. Механизм анионной полимеризации формальдегида.

Выделенный продукт олигомеризации формальдегида, промытый бензолом на фильтре, был охарактеризован методами ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , HSQC и НМВС спектроскопии.

В области $3300 - 3500 \text{ см}^{-1}$ ИК-спектра (рис. 64) наблюдается широкая полоса поглощения, отвечающая валентным колебаниям концевых гидроксильных групп олигооксиметиленовых фрагментов и воды, что также согласуется с наличием соответствующих полос деформационных колебаний $1658,2 \text{ см}^{-1}$ и $1641,5 \text{ см}^{-1}$.

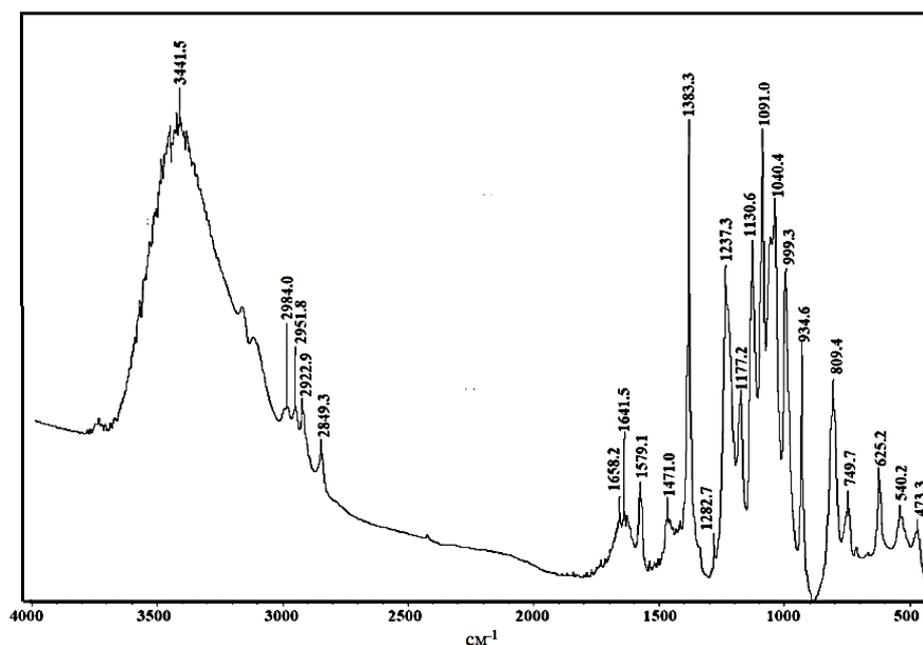


Рис. 64. ИК-спектр олигомеров формальдегида.

Полосы поглощения $1237,3 \text{ см}^{-1}$, $1091,0 \text{ см}^{-1}$, $1130,6 \text{ см}^{-1}$ и $934,6 \text{ см}^{-1}$ связаны со скелетными колебаниями олигооксиметиленовых фрагментов. Полоса $1040,4 \text{ см}^{-1}$ отвечает характерным для диметилфосфат-аниона колебаниям, связанным с совместным растяжением связей С-О и Р-О, а полоса $625,2 \text{ см}^{-1}$ валентным колебаниям связи Р-О. Полоса $1383,3 \text{ см}^{-1}$ является следствием симметричных деформационных колебаний метильных групп, а широкое поглощение с максимумом $1471,0 \text{ см}^{-1}$ можно рассматривать как результат наложения сигналов, вызванных асимметричными колебаниями метильных групп и деформационными колебаниями метиленовых групп полиоксиметиленовой цепи. Полоса $1579,1 \text{ см}^{-1}$ связана со скелетными колебаниями кольца катиона 1,3-диметилимидазоля, а полоса $809,4 \text{ см}^{-1}$, соответствует внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н-связей. Сигналы $749,7 \text{ см}^{-1}$ и $473,3 \text{ см}^{-1}$, вероятно, вызваны валентным колебаниями связей S-O и S-S.

Согласно данным HSQC (рис. 65) в ЯМР ^1H спектре выделенного продукта наблюдаются сигналы с химическими сдвигами 9,2 мд, 7,69 мд и 3,85 мд, которые соответствуют протонам в положениях 2 и 4, 5 (эквивалентны), а также протонам метильных групп, связанных с атомами азота в положениях 1 и 3 катиона 1,3-диметилимидазоля.

