

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Семавин Кирилл Денисович

**Термодинамические свойства и термическая
устойчивость ионных жидкостей на основе 1-алкил-3-
метилимидазолия**

1.4.4 физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена на кафедре физической химии в лаборатории
термохимии химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

- Научный руководитель** – **Чилингаров Норберт Суренович** –
доктор химических наук, профессор
- Официальные оппоненты** – **Алиханян Андрей Сосович** – доктор
химических наук, профессор, ФГУБН
Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова РАН, главный научный
сотрудник лаборатории физических методов
исследования строения и термодинамики
неорганических соединений
- Маркин Алексей Владимирович** – доктор
химических наук, профессор, Нижегородский
государственный университет им. Н.И.
Лобачевского, декан химического факультета
- Лопатин Сергей Игоревич** – доктор
химических наук, профессор, филиал НИЦ
"Курчатовский институт" – Петербургский
институт ядерной физики им. Б.П.
Константинова – Институт химии
силикатов им. И.В. Гребенищикова, ведущий
научный сотрудник лаборатории
кремнийорганических соединений и
материалов

Защита диссертации состоится «14» февраля 2025 г. в 15 часов 00 минут на
заседании диссертационного совета МГУ.014.3 Московского государственного
университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 199991, г. Москва, Ленинские горы,
1, стр.3, химический факультет МГУ, аудитория СХА (преп.)

E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной
библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на
портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3287>

Автореферат разослан «___» января 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Шилина М.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы и степень ее проработанности. Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными соединениями для применения в различных приложениях. Высокая термическая устойчивость ИЖ предполагает низкие потери в результате испарения и термического разложения (термолиза), и таким образом позволяет, помимо иных параметров, использовать более широкий температурный диапазон для оптимизации процессов и реакций с участием ионных жидкостей. Очевидно, что для прогнозирования возможности применения ИЖ в процессах, протекающих при повышенных температурах, необходимы надежные сведения об интервале их термостабильности и термодинамических параметрах испарения – давлениях насыщенного пара и энтальпиях испарения. Подобная информация в литературе освещается слабо, порой является противоречивой или отсутствует вовсе. Измеряемые в опытах давления насыщенного пара ИЖ, как правило, не превышают 1 Па при температурах ≈ 520 К, а переход к более высоким температурам приводит к доминированию термолиза. Экспериментальное измерение сравнительно низких давлений пара является непростой задачей, и предполагает использование специальных методов (метод Лэнгмюра, эффузионный метод Кнудсена, высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС)), сочетающих высокую чувствительность и надёжность. Термостабильность ИЖ в подавляющем большинстве источников оценивается методом термогравиметрического анализа (ТГА), причем оценки температуры начала разложения могут быть завышенными. Отметим также, что в исследованиях методом ТГА определяется характеристика брутто-процесса – потеря общей массы ИЖ при нагреве. Конкретные маршруты термолиза не рассматриваются. Однако от того, насколько корректно идентифицированы и изучены процессы/реакции, определяющие термостабильность, критически зависит успешное определение фундаментальных свойств ИЖ, а также решение практических задач. Наконец, для расчета химических и фазовых равновесий с участием ИЖ необходимы надежные данные по их термодинамическим

функциям (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Как правило, определение термодинамических функций ИЖ конденсированной фазы основано на первичных данных по теплоемкости, определенной методом ДСК, что неизбежно снижает точность определения итоговых термодинамических характеристик. Определение температуры плавления и условий кристаллизации имеет решающее значение для оценки технологической пригодности ИЖ для химических процессов, поскольку это позволит избежать “неожиданной” кристаллизации вещества. В связи с вышеизложенным, можно заключить, что надежное определение термодинамических характеристик ИЖ, а также идентификация реакций их термического разложения и интервала термостабильности, является *актуальной* задачей.

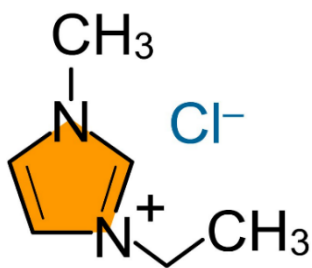
Цели и задачи работы

Целью настоящей диссертационной работы, является определение состава пара, термодинамических параметров испарения ИЖ, термической устойчивости ИЖ, кинетических характеристик реакций термолиза, а также термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) ИЖ в конденсированном состоянии.

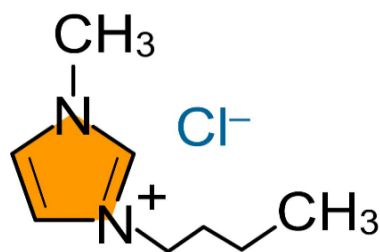
Для достижения поставленной цели сформулированы следующие задачи:

1. Подбор оптимальных условий для проведения исследований методом ВТМС;
2. Определение температурной зависимости и эволюции масс-спектров электронного удара (ЭУ) ИЖ;
3. Определение состава пара ИЖ при различных температурах;
4. Определение давлений насыщенного пара и энтальпий испарения ИЖ;
5. Идентификация продуктов термолиза ИЖ и количественное описание реакций термического разложения;
6. Определение температурной зависимости теплоемкости ИЖ и вычисление термодинамических функций конденсированной фазы.

Объектами исследования выбраны четыре ИЖ на основе имидазола. Структурные формулы соединений и их названия приведены на рисунке 1.



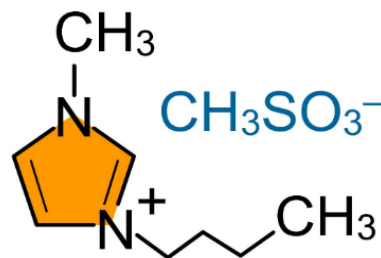
хлорид 1-этил-3-метилимидазолия
[EtMIm][Cl]



хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия
[BuMIm][Cl]



метансульфонат
1-этил-3-метилимидазолия



метансульфонат
1-бутил-3-метилимидазолия

Рисунок 1. Объекты исследования настоящей работы, $[Ms^-] = [CH_3SO_3^-]$.

Предметом исследования выступили температурные зависимости теплоемкости ИЖ, термическая устойчивость ИЖ, состав пара, термодинамические параметры испарения, а также кинетические характеристики реакций термического разложения ИЖ.

Научная новизна работы:

1. Показано, что испарение исследованных в работе ИЖ сопровождается термическим разложением, для всех образцов установлены продукты разложения.

2. Для изученных ИЖ определены давления насыщенного пара и энтальпии испарения.

3. Для ИЖ [BuMIm][Cl] установлена картина химических превращений в зависимости от температуры. Показано, что термическое разложение ИЖ до галогеналканов и моноалкилимидазолов сопровождается переалкилированием с образованием *in situ* новой ИЖ [BuMMIm][Cl] и сложных по составу комплексных молекул с катионами [BuMMIm⁺] и анионами [FeCl₄²⁻] и [Cl⁻] в жидкой фазе. Возникновение хлоридных комплексов железа обусловлено реакцией с материалом ячейки. Показано, что падение давления пара

[BuMIm][Cl] связано с уменьшением потока испарения из-за возрастающего с температурой вовлечения ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$ в реакции термоллиза и переалкилирования в конденсированной фазе.

4. Для двух ИЖ – $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ и $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ – впервые определены кинетические характеристики двух реакций термоллиза с образованием легколетучих продуктов. Получены кинетические кривые, определены константы скорости реакций на участках с постоянной скоростью термоллиза. Расчет констант скоростей выполнен двумя способами определения скорости реакций: (1) традиционное использование степени конверсии ИЖ в реакциях термоллиза; (2) впервые предложенное для ИЖ использование величин потоков газообразных продуктов термоллиза.

