

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

Семавин Кирилл Денисович

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

1.4.4 физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., проф. Чилингаров Н.С.

Москва – 2025

Оглавление

Введение	4
1. Литературный обзор	11
1.1 Термодинамические параметры	11
1.1.1 Летучесть и термодинамика испарения ИЖ	11
1.1.2. Теплоемкость и термодинамические функции ИЖ.....	23
1.2 Термическая стабильность ИЖ с катионом на основе имидазола.....	27
1.2.1 Оценка термической стабильности ИЖ	27
1.2.2 Влияние структуры ИЖ на термостабильность	33
1.2.3. Кинетика термического разложения ИЖ.....	36
1.3. Термодинамические параметры и термическая стабильность объектов исследования	42
1.3.1. Хлорид 1-этил-3-метил имидазолия.....	42
1.3.2. Хлорид 1-бутил-3-метил имидазолия.....	43
1.3.3. Метансульфонат 1-этил-3-метил имидазолия	44
1.3.4. Метансульфонат 1-бутил-3-метил имидазолия	45
2. Экспериментальная часть.....	48
2.1. Характеристика исследованных образцов ИЖ.....	48
2.2. Вакуумная адиабатическая калориметрия.....	49
2.2.1. Вакуумная адиабатическая установка.....	49
2.2.2. Измерение теплоемкости	51
2.2.3. Определение характеристик плавления.....	53
2.2.4. Обработка данных по теплоемкости, расчёт термодинамических функций	54
2.3. Высокотемпературная масс-спектрометрия.....	56
2.3.1. ВТМС установка	56
2.3.2. Техника проведения ВТМС эксперимента	57
2.3.3. Определение давления насыщенного пара ИЖ.....	59
2.3.4. Определение энтальпии испарения ИЖ	60
2.3.5. Определение константы чувствительности прибора.....	60
2.4. Масс-спектрометрия МАЛДИ	61
2.5. Масс-спектрометрия с ионизацией при атмосферном давлении	62
2.6 ЯМР спектроскопия.....	62
2.7. ТГА: изотермическое и неизотермическое.....	62
3. Результаты и их обсуждение	63
3.1. ЭУ масс-спектры ИЖ с катионом на основе имидазола	63
3.2. [EtMim][Cl]: результаты.....	64

3.2.1. Теплоемкость и термодинамические функции	64
3.2.2. ЭУ масс-спектр [EtMIm][Cl]: термолиз/испарение.....	66
3.2.3. Термодинамика испарения [EtMIm][Cl].....	68
3.2.4. Количественная характеристика термолиза [EtMIm][Cl].....	73
3.3. [BuMIm][Cl]: результаты.....	79
3.3.1. Теплоемкость и термодинамические функции	79
3.3.2. ТГА.....	80
3.3.3. ЭУ масс-спектр: термолиз/испарение.....	84
3.3.4. Химические трансформации, протекающие с [BuMIm][Cl] при термолизе/испарении.....	92
3.4. [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]: результаты.....	105
3.4.1. Теплоемкость и термодинамические функции [EtMIm][Ms]	105
3.4.2. Теплоемкость и термодинамические функции [BuMIm][Ms]	107
3.4.3. ЭУ масс-спектр [EtMIm][Ms]. Термолиз/испарение.....	108
3.4.4. ЭУ масс-спектр [BuMIm][Ms]: термолиз/испарение.....	111
3.4.5. Термодинамика испарения метансульфонатов.....	112
3.4.6. Термолиз [EtMIm][Ms]: количественная характеристика.....	120
Заключение.....	128
Благодарности	131
Список литературы	132
Список использованных сокращений в работе.....	143
Приложение.....	144
А. Калибровка вакуумной адиабатической установки	144
Б. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [EtMIm][Cl]	148
В. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [BuMIm][Cl]	153
Г. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [EtMIm][Ms]	158
Д. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [BuMIm][Ms].....	163
Е. ЯМР ¹ H спектры образцов [BuMIm][Cl] и [BuMMIm][Cl]	168
Ж. Оценка величин давлений газообразных продуктов термолиза [BuMIm][Cl].....	170
И. МАЛДИ и ХИАД анализ в экспериментах по термолизу/испарению [BuMIm][Ms]	171

Введение

В наши дни ИЖ являются классом соединений, представляющим интерес как с фундаментальной научной точки зрения, так и с точки зрения практического применения, поэтому уже довольно изученным. По устоявшемуся в литературе (хотя и несколько произвольному) мнению, ИЖ – это органические соли с температурой плавления 373 К и ниже [1], [2]. Обычно они состоят из органического катиона и органического или неорганического аниона, и по сравнению с неорганическими солями обладают аномально низкими температурами плавления, давлениями насыщенного пара и энтальпиями испарения. Эти свойства позволяют рассматривать ИЖ в качестве растворителей, удовлетворяющих концепции “зеленой химии”, которые в перспективе они могут заменить традиционные молекулярные растворители. Примечательно, что варьированием строения ИЖ можно осуществлять направленный дизайн их физико-химических свойств, причем многообразие различных катионов и анионов, позволяет синтезировать огромное число различных солей с аномально низкой температурой плавления. Существуют оценки, согласно которым сейчас известно несколько тысяч ИЖ, хотя общее число возможных комбинаций катионов и анионов существенно превышает 10^6 [3]. Уже сейчас накоплено много информации об использовании ИЖ в самых различных областях науки, например, при функционализации металлоорганических каркасов для создания композитов с необходимыми свойствами [4]; применение термически устойчивых ИЖ в качестве теплоносителей [5], а некоторых ИЖ – в роли электролитов в электрохимических процессах [6]. Присущая ИЖ гидрофильность, позволяет применять их в качестве осушителей [7]. Не менее интригующим является использование ИЖ как катализатора или каталитической среды в катализе [8]. Неожиданными представляются относительно свежие данные о способности ИЖ на основе имидазола в определенных условиях быстро и с высоким выходом растворять окислы урана [9]. Можно найти и примеры применения ИЖ в промышленности: так, запатентована технология препаративного и эффективного разделения смесей фосгена и хлороводорода с использованием объекта настоящего исследования, [EtMIm][Cl] [10]. Сочетание ИЖ и УНМ позволяет создавать композиты с уникальными свойствами. В высокотемпературных топливных элементах с протон-обменной мембраной используют композитные электролиты типа полимер/ИЖ [11]. При этом одним из способов увеличить ионную проводимость материала является увеличение количества ИЖ. Добавка УНМ в ИЖ позволяет эффективно регулировать ионную проводимость композита, причем высокая ионная проводимость достигается при меньших затратах дорогостоящей ИЖ [12]. Естественно, что данная краткая выборка применения ИЖ не является исчерпывающей.

Использование ИЖ в высокотемпературных процессах, например, в роли теплоносителей, растворителей или смазочных материалов, требует надежных сведений о их термической стабильности и термодинамических параметрах испарения. Подобная информация нередко в литературе освещается слабо, является противоречивой или отсутствует вовсе. Экспериментальное определение давления пара труднолетучих веществ само по себе является непростой задачей. Термостабильность ИЖ в подавляющем большинстве источников оценивается методом ТГА, а значит характеризует лишь краткосрочную стабильность. Высокая же термическая устойчивость позволяет, помимо иных параметров, использовать и температуру для оптимизации высокотемпературных процессов. Поэтому 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). Ясно, что эти сведения позволяют предсказывать поведение ИЖ в физико-химических процессах без непосредственного проведения эксперимента. Как правило, экспериментальное определение термодинамических функций ИЖ основано на первичных данных по теплоемкости, определенной методом ДСК. Это неизбежно снижает точность определения итоговых термодинамических характеристик ИЖ. Отметим, что надежный теоретический расчет энтальпии и энтропии конденсированной фазы на сегодняшний день вряд ли возможен. Определение температуры плавления и условий кристаллизации имеет решающее значение для оценки технологической пригодности ИЖ для химических процессов, поскольку это позволит избежать “неожиданной” кристаллизации вещества во время эксперимента.

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.

Целью настоящей диссертационной работы, является определение состава пара, термодинамических параметров испарения ИЖ, термической устойчивости ИЖ, кинетических характеристик реакций термоллиза, 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 ЭУ ИЖ;

3. Определение состава пара ИЖ при различных температурах;
4. Определение давлений насыщенного пара и энтальпий испарения ИЖ;
5. Идентификация продуктов термоллиза ИЖ и количественное описание реакций термического разложения;
6. Определение температурной зависимости теплоемкости ИЖ и вычисление термодинамических функций конденсированной фазы.

Объектом исследования являются ИЖ с катионом на основе имидазола: [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]; **предметом исследования** выступили температурные зависимости теплоемкости ИЖ, термическая устойчивость ИЖ, состав пара, термодинамические параметры испарения, а также кинетические характеристики реакций термического разложения ИЖ.

Методология и методы исследования включают комплекс масс-спектральных методов, которые применяются для определения состава пара, давления насыщенного пара ИЖ (ВТМС), анализа состава конденсированных фаз (МАЛДИ, ХИАД), а также экспериментальные калориметрические методы (ДСК, АК) для изучения термодинамических свойств ИЖ в конденсированном состоянии.

Научная новизна работы:

Впервые в работе получены следующие результаты:

1. Показано, что испарение исследованных в работе четырех ИЖ на основе имидазола сопровождается термическим разложением. Для всех образцов установлены продукты термического разложения.
2. Для всех 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 в ходе испарения не ограничивается их распадом с образованием галогеналканов и моноалкил имидазола, а также сопровождается переалкилированием. Установлено образование *in situ* в системе новой ИЖ [BuMMIm][Cl], а также образование 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 [BuMIm⁺][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 через два способа 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 5 – 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 ионных жидкостей, 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 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.

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.

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.

Степень достоверности обеспечивается высокоточным современным масс-спектральным оборудованием, прецизионной калориметрической методикой, апробированной многолетними исследованиями методикой высокотемпературной масс-спектрометрии, а также согласованностью результатов, полученных теоретическими и экспериментальными методами. 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 исследования и публикации: Основные результаты работы изложены в виде устных и стендовых докладах 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 съезд Всероссийского масс-спектрометрического общества, 2021 и 2023 г, Москва Россия), “Международная конференция по химической термодинамике в России” (XXII и XXIV Международная конференция по химической термодинамике в России, 2022 г, Казань, Россия и 2024 г, Иваново, Россия)

Основное содержание диссертационной работы изложено в 5 публикациях общим объемом в 8,6 печатных листов в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.4 – Физическая химия:

- 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)
- **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)
- 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).
- **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)

- **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)

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), заключения, выводов, приложения и списка цитируемой литературы, состоящего из 141 наименования. Диссертационная работа изложена на 174 страницах машинописного текста и включает 92 рисунка и 35 таблиц.

1. Литературный обзор

1.1 Термодинамические параметры

1.1.1 Летучесть и термодинамика испарения ИЖ

ИЖ как класс соединений известен уже более века, однако рост числа публикаций, посвященный им, произошел лишь в последние 20 – 25 лет. ИЖ обладают пренебрежимо малыми давлениями пара, долгое время его вообще не удавалось измерить [2]. В ставшей классической работе [13], было убедительно показано, что три ИЖ состава $[C_nClm][NTf_2]$ ($n = 2, 10, 16$) удастся дистиллировать в вакууме без разложения, то есть они обладают вполне измеримыми давлениями пара. (Условия перегонки: Температура 573 К, давление порядка 10 Па.) Однако тот факт, что в дистилляте нет продуктов термоллиза, не может свидетельствовать о том, что в газовую фазу ИЖ переходят в виде отдельных ионных пар, а не в виде отдельных ионов или ионных ассоциатов. Рассматриваемые ИЖ с катионом $[C_nClm]$ являются апротонными, то есть на атомах азота нет протона, который может быть перенесен на анион. В связи с этим, авторы в форме предположения утверждали, что указанные трифлимиды ИЖ находятся в паре в виде нейтральных ионных пар, тогда как протонные ИЖ, например, $[HMIIm][Cl]$, переходят в пар в виде метилимидазола и соляной кислоты: происходит перенос протона с атома азота в катионе на анион. Понятно, что в этом случае речь уже идет о реакции термоллиза, а не об испарении. Позже была предложена модель для оценки энтальпий испарения ИЖ, которая удовлетворительно сходилась с экспериментальными данными [14]. Считалось, что пар ИЖ образован нейтральными ионными парами. Наконец, были проведены исследования паровой фазы ряда ИЖ в условиях умеренно высоких температур и вакуума, которые приблизительно соответствовали условиям дистилляции. Рассматривались ИЖ с катионами $[C_nClm]$ ($n = 2, 4, 6, 8, 10$), $[C_4mpyr][P_{66614}]$ и анионами $[NTf_2]$, и $[OTf]$. Основным экспериментальным методом была масс-спектрометрия ионно-циклотронного резонанса с Фурье-преобразованием. Схематично эксперимент изображен на рисунке 1. ИЖ размещалась в капилляре, отверстие которого граничит с ионизационной камерой прибора, в которой поддерживается вакуум уровня $10^{-5} - 10^{-6}$ Па. Капилляр нагревается до температур 420 – 650 К и пары образца попадают в камеру ионизации, (а) Под воздействиями электронов с энергией 70 эВ, в камере образуются положительные и отрицательные ионы, (б). Ионы приводятся в циклотронное движение и регистрируются с помощью изолированных пластин, составляющих стенки камеры ионизации, (с). В опытах показано, что катионы и анионы, имеющиеся в составе ионных пар, в паре отсутствуют, и появляются исключительно в результате электронной ионизации. Установлено также отсутствие в паре «тяжёлых» частиц – ассоциатов ионных пар и комплексных ионов. Условием их

образования является повышение давления в области ионизации, т.е. переход к условиям протекания ионно-молекулярных реакций в газовой фазе. Из этого следует, что в условиях опытов паровая фаза ИЖ состоит из нейтральных не ассоциированных ионных пар [15]. Аналогичный вывод о наличии в паре трифлимидов $[C_nClm]$ отдельных слабосвязанных ионных пар сделан в работе

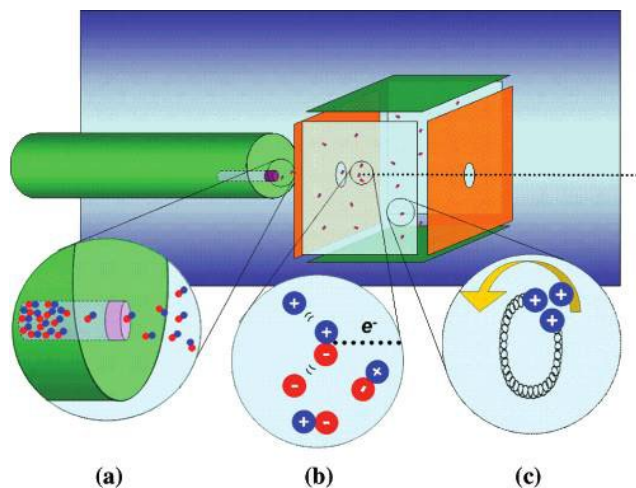


Рисунок 1. Схема эксперимента из [15].

[16]. В условиях вакуума (10^{-5} Па) при температурах 533 – 573 К получены УФ-спектры пара, которые практически полностью совпали с УФ-спектрами жидкой фазы и УФ-спектрами конденсата, что свидетельствует о близких составах пара и жидкости. Отметим, что благодаря высокой поглощающей способности ИЖ в УФ-диапазоне и высокой чувствительности методики, удалось определить энтальпию испарения в рассмотренном интервале температур. Это первый пример определения энтальпии испарения ИЖ при помощи УФ-спектроскопии, но данная методика широкого распространения не получила. В ряде последующих экспериментальных и теоретических работ было показано, что при умеренных температурах и пониженном давлении в газовой фазе ИЖ нет отдельных ионов или ассоциатов. Так, были получены матричные (матрица – неон) ИК-спектры трифлимидов $[C_nClm]$, сравнение этих спектров с модельными, показало, что наиболее вероятным является существование ИЖ в паре в виде ионных пар $[Cat^+][An^-]$ [17]. Позже были получены ИК-спектры ионных пар $[C_2Clm][NTf_2]$, сконденсированных в каплях гелия в специальной установке [18]. В известной теоретической работе, методами молекулярной динамики были рассчитаны энтальпии испарения трифлимидов при 298,15 К, в предположении, что переход в газовую фазу осуществляется в виде нейтральных ионных пар. Расчетные значения практически совпадали с имеющимися экспериментальными данными. Более того, авторы провели расчет для гипотетического случая испарения в виде ассоциированных ионных пар. Оказалось, что каждая ионная пара увеличивает итоговую величину энтальпии испарения на 40 кДж/моль, что никак не соответствовало эксперименту [19]. Наконец, масс-спектральный анализ продуктов десорбции $[C_2Clm][NTf_2]$ и $[C_2Clm][Ms]$ в высоком вакууме, показывает, что даже при минимальной ионизирующей энергии электронов (6 эВ), в спектре присутствуют только нейтральные ионные пары [20]. Таким образом, уже сравнительно давно было принято, что при температурах ВТМС и ТГА опытов, в паре ИЖ нет ассоциированных нейтральных молекул

или отдельных ионов: пар состоит из частиц $[\text{Cat}^+][\text{An}^-]$. Пожалуй, только в исследовании насыщенного пара $[\text{C}_2\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ при температурах 437–519 К методом ионно-молекулярных равновесий были зафиксированы ионы $[\text{C}_2\text{CIm}^+]$, $[\text{C}_2\text{CIm}^+]_2[\text{NTf}_2^-]$, $[\text{NTf}_2^-]$, и $[\text{C}_2\text{CIm}][\text{NTf}_2^-]_2$, давления которых были на 9 – 11 порядков меньше давления ионных пар [21].