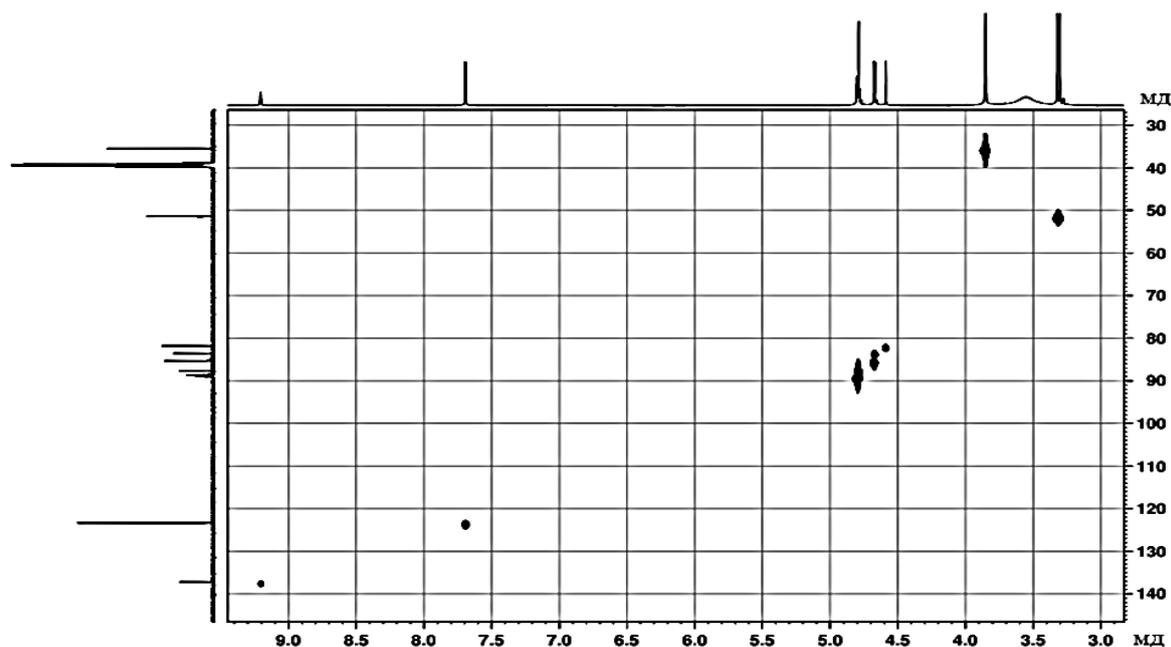


Рис. 65. HSQC-спектр олигомеров формальдегида в растворе DMSO- d_6 .

Сигнал протонов эквивалентных метильных групп остатка диметилфосфата расщепляется в дублет с химическим сдвигом 3,31 мд в результате спин-спинового взаимодействия с ядром ^{31}P .

Все описанные сигналы практически не изменяют своего положения по сравнению с исходным диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия. Синглет 4,59 мд отвечает продукту присоединения одной молекулы формальдегида к иницилирующей системе $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{S}_n^-$, так как в противном случае он был бы расщеплен в мультиплет за счет спин-спинового взаимодействия, реализующегося в спиновой системе $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ или в результате спин-спинового взаимодействия с ядром ^{31}P , если бы олигосульфидной цепи не было в составе иницилирующего аниона. Мультиплеты с химическими сдвигами 4,67 мд и 4,79 мд соответствуют протонам метиленовых групп олигооксиметиленовых цепей.

Серия сигналов с химическими сдвигами от 83,55 мд до 88,95 мд соответствует атомам углерода метиленовых групп олигооксиметиленовых цепей, что также согласуется с данными HSQC и HMBC (рис. 66).

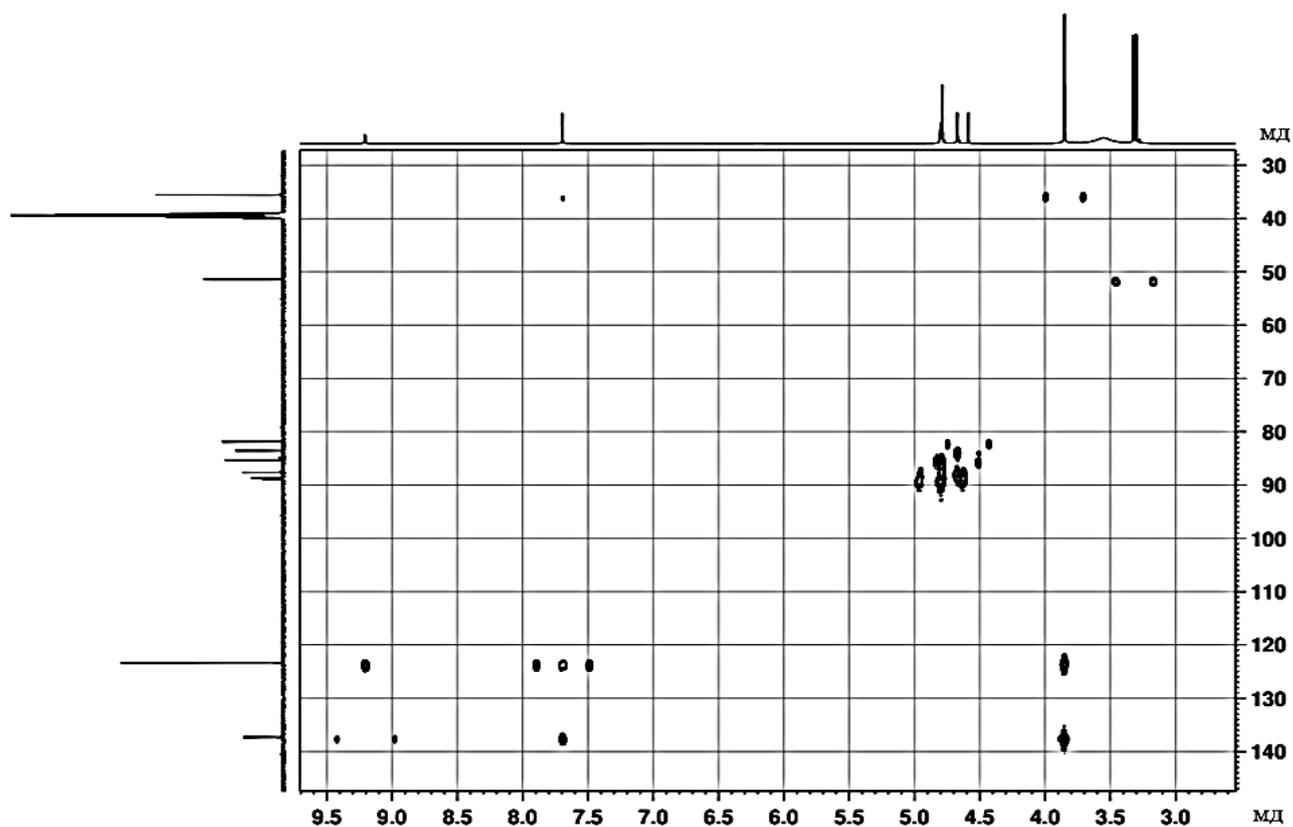


Рис. 66. HMBC-спектр олигомеров формальдегида в растворе DMSO- d_6 .

Сигнал в ЯМР ^{13}C спектре с химическим сдвигом 81,82 мд, коррелирует только с синглетом 4,59 мд в ЯМР ^1H спектре и относится к атому углерода метиленовой группы, продукта присоединения одной молекулы формальдегида к $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{S}_n^-$. Кроме того, в этом случае наблюдается наименьший химический сдвиг ядер ^1H и ^{13}C по сравнению с другими CH_2 группами, что согласуется с наличием фрагмента $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-$.