5. Получены теплоемкости с прецизионной точностью в интервале температур 8 – 370 К для трех ИЖ: $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$. Для ИЖ $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ изучены фазовые переходы и определены сглаженные значения термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) кристалла и жидкости.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получен комплекс термодинамических характеристик для четырех коммерчески доступных ИЖ. Экспериментальные данные по теплоемкости ИЖ, их характеристики плавления обладают прецизионной точностью, и наряду с рассчитанными термодинамическими функциями могут быть использованы для расчета химических и фазовых равновесий с участием ИЖ. Давления насыщенных паров, энтальпии испарения, интервалы термической стабильности, составы продуктов термоллиза, а также представленные в работе способы кинетического описания реакций термического разложения могут быть полезны для прогнозирования поведения ИЖ в процессах при повышенных температурах. Показано, что методом ВТМС возможно определение термодинамических параметров испарения термически нестойких ИЖ.

В настоящей работе методом ВТМС представлено описание кинетики индивидуальных реакций термоллиза для двух ИЖ $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$. Количественно описаны реакции термоллиза: получены кинетические кривые и определены константы скорости.

Показано, что метод ВТМС может дать весомый вклад в имеющуюся базу данных по термической стабильности ИЖ.

Методология и методы исследования. Перед началом работ, все образцы ИЖ: [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms] были подвергнуты сушке в динамическом вакууме. Высушенные образцы проверялись на наличие остаточных примесей методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по протоколу ASTM E 928. Все манипуляции с образцами осуществлялись в перчаточном боксе (MBRAUN, LABstar Inc.) в атмосфере сухого аргона с остаточным содержанием воды и кислорода $<0,1$ м.д. Термическая устойчивость ИЖ исследована методом ВТМС и методом ТГА. Давления насыщенных паров ИЖ, энтальпии испарения, кинетика термического разложения ИЖ определены методом ВТМС. Данные по теплоемкости ИЖ в интервале температур 8 – 370 К получены прецизионным методом адиабатической калориметрии (АК). Для идентификации состава конденсированных фаз (остатков испарения/термолиза, конденсатов на холодных частях испарителя) применялись следующие аналитические методы: масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении (ХИАД), масс-спектрометрия матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ), масс-спектрометрия диссоциации, индуцируемой столкновениями (ДИС) и спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет определять термодинамические параметры испарения – давление насыщенного пара и энтальпию испарения – для термически нестойких ионных жидкостей (ИЖ).
2. Вовлечение ионных пар в сторонние реакции (термолиза и реакции C2-метилирования) вызывает подавление испарения термически неустойчивых ИЖ, например, [BuMIm][Cl].
3. Для термически неустойчивых ИЖ методом высокотемпературной масс-спектрометрии возможно определение состава продуктов термического разложения (для всех исследованных в работе ИЖ), скоростей и констант скоростей реакций термолиза (для ИЖ [EtMIm][Cl] и [EtMIm][Ms]).

4. Определенные с прецизионной точностью температурные зависимости теплоемкости термически неустойчивых ионных жидкостей являются фундаментальными физико-химическими характеристиками, с помощью которых могут быть рассчитаны термодинамические функции конденсированных фаз для использования в справочных базах данных.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов обеспечивается апробированной многолетними исследованиями методикой проведения высокотемпературных масс-спектральных опытов, высокоточным современным аналитическим масс-спектральным оборудованием, прецизионной калориметрической методикой. Результаты настоящей диссертационной работы были вынесены на научную дискуссию на международных и российских научных конференциях, а также были опубликованы в международных авторитетных рецензируемых научных журналах, в том числе и высокорейтинговых.

Апробация результатов. Основные результаты работы были изложены в виде устных и стендовых докладов и обсуждены на международных и российских конференциях: “Ломоносов” (Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов, 2021, 2023 г, Москва, Россия), “Advanced Carbon NanoStructures” (2021, Санкт-Петербург, Россия), “Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы” (X и XII съезды Всероссийского масс-спектрометрического общества, 2021 и 2023 г, Москва Россия), “Международная конференция по химической термодинамике в России” (XXII и XXIV Международные конференции по химической термодинамике в России, 2022 г, Казань и 2024 г, Иваново).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 5 статьях (общим объемом 8,6 условных печатных листов) в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Личный вклад автора. В работе представлены исследования, выполненные автором в лаборатории термохимии кафедры физической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Личный вклад автора состоит в сборе, анализе и систематизации литературных данных, планировании и

подготовке всех физико-химических экспериментов. Соискатель участвовал в постановке целей и задач настоящего исследования, непосредственно проводил высокотемпературные масс-спектральные опыты, обрабатывал и обобщал их результаты. Автор принимал участие в проведении термогравиметрических и калориметрических опытов, а также в интерпретации и описании их результатов. Соискатель готовил доклады по материалам работы, а также принимал участие в подготовке публикаций по результатам работы. В работах, опубликованных в соавторстве, вклад автора является определяющим, и составляет от 40 до 80%. Результаты квантово-химических расчетов, которые используются в работе, а также термодинамические функции изученных хлоридов и метансульфонатов в состоянии «идеальный газ» получены д.х.н., проф. Дорофеевой Ольгой Витальевной.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 174 страницах машинописного текста, включает 92 рисунка и 35 таблиц. Список цитируемой литературы включает в себя 141 ссылку на литературные источники.

Основное содержание работы

Во **введении** обсуждается актуальность и степень проработанности темы настоящей работы, сформулированы цели и задачи диссертационного исследования, обосновывается теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также демонстрируется научная новизна работы.

В **литературном обзоре** (глава 1) рассматриваются работы, посвященные определению термодинамических функций конденсированной фазы ИЖ экспериментальными методами. Обсуждается принятое в литературе описание термической устойчивости ИЖ, кратко обобщается информация о составе продуктов и кинетике термического разложения ИЖ на основе имидазола. Рассматриваются известные экспериментальные методики определения энтальпии испарения и температурной зависимости давления насыщенного пара ИЖ. Выполнен критический анализ существующих исследований по

термической устойчивости и определению термодинамических функций термически неустойчивых ИЖ.

В *экспериментальной части* (глава 2) приводится характеристика (чистота, температура плавления, энтальпия плавления) образцов ИЖ, исследованных в работе.

Подробно описано используемое в работе оборудование, приводятся экспериментальные методики определения физико-химических характеристик ИЖ. Экспериментальные данные по теплоемкости кристалла для всех образцов были обработаны линейной комбинацией функций Эйнштейна-Планка. Теплоемкость жидкой фазы для всех ИЖ аппроксимировалась уравнением вида $C_{p,m}(T)_{\text{ж}} = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2}$. Расчет термодинамических функций всех ИЖ для состояний «кристалл» и «жидкость» выполнен по известным термодинамическим соотношениям. Были зарегистрированы масс-спектры ЭУ паров ИЖ в зависимости от температуры и времени. Давления насыщенного пара и энтальпии испарения определялись по основному уравнению ВТМС и процедурам «II-го и III-го законов», соответственно. *Результаты и их обсуждение* представлены в главе 3.

Результаты и обсуждение

Хлорид 1-этил-3-метилимидазолия

Теплоёмкость [EtMIm][Cl] измерена в интервале температур 8 – 370 К методом АК. Экспериментальные данные приведены на рисунке 2. На кривой теплоемкости наблюдается фазовый переход – плавление при $T_m = 361$ К.

Термодинамические параметры испарения [EtMIm][Cl] определены методом ВТМС. На рисунке 3 представлены масс-спектры ЭУ пара [EtMIm][Cl], полученные в ходе длительного изотермического испарения (75 часов, $T = 449$ К). Соотношения между ионными токами ($50 \leq m/z \leq 111$) в ЭУ масс-спектрах остаются практически постоянными в течение всего времени испарения. Наблюдается доминирование интенсивностей ионов, образованных из продуктов термоллиза, однако в масс-спектрах всегда присутствуют ионы, являющиеся продуктами ионизации ионных пар.