К термодинамическим параметрам испарения относятся энтальпия испарения и давление насыщенного пара. Экспериментальное определение этих величин является непростой задачей, поскольку испарение ИЖ зачастую сопровождается термическим разложением. Известно, например, что для многих ИЖ температура начала разложения меньше температуры кипения [22]. Причём, при планировании экспериментов по определению давления ИЖ не стоит полагаться на температуры разложения, оцененные только ТГ-методом: температура начала разложения, может оказаться ниже, чем оценки кратко- или долгосрочной стабильности (см. раздел 1.3). Отметим также, что отдельной проблемой является пересчет экспериментально определяемой энтальпии испарения ИЖ от температуры опыта к температуре 298,15 К, поскольку для этого требуются значения теплоемкости пара ИЖ (необходима разница теплоемкостей газа и жидкости, $\Delta C_p^{g-l} = C_p^g - C_p^l$). Первые результаты по экспериментальному определению энтальпии испарения и давления пара были получены эффузионным методом Кнудсена [23], [24]. Давление насыщенного пара ИЖ рассчитывали по уравнению Герца-Кнудсена, а энтальпию испарения – по уравнению Клаузиуса-Клапейрона, которое удовлетворительно описывало экспериментальные данные. Отметим, что для пересчёта энтальпий испарения к 298,15 К использовались значения ΔC_p^{g-l} 105, 95, и 100 Дж/моль, выбранные по результатам исследований теплоёмкости ИЖ методом ДСК и теоретических расчётов теплоёмкости газа [25]. В ранних работах при пересчете экспериментальных энтальпий испарения ИЖ к 298,15 К, было принято использовать значение $\Delta C_p^{g-l} \approx -100 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Очевидно, что корректность такого допущения зависит от величины температурного интервала, а также от определённой зависимости теплоёмкости ИЖ от структуры: катиона и аниона. Если, например, вновь обратиться к трифлимидам $[\text{C}_n\text{CIm}]$, то разумно ожидать зависимость ΔC_p^{g-l} (а значит и энтальпии испарения) от длины алкильного заместителя. Некорректный пересчет энтальпии от температуры эксперимента к 298,15 К может привести расхождению данных, и различие значений $\Delta_{\text{var}} H_{298,15}^0$, полученных различными методами, может быть вызвано либо экспериментальной ошибкой или же оно обусловлено недопустимым приближением величины ΔC_p^{g-l} . В целом, данное приближение было принято в связи с

трудностями определения теплоемкости конденсированной фазы ИЖ с высокой точностью и неудачными попытками расчета термодинамических функций газа для ИЖ с анионом [NTf₂] [26]. Естественно, чем сложнее структура ИЖ, тем хуже будет указанное приближение по величине ΔC_p^{g-l} . Нередко, особенно для сложных структур катиона и аниона, пересчет к 298,15 К не проводится. Так, при исследовании испарения трифлимида с катионом на основе имидазола с объемным ароматическим заместителем и связями C-Si, была определена энтальпия испарения при средней температуре опыта и температурная зависимость давления насыщенного пара, а величина $\Delta_{vap}H_{298,15}^0$ не рассчитывалась [27]. Работа интересна тем, что это первое сообщение о термодинамических параметрах испарения кремнийорганической ИЖ, причем в эксперименте была подтверждена ее термическая устойчивость. Испарение и термические свойства ряда кремнийорганических ИЖ подробно были описаны сравнительно недавно [87]. Сочетание метода Кнудсена и метода масс-спектрометрии позволяет осуществлять *in situ* анализ газовой фазы. Масс-спектральному анализу подвергается молекулярный пучок, состав которого совпадает с составом пара в ячейке. Образующиеся летучие продукты термического разложения могут быть идентифицированы, что позволяет в ВТМС опытах изучать термолиз/испарение ИЖ. Например, термолиз/испарение дикатионной ИЖ состава [C₃(MIm)₂²⁺][NTf₂⁻]₂ были исследованы методом ВТМС. Было установлено, что испарение сопровождается процессом термолиза с образованием двух новых ИЖ с однозарядным катионом. Авторам удалось установить температурную зависимость давления пара ИЖ и энтальпию испарения в условиях термического разложения. Давление пара оставалось постоянным в течении ≈ 50 часов в изотермических экспериментах. МАЛДИ масс-спектры остатков после ВТМС опытов полностью совпали с МАЛДИ масс-спектром исходной ИЖ, однако в МАЛДИ масс-спектре конденсата, собранного с холодных частей испарителя, обнаруживались сигналы, соответствующие продуктам термолиза [28]. Таким образом, масс-спектрометрия дополняет классический Кнудсеновский эксперимент, позволяя правильно и точно интерпретировать его результаты. Интересные результаты можно получить, если проводить Кнудсеновские эксперименты с различными диаметрами эффузионных отверстий. Так, было показано что наблюдаемая скорость испарения ИЖ [C₄CIm][PF₆] существенно зависит от размера отверстия ячейки [29] (рисунок 2) тогда как для [C₄CIm][NTf₂] подобного эффекта не наблюдается [30]. Удельный (отнесенный к площади отверстия) поток ионных пар [C₄CIm][PF₆] из ячейки с диаметром отверстия 3 мм примерно вдвое меньше удельного потока при диаметре отверстия 1 мм и более чем на порядок меньше потока при диаметре 0,2 мм. При этом удельный поток [C₄CIm][NTf₂] почти не

зависит от диаметра отверстия и его величина при диаметрах отверстия 1 и 3 мм на 1 - 3 порядка выше потока $[C_4CIm][PF_6]$. При малом диаметре отверстий, 0,2 и 0,3 мм летучесть обеих ИЖ отличается приблизительно на 20 %, причем поток $[C_4CIm][PF_6]$ выше. Зависимость потока эффузии от диаметра отверстия свидетельствует о том, что при нагреве $[C_4CIm][PF_6]$ образуются

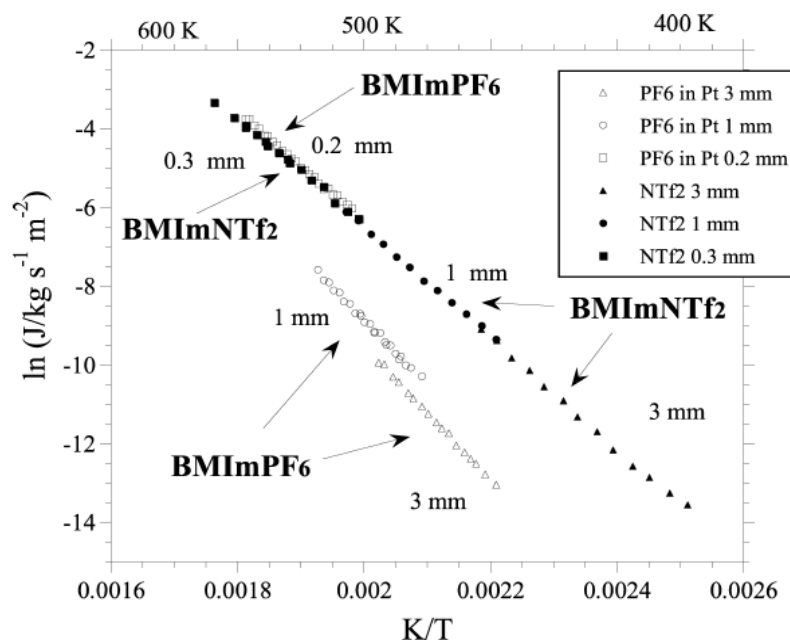


Рисунок 2. Зависимость скорости испарения (потока) от температуры при различных диаметрах эффузионного отверстия, [29].

летучие продукты разложения. Наблюдаемое увеличение удельного потока при уменьшении размеров эффузионного отверстия не отражает процесс простого испарения. Действительно, в этом случае возможное «ненасыщение» пара приводило бы к обратному эффекту. Поэтому авторы предполагают протекание термического разложения образца с образованием газообразных продуктов, из чего следует, что наблюдаемая скорость потери

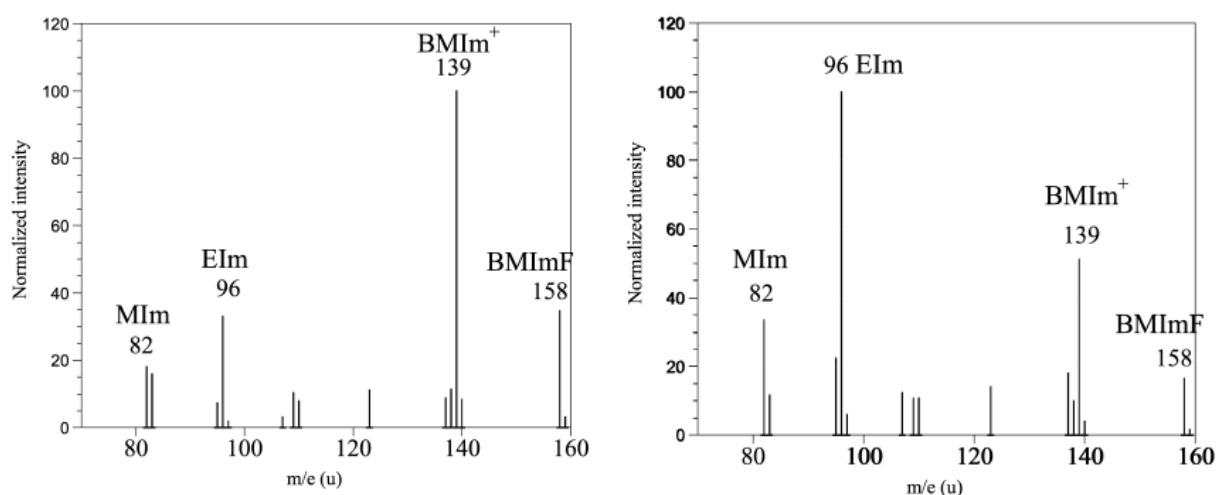


Рисунок 3. Масс-спектры ЭУ $[C_4CIm][PF_6]$, диаметр эффузионного отверстия 1 мм (слева) и 0,5 мм (справа) [29].

массы образца – это скорость совокупного процесса термолиза/испарения. Однако, предположить возможные продукты термолиза по результатам проведенных эффузионных опытов не представляется возможным. Применение масс-спектрального анализа (ВТМС)

позволило установить образование метилимидазола и этилимидазола. При этом масс-спектры образца зависят от диаметра отверстия. В масс-спектре, полученном при диаметре отверстия 0,5 мм, основной сигнал соответствует продукту термолiza (этилимидазолу), а при диаметре отверстия 1 мм – ионной паре $[C_4Clm^+][PF_6^-]$, (рисунок 3, температура и энергия ионизации в обоих опытах одинакова).

Косвенно, это подтверждает гипотезу о влиянии размера эффузионного отверстия на соотношение термолiza/испарения: при большем размере отверстия (большей площади эффузии) реакции термического разложения становятся менее интенсивными. Результаты определения энтальпии испарения совпадают с авторами [53], однако давления насыщенного пара оказывается $\approx$ на два порядка выше. Эта ситуация и ее интерпретация в работе [29] вызывает вопросы. ВТМС эксперименты проводились из ячейки с диаметром отверстия 1 мм, тогда как было показано, что вклад процессов термолiza при диаметре 3 мм существенно ниже, казалось бы, нужно исследовать термолиз/испарение при большем диаметре. В [53] испарение проводилось с открытой поверхности, метод Ленгмюр – QCM (см. далее текст), считается, что в этом случае скорость испарения максимальна, а вклад термолiza в потерю массы минимален, и авторы [29] с этим соглашаются. Тем не менее, свои эксперименты они проводят при достаточно малом диаметре эффузионного отверстия, мотивируя это тем, что во всех случаях можно пренебречь влиянием термолiza на испарение. К сожалению, не приведены временные зависимости сигналов масс-спектров, полученных при разных диаметрах отверстия. По приведённым же в работе относительным масс-спектрам нельзя оценить влияние термолiza на испарение при изменении размеров эффузионного отверстия. Однако представленные зависимости давления от температуры позволяют заключить, что для диаметров 1 и 3 мм давления близки, и влияние термолiza на испарение незначительно.

Вторым распространенным экспериментальным методом является ТГА. В ТГ-опыте испарение происходит с открытой поверхности в токе инертного газа-носителя, скорость потери массы пропорциональна давлению насыщенного пара. Измеряя скорость потери массы в серии изотермических экспериментов, выполненных при разных температурах, можно определить температурную зависимость давления пара, а затем энтальпию испарения по уравнению Клаузиуса-Клапейрона [40]. Однако, на точность итоговой величины существенно влияют условия опытов. Потеря массы должна быть существенно выше, чем погрешность взвешивания, это накладывает ограничение как на исходную массу образца, так и на температуру. Границы температурного интервала обычно выбираются следующим образом: минимальная T такова, что потеря массы образца за время

изотермического испарения $\geq$ произведения погрешности взвешивания на используемом аналитическом оборудовании на коэффициент 3; максимальная температура – потеря массы в опыте всё ещё определяется испарением, то есть вклад термоллиза незначителен. Также должно быть исключено термическое разложение образца, иначе энтальпия испарения будет характеризовать брутто-процесс потери массы ИЖ. Естественно, чем в более широком температурном интервале проведен эксперимент, тем выше точность измерения энтальпии испарения. В случае ИЖ повышение температуры приводит к риску попадания в область, где термоллиз превалирует над испарением. Помимо этого, необходим адекватный выбор газа-носителя и скорости потока. Обычно используется инертный газ – азот или аргон, и скорость продува 150 – 200 мл/мин. При снижении скорости может реализоваться ситуация, в которой испарившийся образец не успевает удаляться из объема: происходит конденсация. Соответственно, модель Ленгмюра неприменима. При больших скоростях могут возникнуть вихри газа в объеме ИЖ, происходит изменение площади испарения, также может нарушиться постоянство температуры [40], [41]. Отметим, что описанная методика применима к относительно термостабильным ИЖ, таким как трифлимиды $[C_nCI_m]$. Для минимизации вклада процесса термоллиза в общую потерю массы была предложена альтернативная методика: эксперимент осуществляется в изотермических условиях в вакууме с использованием магнитных подвесных весов [42]. Предполагается, что скорость термического разложения ИЖ не зависит от давления, тогда как скорость испарения существенно зависит, и в условиях вакуума она значительно выше скорости реакций термоллиза. В этом случае можно определить давление пара и энтальпию испарения ИЖ в изотермических опытах в условиях вакуума, тогда как исследование кинетики термоллиза предполагается в атмосфере газа-носителя. Таким образом, возможно изучение термоллиза/испарения ИЖ методом ТГА. Примеры определения термодинамических параметров испарения можно найти в ряде работ, например [40], [41], [43].

Еще одним методом определения энтальпии испарения и давления пара ИЖ в эксперименте является метод QCM. Образец испаряется в режиме эффузии (то есть из эффузионной ячейки) или Ленгмюра (то есть с открытой поверхности) и конденсируется на поверхность датчика – кристалл кремния. Измерение потока основано на явлении пьезоэффекта: изменение частоты колебания кристалла во времени, которое прямо пропорционально массе сконденсировавшегося образца, при однородном распределении по поверхности. Также изменение частоты колебания не должно превышать нескольких процентов от значения фундаментальной частоты колебания кристалла. Сочетание

эффузионного метода и QCM, по всей видимости, впервые продемонстрировано в [44]. Авторы приводят вывод уравнения, связывающего давление пара и изменение частоты колебания кристалла во времени, в опытах с постоянной температурой. В расчете учитывается тот факт, что не вся осевшая масса на кристалле есть масса исследуемого вещества, даже в условиях вакуума можно ожидать конденсации примесных веществ на детектор. Также принимается во внимание, что не вся эффундировавшая масса попадает на кристалл. Эти эффекты содержатся в приборной константе. Энтальпию испарения предлагается определять по температурной зависимости давления насыщенного пара, согласно уравнению Клаузиуса-Клапейрона. Схематично эксперимент изображен на рисунке 4. Образец помещается в эффузионную ячейку (с), подвергается нагреву, частично испаряется и покидает ячейку через эффузионное отверстие (b) и попадает на датчик QCM (a). Первоначально метод был апробирован на исследовании сублимации полиароматических твердых углеводородов [44]. Описанная методика далее была применена к ИЖ: были исследованы трифлимиды $[C_nClm]$ ($n = 2 - 8, 10, 12$) в интервале температур 450 – 500 К [45]. Для расчета значений $\Delta_{var}H_{298,15}^0$ были использованы данные по теплоемкости жидкости (измерения методом адиабатической калориметрии) и теплоемкости газа (расчет методами статистической термодинамики). Отметим, что оцененные таким образом значения ΔC_p^{g-l} линейно возрастали с увеличением числа n .