Сравнение спектров HSQC и HMBC не оставляет сомнений в наличии спин-спиновых взаимодействий в группе ядер $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$. Сигнал с химическим сдвигом 35,49 мд отвечает атомам углерода двух эквивалентных метильных групп катиона 1,3-диметилимидазолия, а сигналы 137,22 мд и 123,33 мд отвечают атомам углерода в положениях 2 и 4, 5 (эквивалентны) имидазолиевого цикла. Сигнал с химическим сдвигом 51,35 мд относится к атомам углерода метильных групп остатка диметилфосфата. Таким образом, приведенные спектральные данные свидетельствуют о том, что образующийся продукт является низкомолекулярным алкоголятом полиоксиметилена с концевой группой $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{S}_n^-$ и противоионом 1,3-диметилимидазолия.

Данные MALDI спектроскопии с регистрацией катионов (рис. 67) позволяют обнаружить на фоне сигнала с наибольшей интенсивностью $m/z \approx 97$, относящегося к катиону 1,3-диметилимидазолия, сигналы характерные для низкомолекулярных олигомеров формальдегида.

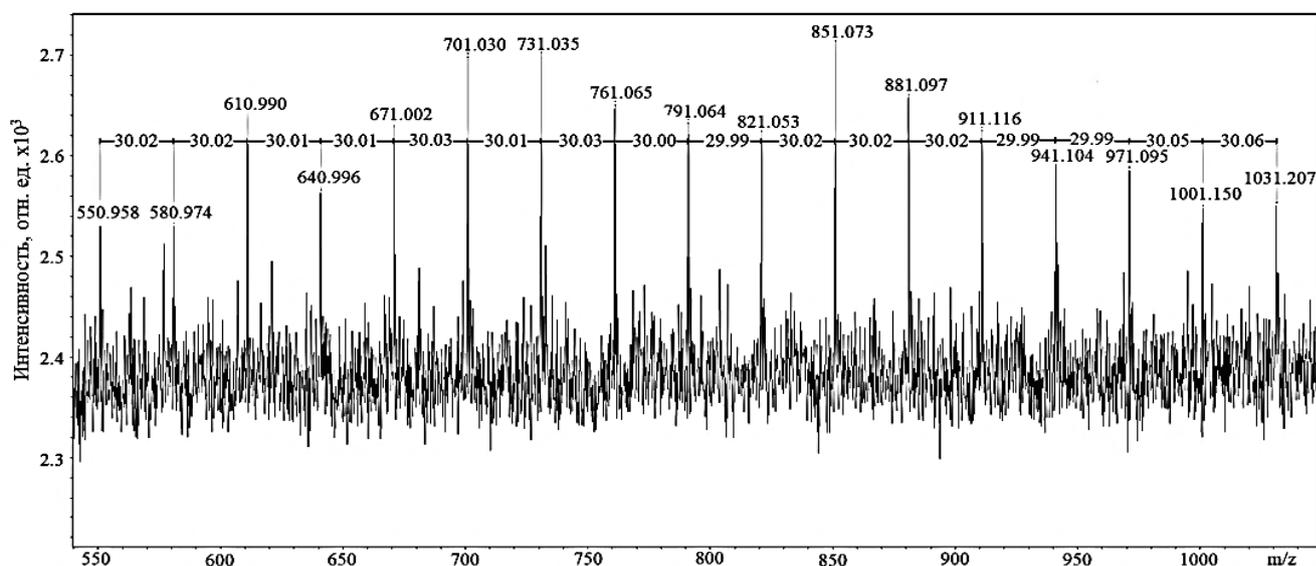


Рис. 67. MALDI спектр олигомеров формальдегида в области m/z от 500 до 1100.

Как видно, в области m/z от 500 до 1100 наблюдается серия сигналов с разностью 30, что соответствует образованию смеси олигомеров формальдегида. Например, сигнал с $m/z = 580.974$ может быть отнесен к катиону $Me_2PO_4S_{11}(CH_2O)_3CH_2^+$, что согласуется с предполагаемым механизмом инициирования (схема 12). Таким образом, в результате инициирования олигомеризации формальдегида продуктами взаимодействия S_8 с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазоля, образуются олигомеры со степенью полимеризации до 20. Результаты ДСК/ТГА (рис. 68) для полученного олигомера согласуются с его строением, установленным методами ЯМР и ИК спектроскопии.