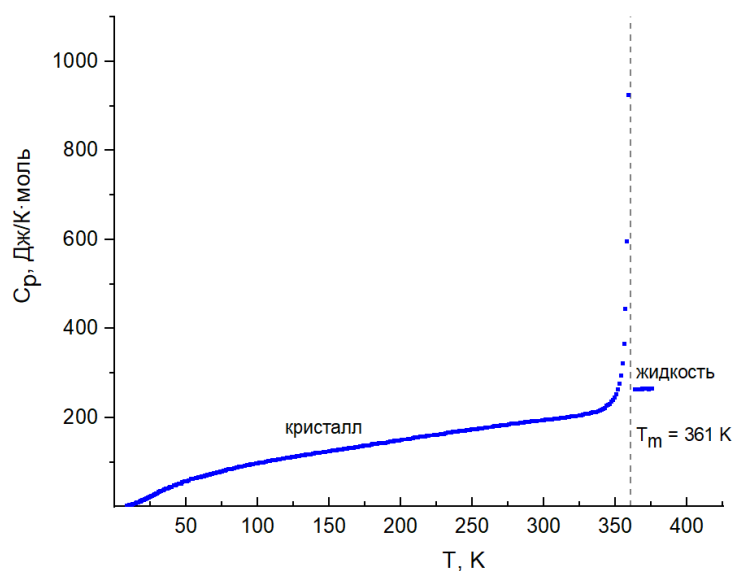


Рисунок 2. Изобарная мольная теплоемкость $[EtMIm][Cl]$.

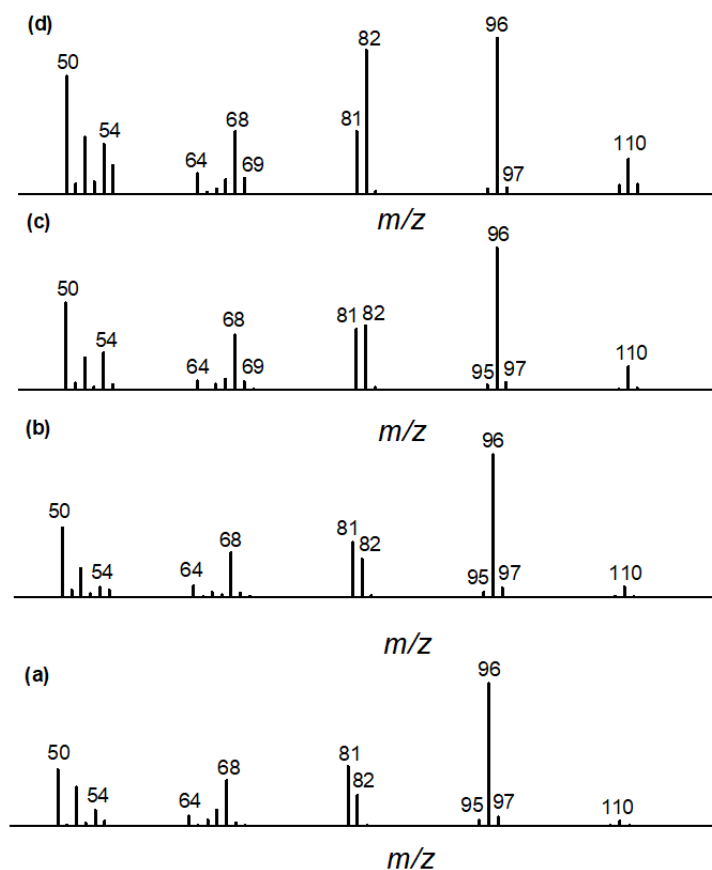


Рисунок 3. Зависимости масс-спектра пара $[EtMIm][Cl]$ в разные моменты времени изотермического испарения: (a) – 0,3 ч, (b) – 33 ч, (c) – 53 ч, (d) – 65 ч, $T = 449$ К.

Зависимость давления насыщенного пара $[EtMIm][Cl]$ в ходе изотермического испарения приведена на рисунке 4. В течение ≈ 20 часов давление постоянно в пределах погрешности опыта (15%). Установлена идентичность МАЛДИ масс-

спектров исходного образца и остатка после опыта. Таким образом, термодинамическая активность $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ остается постоянной и близкой к 1 в течение, по крайней мере, первых 20 часов опыта. Среднее значение давления насыщенного пара ИЖ в этом интервале времени составило $(8,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$ Па (449 К). Давление пара также определено при температурах меньше 449 К.

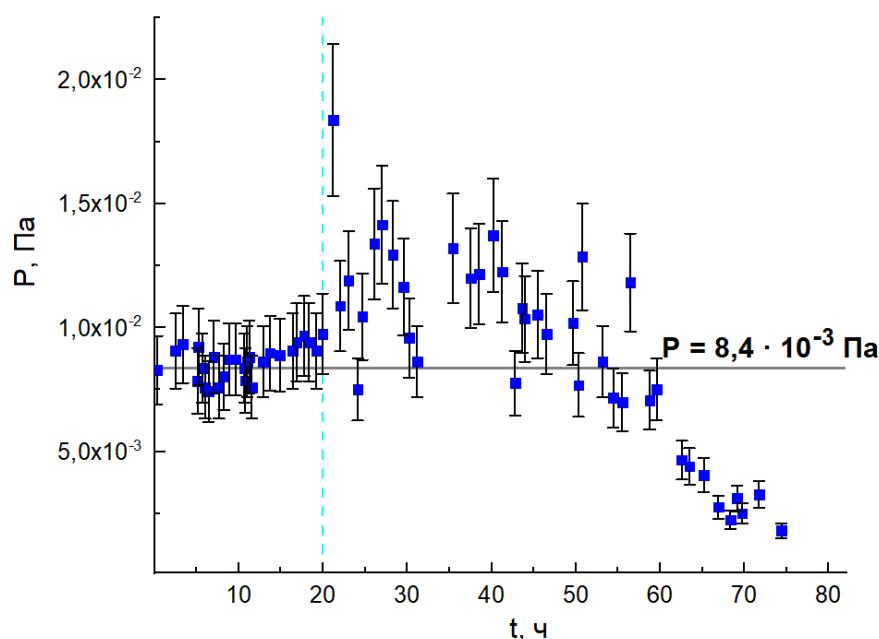


Рисунок 4. Зависимость давления насыщенного пара $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ в ходе изотермического испарения, $T = 449\text{K}$. Указанные на графике интервалы соответствуют оценке погрешности косвенного измерения давления.

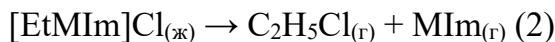
Давления пара и энтальпии испарения, рассчитанные по “Третьему закону”, приведены в таблице 1. Рекомендованное значение $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0([\text{EtMIm}][\text{Cl}]) = 126,0 \pm 4,0$ кДж/моль.

Таблица 1. Давление пара и энтальпия испарения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$.

T, K	P ($\cdot 10^{-3}$), Pa	$\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0([\text{EtMIm}][\text{Cl}])$, кДж $\cdot$ моль $^{-1}$
403	0,6	122,8
	0,5	122,6
420	1,7	123,4
423	2	124,4
	1,8	124,7
	1,8	124,7
433	2,1	126,9
	2,4	126,5
	2,5	126,3
449	8,4 ^a	126,0 ^a

^a 27 измерений давления (первые 20 ч), изотермическое испарение (449 К).

Анализ масс-спектров ЭУ показывает, что в интервале температур 403 – 449 К испарение сопровождается термоллизом образца с образованием моноалкилимидазолов и галогеналканов по реакциям (1) и (2):



Константы равновесия газофазных реакций разложения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{г})}$ с образованием тех же продуктов получены в результате квантово-химических расчётов, выполненных д.х.н. О. В. Дорофеевой. Для количественного описания реакций термолиза (1) и (2) были определены давления продуктов термолиза в ходе изотермического опыта ($T = 449 \text{ K}$). На рисунке 5 приведены зависимости давлений продуктов реакций (1) и (2) от времени. Произведения рассчитанных констант равновесия газофазных реакций разложения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{г})}$ с образованием тех же продуктов: $4,14 \cdot 10^6$ и $2,06 \cdot 10^7$ и давления $p([\text{EtMIm}][\text{Cl}]) = 8,4 \cdot 10^{-3} \text{ Па} = 8,3 \cdot 10^{-8} \text{ атм}$ представляют собой константы равновесия реакций (1) и (2) при $T = 449 \text{ K}$. При максимальных давлениях продуктов термолиза отношения $K_{\text{P}}(1)/(p(\text{EtIm}) \cdot p(\text{CH}_3\text{Cl}))$ и $K_{\text{P}}(2)/(p(\text{MIm}) \cdot p(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}))$ достигают 10^8 , из чего следует, что давления продуктов термолиза далеки от равновесных значений и для описания реакций (1) и (2) следует использовать кинетические соотношения.