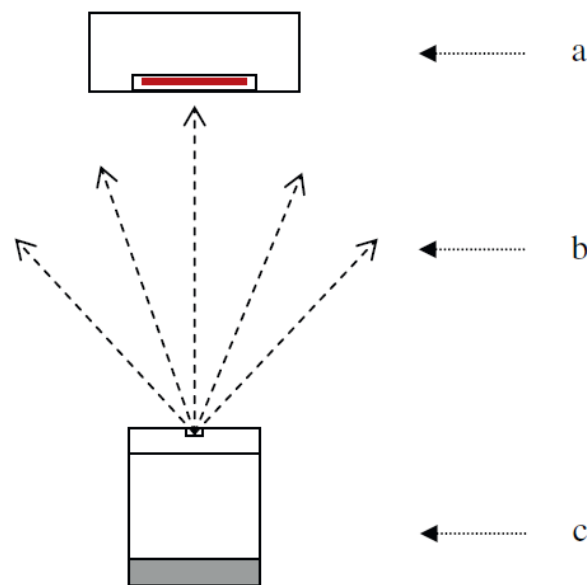
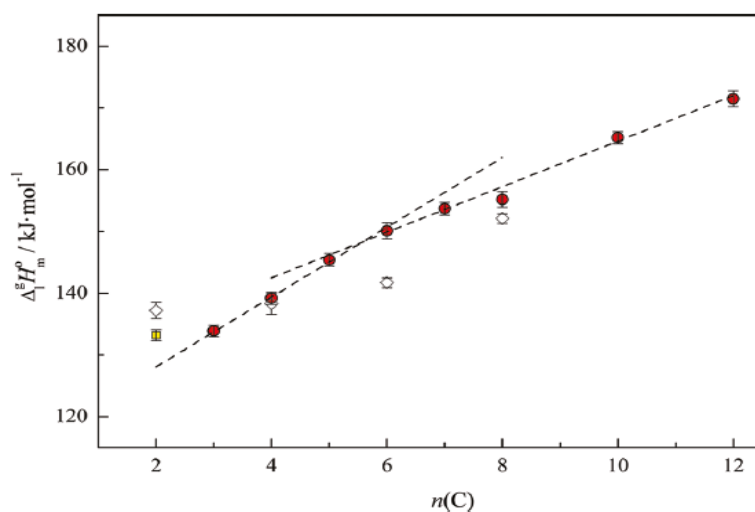


Рисунок 4. Схема эксперимента из [44].

Рисунок 5. Зависимость $\Delta_{var}H_{298,15}^0$ от числа атомов углерода в алкильной цепи из [45].

Значения для $n = 5, 8, 12$ оценивали из линейной регрессии. Также были рассчитаны стандартные энтропии и энергии Гиббса испарения для данных ИЖ. Интересным оказалось, что стандартные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса испарения линейно зависели от числа атомов углерода в алкильной цепи заместителя у 1-го атома азота, при этом происходит изменение тангенса угла наклона всех указанных зависимостей при $n = 6$, пример изображен на рисунке 5. Этот эффект авторы связывают с изменением характера межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе. С увеличением длины заместителя происходит усиление дисперсионных взаимодействий между катионами через алкильные заместители, тогда как вклад электростатического взаимодействия катион-анион убывает. Предполагается, что, начиная с $n = 6$, дисперсионные взаимодействия становятся преобладающими, при этом происходит уменьшение группового вклада $-\text{CH}_2-$ группы в термодинамическую функцию [45]. Молекулярное моделирование структур ИЖ в жидком объеме показывает, что они представляют собой заряженные сетки с высокой плотностью заряда, в которых находятся алкильные заместители, образующие своеобразные “островки” с низкой плотностью заряда. С ростом длины заместителя размеры “островков” увеличиваются, и они стремятся слиться в единый домен, по всей видимости, при $n > 6$ образуется единый непрерывный неполярный домен [46]. Аналогично исследовались симметричные трифлимиды вида $[\text{C}_{N/2}\text{C}_{N/2}\text{Im}]$ $N = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20$, см. [47], [48]. Здесь интересно сравнить взаимосвязь структура $\leftrightarrow$ свойство для симметричных и несимметричных трифлимидов. Во-первых, симметричные ИЖ оказываются более летучими, по сравнению с соответствующими несимметричными трифлимидами $[\text{C}_1\text{CIm}]$. Большие значения давления пара симметричных солей авторы объясняют тем, что они характеризуются меньшими значениями энтальпий испарения: жидкая фаза более разупорядочена и величина энергии связывания мала. Правда, это больше похоже на констатацию факта, а не на объяснение. Во-вторых, начиная с $n = 6$ обнаружен четный-нечетный эффект: значения $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$ и $\Delta_{\text{vap}}S_{298,15}^0$ для нечетных n выше, чем для четных. (Например, величины при $n = 7$ больше величин при $n = 8$.) Линейные соотношения между термодинамическими функциями и числом n для симметричных ИЖ различны для четных и нечетных n , рисунок 6. Природа этого эффекта не была убедительно объяснена. Подобные зависимости энтальпий испарения симметричных жидкостей были получены сравнительно недавно, правда количественное проявление четного-нечетного эффекта было меньшим [49]. Экспериментальные данные были получены методами QCM и ТГА, также методами молекулярной динамики рассчитывались энтальпии испарения для симметричных ИЖ. Было подтверждено, что энтальпии испарения симметричных ИЖ ниже соответствующих энтальпий трифлимидов $[\text{C}_1\text{C}_n\text{Im}]$. Моделирование показало, что энергия

Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий в жидкой фазе ИЖ слабо зависит от симметрии катиона, тогда как в газе средняя энергия Ван-дер-Ваальсового взаимодействия ИЖ с симметричным катионом всегда меньше, чем для ИЖ с ассиметричным катионом, причем эта разница возрастает с увеличением длины алкильной цепи. Это объясняется

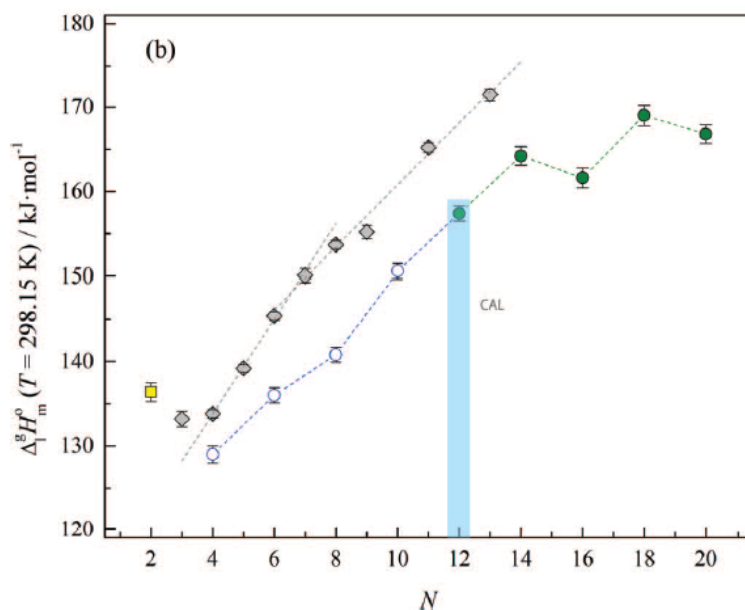


Рисунок 6. Зависимость $\Delta_{var}H_{298,15}^0$ от числа атомов углерода в алкильной цепи из [47].

взаимодействием в паре длинных алкильных боковых цепей между катионами, в катионах $[C_1C_nIm]$ подобного связывания нет. Любопытно, что приводится и количественная оценка подобного взаимодействия. Сочетание метода QCM с испарением в режиме Ленгмюра для определения энтальпии испарения, на примере $[C_2CIm][NTf_2]$, впервые было продемонстрировано в работе [55]. Испарение ИЖ происходит из открытого тигля. Утверждается, что даже при невысоких температурах (вплоть до 373 К) можно за небольшой промежуток времени добиться аналитически значимой массы ИЖ на детекторе. Поскольку эксперименты возможно осуществлять при низких температурах, то применение метода для термически нестабильных ИЖ позволило бы избежать термоллиза при низкотемпературном испарении. Авторы методики определяли энтальпии испарения ИЖ $[C_nCIm]$ для иодидов [50], хлоридов и бромидов $[C_nCIm]$ [51], метансульфонатов [52] и гексафторидов фосфора (V) [53]. В перечисленных работах методом QCM-Ленгмюр энтальпия испарения определялась при относительно низкой температуре (средняя температура экспериментов не больше 420 К), а методом ТГА – при температурах существенно выше, вплоть до 510 К в случае метансульфоната $[C_4CIm]$. Для того, чтобы доказать отсутствие термоллиза в ходе опытов, регистрировались ИК-спектры остатков ИЖ после опыта и конденсатов с холодных частей установок. После спектры сравнивали с ИК-спектрами исходной ИЖ, считалось что они идентичны. Пересчет экспериментальных энтальпий испарения к температуре 298,15 осуществлялся с использованием оцененных из опытов значений ΔC_p^{g-l} , при этом считалось, что данная величина одинакова для температур опытов QCM и ТГА. Остановимся подробнее на этой процедуре. Проводится

определение $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ ИЖ при существенно различных средних температурах, $T_{av}(QCM)$ и $T_{av}(TGA)$, $T_{av}(TGA) > T_{av}(QCM)$. Зависимость энтальпии испарения от температуры приближенно описывается уравнением (1):

$$\Delta_{vap}H_{298,15}^0 = \Delta_{vap}H_{T_{av}}^0 + \int_{T_{av}}^{298,15} \Delta C_p^{g-l} dT \quad (1)$$

(Выражение (1) получено, в приближении $(\frac{\partial \Delta V^{g-l}}{\partial T})_p \approx 0$). Считая, что $\Delta C_p^{g-l} = const$ от $T = 298,15$ до $T_{av}(TGA)$, выражение (1) дважды записывается для $\Delta_{vap}H_{298,15}^0$ и далее выражается величина ΔC_p^{g-l} :

$$\Delta C_p^{g-l} = \frac{\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0(QCM) - \Delta_{vap}H_{T_{av}}^0(TGA)}{T_{av}(QCM) - T_{av}(TGA)} \quad (2)$$

Впервые такой способ оценки ΔC_p^{g-l} предложен для серии трифлимидов $[C_nClIm]$ ($n = 1 - 8$) [54]. Несмотря на то, что независимость ΔC_p^{g-l} от температуры является очевидным упрощением, данный способ оценки представляется ближе к истине, нежели $\Delta C_p^{g-l} = 100 \frac{Дж}{моль \cdot К}$ для всех ИЖ. Также была показана линейная зависимость ΔC_p^{g-l} от числа n в данном гомологическом ряду ИЖ и определен групповой вклад $-CH_2-$ группы. Таким образом, некорректно считать разницу теплоемкостей постоянной даже для родственных ИЖ. Отметим и то, что такую оценку можно реализовать комбинацией различных экспериментальных методик. Есть и оригинальный пример данной процедуры, который провели авторы [30]. Для расчёта по (2) необходимо, чтобы измерения проводились в широких, несовпадающих друг с другом температурных интервалах. Поскольку, исследованная $[C_4ClIm][NTf_2]$ оказалась термически стабильна, а диаметр эффузионного отверстия не оказывал влияния на термостабильность, то оказалось возможным определить энтальпию испарения в ячейках с разными диаметрами отверстий при разных средних температурах экспериментов.

Метод термoprogramмируемой десорбции в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов также позволяет исследовать термолиз/испарение ИЖ и определять энтальпию испарения [20]. В аналитическую камеру помещается тигель с ИЖ. Серебряный щуп с контролем температуры в условиях вакуума (10^{-5} Па, 300 К) погружается в ИЖ, на его поверхности оседает тонкая пленка. При помощи задвижки тигель с образцом вынимается. Щуп подвергается нагреву, в результате чего происходит десорбция образца. В область ионизации попадает только поток молекул, десорбированных с поверхности

тонкой пленки, фоновый сигнал отсекается при помощи подвижной заслонки. Десорбция проводится в неизотермическом (с постоянной скоростью нагрева ≈ 3 °/мин) режиме. Измеряя зависимости интенсивности сигнала ионов (I), образованных ионизацией электронами ионных пар, от температуры ($\ln I = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$), определяется энергия активации испарения (E_a), которая приравнивается к изменению внутренней энергии при испарении $\Delta_{\text{vap}} U_{T_{\text{av}}}^0$ (десорбция происходит в вакууме). Поскольку ИЖ испаряется в виде ионных пар, то величина $\Delta_{\text{vap}} H_{T_{\text{av}}}^0$ находится добавлением слагаемого RT_{av} . Важно, что принимается, что кинетика десорбции описывается нулевым порядком, это верно при постоянной площади испарения. Допущение справедливо на начальных участках зависимостей [31]. Подобно ВТМС опытам, данная методика позволяет различать процессы испарения/термолиза ИЖ. Были описаны термолиз/испарение (320 – 560 К) галогенидов $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{I}^-$), определены энтальпии испарения, энергии активации реакций термолиза и установлены продукты термического разложения: 1-октилимидазол, 1-метиблимидазол и галогеналканы. По всей видимости, это одна из немногих работ, где процессы термолиза/испарения галогенидных ИЖ исследовались независимо [32]. Этой же научной группой проводился анализ газовой фазы $[\text{C}_4\text{ClIm}][\text{BF}_4]$ [33]. Несмотря на достаточно сложный механизм термолиза, удалось независимо определить энергетику и испарения, и реакций термического разложения. Было установлено, что с увеличением отношения площади поверхности ИЖ к объему (тонкая пленка), вклад испарения ИЖ в продукты десорбции возрастал. То есть варьирование геометрических параметров системы, позволяло менять соотношение термолиза/испарения. Поскольку скорость испарения пропорциональна поверхностной концентрации ИП, а скорость термолиза – объемной, это разумно, но с другой стороны, испарение продуктов термолиза должно также протекать в первую очередь с поверхности, а не из объема [33]. Не понятно, почему не принимается во внимание, что термическое разложение может произойти и с ИП, оказавшейся в поверхностном слое. Ясно, что испаряются не все поверхностные ИП. Тем не менее, делается предположение, что в условиях испарения по Ленгмюру (большое отношение площади испарения к объему) стоит ожидать преимущественно испарения ИЖ, а в условиях Кнудсена (малое отношение площади испарения к объему) – термолиза. Эксперименты показали, что энергетически испарение продукта термолиза из реакционного объема выгоднее испарения ИП, а значит, чем дальше ИП находится в объеме/поверхности, тем выше шанс, что она разложится, а не испарится. Здесь стоит отметить, что эти наблюдения нельзя распространять на любую ИЖ, поскольку в данном случае термолиз не оказывает влияния на испарение, газообразные продукты удаляются из

системы, не взаимодействуя с ИП в объеме. В очередной раз показано, что для корректных определений энтальпии испарения, важно идентифицировать процессы, ведущие к потере массы образца: термолиз/испарение. Описанная методика применима для оценки давления пара ИЖ. Конструкция аналитической части прибора такова, что исходящий с поверхности тонкой пленки поток ИП обладает сферической геометрией, и можно оценить его величину, которая соответствует давлению пара. Отметим, что это лишь оценка, поскольку опыт проводится в неизотермических условиях и в расчете используются интегральная интенсивность сигналов, соответствующих испарению, и в итоге определяется сразу температурная зависимость давления насыщенного пара. Также ошибку могут вносить ИП, которые не попали в область ионизации, а сконденсировались на холодных частях камеры. Приборная константа чувствительности, которая позволила бы сразу вычислять давление по интенсивности сигнала в изотермическом эксперименте, не была определена [20]. Это вероятно, было связано с тем, что на тот момент не было надежных данных по кривым $P(T)$ ни для каких ИЖ, позднее улучшением своей методики определения давления пара ИЖ авторы не занимались. Тем не менее, предложенный способ оценки $\Delta_{var}H_{T_{av}}^0$ является уникальным и, что главное, позволяет исследовать именно процесс термолиза/испарения в случае не термостойких ИЖ.

Обобщая изложенное в данном разделе, можно утверждать, что те экспериментальные методы определения термодинамических характеристик испарения, в которых возможен контроль состава паровой фазы, обладают преимуществом над методами где это не реализовано. Они позволяют установить факт термического разложения и продукты термолиза. При этом оказывается возможным параллельное исследование термолиза/испарения ИЖ.