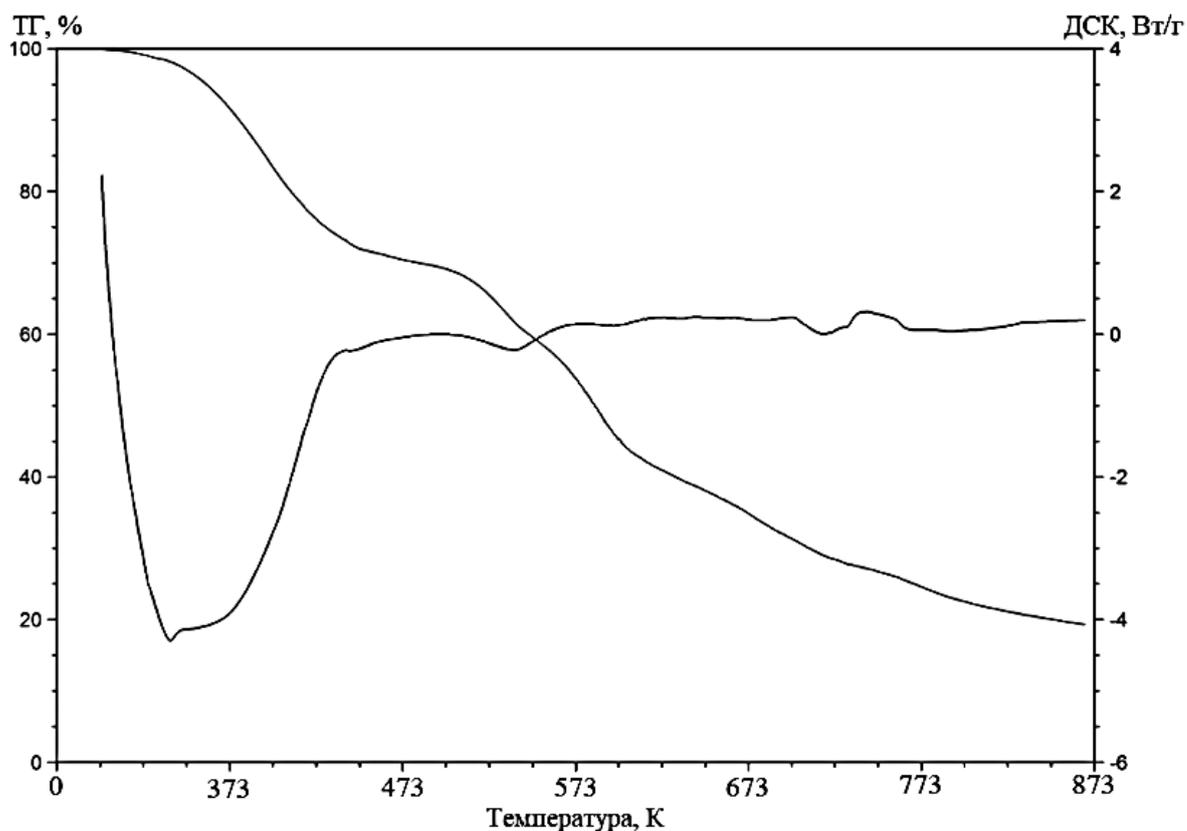


Рис. 68. ДСК/ТГА для олигомеров формальдегида, полученные при скорости увеличения температуры 10 град/мин (SDTQ-600) в атмосфере аргона.

Потеря 16% массы при температуре меньше 443 К связана с испарением воды и сопровождается значительным поглощением теплоты. Увеличение температуры от 443 К до 513 К сопровождается потерей около 6% массы и малым поглощением теплоты, что указывает на развитие медленной деполимеризации

олигомеров формальдегида и согласуется с небольшим значением энтальпии полимеризации формальдегида. В интервале температур от 513 К до 603 К наблюдается высокая скорость потери массы, которая предположительно связана с отщеплением концевых групп за счет гомолиза S-S связей, что также должно приводить к выделению серы и быстрой деполимеризации оставшихся олигомеров формальдегида. Выделение серы согласуется с характером изменения теплового потока и скорости потери массы в области температур от 698 К до 763 К, в которой предположительно происходит испарение серы с одновременным вовлечением ее паров в химические превращения.

В отсутствие инициаторов спонтанная полимеризация формальдегида с образованием продуктов, не растворимых в водной среде, развивается медленно и предполагает первоначальное образование растворимых олигомеров. Однако под действием (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия реакция протекает с образованием нерастворимых олигомеров формальдегида почти мгновенно.

Помимо высокой скорости образование олигооксиметилена, результаты исследования по использованию (фосфонокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в качестве инициатора полимеризации формальдегида открывают путь к созданию технологической основы для синтеза модифицированных полиоксиметиленов при помощи блочной сополимеризации с иными органическими соединениями в целях улучшения механических свойств конечного продукта. Полученный результат представляет значительный интерес с практической точки зрения.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ-излучения.

2. Установлено, что фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них γ -излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.

3. С помощью квантово-химических расчетов установлена возможность диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей вступать во взаимодействие с элементной серой.

4. Установлено, что продуктами реакции диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой являются (фосфонокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия, соответственно.

5. Показано, что взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.

6. На примере формальдегида обнаружено, что (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Suresh S., Jagir S. Recent advances in ionic liquids. Green unconventional solvents of this century. Part II // Green Chemistry Letters and Reviews. – 2011. – V. 4. – P. 311-320.
2. Suresh S., Jagir S. Recent advances in ionic liquids. Green unconventional solvents of this century. Part I // Green Chemistry Letters and Reviews. – 2011. – V. 4. – P. 289-310.
3. Plechkova N. V., Seddon R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // Chemical Society Reviews. – 2008. – V. 37. – P. 123-150.
4. Seddon R. Ionic liquids: A taste of the future // Nature Materials. – 2003. – V. 2. – P. 363-365.
5. Rogers R., Seddon R. Ionic Liquids-Solvents of the Future? // Science. – 2003. – V. 302. – P. 792-793.
6. Wilkes J. S., Zaworotko M. J. Air and water stable 1-ethyl-3- methylimidazolium based ionic liquids // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1992. – P. 965-967.
8. Gale R. J., Osteryoung R. A. Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures // Inorganic Chemistry. – 1979. – V. 18. – P. 1603-1605.
9. Suresh, Sandhu, JagirS Recent advances in ionic liquids. Green unconventional solvents of this century. Part I // Green Chemistry Letters and Reviews – 2011. – V. 4. – P. 289-310.
10. Suresh, Sandhu, JagirS Recent advances in ionic liquids. Green unconventional solvents of this century. Part II // Green Chemistry Letters and Reviews – 2011. – V. 4. – P. 311-320.
11. Dake S.A., Sarda S.R., Marathe R.P., Nawale R.B., Deokate U.A., Khadabadi S.S., Pawar R. P. Imidazolium Ionic Liquids: An Environment-Friendly Medium for Various Applications // Green Chemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles. – 2014. – P. 201–230.