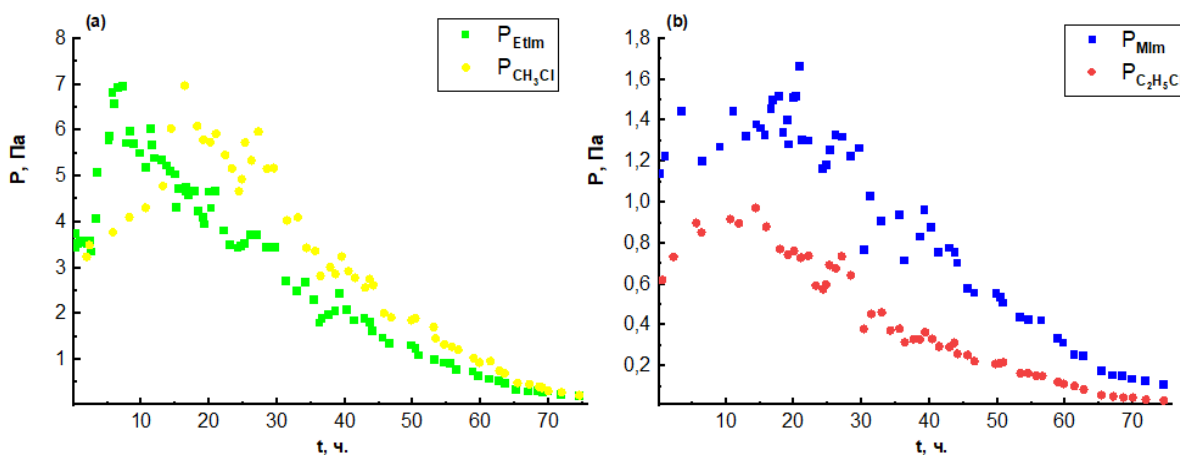


Рисунок 5. Давления продуктов термолиза в ходе изотермического испарения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, (a) – реакция (1), (b) – реакция (2); см. легенду на графике и текст.

Расчёты показывают, что испарившаяся ИЖ составляет 1,8% общей потери массы образца в изотермическом опыте. Что касается термолиза, то основной вклад в потерю массы вносит реакция (1), $\approx 82 \%$.

Хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия

Теплоемкость $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ измерена методом адиабатической калориметрии в интервале температур 8 – 380 К авторами работы [1], однако обработка экспериментальных данных не была выполнена. Первичные данные были любезно предоставлены нам профессором О. Yamamuro (*University of Tokyo, Japan*). В настоящей работе впервые рассчитаны термодинамические функции конденсированных фаз $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$.

ВТМС эксперименты были выполнены в интервале температур 373 – 463 К. Анализ масс-спектра показывает, что при всех исследованных температурах испарение ИЖ сопровождается термическим разложением. При этом в отличие от $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, наблюдается изменение масс-спектра с ростом температуры: соотношения между интенсивностями сигналов основных ионов не сохраняются, а для ряда ионов в паре появляются новые молекулярные предшественники. Анализ изменений масс-спектров ЭУ, МАЛДИ и ХИАД остатков после опытов показывает, что термическая неустойчивость $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ не ограничивается разложением с образованием 1-н-бутилимидазола и хлорбутана. В системе также происходит образование новых ионных пар хлорида 1-этил-2,3-диметилимидазолия, причем с увеличением температуры происходит их термолиз. Схематично, процессы, протекающие с $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ в интервале температур 373 – 463 К, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Химические трансформации $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ в ходе термолиза/испарения в интервале температур 373 – 463 К.

Т, К	Процесс
373 – 463	$[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})} \rightarrow [\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{г})}$ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})} \rightarrow \text{BuIm}_{(\text{г})} + \text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{г})}$ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})} \rightarrow \text{MIm}_{(\text{г})} + \text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}_{(\text{г})}$
423 – 463	$[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})} \rightarrow [\text{BuMMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$
443 – 463	$[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})} \rightarrow [\text{BuMMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})} \rightarrow \text{BuMIm}_{(\text{г})}$

При относительно низких температурах – 393 К и 398 К – удается надежно установить масс-спектр ЭУ $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$ (таблица 3).

Таблица 3. Рекомендованный ЭУ масс-спектр $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$.

m/z	139	138	137	109	96	95	83	55	53	42	29
T=393 K	0,09	0,28	1	0,34	4,47	3,39	1,06	0,34	0,09	0,78	0,46
T=398 K	0,09	0,25	1	0,42	4,58	3,59	1,06	0,41	0,09	1,18	0,73
Среднее	0,1	0,3	1	0,4	4,5	3,5	1,1	0,4	0,1	1,0	0,6

С использованием масс-спектра были рассчитаны давления насыщенного пара при 393 К и 398 К и определены энтальпии испарения по “процедуре третьего закона”. При этих температурах давление ИЖ остается постоянным, а состав жидкой фазы, в соответствии с данными масс-спектрометрии МАЛДИ, ХИАД и ЯМР, идентичен составу исходной ИЖ. Таким образом, испарение сопровождается термоллизом ИЖ при сохранении единичной активности, что позволяет определять термодинамические параметры испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$. Давления насыщенного пара и энтальпии испарения $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$ представлены в таблице 4.

Таблица 4. Давление насыщенного пара и энтальпия испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$.

T, K	$p \cdot 10^{-4}$, Па	$\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹
393	$3,64 \pm 0,37^a$	131,64 ^a
398	$3,84 \pm 0,41^b$	133,02 ^b
Рекомендованная величина		$132,0 \pm 4,0$

^aУсредненное значение, 7 измерений

^bУсредненное значение, 9 измерений

Результаты изотермических опытов при 423 К и 463 К свидетельствуют о влиянии побочных реакций на испарение, что приводит к постепенному падению давления ИЖ. Давления насыщенного пара рассчитывались с использованием рекомендованной энтальпии испарения $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0 = 132$ кДж·моль⁻¹. Уже в начале опыта при T = 423 К (рисунок 6) давление $P([\text{BuMIm}][\text{Cl}])$ примерно в 3 раза меньше давления насыщенного пара, $P^0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Па, и падает в ≈ 5 раз за ≈ 30 часов. Расчёт показывает, что поток ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$ из эффузионной ячейки при давлении $P^0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Па составляет $Q_{\text{eff}} \approx 5,3 \cdot 10^{-12}$ моль · с⁻¹, а общее количество ионных пар, покидающих ячейку в единицу времени в виде продуктов термоллиза, составляет $Q_{\text{therm}} \approx 7 \cdot 10^{-11}$ моль · с⁻¹. Таким образом, в условиях эффузионного эксперимента скорость термоллиза $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при T = 423 К примерно на порядок