1.1.2. Теплоемкость и термодинамические функции ИЖ

Данные по теплоемкости соединений интересны сами по себе, но также используются во многих промышленных расчетах и научных исследованиях. В частности, на основании данных по низкотемпературной теплоемкости можно получить значение абсолютной энтропии и термодинамические функции соединения. Экспериментально теплоемкость, чаще всего, определяется методом ДСК или прецизионным методом адиабатической калориметрии. Эти методы позволяют определить характеристики плавления. На результаты определения энтальпии плавления при 298,15 К, $\Delta_{melt}H_{298,15}^0$ и температуры плавления, T_m ИЖ существенно влияет чистота образца, причем чаще всего основной примесью является вода. Поскольку наиболее используемые ИЖ очень гигроскопичны, то все манипуляции должны производиться в инертной атмосфере, нельзя допускать контакта

вещества с воздухом. Метод ДСК позволяет определять $C_{p,m}^0$ с невысокой точностью, ошибка же расчета термодинамических функций будет еще выше. При этом метод ДСК ограничен температурой кипения жидкого азота (≈ 80 K), метод АК – температурой жидкого гелия (≈ 5 K). Однако, проведение ДСК опытов гораздо менее затратное по времени по сравнению с прецизионными экспериментами АК. Но данные, полученные методом АК, можно экстраполировать к 0 K, что дает возможность рассчитать абсолютную энтропию соединения. Таким образом, для получения точных данных в широкой области температур, метод АК однозначно является более предпочтительным. Уже ранние исследования имидазолиевых ИЖ показали, что для них характерно стеклование при охлаждении, а для кристаллов нередко свойственен полиморфизм. Так, методом АК установлено, что при охлаждении образца ИЖ $[\text{C}_6\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ ниже равновесной температуры плавления, образуется переохлажденная жидкость, которая затем переходит в стекло [34]. Поскольку фаза переохлажденной жидкости существует достаточно долго, то в разных сериях опытов удастся измерить ее теплоемкость в интервале температур $T_{gl} - T_m$, где T_{gl} – температура стеклования. Отметим, что образование стекла происходит в интервале температур, а сама область стеклования зависит от тепловой истории образца. Если производить охлаждение жидкой фазы в разных сериях опытов с близкими скоростями нагрева, можно приписать температуре стеклования конкретную величину. Например, в рассматриваемом случае, $T_{gl} = 184,3$ K и соответствует температуре, при которой величина теплоемкости ИЖ равна среднему значению в области стеклования, 173 – 188 K [34]. Для кристаллизации образец выдерживался при температуре $< T_m$ в течение длительного времени, после завершения процесса кристаллизации проводились измерения в режиме “охлаждения-нагрева”. Для $[\text{C}_6\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ установлено существование трех полиморфных форм кристаллов, две из которых, по всей видимости, являются метастабильными. Экспериментальные значения теплоемкости аппроксимировались методом наименьших квадратов полиномами n -й степени, а низкотемпературная область (< 5 K) – суммой функций Дебая и Эйнштейна [34]. По аналогичной методике исследованы трифлимиды $[\text{C}_2\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ и $[\text{C}_8\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ для которых выявлено существование 4 видов кристаллов для $[\text{C}_2\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ и 3 для $[\text{C}_8\text{CIm}][\text{NTf}_2]$ [35]. Отметим, что при охлаждении этих ИЖ, наблюдается стеклование.

Вопрос о том, какие из кристаллических фаз стабильны, остается открытым. Действительно, в различных условиях кристаллизации (разная масса навески вещества, выбор температуры отжига, скорость кристаллизации) в одном и том же интервале температур могли образовываться кристаллы с разными значениями теплоемкости. В

частности, заявлено, что две твердые фазы $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{NTf}_2]$ из трех образуются случайно и не удается установить условия их кристаллизации. Тем не менее, несмотря на неопределённость состава конденсированной фазы, в работе даже проводится анализ возникающих аномалий (точки перегиба) на температурной зависимости теплоемкости. Информация о влиянии условий кристаллизации на образование стабильных и метастабильных фаз, представляется важной, так как при моделировании процессов с участием ИЖ, она позволит предусмотреть возможную кристаллизацию. Значения высокотемпературной теплоемкости аппроксимировались полиномами, а в гелиевой области температур – суммой функций Дебая и Эйнштейна [35]. Данные по теплоемкости $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{NTf}_2]$ приведены на рисунке 7. Для ИЖ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ АК исследования показали существование стеклования, однако полиморфизма твердой фазы выявлено не было [104].

Достаточно полное исследование эффекта стеклования ИЖ выполнено авторами [36]. Методом АК определялась теплоемкость трех ИЖ: $[\text{C}_2\text{ClIm}][\text{EtSO}_4]$, $[\text{C}_4\text{ClIm}][\text{BF}_4]$ и $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{BF}_4]$ в интервале температур 5 – 370 К. Только для $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{BF}_4]$ удалось подобрать условия охлаждения, в которых образовывалась кристаллическая фаза. Отдельное затруднение

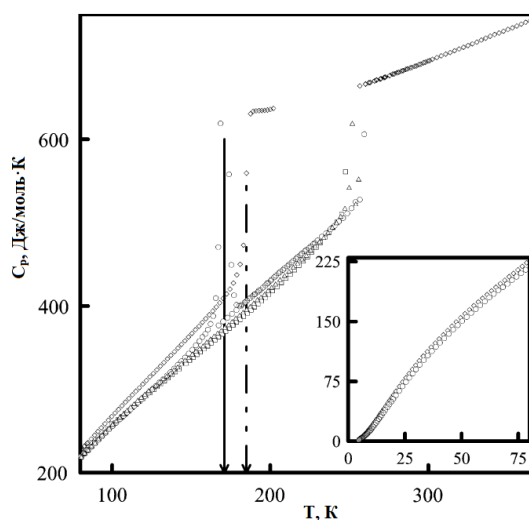


Рисунок 7. Экспериментальные данные по теплоемкости $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{NTf}_2]$ для кристалла и стекла в трех опытах. Пунктирной чертой показана температура стеклования [35].

представляло то, что с увеличением доли кристалла в смеси переохлажденная жидкость + кристалл происходило снижение скорости кристаллизации. Итоговое время получения кристаллов составляло 35 – 107 часов. Для $[\text{C}_2\text{ClIm}][\text{EtSO}_4]$ и $[\text{C}_4\text{ClIm}][\text{BF}_4]$ не удалось получить кристаллические фазы. Однако, раннее их T_m были оценены методом ДСК. В опытах АК при $T < T_m$ наблюдалось лишь стеклование переохлажденной жидкости, но не кристаллизация. Соотношение температур $\frac{T_{gl}}{T_m}$ всех соединений, кроме $[\text{C}_8\text{ClIm}][\text{BF}_4]$ близко к $\frac{2}{3}$, которое наблюдается для молекулярных жидкостей. Рассчитаны остаточные энтропии и энтальпии стекл и сравнены с литературными данными по ИЖ с этими же анионами, но другой длиной алкильного заместителя. Любопытно, что длина цепи почти не влияет на величины остаточных энтропий, причем сами значения достаточно малы. Для гомологов молекулярных веществ обычно наблюдается линейное увеличение остаточной энтропии с

ростом длины цепи, а сами значения выше. Возможно, что для ИЖ характерно некоторое большее упорядочивание алкильных цепей при стекловании, связанное с взаимодействием полярных и неполярных доменов в структуре, этим объясняются малые значения остаточной энтропии [36]. Однако, это предположение не имеет строгого обоснования.

Не так много работ, которые посвящены целенаправленному определению теплоемкости и термодинамических функций методом ДСК. Здесь интересны результаты [37] и [38]. По большей части это большое исследование, разделенное на две отдельные работы. Были проведены ДСК эксперименты для 16 ИЖ с катионом $[C_2CIm]$ и различными анионами, большая часть жидкостей коммерчески доступна. Были выявлены полиморфные превращения для большинства ИЖ, определены условия кристаллизации различных твердых фаз, температуры плавления веществ и энтальпии плавления. Интересно то, что для всех ИЖ, кроме $[C_2CIm][Ms]$, несмотря на стеклование, оказалось возможным получить кристаллические фазы и выявить экспериментальные условия их образования. Также были кристаллографически описаны новые структуры ИЖ $[C_2CIm][Me_2PO_4]$ и $[C_2CIm][Ms]$. Авторы заявляют, что они практически избавились от содержания влаги в образцах, вследствие чего их данные по температурам плавления наиболее точные, литературные данные систематически ниже представленных результатов [37], [38].

Отметим, что в подавляющем большинстве случаев, экспериментальные данные по теплоемкости аппроксимируются степенными полиномами, коэффициенты которых находятся МНК. Полиномы сшиваются при температурах, в которых теплоемкости, рассчитанные по близлежащим полиномам, различаются на величину меньшую точности экспериментального определения теплоемкости при этой температуре. Далее производится расчет термодинамических функций по известным соотношениям. В низкотемпературной области ($<4 - [10 - 12]$ К) данные аппроксимируются по закону кубов Дебая. Другим способом обработки экспериментальных данных является использование линейной комбинации функций Эйнштейна-Планка [39]. Этот метод позволяет аппроксимировать все значения теплоемкости кристаллической фазы до фазового перехода одним уравнением, за исключением области гелиевых температур (от начальной температуры измерений до $10 - 12$ К): для этой области и в этом методе применяется закон кубов Дебая. Подчеркнем, что физического смысла параметры аппроксимации метода [39] не имеют, в этом смысле эта процедура ничем не лучше традиционного подхода с использованием степенных полиномов. Для аппроксимации теплоемкости жидкой фазы линейная комбинация функций Эйнштейна-Планка не используется. В настоящий момент нет теории теплоемкости

для жидкости, экспериментальные данные сглаживаются полиномами, коэффициенты которых подбираются МНК.

1.2 Термическая стабильность ИЖ с катионом на основе имидазола

1.2.1 Оценка термической стабильности ИЖ

При прогнозировании высокотемпературных процессов с участием ИЖ необходимо учитывать их термическую устойчивость. Ясно, что широкий интервал термостабильности ИЖ расширяет возможный спектр их применения, поскольку позволяет варьировать рабочую температуру в более широких пределах. Рост температуры может вызвать потерю массы ИЖ, которая может быть обусловлена реакциями термического разложения и испарением. Процесс испарения приводит к переходу в пар молекул ИЖ. Давление паров ИЖ при умеренных температурах 200 – 250 °С обычно не превышают 1 – 3 Па, что предполагает практически полное испарение образца массой $m \approx 30$ мг при поверхности испарения $S \approx 0,5 \text{ см}^2$ за время не более ≈ 50 с. Эта грубая оценка противоречит результатам исследования термической устойчивости ИЖ наиболее распространённым методом ТГА. Действительно, для большинства ИЖ полное термическое разложение протекает в течение нескольких минут при заметно более высоких температурах, что позволяет предполагать появление реакций термического разложения, в итоге, определяющих потерю массы ИЖ при нагревании. Это означает, что вклад испарения в потерю массы будет невелик. Реакции термоллиза могут, во-первых, приводить к разложению вещества на газообразные продукты, а во-вторых, возможно образование нелетучих в данных условиях продуктов, в этом случае реальное уменьшение массы ИЖ будет больше, чем определяемая потеря массы. С ростом температуры возрастает как число возможных реакций термоллиза, так и их скорость. В итоге, это может привести к доминированию термоллиза над испарением, и в пределе к подавлению испарения. При невысоких температурах испарение и термоллиз могут протекать параллельно и независимо, вопрос лишь в соотношении количеств ИЖ, затрачиваемых в этих процессах. Обычно термическая стабильность ИЖ исследуется методом ТГА. Но что понимать под термической устойчивостью? Какой критерий наиболее точно её определяет? Если процесс испарения, согласно сделанной выше оценке, не определяет потерю массы образца, то температуру, при которой экспериментально фиксируется изменение массы образца, можно считать температурой начала термического разложения. Однако, в контексте ТГ-опытов данное утверждение не совсем корректно. ТГА может быть проведен в изотермических или неизотермических условиях. В последнем случае нагрев образца осуществляется с постоянной скоростью, $\frac{dT}{dt} = v_{heat} = const.$ Результатом эксперимента является ТГ-кривая, которая представляет собой зависимость

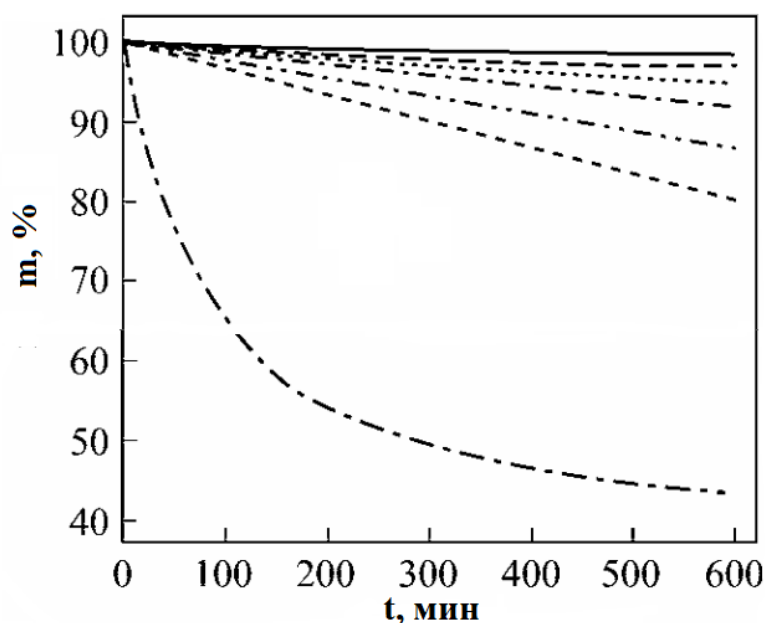
массы образца, нормированной на исходную ($\frac{m}{m_0} * 100\%$), от температуры (неизотермический режим) или от времени (изотермический режим). Для обработки данных политермических опытов также может быть использована дифференциальная ТГ-кривая, представляющая собой зависимость $\frac{dm}{dT}$ от температуры. Анализ полученных кривых позволяет рассчитать некоторые характерные температуры, на основании которых делается вывод о термостабильности ИЖ. К таким характерным температурам относят T_{onset} , T_{start} и T_{peak} [56]. При температуре T_{peak} скорость потери массы в опыте максимальна. Она соответствует минимуму на кривой $\frac{dm}{dT}$. Эта величина скорее интересна при анализе кинетики термического разложения. Температура T_{start} это температура начала потери массы. Температура T_{onset} определяется по точке пересечения касательной к ТГ кривой (обычно касательную проводят к $T = T_{peak}$) и базовой линии (то есть, когда потери массы нет, $\frac{m}{m_0} = 1$). Можно ожидать, что $T_{start} < T_{onset} < T_{peak}$. Температуры T_{onset} и T_{peak} считаются характеристиками краткосрочной термической стабильности. Оценка термической устойчивости ИЖ только по этим параметрам является оптимистичной, поскольку эти температуры всегда будут выше “истинной” температуры начала разложения. Кроме того, такие оценки зависят от условий опыта. Например, увеличение скорости нагрева образца будет сдвигать ТГ-кривые вправо, в область более высоких температур и при истинной температуре начала разложения экспериментально не фиксируется потеря массы [57]. В ранних работах T_{onset} являлась базисным параметром, относительно которого сравнивали термическую устойчивость различных ИЖ [58]. Помимо скорости нагрева, на опытные ТГ кривые оказывают влияние материал тигля, состав газа-носителя (обычно это азот или аргон; однако может быть и воздух), скорость потока газа, а также начальная масса образца. Одним из примеров влияния условий экспериментов на результаты определения T_{onset} является работа [59]. В работе методом ТГА исследовали серию трифлимидов $[C_nClm][NTf_2]$ ($n = 2, 3, 4$) при различных начальных массах образцов, в разной атмосфере (воздух или азот) в изотермических и неизотермических условиях. В неизотермических экспериментах варьировали также скорость нагрева. Было установлено, что определяемые T_{onset} могут различаться до 25 °С в разных газах-носителях. Увеличение начальной массы образца на 2-3 мг приводили к росту T_{onset} на 5-10 °С. Варьирование же скорости нагрева ИЖ от 1 до 20 °/мин, приводило к различию T_{onset} в 100 °С. На основании имеющихся данных можно отметить общее положение для ИЖ с катионом $[C_nClm]$: параметры краткосрочной термической стабильности, T_{onset} и T_{peak} , сохраняют различие при изменении скорости нагрева образца и характера среды, [57], [60], [61], [82].

Отсюда вытекает, что к оценке термической стабильности, выполненной методом ТГА, следует относиться с осторожностью, поскольку варьирование перечисленных начальных условий может изменять характерные температуры в весьма широком интервале. По всей видимости, T_{onset} можно рассматривать лишь как весьма смелую оценку термостабильности ИЖ, при этом нужно понимать, что реальная температура, при которой начнет происходить потеря массы ИЖ будет существенно меньше, чем T_{onset} . К достоинствам этой оценки можно отнести ее доступность: можно достаточно легко определить данный параметр для новых ИЖ и сравнивать термостабильность образцов между собой. Не стоит забывать, что для подобного сравнения эти величины следует определять в близких условиях; в литературе, к сожалению, при сопоставлении температур T_{onset} не всегда указывают параметры экспериментов.