12. Dake S. A., Sarda S. R. Marathe R. P. Ionic Liquids: An Environment-Friendly Medium for Various Applications // Green Chemistry: Synthesis of Bioactive Heterocycles. Springer India, 2014.
13. Fraser, Kevin J., MacFarlane, Douglas R. Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview // Australian Journal of Chemistry. – 2009 – V. 62. – P. 309–321.
14. G. W. Parshall L. W. Shive F. A. Cotton Phosphine Complexes of Rhenium // Inorganic Syntheses. – 1977. – V. 17. – P. 110.
15. L. E. Manzer, G. W. Parshall, Lewis acid adducts of trans-hydrocyanobis(triethylphosphine)platinum // Inorganic Chemistry. – 1976. – V. 15. – P. 3114–3116.
16. G.W. Parshall, W.L. Jolly, M. Iannone, P. Koo Tetraethylammonium Trichlorogermanate(1-) and Trichlorostannate(1-) // Inorganic Syntheses. – 1974. – V. 15. – P. 222–225.
17. G.W. Parshall, R.C. Stocks, L.D. Quin Dimethylphosphinothioic Chloride and Dimethylphosphinous Chloride: (Chlorodimethylphosphine) // Inorganic Syntheses. – 1974. – V. 15. – P. 191-193.
18. L.W. Gosser and G. W. Parshall Synthesis and properties of cobalt(I) compounds. I. Triethyl phosphite complexes // Inorganic Chemistry. – 1974. – V. 13. – P. 1947–1950.
19. E.L. Muetterties, D.H. Gerlach, A.R. Kane, G.W. Parshall, J.P. Jesson Reactivity of trialkylphosphine complexes of platinum(O) // Journal of the American Chemical Society. – 1971. – V. 93. – P. 3543–3544.
20. J.F. Knifton Homogeneous Transition-Metal Catalysis in Molten Salts // Aspects of Homogeneous Catalysis. – 1988. – V. 6. – P. 1-58.
21. J.F. Knifton C1-C4 alkanol production from synthesis gas // Application: US Patent. – №85-780348, 4605677. – 1986.
22. Knifton J.F., Grigsby R. A., Lin J.J. Aliphatic alcohols and esters from synthesis gas // Organometallics. – 1984. – V. 3. – P. 62–69.
23. J.F. Knifton Ethylene glycol from synthesis gas via ruthenium melt catalysis // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – V. 103. – P. 3959–3961.

24. J.F. Knifton Ethylene glycol from synthesis gas // Application: US Patent. – №79-108745, 4265828. – 1981.
25. J.F. Knifton Ethylene glycol from synthesis gas via ruthenium melt ... of esters of alkanols and vicinal glycols // Application: DE Patent. – №80-3034019, 3034019. – 1981.
26. J.F. Knifton Synthesis gas homologation of aliphatic carboxylic acids // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1981. – P. 188.
27. C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou Industrial preparation of phosphonium ionic liquids // Green Chemistry. – 2003 – V. 5. – P. 143.
28. G. Keglevich, Z. Baan, I. Hermeecz, T. Novak, I.L. Odinets the phosphorus aspects of green chemistry: the use of quaternary phosphonium salts and 1,3-dialkylimidazolium hexafluorophosphates // Curr. Organic Chemistry. – 2007. – V. 11. – P. 107.
29. S. Chowdhury, R.S. Mohan, J.L. Scott Reactivity of ionic liquids // Tetrahedron. – 2007. – V. 63. – P. 2363.
30. K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, K. Tsunashima, H. Yoshida, M. Ozaki, S. Kuwabata Physicochemical Properties of Tri-N-Butylalkylphosphonium Cation-Based Room-Temperature Ionic Liquids // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – № 117(48). – P. 15051-15059.
31. M.D. Green, C. Schreiner, T.E. Long. Thermal, Rheological, and Ion-Transport Properties of Phosphonium-Based Ionic Liquids // The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – №115. – P. 13829–13835.
32. Azeez A. Barzinjy, Samir M. Hamad, Ashna F. Arkawazie Ionic Liquids: Sustainable Media for Nanoparticles // Jordan Journal of Physics. – 2019. – №1. – P. 45-62.
33. R.D. Rogers, R. Swatlowksi Ionic Liquids in Synthesis // Wiley-VCH, Weinheim. – 2003. – P. 56–68.
34. E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus, P. Wasserscheid Imidazolium dialkylphosphates—a class of versatile, halogen-free and hydrolytically stable ionic liquids // Green Chemistry. – 2007. – №9. – P. 233–242.

35. J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation // *Green Chemistry*. – 2001. – №3. – P. 156.
36. K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Lichtenthaler Room temperature ionic liquids and their mixtures // *Fluid Phase Equilibria*. – 2004. – V. 219. – P. 93–98.
37. S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch Influence of Structural Variations in 1-alkyl(aralkyl)-3-methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethyl-Sulfonyl)imides on Physical Properties of the Ionic Liquids // *ChemPhysChem*. – 2002. – V. 3. – P. 161–166.
38. J. Jacquemin, P. Husson, A.A. H. Padua, V. Majer Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2006. – V. 8. – P. 172–180.
39. Zicmanis A, Zeltkalne S. Ionic liquids with Dimethyl Phosphate Anion as Highly Efficient Materials for Technological Processes: A Review // *International Journal of Petrochemistry and Research*. – 2018. – V. 2(1). – P. 116-125.
40. Mikkola S.K., Robciuc A., Lokajova J. Impact of Amphiphilic Biomass Dissolving Ionic Liquids on Biological Cells and Liposomes // *Environmental Science & Technology*. – 2015. – V. 49(3). – P. 1870-1878.
41. Zhang J, Liu S.S., Liu H.L. A novel method dependent only on the mixture information (MIM) for evaluating the toxicity of mixture // *Environ Pollution*. – 2011. – V. 159(7) – P. 1941–1947.
42. Biczak R., Balczewski P., Pawlowska B., Rychter P. Phytotoxicity of ionic liquid, a derivative of imidazole // *Proceedings of ECOpole*. – 2012. – V. 6(1). – P. 183-191.
43. Tian Y., Meng X., Shi L. Removal of dimethyl disulfide via extraction using imidazolium-based phosphoric ionic liquids // *Fuel*. – 2014. – V. 129(1). – P. 225-230.
44. Rashid Z., Wilfred C.D., Murugesan T. Asphaltene Separation with Designer Solvents for the Deasphaltenes Process-A Quantum Chemical Approach // *Procedia Engineering*. – 2016. – V. 148. – P. 268-274.