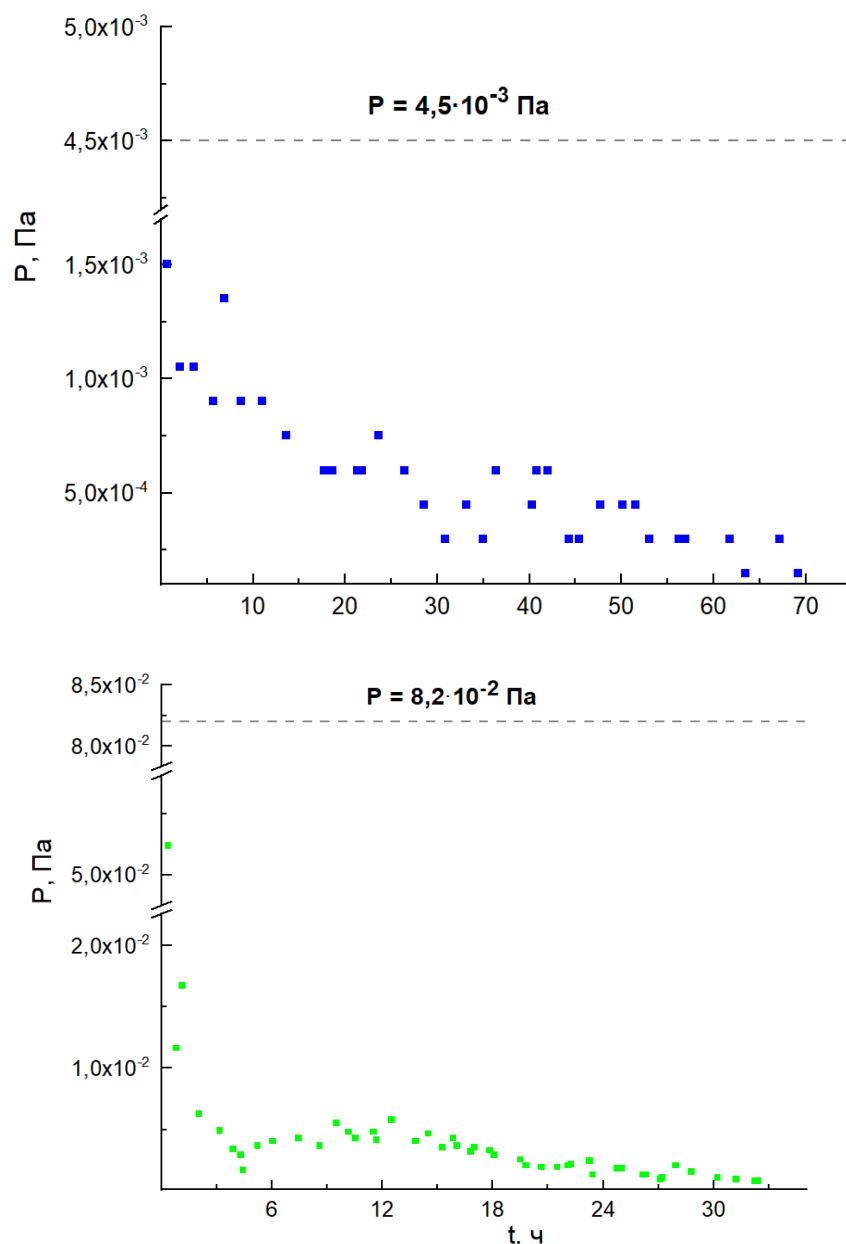


Рисунок 6. Уменьшение давления пара $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ в изотермических опытах $T = 423 \text{ K}$ (верх) и $T = 463 \text{ K}$ (низ). Пунктирной чертой показано рассчитанное давление насыщенного пара.

величины превышает скорость испарения. При температуре 463 K происходит значительный рост скорости реакций термоллиза. Давление $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, только в начале опыта близко давлению насыщенного пара: $P^0 = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, и затем уменьшается более чем в 10 раз за 3 часа (рисунок 6). Оценка показывает, что в этих условиях отношение потоков ионных пар, покинувших ячейку и затраченных в реакциях термоллиза, превышает 100. Наблюдаемое в опытах снижение давления ионных пар при 423 и 463 K не связано с уменьшением активности $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$,

поскольку состав жидкой фазы по данным ХИАД, МАЛДИ и ЯМР соответствует составу исходной ИЖ.

Падение давления $p([\text{BuMIm}][\text{Cl}])$, скорее всего, является следствием возрастающего с температурой вовлечения ионных пар в сторонние реакции, в том числе реакции термоллиза.

Метансульфонаты 1-этил-3-метил имидазолия и 1-бутил-3-метил имидазолия

Теплоемкости $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ измерены в интервале температур 80 – 380 К методом АК. Экспериментальные данные теплоемкости $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ приведены на рисунке 7. На кривой теплоемкости наблюдается стеклование при $T = 207$ К и плавление при $T_m = 313$ К. Отметим, что для $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ наблюдается только плавление, при $T_m = 349$ К.

Теплоемкость $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ в интервале температур 5 – 80 К оценивалась эмпирическим методом Келли [2]. В качестве стандартных веществ обычно используются вещества близкие по своей природе к исследуемому. Так, в случае $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ стандартом был выбран $[\text{EtMIm}][\text{Br}]$, а в случае $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ – $[\text{BuMIm}][\text{OTf}]$ (OTf – трифторметансульфонат). Экспериментальные данные по теплоемкостям $[\text{EtMIm}][\text{Br}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{OTf}]$ доступны в работах [3] и [4], соответственно.

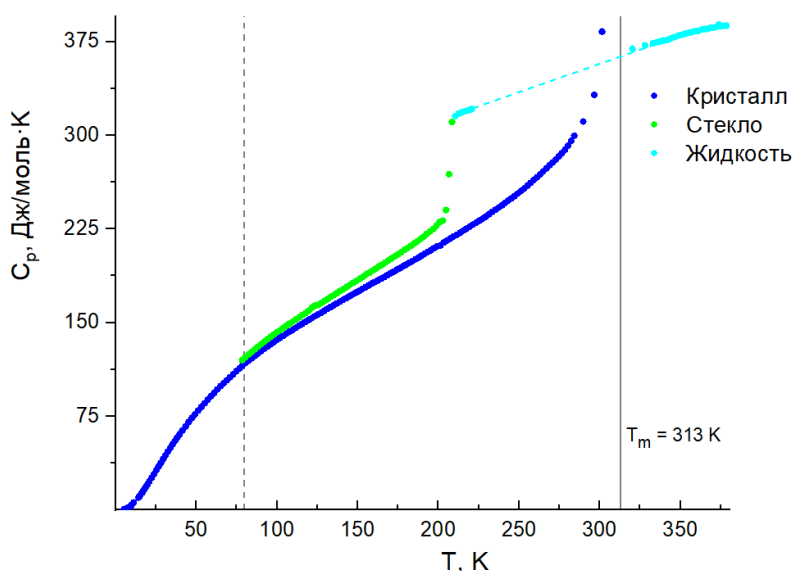


Рисунок 7. Изобарная мольная теплоемкость $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$. При $T < 80$ К (пунктирная линия) значения теплоемкости оценены по методу Келли.

Исследование испарения $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ методом ВТМС проведено в температурном интервале 423 – 508 К. Из анализа масс-спектров ЭУ следует, что в паре, помимо ионных пар, присутствуют газообразные продукты термического разложения ИЖ. С увеличением температуры интенсивности токов ионов, образующихся из ионных пар и продуктов термолиза, возрастают. Давление $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ определено методом ВТМС в опыте по изотермическому испарению/термолизу при $T = 508$ К в течение 94 часов. На протяжении ≈ 60 часов давление $p([\text{EtMIm}][\text{Ms}])$ сохранялось практически постоянным, что свидетельствует о близкой к единице активности $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ в ходе опыта (рисунок 8). Этот вывод подтверждается совпадением составов остатка после изотермического термолиза/испарения, конденсата, образовавшегося на холодных частях испарителя, и исходной ИЖ, на что указывает идентичность масс-спектров МАЛДИ соответствующих образцов. Тогда давление, рассчитанное по результатам изотермического опыта, $p([\text{EtMIm}][\text{Ms}]) = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ Па, можно считать давлением насыщенного пара $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ при $T = 508$ К. Отметим, что если оценить величину давления по всему временному интервалу, то значение составит $p([\text{EtMIm}][\text{Ms}]) = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ Па.