Если ИЖ используется в высокотемпературном процессе в течение длительного промежутка времени, то в конечном счете необходима надежная информация о том, в течение какого промежутка времени не будет происходить потери массы образца. Как уже было отмечено, реальная температура начала разложения ИЖ будет ниже, чем оцененная в ТГ-экспериментах. Для оценки долгосрочной термостабильности ИЖ в литературе обычно предлагаются следующие величины. Первая из них это температура $T_{z/y}$, при которой разложится доля z от исходной массы образца за время y . Впервые данный параметр для характеристики термостабильности ИЖ был предложен авторами [62]. Стоит отметить, что описанная далее последовательность действий для определения $T_{z/y}$ корректна для тех ИЖ, для которых характерно разложение по псевдонулевому порядку в достаточно широком интервале температур. Экспериментальные зависимости потери массы образца (Рисунок 8) преобразуются в зависимости от времени степени конверсии, α , т.е. доли массовых потерь от начальной массы. Проводится серия ТГ-экспериментов при различных температурах в изотермическом режиме. Для каждого опыта определяется константа скорости k общего термоллиза образца при заданной температуре, которая численно равна тангенсу угла наклона прямолинейного участка, $\frac{d(\alpha)}{dt} = k$. Далее, для каждой температуры определяется время, необходимое для достижения заданной степени конверсии $\alpha = z$. Например, если $z = 0,01$, то в этот момент времени ($t_{0,99}$) масса образца составляет 0,99 от исходной массы m_0 . Поскольку время $t_{0,99}$ и константа скорости k связаны соотношением: $t_{0,99} = \frac{z}{k}$, а k подчиняется уравнению Аррениуса, $k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$, то зависимость $t_{0,99}(T)$ также будет экспоненциальной: $t_{0,99} = a \cdot \exp(-\frac{T}{b})$; b и a const. Экстраполируя экспериментальную зависимость до заданного времени y (например, 10 часов), определяют параметр $T_{0,01/y}$.

Ясно, что попытка определения из данной зависимости температуры устойчивости в течение большого промежутка времени, будет приводить к потере точности [63]. Обычно определяют величину $T_{0,01/10h}$ [58]. Если же разложение ИЖ не подчиняется псевдонулевому порядку, то величину $T_{0,01/10h}$ можно приблизительно определить подбором в серии изотермических экспериментов. Понятно, что эта процедура трудоемкая. Например, известно, что для дицианамин 1-бутил-3-метил имидазола кривая потери массы не является линейной функцией времени уже при относительно низкой температуре 170 °C (443 K), (рисунок 8) [64]. Из общих соображений ясно, что начальные участки изотермических ТГ-кривых будут линейны, и точка, соответствующая 1% потери массы образца в этот интервал попадет, а значит определение величины $t_{0,99}$ возможно. Тем не менее становится ясным, что

$T_{0,01/10h}$ не всегда представляет надежную оценку термостабильности ИЖ. Она будет завышенной, когда разложение ИЖ при опытных температурах не описывается псевдонулевым порядком в широком интервале температур. Однако при проведении реальных



высокотемпературных процессов с ИЖ, требуется ее

стабильность в течение существенно большего промежутка времени, нежели 10 часов. Иногда приводятся $T_{z/y}$ отличные от $T_{0,01/10h}$, но обычно варьируется величина z: рассматривается 2-х или 10 % потеря массы в течение все тех же 10 часов [59].

Как уже было отмечено, попытка определить $T_{z/y}$ для большего промежутка времени, например, на 8000 часов, который соответствует промышленному году в западных странах, $T_{0,01/8000}$ приведет к некорректной величине. Подбор такой температуры в изотермических экспериментах принципиально возможен, однако потребует неадекватных временных затрат. Еще одним методом оценки долгосрочной термической стабильности ИЖ является определение температуры MOT (англ. *maximum operation temperature*) [65]. В работе

рассматривается моделирование ТГ-кривых на примере конкретной ИЖ $[\text{C}_4\text{ClIm}][\text{NTf}_2]$ в изотермическом и неізотермическом режимах. Рассчитанные кривые сравниваются с экспериментальными данными. Потеря массы ИЖ обусловлена испарением и термическим разложением, скорости обоих процессов моделируются своими уравнениями. При этом полагается, что при низких скоростях нагрева (до $4^\circ/\text{мин}$) основной вклад в скорость потери массы вносит испарение, а при высоких ($>4^\circ/\text{мин}$) – термолиз. В рамках этого подхода термическое разложение описывается реакцией псевдопервого порядка, имеется ввиду, что $\frac{dm}{dt} = k \cdot m$, а константа скорости определяется по уравнению Аррениуса, $k = A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$. Частотный фактор и энергию активации определяют экспериментально в опыте с высокой скоростью нагрева, когда вкладом испарения в потерю массы можно пренебречь: $\frac{dm}{dt} = m \cdot A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$. Напомним, что в данном случае рассматривается скорость потери массы в неізотермических условиях, температура в каждый момент времени своя, однако кинетические параметры полагаются одинаковыми для всех температур. Далее если рассматривается применение ИЖ в закрытой системе при постоянной температуре, то можно пренебречь вкладом испарения в потерю массы образца, тогда по рассмотренному уравнению можно определить температуру, при которой за 8000 часов произойдет убыль массы ИЖ на 1%, и эта температура и обозначается за температуру MOT. Естественно, как и в случае с $T_{z/y}$, можно оценить и время, за которое достигается иная степень разложения. Таким образом, по результатам быстрых по времени неізотермических ТГ экспериментов предполагается оценить долгосрочную термическую стабильность ИЖ. В отличие от рассмотренной выше оценки термостойкости, здесь не нужно проводить серию изотермических экспериментов, однако вряд ли здесь будет достигнут существенный выигрыш по времени, поскольку в опытах с постоянной температурой требуется достижение лишь потери массы в 1%. Однако, данный способ принципиально несет в себе те же недостатки, что и предыдущий: также требуется соответствие опытных данных определенной модели в широком интервале температур, точно также происходит экстраполяция уравнения $\frac{dm}{dt} = m \cdot A \cdot \exp(-\frac{E_a}{RT})$, описывающего скорость потери массы, на большие времена. Судя по всему, данный параметр долгосрочной термостабильности ИЖ по сравнению с $T_{z/y}$ пользуется меньшей популярностью, по крайней мере, примеры его расчета можно найти в меньшем числе источников, например [43], [66], [71], [74] и [83]. Интересно, что параметр MOT был также применен для оценки термической устойчивости и смесей ИЖ [67]-[68]. MOT была определена при различных составах, как и ожидалось,

увеличение доли более термостойкой ИЖ в смеси, приводило к общему увеличению термостабильности.

В конечном счете, и температура $T_{0,01/10h}$, и температура MOT, являются лишь оценками долгосрочной термической стабильности ИЖ. В обоих случаях происходит экстраполяция экспериментальных данных к требуемой температуре. Однако, термическую устойчивость ИЖ возможно характеризовать и методом ВТМС [69], [70]. Для применения данного метода давление ИП и продуктов термоллиза не должно превышать значений порядка 10 Па. Наличие в установке масс-спектрометра позволяет следить *in situ* за изменениями состава газовой фазы. Температура, выше которой наблюдается появление продуктов термического разложения, считается нижним пределом термостабильности. Если в газообразной и конденсированной фазах нет продуктов термоллиза, то давление насыщенного пара ИЖ остается постоянным в течение длительного промежутка времени. Можно ожидать, что и в реальном изотермическом процессе ИЖ будет долго оставаться в системе, поскольку единственный путь потери массы – испарение. В ряде случаев методом ВТМС возможно количественное описание термоллиза и испарения ИЖ, но разделить эти два процесса путем понижения температуры не всегда удастся. Важным представляется то, что методом ВТМС можно установить конкретные пути потери массы ИЖ, тогда как в рамках ТГ-измерений исследуется брутто-процесс. В настоящей работе, термическая стабильность определяется методом ВТМС, в условиях, когда измерения проводятся при пониженном внешнем давлении порядка 10^{-5} Па.

Помимо температуры, на термостойкость может оказывать влияние и внешнее давление. Отметим, что влияние давления на термостабильность ИЖ освещено в литературе скудно. Интересными представляются результаты [72]. Методом ТГА (неизотермический режим) оценивали параметры термической устойчивости ИЖ $[C_nCl_m][NTf_2]$ ($n = 1...3$) при давлениях 0,005, 50 и 5000 Па, прочие параметры экспериментов были одинаковыми. Установлено, что повышение давления сдвигает ТГ-кривые в область более высоких температур, причем разница между T_{onset} в опытах с давлением 0,005 и 5000 Па достигает 150 °С. Интересно также, что в работе было предложено уравнение, которое связывает температуру T_{onset} с внешним давлением и температурой кипения ИЖ под данным внешним давлением. Теоретически, если известна температурная зависимость давления пара ИЖ, то можно попытаться оценить T_{onset} при пониженном давлении.

1.2.2 Влияние структуры ИЖ на термостабильность

В предыдущем разделе были рассмотрены количественные параметры, характеризующие термическую стабильность ИЖ. Интересно выделить связь структурно-свойства ионных жидкостей в контексте термической устойчивости. Действительно, ионные жидкости довольно сильно различаются по этому свойству. Отмечено, что для ИЖ с катионом имидазолия анион оказывает существенное влияние на термостойкость и, в частности, определяет механизм термоллиза. Как известно, подобные ИЖ под действием температуры преимущественно подвержены термоллизу по S_N2 механизму [73]. Если рассмотреть ИЖ с одинаковым катионом на основе имидазола, то их термическая устойчивость прямо коррелирует с нуклеофильностью аниона: чем сильнее нуклеофил, тем термодинамически более выгодна соответствующая реакция, тем меньше температуры T_{onset} и $T_{0,01/10h}$. Например, термическая устойчивость ИЖ с катионом $[C_4CIm]$ уменьшается в ряду, как $BF_4^- > DCA > NO_3^- > Ac$ [60]. Для ИЖ с катионами $[C_2CIm]$ и $[C_4CIm]$ и галидными противоионами, термостойкость убывает, как $Cl^- > Br^- \approx I^-$ [71], [74]. Представленные ряды термостойкости коррелируют с нуклеофильностью аниона. Термостабильность ИЖ в приведенных рядах сравнивалась по температурам T_{onset} и $T_{0,01/10h}$, измерения были проведены в атмосфере азота. Интересно отметить, что нередко ряды термостойкости ИЖ с разными катионами (производные на основе имидазола, пиридина, пирролидина и др.) оказываются одинаково расположены в зависимости от аниона [58]. Какого-то общего количественного объяснения этому нет, принято считать, что в целом термостабильность определяется взаимодействием между катионом и анионом, а не только «индивидуальной» термической устойчивостью аниона и катиона. Дополнительное связывание катиона и аниона, например, водородными связями, может повысить термостойкость ИЖ: так, взаимодействие анионов жирных кислот (пальмовой, стеариновой и др.) с ОН-замещенным имидазольным фрагментом обуславливает большую термостабильность подобных ИЖ. В ИЖ с анионами жирных кислот и имидазольным катионом не функционализированным ОН группой, T_{onset} и $T_{0,01/10h}$ оказываются ниже на 20 °C [75]. Аналогичная картина наблюдается и в случае ИЖ с анионом $[NTf_2]$ [76]. В то же время, для ИЖ с анионом $[BF_4]^-$ и катионом $[C_2CIm]$ с ОН группой и без, оказывается, что температура T_{onset} ИЖ без гидроксильной группы выше на 40 °C [56]. Можно ожидать, что чем более выражено связывание катиона и аниона ИЖ, тем соединение более термически устойчиво.

Введение алкильных заместителей в 1,3-замещенное имидазольное кольцо обычно приводит к повышению термостойкости ИЖ. Это можно увидеть на примере ацетатов

$[C_2CCIm][Ac]$ [77] или тетрафторидов бора [78]. Метилированные в C2 положение ИЖ характеризуются большими T_{onset} . По всей видимости, трудно дать общее объяснение этим экспериментальным данным, в каждом конкретном случае можно предложить свое объяснение. Например, в случае ацетатов показано, что при термоллизе $[C_2CIm][Ac]$ образуется карбен, вследствие атаки нуклеофила по C2 кислому протону имидазольного кольца. Ввод метильной группы в C2 положение делает невозможной реализацию этого механизма, альтернативный путь оказывается менее выгодным и ИЖ более термостойка [77]. Однако, в случае хлорида, замещенная ИЖ $[C_4CCIm][Cl]$ оказывается чуть менее термостабильной по сравнению с $[C_4CIm][Cl]$: 257 °C [56] против 268 °C [79]. Вероятно, и в этих ситуациях можно отталкиваться от межионного взаимодействия: ввод заместителя в имидазольное кольцо меняет распределение электронной плотности, тем самым реализуется иная упаковка катионов и анионов в структуре, в данном случае структура характеризуется более слабым взаимодействием.

Увеличение длины алкильного заместителя в имидазольном кольце $[C_nCIm]$, как правило, приводит к уменьшению термостойкости. Это характерно, например, для галогенидных ИЖ [76], для трифлимов [80] и для ацетатов [77]. Во всех перечисленных случаях оказывается, что большая длина алкильного заместителя на азотном атоме приводит к понижению термической устойчивости. Подобный эффект выполняется и для ИЖ трифлимов с метильным заместителем в C2-положении $[C_nCCIm]$: большая длина алкильной группы понижает термическую устойчивость веществ [80]. Нитраты с катионом $[C_nCCIm]$ показывают схожую термостабильность: рост числа n сдвигает изотермические ТГА кривые в область более низких температур. (Начальные массы образцов почти одинаковы, опыты проведены в атмосфере азота) Здесь интересно отметить, что оцененные параметры T_{onset} и $T_{0,01/10h}$ ведут себя не так: например, для ИЖ с катионом $[C_4CCIm]$ оба параметра выше, чем у $[C_1CCIm]$ [81]. Подобная картина наблюдается и для хлоридов $[C_nCIm]$ ($n = 1 \dots 6$): краткосрочная термическая стабильность и долгосрочная изменяются отлично друг от друга [57]. Это является еще одним напоминанием о том, что данные температуры, которыми принято оценивать долгосрочную стабильность ИЖ, это лишь оценка, которая не всегда достоверна. По всей видимости, рост длины углеродной цепи в $[C_nCCIm]$ затрудняет протекание реакций термоллиза, как по S_N2 , так и по $E2$ механизмам [76]. Правда отметим, что увеличение длины заместителя не приводит к монотонному возрастанию термостабильности: обычно происходит рост до $n = 5-8$, после чего наблюдается либо небольшой спад, либо остается примерно постоянной [56], [58], [84]. Если заместитель на (1) атоме N в имидазольном кольце оказывается разветвленным, то

происходит снижение термической устойчивости: так, для ИЖ с различными анионами (галогениды, BF_4 , PF_6 и др.) оказалось, что температуры T_{onset} увеличиваются в ряду $[\text{i-BuMIm}] < [\text{i-PrMIm}] < [\text{PrMIm}] < [\text{EtMIm}]$ [85]. Вероятно, это связано с тем, что разветвленная алкильная группа способствует протеканию термолита по E2-механизму. Схематично упомянутые механизмы термолита приведены на рисунке 9. К сожалению, в работе не были

оценены параметры долгосрочной термической стабильности и не были произведены изотермические эксперименты, однако приведенные экспериментальные данные не выглядят неожиданными [85].

В литературе не так много работ, посвященных исследованию термического поведения дикатионных (с катионом вида $[\text{C}_n(\text{MIm})_2]$) ИЖ на основе имидазола. Отметим, что подобные ИЖ характеризуются большей термической устойчивостью, по сравнению с аналогичными ИЖ с катионом $[\text{C}_n\text{MIm}]$ [84] (анионы: BF_4^- , NO_3^- , NTf_2^-). При невысоких температурах данные вещества представляют собой вязкие жидкости, причем температуры замерзания ниже, чем у соответствующих моно-катионных ИЖ. По всей видимости, малые значения свободного объема жидкости (высокая плотность) приводит к реализации клеточного эффекта: происходит быстрая рекомбинация радикалов, образующихся в системе при повышении температуры [84]. Ацетаты дикатионных ИЖ также оказываются более термически устойчивыми, по сравнению с ацетатами $[\text{C}_n\text{CIm}]$ ($n = 4 \dots 8$), однако рост числа атомов углерода, связывающих имидазольные кольца, отрицательно сказывается на параметрах краткосрочной термической стабильности [86]. Возможно, подобные сопоставления не совсем корректны: в ИЖ с катионом $[\text{C}_n\text{CIm}]$ алкильный заместитель связан только с одним имидазольным кольцом. Тем не менее, фактом является то, что разница между температурами T_{onset} может достигать здесь 100°C . Введение объемных кремний-содержащих органических заместителей в 1N имидазольного кольца приводит к существенному возрастанию термостойкости ИЖ, подобные образцы также характеризуются высокими значениями плотности и вязкости [87].