45. Kyllonen L., King A., Kiljunen S., Hesampour M. Method for separating hydrocarbons and use of molten salt // PCT Int Appl. – WO 2015193550(A1). – №20151223. – 2015.
46. Laus G., Andre M., Bentivoglio G., Schottenberger H. Ionic liquids as superior solvents for headspace gas chromatography of residual solvents with very low vapor pressure, relevant for pharmaceutical final dosage forms // J Chromatogr A. – 2009. – V. 1216(32). – P. 6020-6023.
47. Vitz J., Erdmenger T., Haensch C., Schubert U.S. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids // Green Chemistry. – 2009. – V. 11(3). – P. 417-424.
48. Lall-Ramnarine S.I., Thomas M.F., Jalees M.P. Probing the Physical Properties, Synthesis and Cellulose Dissolution Ability of Dialkyl Phosphate Ionic Liquids // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements. – 2015. – V. 190(5-6). – P. 891-895.
49. Vitz J., Erdmenger T., Schubert U.S. Imidazolium based ionic liquids as solvents for cellulose chemistry // ACS Symp Ser. – 2010. – V. 1033. – P. 299-317.
50. Zhang X. Method for preparing corncob cellulose solution or fiber material with ionic liquid/ Zhang X., Nie Y., Zhang S. // Faming Zhuanli Shenqing. 2014. CN 104004207 A 20140827.
51. Vitz J., Erdmenger T., Haensch C. Extended dissolution studies of cellulose in imidazolium based ionic liquids // Green Chemistry. – 2009. – V.11. – P. 417-424.
52. Lall-Ramnarine SI, Thomas MF, Jalees MP. Probing the Physical Properties, Synthesis and Cellulose Dissolution Ability of Dialkyl Phosphate Ionic Liquids // Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements.– 2015. –V.190. – P.891-895.
53. Liu S., Shi Z., Li L. Process of lignin oxidation in an ionic liquid coupled with separation // RSC Advances. -2013. –V.17. – P.5789-5793.
54. Wu D. Method for preparing sodium lignosulfonate from crop straw // Faming Zhuanli Shenqing. – 2016. CN 105885058 A 20160824.

55. Bahrani S., Raeissi S., Sarshar M. Experimental investigation of ionic liquid pretreatment of sugarcane bagasse with 1,3-dimethylimidazolium dimethyl phosphate // *Bioresource Technol.* – 2015, -V.185. -P.411-415.
56. Mohanty S., Banerjee T., Mohanty K. Quantum Chemical Based Screening of Ionic Liquids for the Extraction of Phenol from Aqueous Solution // *Ind Eng Chem Res.* – 2010. – V.49. – P.2916-2925.
57. Boda A., Ali S.M., Shenoi M.R. Ionic liquid as a novel partitioning media // *Desalination and Water Treatment.* – 2012. – V. 38. – P. 266-273.
58. Qin L., Zhang J., Cheng H. Selection of Imidazolium-Based Ionic Liquids for Vitamin E Extraction from Deodorizer Distillate // *ACS Sustainable Chem Eng.* – 2016. – V.4. – P. 583-590.
59. Martins MAR., Domanska U., Schroder B. Selection of Ionic Liquids to be used as Separation Agents for Terpenes and Terpenoids // *ACS Sustainable Chem Eng.* – 2016.- V.4. – P.548-556.
60. Walker A. Recycling process comprising extracting polyester from fabric comprising polyester and one or more dyes using solvent system // *Brit UK Pat Appl.* – 2016.
61. Hu Y., Wang G., Zeng D. Recovery of thiophene in simulative crude benzene by extraction with ionic liquid // *Huaxue Gongcheng.* – 2011. – V. 39. – P. 65-68.
62. Feher E., Illeova V., Kelemen-Horvath I. Enzymatic production of isoamyl acetate in an ionic liquid-alcohol biphasic system // *J Mol Catal B: Enzym.* – 2008. – V. 50. – P. 28-32.
63. Thomas M.F., Li L.L., Handley-Pendleton J.M. Enzyme activity in dialkyl phosphate ionic liquids // *Bioresource Technol.* – 2011. - №102. – P. 11200-11203.
64. Bekhouche M., Doumeche B., Blum L.J. Chemical modification by ionic liquid-inspired cations improve the activity and the stability of formate dehydrogenase in [MMIm][Me₂PO₄] // *J Mol Catal B: Enzym.* – 2010. – V. 65. – P. 73-78.
65. Carter J.L.L., Bekhouche M., Noiriél A. Directed evolution of a formate dehydrogenase for increased tolerance to ionic liquids reveals a new site for increasing the stability // *Chembiochem: Eur J Chem Biol.* – 2014. – V. 15. – P. 2710-2718.