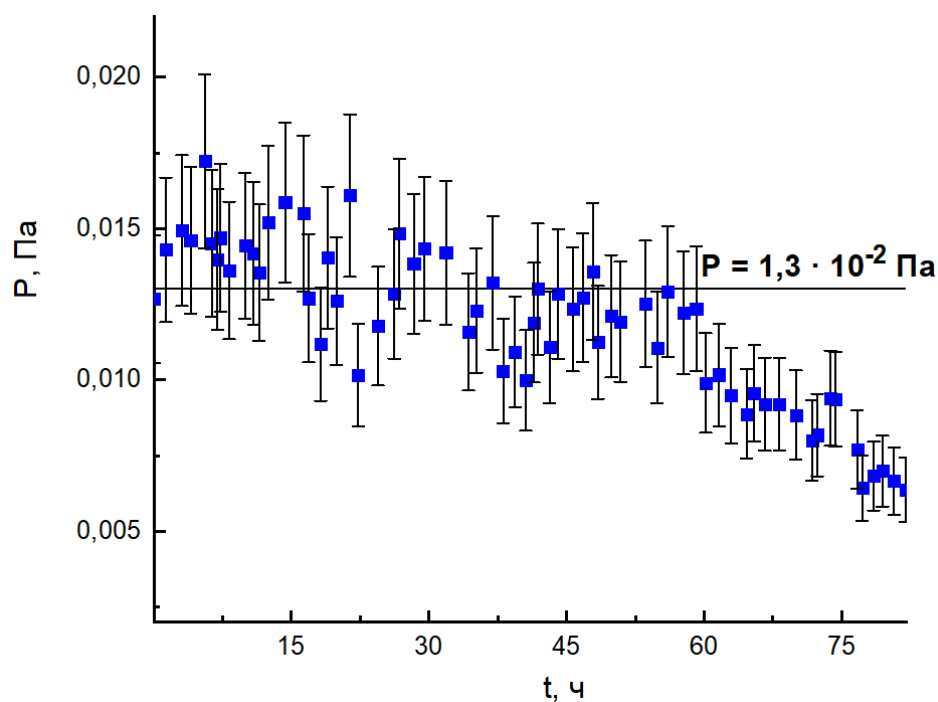


Рисунок 8. Зависимость давления насыщенного пара $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ в ходе изотермического испарения при 508 К.

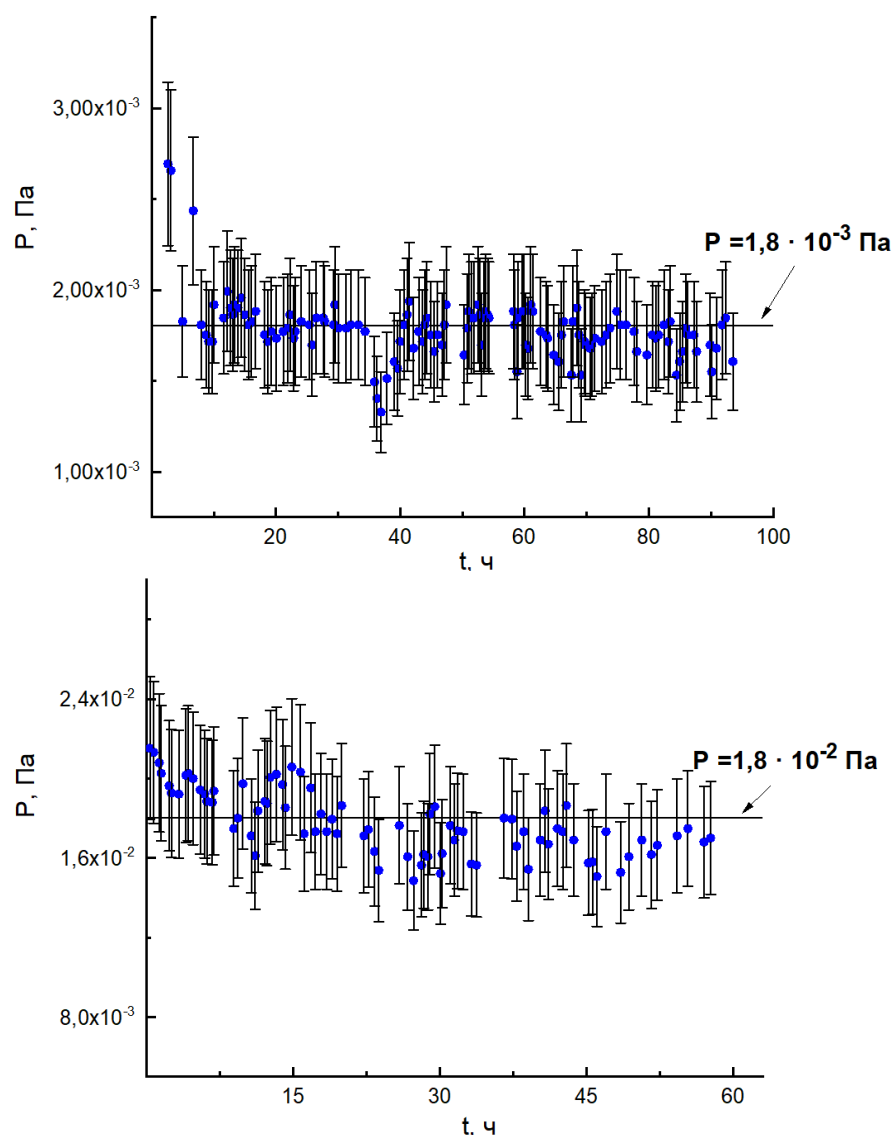


Рисунок 9. Зависимость давления насыщенного пара $[BuMIm][Ms]$ в ходе изотермического испарения при 463 К (верх) и 488 К (низ).

Опыты по изотермическому термолизу/испарению $[BuMIm][Ms]_{(ж)}$ выполнены при температурах 463 К (94 часа) и 488 К (60 часов). Давление $p([BuMIm][Ms])$ в обоих экспериментах остается постоянным в пределах погрешности (рисунок 9). Принимая во внимание идентичность результатов анализа остатков испарения, конденсатов и исходного метансульфоната методами МАЛДИ и ХИАД, можно сделать заключение о независимом протекании испарения и термолиза в условиях изотермических опытов при сохранении единичной активности $[BuMIm][Ms]_{(ж)}$. Средние величины давлений насыщенного пара $[BuMIm][Ms]_{(ж)}$ по результатам изотермических опытов составили: $p = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ Па ($T = 463$ К) и $p = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ Па ($T = 488$ К).

Энтальпии испарения $\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$ метансульфонатов [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms] определены по процедуре “второго закона” в температурном интервале 448 – 508 К. Выполнено по 11 измерений зависимостей $\ln(I_{111} \cdot T)$ и $\ln(I_{139} \cdot T)$ от T^{-1} , где I_{111} и I_{139} – ионные токи катионов [EtMIm⁺] и [BuMIm⁺]. Зависимости характеризуются высоким фактором R^2 , а энтальпии $\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$ показывают хорошую сходимость (таблица 5). В каждой серии температуры варьировались в разной последовательности, ионные токи характеризовались хорошей воспроизводимостью.

Пересчет энтальпий испарения к температуре 298,15 К выполнен с использованием термодинамических функций, рассчитанных для состояний «идеальный газ» и «жидкость».

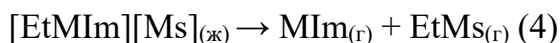
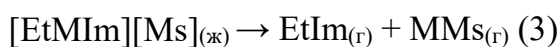
Таблица 5. Энтальпии испарения [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms], процедура "II закон".