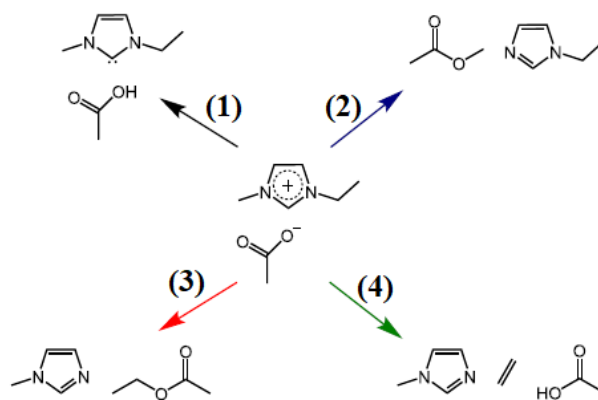


Рисунок 9. Механизмы термолита на примере ИЖ $[\text{EtMIm}][\text{CH}_3\text{COO}]$. (1) – механизм с образованием карбена, (2) и (3) – механизмы нуклеофильного $\text{S}_{\text{N}}2$ замещения и (4) – E2-механизм элиминирования [76].

Таким образом, влияние природы ИЖ на ее термостабильность является сложным. Состав ИЖ определяет потенциально возможные пути ее разложения. Однозначно, что термическая стабильность – это характеристика, которая является управляемой, поскольку дизайн структуры ИЖ позволяет получать образцы с требуемыми параметрами термостабильности.

1.2.3. Кинетика термического разложения ИЖ

В подавляющем большинстве источников, кинетика термолиза ИЖ исследуется методом ТГА, как в изотермическом, так и неізотермическом режимах. В этом случае эксперимент проводится до полной потери массы образца. В кинетике гетерогенных реакций для оценки скорости термолиза принято использовать степень превращения (конверсии) образца: $\alpha = \frac{m(t)}{m_{therm}}$ (где $m(t)$ – потеря массы образца к моменту времени t , m_{therm} – потеря массы образца за всё время термолиза) [88]. В этом случае за скорость принимается производная $\frac{d(\alpha)}{dt}$, показывающая как быстро происходит превращение исходного образца в продукты. В методе ТГ экспериментально измеряется общая потеря массы $m(t)$, поэтому и степень конверсии, и скорость, α и $\frac{d(\alpha)}{dt}$, легко определяются.

Естественно, что при таком подходе нельзя учесть ни возможные различные пути термолиза, ни испарение: экспериментальные данные позволяют рассчитать лишь общую скорость потери массы ИЖ.

В рамках этой концепции скорость реакции (при постоянной температуре) выражается уравнением:

$$r = \frac{d(\alpha)}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Здесь k – константа скорости реакции, $f(\alpha)$ – функция, зависящая от степени превращения, называемая кинетической моделью реакции, A – предэкспоненциальный множитель и E_a – энергия активации Аррениуса. В случае неізотермических экспериментов с постоянной скоростью нагрева $\frac{dT}{dt} = v_{heat} = const$, уравнение (3) преобразуется в (4):

$$\frac{d(\alpha)}{dT} = \frac{A}{v_{heat}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Функция $f(\alpha)$ может иметь различный функциональный вид [88]. Например, нередко рассматривается модель $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n называют “порядком” реакции. Функция, описывающая модель реакции, может быть представлена в интегральном виде:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

И тогда (3) – (4) в изотермическом и неизотермическом режимах можно переписать как:

$$g(\alpha) = A \int_0^t \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dt \quad (5)$$

$$g(\alpha) = \frac{A}{v_{heat}} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Интегралы в (5) – (6) носят название “температурный интеграл” [89]. Важно отметить, что предложенные модели $f(\alpha)$, $g(\alpha)$ были выведены для описания кинетики термолиза твердых веществ, применимость этих моделей к описанию кинетики жидкой фазы имеет очевидные ограничения. Как правило, при температурах ТГ экспериментов ИЖ являются жидкими, а значит сходимость экспериментальных данных к той или иной модели скорее будет являться совпадением и не несет в себе физического смысла, заложенного в кинетическую модель.

В уравнениях (3) – (6) не фигурирует давление: обычно влиянием внешнего давления на кинетику термолиза ИЖ пренебрегают. Естественно, что при применении этого подхода к описанию кинетики методом ТГА, все кинетические параметры оказываются параметрами брутто-процесса, речь о нахождении констант скорости индивидуальных реакций не идет. При этом разумно предположить, что и сами эти реакции являются сложными (обладают собственным механизмом из элементарных стадий), а значит энергия активации и предэкспоненциальный множитель наблюдаемого процесса могут изменяться с температурой сложным образом.

Существуют различные методы обработки экспериментальных данных и в, конечном счете, определения кинетических характеристик реакции. Они основаны на принципе изоконверсии, согласно которому скорость реакции при конкретной степени конверсии α_i и заданной температурной программой нагрева образца (для не изотермических экспериментов) определяется только температурой. Применяются дифференциальные методы (метод Фридмана и Киссенджера) или интегральные методы (Флинн-Озава-Уолл [ФОУ], Киссенджер-Акахира-Суноза [КАС]). Перечисленный список интегральных

методов не является исчерпывающим, однако, как будет показано далее, их связывают общие исходные положения. Каждый из перечисленных способов имеет свои достоинства и недостатки, и выбор конкретного способа является нетривиальной задачей.

Метод Фридмана является дифференциальным способом обработки экспериментальных данных [88], [91]. Логарифмирование уравнений (3) – (4) приводит:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \Big|_{\alpha} = \ln(A \cdot f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT_{\alpha}} \quad (7)$$

$$\ln(v_{heat} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \Big|_{\alpha, v_{heat}}) = \ln(A \cdot f(\alpha)) - \frac{E_a}{RT_{\alpha, v_{heat}}} \quad (8)$$

T_{α} – температура, при которой достигнута заданная степень конверсии (изотермические опыты), $T_{\alpha, v_{heat}}$ – температура, при которой достигается заданная степень конверсии при выбранной температурной программе нагрева образца (неизотермические опыты). Энергия активации для данной степени конверсии α определяется из линейной зависимости $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \Big|_{\alpha}$ от $\frac{1}{T_{\alpha}}$ либо $\ln(v_{heat} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) \Big|_{\alpha, v_{heat}})$ от $\frac{1}{T_{\alpha, v_{heat}}}$.

Дифференциальный метод Киссинджера основан на регистрации температур, при которых достигается максимальная скорость реакции при различных скоростях нагрева [92]. При максимальной скорости реакции должно быть $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$, тогда дифференцируя (4) (Считаем, что $T = f(t)$; $\frac{dT}{dt} = v_{heat}$, тогда условие $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ эквивалентно $\frac{d\alpha}{dT} = 0$):

$$\frac{E_a \cdot v_{heat}}{R \cdot T_{max}^2} = A \cdot \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \Big|_{max} \cdot \exp \left(\frac{-E_a}{R \cdot T_{max}} \right) \quad (9)$$

Уравнение (9) легко линеаризуется:

$$\ln \left(\frac{v_{heat}}{T_{max}^2} \right) = \ln \left(- \frac{A \cdot R}{E_a} \cdot \left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \Big|_{max} \right) - \frac{E_a}{R \cdot T_{max}} \quad (10)$$

T_{max} в (9) – (10) означает температуру, при которой достигается максимальная скорость реакции, в выражении $\left(\frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right) \Big|_{\alpha_{max}}$ индекс max означает, что значение производной берется при значении степени конверсии, достигнутому при $T = T_{max}$. Проводится серия экспериментов с различными скоростями нагрева, определяются температуры, при которых достигнута максимальная скорость реакции, тангенс угла наклона прямой в осях $\ln \left(\frac{v_{heat}}{T_{max}^2} \right)$ от $\frac{1}{T_{max}}$ позволяет определить энергию активации. Ограничением метода является то, что

при выводе (8) было заложено, что $\frac{df(\alpha)}{d\alpha}$ не зависит от v_{heat} , тогда как это справедливо далеко не для любой $f(\alpha)$. Это значит, что несмотря на то, что метод не требует явного задания модели реакции, он тем не менее накладывает ограничения на возможные $f(\alpha)$. К недостаткам рассмотренных дифференциальных методов, следует отнести требуемое численное дифференцирование экспериментальных данных, что снижает точность, а также то, что модель реакции остается неопределенной. Также определение $\frac{d\alpha}{dt}$ чувствительно к калибровке оборудования, а именно к определению базовой линии: неточность ее определения, будет неизбежно снижать надежность оценки скорости реакции. Отметим, что в данных способах не производится никаких математических оценок.

Интегральные методы фактически основаны на уравнениях (3) – (6). В случае проведения серии изотермических ТГА-опытов, возможно определение кинетических параметров по уравнениям (3) и (5). Температурный интеграл имеет аналитическое решение. Объединяя (3) и (5) и беря логарифм от левой и правой частей:

$$\ln(t_{\alpha,i}) = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A}\right) - \frac{E_a}{RT_i} \quad (11)$$

Измеряя время достижения заданной степени конверсии $t_{\alpha,i}$ при данной температуре T_i легко находится энергия активации [57]. Однако, применение подобного метода, может быть затруднительно, поскольку при низких температурах большие степени конверсии могут быть достигнуты за очень большое время, а малые степени конверсии при высоких температурах будут достигаться быстро, при этом интервал температур и степеней конверсии должен быть широким. Можно ожидать, что экспериментальные точки при построении зависимости (11) будут неравнозначны по достоверности, что неизбежно снизит точность определения энергии активации.

Данного затруднения можно избежать, если проводить серию неизотермических ТГА-опытов с различными скоростями нагрева, (уравнения (4) и (6)), однако в этом случае температурный интеграл в (6) не имеет решения в элементарных функциях. Соответственно, интегральные изоконверсиальные методы в конечном счете основываются на оценке температурного интеграла в (6). Выражение (6) может быть представлено, как:

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} = \frac{A}{v_{heat}} \int_0^T \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{v_{heat}R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx \quad (12)$$

В (12) $x = \frac{E_a}{RT}$. В литературе предложены различные оценки температурного интеграла в (10). В зависимости от выбора оценки, (10) может быть линеаризовано в различных осях,

после чего возможно определение энергии активации. Однако, как показано в [93], все эти оценки приводят к линейным формам вида:

$$\ln\left(\frac{v_{heat}}{T^k}\right) = -\frac{qE_a}{RT} + C \quad (13),$$

к, q – константы. Определение энергии активации сводится

к проведению экспериментов с различными скоростями нагрева, по достижению заданной степени конверсии образца. Далее энергия активации определяется из тангенса угла наклона зависимости $\ln\left(\frac{v_{heat}}{T^k}\right)$ от $\frac{1}{T}$, температура здесь та, при которой была достигнута заданная степень конверсии при данной температурной программе. При этом модель реакции ($f(\alpha)$) и стерический фактор содержатся в константе C . Так, в методе КАС $k = 2$, $q = 1$ [94], в методе ФОУ $k = 0$, $q = 1,0518$ [95]. В [93] предложена своя оценка интеграла, которой соответствует $k = 1,92$ и $q = 1,0008$, метод Старинка, при этом точность оценки выше, чем в методах КАС и ФОУ. В рекомендациях ICTAC (*англ Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*) справедливо указывается, что перечисленные изоконверсиальные интегральные методы по своей сути отличаются лишь точностью оценки температурного интеграла в (10). Если пытаться обрабатывать экспериментальные данные предложенными способами, то энергии активации будут получаться отличными друг от друга, однако это отличие вызвано математическими причинами и физического смысла в этом нет. А значит логично обрабатывать экспериментальные данные лишь одним из методов, причем отдать предпочтение наиболее точному из них, а это метод Старинка [88]. Хотя в литературе и встречаются примеры сравнений энергий активации КАС и ФОУ [89].

Общей проблемой интегральных изоконверсиальных методов является то, что существенная зависимость энергии активации реакции от степени конверсии приводит к систематической ошибке в ее определении. В этом случае возможно применение метода Вязовкина, в котором учитывается зависимость энергии активации от степени конверсии, соответственно получаемое значение энергии активации, оказывается точнее, по сравнению с другими интегральными методами [96].

Подчеркнем, что разложение ИЖ в разных температурных интервалах, может протекать по различным механизмам, а значит, определяемые кинетические параметры описывают лишь брутто-процесс потери массы образца. По получаемым значениям энергии активации и ее возможной зависимости от конверсии и температуры, можно делать выводы о стадийности разложения. Отметим, что некоторые авторы по результатам ТГА-экспериментов, даже оценивают термодинамические характеристики суммарного процесса [97], [98]. Помимо этого, интегральные изотермические способы позволяют предположить возможную модель реакции $f(\alpha)$, путем сравнения экспериментальных и расчетных (с

заданной $f(\alpha)$) данных. В литературе, чаще всего применяют неизотермические методы определения энергий активации разложения ИЖ, примеры изотермических исследований встречаются реже. Сравнивая результаты кинетических исследований, авторы порой делают выводы о влиянии структуры на величину энергии активации [76]. Есть примеры, где авторам на основании неизотермических ТГА-экспериментов удалось установить механизм термолита ИЖ [74], [99], но гораздо чаще по постоянной энергии активации, при определенных значениях степени конверсии, можно лишь делать выводы о стадийности термолита в данной области кинетической кривой [56], [100], [101], [102].

Таким образом, одних лишь кинетических ТГА-исследований недостаточно для установления механизма термолита ИЖ. Обычно взаимосвязь энергий активации и структуры ИЖ носит сложный характер [57], [71], [76], [84]. Вероятно, связано это с тем, что ИЖ в гомологических рядах могут подвергаться термолиту по разным путям. Поэтому корреляции между строением ИЖ и наблюдаемыми кинетическими параметрами, являются скорее эмпирическими. Судя по всему, к настоящему моменту нет общего подхода к описанию термолита именно жидкого состояния вещества. Напомним, что метод ТГ, был изначально предложен для описания кинетики разложения твердых тел. В ряде исследований параллельно с ТГА, проводится масс-спектральный анализ продуктов разложения, однако его результаты могут быть неоднозначными, поскольку нет гарантии, что вид масс-спектра соответствует именно продуктам термолита, образованным из ИЖ при данной температуре в данный момент времени [71], [74], [108]. Интересной представляется реализация такой последовательности: (1) установить механизм термолита выбранной ИЖ в определенном интервале температур, (2) описать кинетику отдельных реакций термолита. Теоретически для этого может быть пригоден метод ВТМС, однако для получения именно энергии активации, по крайней мере, на начальном этапе исследований, необходимо проводить длительные эксперименты в широком температурном интервале, что требует больших временных затрат. Ограничением метода является верхний порог давлений продуктов термолита, ≈ 10 Па, который, как правило, превышает при больших температурах. Однако, если удастся надежно установить состав газообразных продуктов разложения и измерить их давления, то в области начальных участков кинетических кривых (когда скорость постоянна), возможен расчет констант скоростей реакций. В настоящей работе это было сделано для двух ИЖ, примеров подобных исследований в литературе не найдено.

1.3. Термодинамические параметры и термическая стабильность объектов исследования

1.3.1. Хлорид 1-этил-3-метил имидазолия

В литературе практически нет данных по теплоемкости конденсированной фазы [EtMIm][Cl]. Сведения, по всей видимости, ограничиваются результатами одной работы и назвать их исчерпывающими нельзя [103]. Работа посвящена изучению свойств тройной системы: [EtMIm][Cl] + LiBr + H₂O; исследование же индивидуальной теплоемкости [EtMIm][Cl] представляло второстепенную задачу. Теплоемкость была оценена в 5 точках из температурного интервала 293,15 – 373,15 К: 3 точки для твердого вещества, 2 для жидкости. Измерения проводились на микрореакционном калориметре, заявленная погрешность 2,7 %.