66. Kohlmann C., Greiner L., Leitner W. Ionic Liquids as Performance Additives for Electroenzymatic Syntheses // *Chem-Eur J.* – 2009. – V.15. – P. 11692-11700.
67. Villarroya-Lidon S. Electrolyte and photovoltaic cell comprising the same / Villarroya-Lidon S., Chittibabu K.G. // *Brit UK Pat Appl.* – 2015.
68. Zhang X. Electrochromic composite material for preparation of electrochromic device / Zhang X, Zhang Y, Zhang W, Liu G. // *Faming Zhuanli Shenqing.* – 2016.
69. Gao J. Preparation method of heteroatom in-situ doped carbon-based catalyst for fuel cell / Gao J., Tian J., Tang L. // *Faming Zhuanli Shenqing.* – 2017.
70. Chen W. Thermodynamic analysis of absorption heat transformers using [mmim]DMP/H₂O and [mmim]DMP CH₃OH as working fluids / Chen W., Liang S. // *Appl Thermal Eng.* – 2016. – V. 99. – P. 846-856.
71. Verma V.K., Banerjee T. Ionic liquids as entrainers for water + ethanol, water + 2-propanol, and water + THF systems: A quantum chemical approach // *Journal of chemical thermodynamics.* – 2010. – V. 42. – P. 909-919.
72. Mehrkesh A., Maat S., Tamas G. Absorption chiller using eutectic mixture of ionic liquids as absorbent // *PCT Int Appl.* – 2017. – P. 313-328.
73. Groos B, Pfaendner R. Polymer composition with delayed crystallization, additive and method for lowering crystallization point of thermoplastic polymer. Ger Offen. DE 102015211632 A1 20161229, 2016.
74. Schwiegk S, Wilms A, Lange RFM, et al. Method for producing porous structures from synthetic polymers. PCT Int Appl. WO 2009101111 A1 20090820, 2009.
75. Min Y.S. Composite thin film having liquid layer for suppressing interfacial stress, flexible device comprising thereof and manufacturing method of the same / Min Y.S., Lee W.H. // *Repub Korean Kongkae Taeho Kongbo.* – 2016. - №73. – P. 723-742.
76. Sharma V., Doerr N., Aswath P.B. Chemical-mechanical properties of tribofilms and their relationship to ionic liquid chemistry // *RSC Advances.* – 2016. – V.6. – P. 22341-22356.
77. Kim D.L., Vovusha H., Schwingenschlogl U. Polyethersulfone flat sheet and hollow fiber membranes from solutions in ionic liquids// *Journal of membrane science.* – 2017. – V.539. – P. 161-171.

78. Renner R. Ionic Liquids: an Industrial Cleanup Solution // *Environmental Science & Technology*. – 2001. – V.35. – P. 410-413.
79. Yang Q., Dionysiou D.D. Photolytic Degradation of Chlorinated Phenols in Room Temperature Ionic Liquids // *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*. – 2004. – V.165. – P. 229-240.
80. Fraga-Dubreuil J., Bazureau, J. P. Rate accelerations of 1,3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids. // *Tetrahedron Letters*. – 2000. – V. 41. – P. 7351-7355.
81. Lindström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. Microwave assisted organic synthesis. // *Tetrahedron*. –2001. – V. 57(45). – P. 9225-9283.
82. Официальный сайт Евразийской экономической комиссии РФ. Российские технологические платформы. http://biotech2030.ru/wp-content/uploads/2019/02/TP_RUS-04.02.2019.pdf
83. Wakai C., Oleinikova A., Ott M., Weingärtner H. How polar are ionic liquids? Determination of the static dielectric constant of an imidazolium-based ionic liquid by microwave dielectric spectroscopy. // *Journal of Physical Chemistry. B*. –2005. – V. 36. – P. 17028-17030.
84. Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G. Application of commercial microwave ovens to organic synthesis. // *Tetrahedron Letters*. –1986. – V. 27. – P. 4945-4948.
85. U. Hakala. Ionic liquids and microwaves in promotion of organic synthesis. Friedel-Crafts reaction, deuterolabelling and o-demethylation. Academic dissertation. –2009. – University of Helsinki. – 82 p.
86. Kappe C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – 37(6). – P. 1127-1139.
87. Dimitrakis G., Villar-Garcia I. J., Lester E., Licence P., Kingman S. Dielectric spectroscopy: a technique for the determination of water coordination within ionic liquids. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2008. – V.10(20). – P. 2947-2951.
88. Hoffmann J., Nuchter M., Ondruschka B., Wasserscheid P. Ionic liquids and their heating behaviour during microwave irradiation- a state of the art report and challenge to assessment. // *Green Chemistry*. – 2003. – V. 5(3). – P. 296-299.

89. Leadbeater N. E., Torenius H. M. A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents. // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – V. 67(9). – P. 3145-3148.
90. D. Allen, G. Baston, A. E. Bradley. An investigation of the radiochemical stability of ionic liquids // *Green Chemistry*. – 2002. – V. 4. – P. 152-158.
91. L. Berthon, S.I. Nikitenko, I. Bisel. Influence of gamma irradiation on hydrophobic room-temperature ionic liquids [BuMeIm]PF₆ and [BuMeIm](CF₃SO₂)₂N // *Dalton Transactions*. – 2006. – V. 21. – P. 2526-2534.
92. Y. Wang, J. Peng, W. Huang. A new strategy for identifying the water-insoluble radiolytic products of BPC6/ionic liquids and accessing their influence on the Cs extraction // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2019. – V. 165. – P. 130-134.
93. P. Dai, S. Wang, X. Zeng. Radiation Preparation or Application of Graphene, Nanomaterials, Porous Polymeric Materials, and Ionic Liquids // *Radiation Technology for Advanced Materials*. – 2019. – V. 8. – P. 249-317.
94. Alvaro M., Carbonell E., Ferrer B., Garcia H., Herance J. R. Ionic Liquids as a Novel Medium for Photochemical Reactions. Ru(bpy)₃²⁺/Viologen in Imidazolium Ionic Liquid as a Photocatalytic System Mimicking the Oxido-Reductase Enzyme // *Photochemistry and Photobiology*. – 2006. – V.82. – P. 185.
95. Grodkowski J., Neta P. J. Reaction Kinetics in the Ionic Liquid Methyltributylammonium Bis(Trifluoromethylsulfonyl)imide. Pulse Radiolysis Study of •CF₃ Radical Reactions // *Journal of physical chemistry* – 2002. – V. 106. – P. 5468–5473.
96. Gordon C. M., McLea A. J. Photoelectron transfer from excited-state ruthenium(ii) tris(bipyridyl) to methylviologen in an ionic liquid/ // *Chemical Communications*. – 2000. – P. 1395-1396.
97. Angelini G., Chiappe C., De Maria P., Fontana A., Gasparrini F., Pieraccini D., Pierini M., Siani G. Determination of the polarities of some ionic liquids using 2-nitrocyclohexanone as the probe // *Journal of organic chemistry*. – 2005. – V.70. – P. 8193-8196.