Образец	Интервал T , К	№ опыта	$\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$, кДж·моль ⁻¹	R^2	$\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹
[EtMIm][Ms]	448 – 508 $T_{\text{av}} = 478$	1	128,83	0,9986	145,38
		2	127,84	0,9989	144,39
		3	129,15	0,9994	145,70
		4	128,65	0,9998	145,20
		5	128,14	0,9999	144,69
		6	128,04	0,9999	144,59
		7	127,14	0,9996	143,69
		8	127,25	0,9992	143,80
		9	124,58	0,9938	141,13
		10	124,77	0,9980	141,32
		11	127,18	0,9985	143,73
			127,4 ± 2,0		144,0 ± 2,0
		1	132,32	0,9927	152,22
		2	139,84	0,9962	159,74
		3	141,11	0,9973	149,74

[BuMIm][Ms]	448 – 508 $T_{av} = 478$	4	141,66	0,9999	151,42
		5	134,95	0,9999	152,11
		6	131,52	0,9999	154,85
		7	132,21	0,9890	147,23
		8	134,95	0,9987	157,19
		9	137,29	0,9953	152,50
		10	132,60	0,9958	154,04
		11	134,14	0,9985	152,00
			ср, 136,2 ± 4,0		ср, 153,0 ± 3,0

Отсутствие влияния термолиза на испарение $[EtMIm][Ms]_{(ж)}$ означает, что эти процессы протекают независимо, и могут быть исследованы в одном эксперименте.

Анализ масс-спектров ЭУ показал, что термическое разложение $[EtMIm][Ms]_{(ж)}$ происходит по реакциям (3) и (4) с образованием моноалкил производных имидазола и мезилатов:



Константы равновесия газофазных реакций разложения $[EtMIm][Ms]_{(г)}$ с образованием тех же продуктов получены в результате квантово-химических расчётов, выполненных д.х.н. О. В. Дорофеевой: 1,54 и 5,64. Для количественного описания реакций термолиза (3) и (4) были определены давления продуктов разложения в ходе изотермического опыта.

На рисунке 10 представлены зависимости давлений продуктов реакции (3), $p(EtIm)$ и $p(MMs)$, от времени. Произведения рассчитанных констант равновесия газофазных реакций и давления $p([EtMIm][Ms]) = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$ Па представляют собой константы равновесия реакций (3) и (4) при $T = 508$ К. Отношения $K_P(3)/(p(EtIm) \cdot p(MMs))$ и $K_P(4)/(p(MIm) \cdot p(EtMs))$ достигают 10^5 , из чего следует, что давления продуктов термолиза далеки от равновесных значений и для описания реакций следует использовать кинетические соотношения.

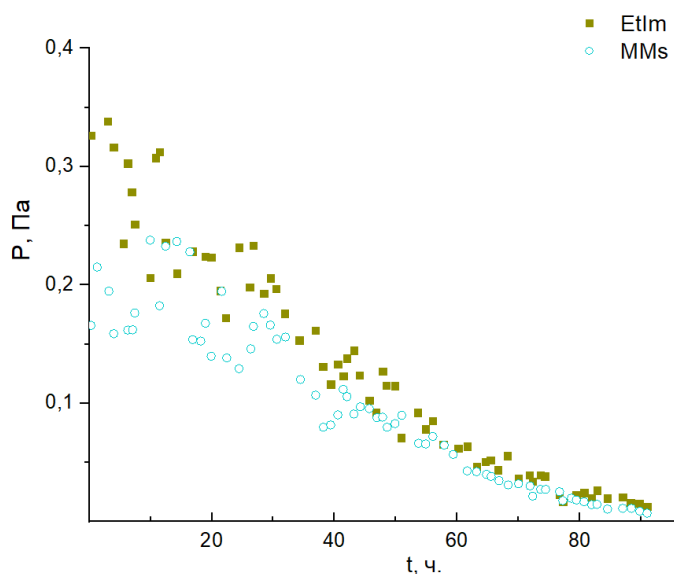


Рисунок 10. Давления продуктов термоллиза реакции (3).

Скорости реакций (3) и (4) оценивались двумя способами. В первом вводилась переменная – степень конверсии образца α , которая традиционно используется для описания кинетики разложения твёрдых тел и ионных жидкостей. Степени конверсии $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ рассчитывались для каждой реакции, $\alpha(3)$ и $\alpha(4)$, как отношение массы ИЖ, затраченной к данному моменту времени t , m_t , к общей массе образца, затраченной на термоллиз за всё время опыта, m_{therm} . На рисунке 11 приведены зависимости $\alpha(3) - t$ и $\frac{d\alpha(3)}{dt} - t$. На участке 0 – 14,4 ч при росте степени конверсии скорость термоллиза постоянна, что даёт основания предположить нулевой порядок реакции (3). Аналогичное заключение сделано и для реакции (4). Тогда на начальном участке выполняется равенство: $k(3) = \frac{d\alpha(3)}{dt}$. По второму способу скорости реакций (3) и (4) рассчитывались с использованием величин потоков газообразных продуктов термоллиза. Поскольку на начальном участке 0 – 14,4 ч давления продуктов термоллиза примерно постоянны, а их накопления в жидкой фазе не происходит, состояние системы в ячейке можно рассматривать как стационарное. Поток молекул продукта с поверхности образца, Q_s (моль $\cdot$ с $^{-1}$), можно считать равным потоку молекул, покидающих эффузионную ячейку, $Q_s = Q \cdot S_{\text{eff}} = p \cdot (2\pi MRT)^{-0,5} \cdot S_{\text{eff}}$ (где Q – поток молекул продукта на единицу поверхности в

единицу времени, $\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, при парциальном давлении продукта в ячейке p ; M – молярная масса продукта; S_{eff} – площадь эффузионного отверстия).

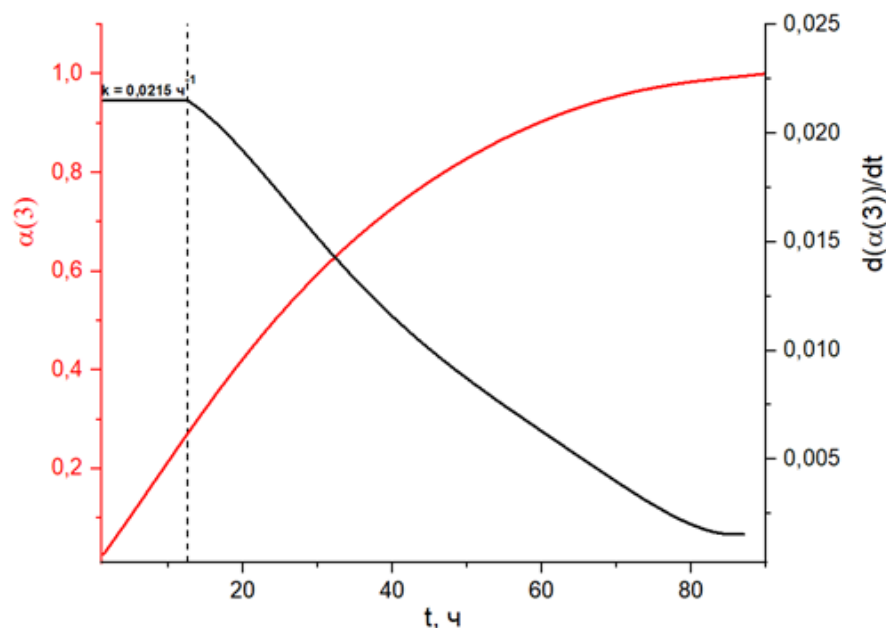


Рисунок 11. Зависимости от времени степени конверсии и скорости реакции (3). Пунктирная линия обозначает границу начального участка 0 – 14 ч с постоянной скоростью термолиза.

Тогда скорость реакции определяется соотношением: $r = Q_s \cdot S^{-1} = Q \cdot S_{\text{eff}}^{-1} = p \cdot (2\pi MRT)^{-0,5} \cdot (S/S_{\text{eff}})^{-1}$ ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$). Из определения степени конверсии $\alpha = \frac{m(t)}{m_{\text{therm}}}$ следует, что скорость $\frac{d\alpha}{dt}$ пропорциональна потоку продукта термолиза. Значит, области постоянства этих величин будут совпадать, и скорость r на начальном участке можно считать постоянной. Скорости реакций (3) и (4) оценивались по потокам эфиров MMs и EtMs , соответственно, и средние значения скоростей на начальном участке 0 – 14,4 ч составили: $r(3) = 4,9 \cdot 10^{-6}$ и $r(4) = 3,0 \cdot 10^{-6}$ ($\text{моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) ($T = 508 \text{ K}$).