Традиционные ТГ-исследования термостабильности представлены в работах [57], [71], [85]. Методом ТГ определена температура T_{onset} : 242, 267, 280 и 286 °С при скоростях нагрева 1, 5, 10 и 20 °/мин, соответственно. Измерения проводились в атмосфере аргона со скоростью подачи газа 100 мл/мин. МОТ составила 76 °С [71]. На основании общих сведений о механизме термоллиза ИЖ и собственных масс-спектров ЭУ, авторы предположили, что продуктами термоллиза являются 1-этилимидазол, 1-метилимидазол, хлорметан и этилхлорид [71]. Была оценена энергия активации по методу КАС [71]. По данным же [85], T_{onset} составляет 281 °С при скорости нагрева 20 °/мин, опыты проводились в атмосфере азота, величина потока газа не приведена. Более полные данные представлены в [57]. Предварительно образец высушивался 2 часа при 100 °С, после чего проводился нагрев образца с необходимой скоростью (неизотермический режим) или нагрев до заданной температуры и выдерживание при ней (изотермический режим). T_{onset} составила 256, 263, 269, и 282 °С при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 °/мин, соответственно. Видно, что в атмосфере азота наблюдаемые температуры начала разложения лежат ниже, по сравнению с данными, полученными в среде аргона. Не исключено, что эти различия связаны с предварительной сушкой в приборе при 100 °С, хотя авторы и заявляют эту температуру, как “безопасную”. Также были проведены изотермические ТГА-эксперименты, для [EtMIm][Cl] при 175 °С за 10 ч. происходит ≈ 40 % потеря массы, а при температуре 150 °С за это же время ≈ 2 -3 %, (рисунок 10). В работе также была определена

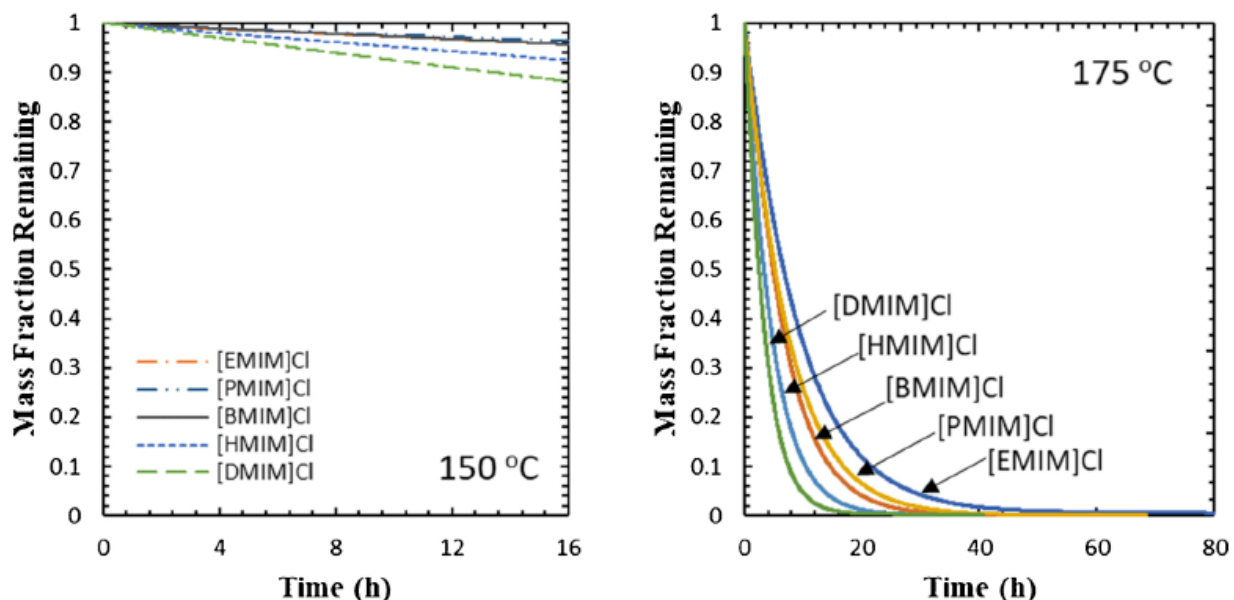


Рисунок 10. Зависимость массы ИЖ от времени при изотермических ТГА-экспериментах [57].

энергия активации брутто-процесса потери массы образца, причем и дифференциальными и интегральными методами.

Термодинамические параметры испарения получены методом QCM-Ленгмюра [51]. Измерения проводились при температурах 403 – 453 К, определены давления пара и энтальпия испарения $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$. Энтальпия $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ определена и методом ТГА в интервале 403 – 462 К [51]. Любопытно, что интервалы температур практически совпадают, при этом значения энтальпий отличаются друг от друга на ≈ 5 кДж/моль. Пересчет энтальпии к 298,15 К включал процедуру оценки ΔC_p^{g-l} по зависимости этой разницы от числа атомов углерода в алкильной группе [54]. Подробное сравнение результатов этой работы с нашими ВТМС данными будет представлено в разделе 3.2.3.

1.3.2. Хлорид 1-бутил-3-метил имидазолия

Тщательный анализ источников, показал, что информация о теплоемкости [BuMIm][Cl], измеренной методом АК, представлена лишь в [104]. Измерения проводились на адиабатическом калориметре в интервале температур 5 – 380 К, точность составила $\approx 1\%$ при $T < 10$ К, $0,5\%$ при $10 < T < 30$ К и $0,1\%$ при $T > 30$ К. Установлена температура плавления = 341 К, определена энтальпия плавления $\Delta_{melt}H_{T_m}^0 = 25,86 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ и энтропия плавления $\Delta_{melt}S_{T_m}^0 = 77,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$. Отметим, что речь идет о теплоемкости кристалла орторомбической сингонии, известно существование метастабильной моноклинной фазы [105]. При охлаждении жидкого образца со скоростью $2^\circ/\text{мин}$, ИЖ не кристаллизуется при температуре $T_m = 341$ К, а существует в виде метастабильной переохлажденной жидкости вплоть до 5 К. При обратном подъёме температуры образец стекловался при 225 К. В этой работе впервые методом АК наблюдали стеклование ИЖ. Примечательно, что отношение

$\frac{T_{gl}}{T_m}$ близко к $\frac{2}{3}$, характерному значению для молекулярных жидкостей. К сожалению, не была проведена процедура расчета термодинамических функций: энтальпии, энтропии и энергии Гиббса твердой и жидкой фаз. Тем не менее, представленные данные по теплоемкости являются исчерпывающими, поскольку они получены с высокой точностью в достаточно широком температурном интервале. В ряде работ теплоемкость жидкой фазы была измерена методом ДСК в узком температурном интервале, однако измерение теплоемкости не входило в задачи исследований и было сопутствующим [78], [105], [106], [107]. Примечательным является лишь то, что авторы предлагали интерполяционные уравнения для своих данных по теплоемкости. В настоящей работе, мы провели расчёт термодинамических функций жидкого и твердого [BuMIm][Cl] по данным [104], а также уточнили температуру плавления образца.

Термическая устойчивость хлорида [BuMIm][Cl] изучена методом ТГ. Температура T_{onset} составляет 246 °С при скорости нагрева 10 °С в атмосфере аргона [108], 257 °С при скорости нагрева 10 °С в среде азота [56]. По ряду более ранних источников, T_{onset} составляют от 229 °С до 276 °С, что отражено в работе [56]. Изотермические исследования были выполнены только одной группой сравнительно недавно [57]. Установлено, что при 150 °С потеря массы составляет $\approx 2\%$ за 10 ч (рисунок 10), при 175 °С потеря массы уже $\approx 75\%$ за те же 10 ч, а при 200 °С происходит быстрая деградация ИЖ. В неизотермических экспериментах температуры T_{onset} составили 252, 260, 267 и 273 °С при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 °С/мин, соответственно. Как и в случае с [EtMIm][Cl], авторами определена энергия активации общего процесса дифференциальными и интегральными методами [57].

Энтальпия испарения $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ определена методами ТГА 403–462 К и Ленгмюра-QCM 423–461 К, давление пара методом Ленгмюра-QCM [51]. Отметим, что энтальпии $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$, полученные двумя методами, практически совпадают. Пересчет к 298,15 проводился авторами аналогично [EtMIm][Cl] (см. также раздел 1.3.1).

1.3.3. Метансульфонат 1-этил-3-метил имидазолия

В литературных источниках представлены данные по теплоемкости жидкой фазы [EtMIm][Ms] (ДСК) [109], [110], [111] и [112]. Заявленная точность определения 3-6 %. Теплоемкость твердой фазы, определенная методом ДСК представлена в [38]. В этой же работе было заявлено о существовании трех модификаций кристаллов, однако не удалось выявить точных условий кристаллизации каждой из них. Тем не менее, была выделена одна из этих структур и охарактеризована методом РСА. В настоящей работе впервые

определена теплоемкость [EtMIm][Ms] методом АК в интервале температур 8 – 380 К и рассчитаны термодинамические функции для состояний «жидкость» и «кристалл».

Термическая устойчивость [EtMIm][Ms] была изучена методом ТГА в работе [43]. Температура МОТ для срока 1 месяц составила 160 °С. Отметим, что традиционные температуры T_{onset} авторы не определяют. Также методом ТГА получены энергия активации и $\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$ в интервале температур 408 – 448 К, при этом изучение термоллиза и испарения происходило в существенно различных экспериментальных условиях [43]. (см. также раздел 1.2.1) Энтальпия испарения $\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$ и давление насыщенного пара определены методами ТГА 467 – 542 К и Ленгмюра-QCM 402 – 445 К [52]. Эти данные не совсем согласуются с [43], хотя температуры опытов отличались незначительно. Разность ΔC_p^{g-l} авторы [52] рассчитывали по уравнению (2), используя свои ТГА и QCM данные [54]. Первое определение энтальпии испарения для [EtMIm][Ms] выполнено методом программируемой термодесорбции с масс-спектральным анализом продуктов, однако эти данные отличны от более поздних источников [20].

1.3.4. Метансульфонат 1-бутил-3-метил имидазолия

На настоящий момент в литературных источниках не удается обнаружить сведения по теплоемкости конденсированной фазы [BuMIm][Ms]. Можно привести работу [113], где авторы изучали водные растворы этой ИЖ, и в числе прочего методом ДСК определяли теплоемкость водных растворов с различным соотношением компонентов. Есть значения теплоемкости для раствора с массовой долей ИЖ 0,9. Однако ясно, что оценка теплоемкости самой ИЖ по этим данным едва ли возможна. Наши данные по теплоемкости конденсированной фазы в температурном интервале 5 – 380 К для [BuMIm][Ms], полученные методом АК, по всей видимости, единственные на сегодняшний день.

Анализ литературы не выявил работ, в которых представлены ТГ-исследования термостабильности [BuMIm][Ms]. В упомянутой работе [52], определение $\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$ выполнено методами Ленгмюра-QCM в интервале температур 392 – 440 К и ТГА в интервале 477 – 542 К. Стоит отметить довольно существенные различия интервалов и по ширине, и по положению на температурной шкале. При разнице между T_{av} более 90°С, энтальпии $\Delta_{\text{vap}}H_{T_{\text{av}}}^0$ различаются на 1,4 кДж/моль. Расчет $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$ выполнен аналогично [EtMIm][Ms] (см. раздел 1.3.3.), причём значения энтальпий, полученных методами Ленгмюр-QCM и ТГА, расходятся на 9 кДж/моль. Давление пара [BuMIm][Ms]_(ж) определено методом QCM при 392 – 440 К [52] и, насколько нам известно, эти данные единственные. В нашей работе мы определили термодинамические параметры испарения

данной ИЖ, а также оценили температуры, при которых ИЖ начинает подвергаться термолизу и определили возможные продукты термического разложения.

(***)

Итак, в литературном обзоре были кратко рассмотрены методы оценки термической стабильности и кинетических параметров реакций термического разложения ИЖ, описаны методы определения термодинамических параметров испарения этих труднолетучих веществ, а также приведена информация об экспериментальных методах определения теплоемкости ИЖ и расчете на основе этих данных термодинамических функций для конденсированной фазы. Можно заметить, что термодинамические параметры испарения в подавляющем большинстве случаев определяют для заведомо термически устойчивых ИЖ, для которых даже по данным ТГА температуры T_{onset} сильно превышают 300 °С. Причем, определяют энтальпию испарения чаще всего методом ТГА, ограничения которого для такого применения были обсуждены. Давление пара этим способом можно определить лишь косвенно. Энтальпия испарения для термически нестойких ИЖ представлена в литературе фрагментарно, а в случае $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ это и вовсе единичные примеры, выполненные методами ТГА и Ленгмюр-QСМ. Давления пара определены экспериментально только методом Ленгмюр-QСМ и при невысоких температурах. При этом вопрос о влиянии термического разложения на испарение для указанных соединений остается открытым. Безусловно, термолиз/испарение $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ требует тщательного анализа состава газовой и жидкой фаз. Отметим, что ТГА-данные для ИЖ $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ представлены в гораздо меньшем числе источников, по сравнению с хлоридами, а для $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ их нет вовсе. Ясно, что обе жидкости термически стабильнее хлоридов, но температурный интервал их термостабильности существенно меньше, чем, например, заведомо термостойких трифлимидов $[\text{C}_n\text{ClIm}]$. Также нет информации о возможных продуктах термического разложения.

Для оптимизации технологических процессов с участием ИЖ требуются данные по их термодинамическим параметрам. Расчет химических и фазовых равновесий требует данных об энергии Гиббса вещества, а первичным свойством является теплоемкость. Мы не говорим сейчас об определении теплоемкости газа, что само по себе является непростой задачей, но даже надежная информация о теплоемкости конденсированной фазы ИЖ встречается нечасто. В подавляющем большинстве случаев (см. раздел 1.1.2), исследования проводятся методом ДСК в узком температурном интервале, что вносит свою лепту в итоговую погрешность. Говорить о том, что ошибка расчета самих термодинамических

функций еще выше, излишне. Для объектов же настоящей работы, даже ДСК данные являются очень ограниченными, как по точности, так и по температурам, чаще всего приводится оценка теплоемкости жидкой фазы. В случае [BuMIm][Ms] нет даже такой информации. Правда стоит отметить, что для [BuMIm][Cl] имеются надежные данные по теплоемкости, полученные методом АК, но сами термодинамические функции определены не были.

Исследование процессов/реакций, составляющих термолиз/испарение [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms], безусловно, требует чёткого поэтапного решения задач при тщательной подготовке и выполнении эксперимента. В настоящей работе, мы впервые проводим прецизионное определение теплоемкости методом АК для 3 ИЖ: [EtMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]. На основе экспериментальных значений теплоемкости проводится расчет термодинамических функций для кристалла и жидкости. Определены энтальпии плавления и уточнены температуры плавления этих соединений. Совокупностью масс-спектральных методов, методов ТГА и ЯМР мы определяем термодинамические параметры испарения указанных ИЖ, устанавливаем пути термолиза, определяем соотношение вкладов процессов термолиз/испарения в потерю массы образца. Для [EtMIm][Cl] и [EtMIm][Ms] методом ВТМС удастся количественно описать кинетику термического разложения. При этом, поскольку осуществляется контроль состава пара ИЖ в ходе экспериментов, кинетические характеристики определяются отдельно для каждой реакции термолиза.

2. Экспериментальная часть

2.1. Характеристика исследованных образцов ИЖ

В работе использовались коммерчески доступные образцы ИЖ [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]. Степень чистоты образцов, заявленная производителем, представлена в таблице 1. Все ИЖ хранили в перчаточном боксе (MBRAUN, LABstar Inc.) в атмосфере сухого аргона, остаточное содержание воды и кислорода в камере <0,01 м.д. Перед началом работ, все образцы были подвергнуты сушке в динамическом вакууме.

Таблица 1. Характеристика образцов ИЖ.

Наименование	Формула	Обозначение	Производитель	Заявленная чистота образца	Условия сушки (Т, время)	Итоговая чистота образца
хлорид 1-этил-3-метил имидазолия	$C_6H_{11}N_2Cl$	[EtMIm][Cl]	Sigma-Aldrich	>0,99	60 °C, 48 ч.	0,997 ± 0,001
хлорид 1-бутил-3-метил имидазолия	$C_8H_{15}N_2Cl$	[BuMIm][Cl]	Sigma-Aldrich	>0,99	60 °C, 48 ч.	0,998 ± 0,001
метансульфонат 1-этил-3-метил имидазолия	$C_7H_{14}N_2O_3$ S	[EtMIm][Ms]	Roth	>0,99	25 °C, 72 ч.	0,992 ± 0,001
метансульфонат 1-бутил-3-метил имидазолия	$C_9H_{18}N_2O_3$ S	[BuMIm][Ms]	ThermoFisher Scientific	>0,99	25 °C, 72 ч.	0,993 ± 0,001

Для сушки образцов использовалась вакуумная сушильная камера (BINDER GmbH). Отсутствие контакта ИЖ с влагой воздуха достигалось напуском в камеру аргона (99,998 об.%), и последующим размещением в ней стеклянных сосудов (виалы) с образцами в камеру. После чего производили откачку, осуществляли нагрев до необходимой температуры и сушили вещества в вакууме до постоянной массы (таблица 1). В итоге, после осушения потеря массы образцов составила примерно 2,5 %, дальнейшее выдерживание в камере к изменению массы не приводило. Высушенные образцы проверялись на наличие

остаточных примесей методом ДСК по протоколу ASTM E928. Итоговая чистота образцов приведена в таблице 1. Все манипуляции с образцами осуществлялись в перчаточном боксе (MBRAUN, LABstar Inc.) в атмосфере сухого аргона, с остаточным содержанием воды и аргона $<0,01$ м.д.

2.2. Вакуумная адиабатическая калориметрия

2.2.1. Вакуумная адиабатическая установка

Для измерения теплоемкости образцов использовалась автоматизированная вакуумная адиабатическая калориметрическая установка [114]. Схема установки приведена на рисунке 11. Установка состоит из адиабатического калориметра и компьютерно-измерительной системы АК-11 с персональным компьютером. Система АК-11 предназначена для программного управления процессом измерения и сбора полученной информации. Все операции по управлению калориметрическим опытом, измерению необходимых для определения теплоемкости параметров (мощность нагревателей калориметра, время протекания тока, температура калориметрической ячейки) и математическая обработка результатов проводятся по программе под управлением автоматизированной измерительной системы АК-11.