98. Newington I., Perez-Arlandis J. M., Welton T. Ionic liquids as designer solvents for nucleophilic aromatic substitutions // *Organic letters*. – 2007. – V.9. – P. 5247-5250.
99. Takahashi K.; Sakai S.; Tezuka H.; Hiejima Y.; Katsumura Y. Reaction between Diiodide Anion Radicals in Ionic Liquids // *Journal of physical chemistry*. – 2007. – V.111. – P. 4807-4811.
100. Hallett J. P., Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis // *Chem. Rev.* – 2011. – V. 111. – P. 3508-3576.
101. Nair V., Bindu S., Sreekumar V. N-Heterocyclic Carbenes: Reagents, Not Just Ligands! // *Angew. Chem.* – 2004. – V. 43. – P. 5130-5134.
102. Enders D., Niemeier O., Hensler A. Organocatalysis by N-Heterocyclic Carbenes // *Chem. Rev.* – 2007. – V.107. – P. 5606-5655.
103. Connor E. F., Nyce G. W., Mock A., Hedrick J. L. First Example of N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts for Living Polymerization: Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – P. 914-915.
104. Handy S. T., Okello M. The 2-Position of Imidazolium Ionic Liquids: Substitution and Exchange // *J. Org. Chem.* – 2005. – V.70. – P. 1915-1918.
105. Bradaric C. J., Downard A.; Kennedy C.; Robertson A. J.; Zhou Y. Industrial preparation of phosphonium ionic liquids // *Green. Chem.* – 2003. – V.5. – P.143-152.
106. Liebert T., Heinze T. Interaction of ionic liquids with polysaccharides. 5. Solvents and reaction media for the modification of cellulose. // *BioResources*. – 2008. – V.3. – P. 576-601
107. B. Eckert, R. Okazaki, R. Steudel, N. Takeda, N. Tokitoh, M.W. Wong. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds II. 2003, 240.
108. R. Steudel, B. Eckert. Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds I. // *Top. Curr. Chem.* – 2003. – V.230. – P. 1-79.
109. R.Steudel Homocyclic sulfur molecules // *Top.Curr.Chem.* – 1982. –V/102. – P. 149.
110. R. Steudel. *Studies in Inorganic Chemistry* // Elsevier Amsterdam/-1984-V. 5- P.3.

111. J. Cioslowski, A. Szarecka, D. Moncrieff. Conformations and Thermodynamic Properties of Sulfur Homocycles. 1. The S₅, S₆, S₇, and S₈ Molecules // J. Phys. Chem. – 2001. - №105. – P. 501-505.
112. M. D. Chen, M. L. Liu, H. B. Luo, Q. E. Zhang, C. T. Au .Geometric structures and structural stabilities of neutral sulfur clusters / // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). – 2001. – V.548. – P. 133-141.
113. M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel. Novel species for the sulfur zoo: isomers of S₈// Chem. Phys. Lett. – 2002. – V. 364. – P. 387-392.
114. C. Meyer Elemental Sulfur: Chemistry and Physics / C. Meyer, N. Kharasch // Interscience Publishers. - 1965. P. 390.
115. Zhang Y., Pavlopoulos N. G., Kleine T. S., Karayilan M., Glass R. S., Char K., Pyun J. Nucleophilic activation of elemental sulfur for inverse vulcanization and dynamic covalent polymerizations // Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry. -2019.-V.57. -P.7–12.
116. Zhang Y., Konopka K. M., Glass R. S., Char K., Pyun. J. Chalcogenide hybrid inorganic/organic polymers via inverse vulcanization and dynamic covalent polymerizations // Polymer Chemistry. -2017. -V.8. -P.5167-5173.
117. Zhang Y., Kleine T. S., Carothers K. J., Phan D. D., Glass R. S., Mackay M. E., Char K., Pyun J. Functionalized chalcogenide hybrid inorganic/organic polymers (CHIPs) via inverse vulcanization of elemental sulfur and vinylanilines // Polymer Chemistry. -2018. -V.9. -P.2290-2294.
118. Ito O., Matsuda M. Evaluation of addition rates of thiyl radicals to vinyl monomers by flash photolysis. 5. Polar effects in addition reactions of benzenethiyl radicals to substituted styrenes and α -methylstyrenes determined by flash photolysis // Journal of the American Chemical Society. -1982. -V.104 -P.1701-1703.
119. Ramli E., Rauchfuss T. B., Stern C. L. Interception of copper polysulfide clusters in the reaction of copper and sulfur in donor solvents: polysulfide complexes as the link between molecular and nonmolecular metal sulfides // Journal of the American Chemical Society. -1990. -V.112. -P.4043-44.

120. Dev S., Ramli E., Rauchfuss T. B., Stern C. L. Direct approaches to zinc polychalcogenide chemistry: $ZnS_6(N-MeIm)_2$ and $ZnSe_4(N-MeIm)_2$ // Journal of the American Chemical Society. -1990. -V.112. -P.6385-6386.
121. Chenard B. L., Miller T. J. Benzopentathiepins: synthesis via thermolysis of benzothiadiazoles with sulfur // Journal of Organic Chemistry. -1984. -V.49. -P. 1221-1224.
122. Сабахова Г.И., Ахметова Р.Т., Юсупова А.А. Механизм раскрытия молекул серы в присутствии и отсутствии хлорида цинка // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. –Т.16. –№10. –С.48-50.
123. Biotage® Initiator Microwave Synthesizer // Biotage Official Web Site [Электронный ресурс] – Режим доступа <http://www.biotage.com/DynPage.aspx?id=22001>.
124. Lestari I. I., Rahayu D. U. C., Nurani D. A., Krisnandi Y. K., Budianto E. Ethylenediamine-derived imidazoline synthesis using MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) method. // AIP Conference Proceedings. –2019. –V.2168(1). –P. 020066.
125. Maton C., De Vos N., Stevens C. V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. // Chemical Society Reviews. –2013. – V.42. –P. 5963-5977.
126. Неделькин В.И., Зачернюк Б.А., Андрианова О.Б. Органические полимеры на основе элементной серы и ее простейших соединений //Росс. Хим. Ж. – 2005. – Т.49. –№6. –С.3-10.