До настоящего времени нет общепринятого уравнения, связывающего скорость гетерогенной реакции термического разложения ионной жидкости, r , с её концентрацией. Можно предположить, что скорость r пропорциональна концентрации ионных пар в слое жидкой фазы, приходящейся на единицу поверхности жидкой фазы, C_s , в некоторой степени n , соответствующей порядку реакции: $r = k_{\text{therm}} \cdot (C_s)^n$. Если допустить, что средние скорости реакций на начальном участке 0 – 14,4 ч соответствуют постоянной начальной концентрации $(C_s)_0$, то, принимая во внимание, что термолиз протекает в объёме образца – слое толщиной

d , начальную концентрацию можно оценить из соотношения: $(C_S)_0 = \rho \cdot M^{-1} \cdot V_{\text{layer}} \cdot S^{-1} \approx \rho \cdot M^{-1} \cdot d$ (моль $\cdot$ м⁻²) (где ρ – плотность [EtMIm][Ms]_(ж), $\rho = 1240$ кг $\cdot$ м⁻³ [5]; $V_{\text{layer}} = S \cdot d$ – объём слоя; S – площадь поверхности слоя жидкой фазы, на границе «жидкость-пар»). Если на начальном участке пренебречь изменениями концентрации ИЖ, $C_S = (C_S)_0$, и толщины слоя, то для слоя [EtMIm][Ms]_(ж) в начале опыта, $d \approx 0,7$ мм, могут быть рассчитаны константы скорости реакций первого порядка ($n = 1$). Аналогичные схемы оценки скоростей и констант скоростей использовались для описания термоллиза хлорида [EtMIm][Cl]_(ж) (реакции (1) и (2)). В таблице 6 приведены скорости и константы скорости реакций термоллиза метансульфоната и хлорида 1-этил-3-метилимидазолия.

Таблица 6. Скорости и константы скорости реакций термоллиза ИЖ [EtMIm][Ms] и [EtMIm][Cl].

Реакция	Т, К	r , моль $\cdot$ м ⁻² $\cdot$ с ⁻¹	k_{therm} , с ⁻¹	k_{α} , с ⁻¹
[EtMIm][Cl] _(ж) = EtIm _(г) + CH ₃ Cl _(г) (1)	449	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{-6}$
[EtMIm][Cl] _(ж) = MIm _(г) + C ₂ H ₅ Cl _(г) (2)	449	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
[EtMIm][Ms] _(ж) = EtIm _(г) + MMs _(г) (3)	508	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
[EtMIm][Ms] _(ж) = MIm _(г) + EtMs _(г) (4)	508	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$

Оценки констант скоростей обоими методами не противоречивы: константы скорости для реакций термоллиза хлорида заметно превышают аналогичные величины для метансульфоната, что, с учётом разницы температур, отражает существенно более высокую термическую неустойчивость [EtMIm][Cl]_(ж). Константы скорости, имеющиеся в литературе, как правило, относятся к более высоким температурам и определяются для общей реакции термоллиза ИЖ. Только в одной работе [6] методом ТГА с использованием степени конверсии получена константа скорости общей реакции термоллиза [EtMIm][Ms]_(ж) при 500 К: $k(T)_{\text{decomposition}} = 4,7 \cdot 10^{-7}$ (с⁻¹), которая, как видно, ближе к значениям k_{therm} .

Основные результаты и выводы

1. В условиях термического разложения методом ВТМС определены энтальпии испарения и давления насыщенных паров четырех ИЖ на основе имидазола: [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms].

2. Показано, что испарение всех рассмотренных ИЖ сопровождается реакциями термического разложения. Определены составы продуктов термолита. Для [EtMIm][Cl] и [EtMIm][Ms] впервые определены кинетические характеристики двух реакций термолита с образованием легколетучих газообразных продуктов.

3. Для ИЖ [BuMIm][Cl] установлена картина химических трансформаций в зависимости от температуры. Показано, что термическое разложение [BuMIm][Cl]_(ж) в ходе испарения не ограничивается образованием галогеналканов и моноалкилимидазолов. Установлено образование *in situ* в системе новой ИЖ [BuMMIm][Cl], а также сложных по составу комплексных молекул с катионами [BuMMIm⁺] и анионами [FeCl₄²⁻] и [Cl⁻]. Образующийся хлорид [BuMMIm][Cl]_(ж) термически неустойчив и разлагается с образованием газообразных продуктов 1-бутил-2-метилимидазола и хлорметана.

4. Для ИЖ [EtMIm][Cl] и [EtMIm][Ms] методом ВТМС выполнено количественное описание кинетики термического разложения двумя способами: через степень конверсии ИЖ и величины потоков газообразных продуктов термолита.

5. Получены теплоемкости с прецизионной точностью в интервале температур 8 – 380 К для трех ИЖ: [EtMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]. Для ИЖ [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms] изучены фазовые переходы и определены сглаженные значения термодинамических функций (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) кристалла и жидкости.

Список литературы

- [1] O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, et al. Heat capacity and glass transition of an ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // Chem. Phys. Lett. 423 (2006) 371–375.
- [2] K.K. Kelley, G.S. Parks, and H.M. Huffman, A New Method for Extrapolating Specific Heat Curves of Organic Compounds below the Temperatures of Liquid Air // J. Phys. Chem. 33 (1929) 1802–1805.
- [3] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin, et al. Thermodynamic properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids // J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 158–166.
- [4] Y.U. Paulechka, S.V. Kohut, A.V. Blokhin, et al. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquid in the condensed state // Thermochim. Acta 511 (2010) 119–123.
- [5] F. Heym, W. Korth, J. Thiessen, et al. Evaporation and Decomposition Behavior of Pure and Supported Ionic Liquids under Thermal Stress // J. Chem. Eng. Tech. 87 (2015) 791–802.
- [6] F. Heym, B.J.M. Etzold, C. Kern, et al. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum // Green Chem. 13 (2011) 1453–1466.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ РАБОТ

Публикации в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, O. V. Dorofeeva, Y. V. Golubev, D. Yu Iliyn, **K. D. Semavin**, N. S. Chilingarov. Thermodynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-3-methylimidazolium chlorides // Journal of Chemical Thermodynamics. 2023. – V. 179. – P. 107000.1–107000.14. DOI: 10.1016/j.jct.2022.107000 1.9 п.л. Вклад автора 40%. (JIF WoS 2.2)

2. **K. D. Semavin**, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, D. A. Kalinyuk, V. Yu Markov. Evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // Journal of Molecular Liquids. 2023. – V. 380. – P. 121733.1–121733.12. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.121733 1.2 п.л. Вклад автора 80%. (JIF WoS 5.3)

3. D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, **K. D. Semavin**, Ya V. Golubev, N. S. Chilingarov. 1-ethyl (butyl)-3-methylimidazolium methanesulfonates: Low-temperature heat capacity and standard thermodynamic functions of formation // Journal of Chemical Thermodynamics. 2024. – V. 199. – P. 107351.1–107351.14. DOI: 10.1016/j.jct.2024.107351 1.9 п.л. Вклад автора 40%. (JIF WoS 2.2).

4. **K. D. Semavin**, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, V. Yu Markov. Thermal instability of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid // Journal of Molecular Liquids. 2024. – V.411. – P. 125681.1–125681.14. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.125681 1.9 п.л. Вклад автора 75%. (JIF WoS 5.3)

5. **K. D. Semavin**, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, V. Yu. Markov, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, D. A. Kalinyuk. Thermodynamics and kinetics of evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium methanesulfonate ionic liquids: Experimental and computational study // Journal of Molecular Liquids. 2024. – V.415 part B. – P. 126339.1–126339.13. DOI: 10.1016/j.molliq.2024.126339 1.7 п.л. Вклад автора 75%. (JIF WoS 5.3)