Калориметрическая ячейка состоит из цилиндрического титанового контейнера **1** (объемом 1 см^3), медной гильзы **2** с нагревателем, в которой контейнер плотно удерживается, адиабатического **3**, радиационного **7** и теплового **20** экранов, а также миниатюрного термометра сопротивления (родий + железо). Для уменьшения балластной теплоемкости калориметра (теплоемкости с пустым контейнером) термометр сопротивления **5** ($R_{273,1}=51 \text{ Ом}$) установлен на внутренней поверхности адиабатического экрана **3**. Термометр, откалиброван в МТШ-90, позволяет измерять температуру в интервале $5 - 350 \text{ К}$. Стабильность термометра и перегрев составляют $3 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ и $<4 \cdot 10^{-4} \text{ К}$, соответственно. Контейнер для образцов герметично закрывается титановой крышкой с использованием вакуумной прокладки из индия с помощью простого коллектора. В контейнер помещена платиновая фольга (масса $0,04 \text{ г}$), которая касается противоположных сторон стенки контейнера, чтобы уменьшить время, необходимое калориметру с образцом для выравнивания температуры. Для ускорения процесса выравнивания в контейнер с образцом также добавляется теплообменный газ (гелий, $p(298,15\text{К}) = (10 \pm 2) \text{ кПа}$). Разница температур между калориметром и адиабатическим экраном измеряется дифференциальной термопарой с четырьмя спаями **6**, (сплав $\text{Cu } 0,9+0,1\% \text{ Fe}$ с хромелем). Адиабатические условия в калориметре поддерживаются автоматическим контролем температуры экрана, которая должна быть равна температуре калориметра.

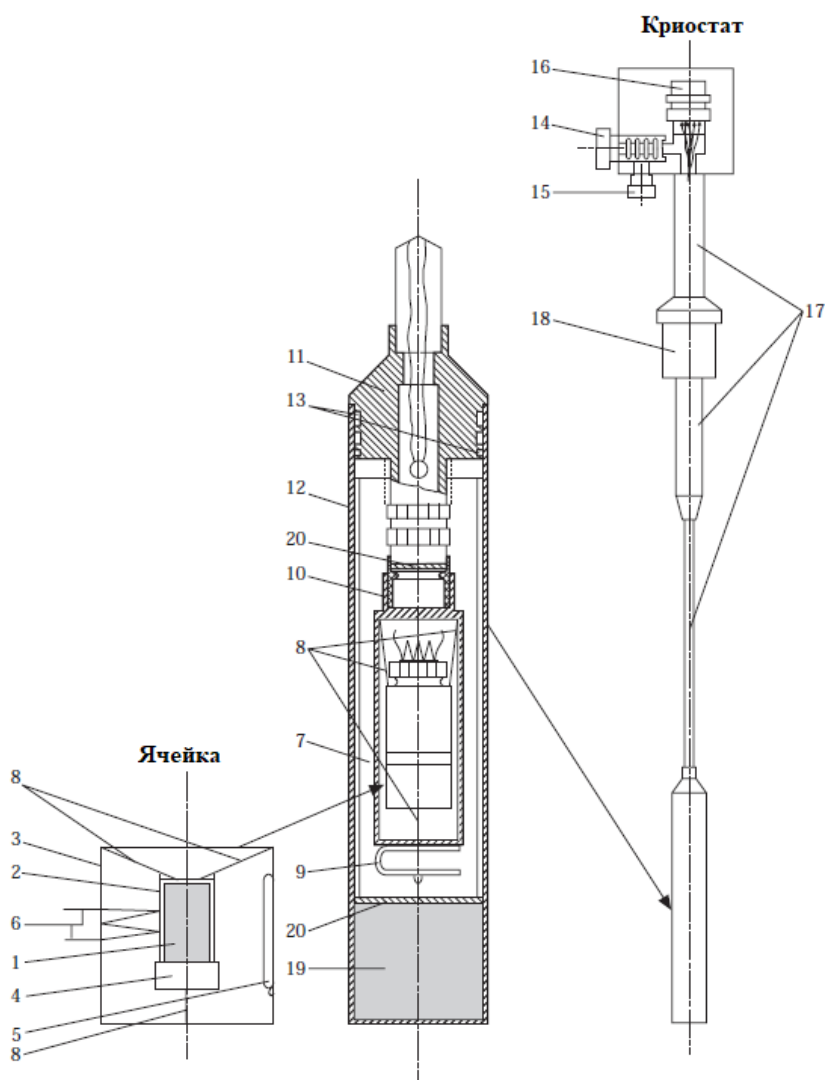


Рисунок 11. Схема калориметрической установки, [115].

Один конец термопары был закреплен на медной гильзе **2**, а другой - на внутренней поверхности адиабатического экрана **3**. На медную гильзу **2** неиндуктивно намотан манганиновый калориметрический нагреватель ($R = 300 \text{ Ом}$). Для подключения токовых и потенциальных выводов нагревателя использовалась трехвыводная схема. Поскольку сопротивления токовых выводов равны, эта схема позволяет учесть тепло, выделяющееся в проводах между калориметром и экраном. Для снижения уровня теплового излучения экран был обернут несколькими слоями лавсановой пленки **7** с алюминиевым покрытием (ACLF - аналог майлара). Медная гильза **2** подвешена внутри адиабатического экрана на трех шелковых нитях **8**, которые растягиваются пружиной **9**. Калориметрическая ячейка закреплена на эпоксидно-стеклянной трубке **10** криостата. Трубка **10** крепится к медной пробке **11** с помощью байонетного соединения. Единственной съемной частью калориметрической ячейки является контейнер для образца.

Вакуумная рубашка, **12**, изготовлена из бескислородной меди. Ее длина составляет 120 мм, а диаметр - 22,5 мм. Вакуумное уплотнение криостата обеспечивается пастой из нитрида кремния/бора (КРТ8), которая обладает высокой теплопроводностью и обеспечивает стабильное вакуумное соединение после замораживания. Паста помещается между верхней частью оболочки **12** и пробкой **11** и в ее пазах **13**.

Верхняя часть криостата (КР) имеет клапан **14**, отсоединяемый вакуум **15** и кабель **16**, соединяющий электрические выводы калориметрической ячейки с АК-11 и компьютером. Обе части криостата соединены трубками из нержавеющей стали **17**. Благодаря небольшим размерам криостат погружается непосредственно в коммерческий транспортный сосуд Дьюара. Для герметичного закрепления криостата в горловине сосуда Дьюара используется накидная гайка **18** с тефлоновой оболочкой и резиновым кольцом. Т-образный штуцер, установленный на горловине азотного сосуда Дьюара, позволяет при необходимости откачивать пары азота для снижения температуры бани.

Высокий вакуум достигается за счет криосорбции, обеспечиваемой эффективным угольным адсорбером **19**. Калориметрическая ячейка охлаждается за счет теплопроводности по электрическим проводам и радиационной теплопередачи. Выводы термометра, нагревателей и дифференциальной термопары образуют тепловой шунт с заданным термическим сопротивлением и обеспечивают охлаждение калориметра от комнатной температуры.

Сопротивление термометра и мощность нагрева калориметра измеряются потенциометрическим методом с циклической инверсией направления тока термометра для исключения тепловых электродвижущих сил. Ток в цепи термометра составляет 1 мА.

2.2.2. Измерение теплоемкости

Теплоемкость определяется методом калориметрических ступеней, с “шагом” по температуре: 0,1 – 1,0 К в области 5 – 80 К и 1,0 – 2,0 К – выше 80 К. Калориметрический эксперимент состоит из 6 периодов (рисунок 12).

В первом периоде осуществляется нагрев калориметра до заданной температуры. В течение второго периода происходит достижение устойчивого температурного равновесия. Перед началом третьего периода проводится тест автоматической калибровки. В третьем периоде (начальный период) температура калориметра отслеживается в течение выбранного интервала времени для получения информации о скорости дрейфа (изменения) температуры, при этом она устанавливается постоянной, то есть $\frac{dT}{dt} = const = v_{initial}$. Во

время четвертого периода (главный период) в калориметр подается электрическая энергия. В цепи калориметра при постоянном напряжении проходит сила тока I за точно измеренный промежуток времени τ ($I \cdot U = \text{const}$).

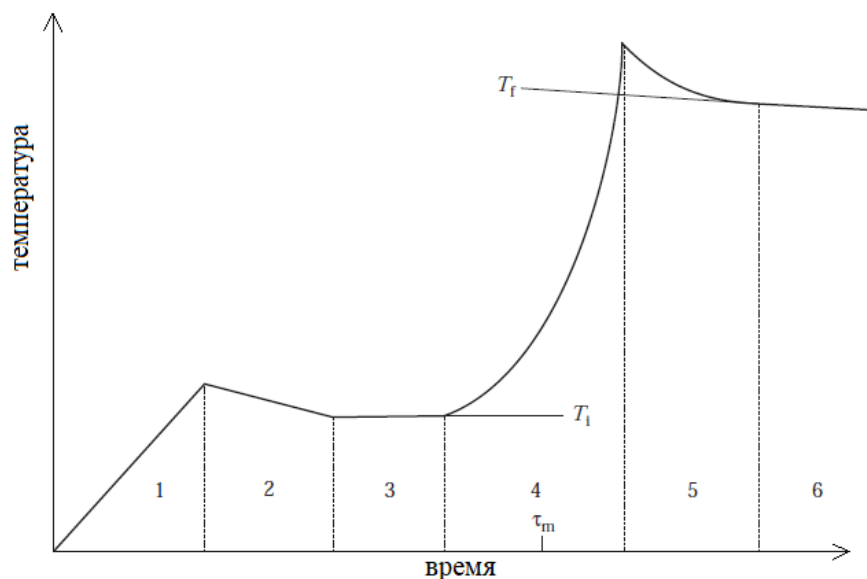


Рисунок 12. Периоды калориметрического опыта.

Во время пятого периода после выключения

нагревателя вновь устанавливается тепловое равновесие в ячейке, по аналогии со вторым периодом. В шестом периоде, также как и в третьем, достигается постоянная скорость дрейфа температуры, $\frac{dT}{dt} = \text{const} = v_{\text{final}}$. Время достижения равновесия составляло 1 – 5 мин, в зависимости от температуры. Измерение скорости дрейфа температуры происходит в течение 1 – 4 мин. Начальная T_{initial} и конечная температура T_{final} главного периода, определяются как точки пересечения экстраполированных скоростей дрейфа температуры с вертикальной линией $\tau = \tau_m$, где τ_m – середина временного отрезка главного периода. В данной методике учитывается теплообмен между калориметром и окружающей средой. Теплоемкость образца относится к средней температуре и рассчитывается программой по уравнению (14):

$$C_{\text{sat},m}(T) = \frac{M}{m} \cdot \left[\frac{\int_0^{\tau} I \cdot U d\tau}{T_{\text{final}} - T_{\text{initial}}} - C_{\text{cell}} \right] \quad (14)$$

где $\int_0^{\tau} I \cdot U d\tau$ – мощность, поданная на калориметр в течение главного периода; τ – период нагрева, T_{initial} и T_{final} – начальная и конечная температуры главного периода, C_{cell} – теплоемкость пустого контейнера, m – масса образца в вакууме, M – молярная масса. Массы образцов определяются взвешиванием на весах Metler, с точностью $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ г; Теплоемкость пустого контейнера определяется в опытах по градуировке калориметра.

Строго говоря, в опыте измеряется теплоемкость при давлении насыщенного пара, $C_{\text{sat}}(T)$. Исследованные ИЖ обладают пренебрежимо малыми давлениями паров в диапазоне температур 5 – 380 К, а значит теплоемкость этих соединений измеряется при

давлении теплопередающего газа в контейнере (гелий). Давление гелия в зависимости от температуры сильно меняется, значит постоянным в контейнере с ИЖ остается только объем контейнера. Отсюда следует, что при измерении теплоемкости ИЖ мы получаем теплоемкость при постоянном объеме $C_{v,m}$. Связь между величинами $C_{p,m}$ и $C_{v,m}$, как известно, задается уравнением (15):

$$C_{p,m} = C_{v,m} + T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (15)$$

Коэффициент $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ для ИЖ практически равен нулю. Таким образом, различием между изобарной и изохорной теплоемкостями можно пренебречь, поэтому в дальнейшем в настоящей работе для обозначения теплоемкости используется термин “мольная изобарная теплоемкость”, $C_{p,m}$.

Калориметр был протестирован на высокочистой меди и хроматографически чистом н-гептане. Полученные данные приведены в приложении, раздел П1. Относительное отклонение наших значений теплоемкости $\delta C_{p,m}$ от литературных данных определяли по формуле:

$$\delta C_{p,m} = \frac{C_{p,m,\text{эксп}} - C_{p,m,\text{лит}}}{C_{p,m,\text{лит}}} \quad (16)$$

Средние отклонения найденных экспериментальных значений теплоемкости от прецизионных литературных данных, найденные по (16), составили 3% в диапазоне температур от 7 до 20 К, 1% от 20 до 40 К, 0,4% от 40 до 80 К, 0,3% от 80 до 300 К и 1% выше 300 К [116], [117]. Средние отклонения, полученные в результате этих измерений, рассматриваются как экспериментальные неопределенности при определении теплоемкости. Погрешность определения температуры оценивалась в $\pm (2 \cdot 10^{-2})$ К во всем диапазоне температур 7 – 380 К. Результаты определения теплоемкости меди и н-гексана приведены в приложении, таблицы А.1 и А.2.

2.2.3. Определение характеристик плавления

Температуры плавления T_m и энтальпии плавления $\Delta H_m(298,15 \text{ K})$ всех исследованных в работе ИЖ были определены на приборе DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH GmbH). Калориметр был откалиброван в соответствии со стандартом ISO 11357-1 при скорости нагрева 0,5 К/мин и расходе аргона 40 мл/мин по температурам и энтальпиям фазовых переходов стандартных веществ ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, Hg, In, Sn, Bi, Zn, CsCl; 99,999 мас.%). Систематическая погрешность измерений методом ДСК не превышала 0,1 К для

температуры и 7 % для энтальпий. Охлаждение измерительной системы осуществлялось автоматически жидким азотом со скоростью 10 К/мин. Подготовка образцов производилась в инертной атмосфере в перчаточном боксе. Образцы ИЖ помещали в стандартные алюминиевые тигли с вогнутой крышкой (NETZSCH GmbH), затем прессовали и взвешивали на аналитических весах Mettler AE240 с точностью 10^{-5} г. Масса всех образцов ИЖ находилась в пределах 3 – 6 мг. Тигли с веществами взвешивали до и после экспериментов с ДСК, масса не изменялась. Кривые ДСК были обработаны методом NETZSCH Proteus Analysis в соответствии с ASTM E928. Пересчет энтальпии и энтропии плавления от температуры плавления T_m к 298,15 К проводился по уравнениям:

$$\Delta H_m^0(298,15 \text{ K}) = \int_{298,15}^{T_m} C_{p,m(\text{т})} + \Delta H_m(T_m) + \int_{T_m}^{298,15} C_{p,m(\text{ж})} \quad (17)$$

$$\Delta S_m^0(298,15 \text{ K}) = \int_{298,15}^{T_m} \frac{C_{p,m(\text{т})}}{T} + \Delta S_m(T_m) + \int_{T_m}^{298,15} \frac{C_{p,m(\text{ж})}}{T} \quad (18)$$

2.2.4. Обработка данных по теплоемкости, расчёт термодинамических функций

Для расчета термодинамические функции, полученные экспериментальные данные по теплоемкости, необходимо представить в виде аппроксимирующих уравнений. Зависимость теплоёмкости от температуры в низкотемпературной области (5 – 12 К) и экстраполяция к 0 К проводилась по уравнению:

$$C_{p,m} = \alpha D \left[\frac{\beta}{T} \right] \quad (19)$$

D – функция теплоемкости Дебая, α и β – подгоночные параметры. Значения α и β находили МНК.

Экспериментальные данные теплоемкости кристалла аппроксимировали линейной комбинацией функций Эйнштейна-Планка (уравнение (20)):

$$C_{p,m}(T)_{\text{ТВ}} = 3R \sum_i a_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2} \quad (20)$$

Расчет энтропии и энтальпии проводился по известным формулам, путем интегрирования (20):

$$S_m^0(T)_{\text{ТВ}} = 3R \sum_i a_i \left(\frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}} \right) \right) \quad (21)$$

$$H_m^0(T)_{\text{ТВ}} - H_m^0(0)_{\text{ТВ}} = 3RT \sum_i a_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} \quad (22)$$

Энергия Гиббса определяется, по формуле:

$$G_m^0(T)_{\text{ТВ}} - H_m^0(0)_{\text{ТВ}} = (H_m^0(T)_{\text{ТВ}} - H_m^0(0)_{\text{ТВ}}) - T \cdot S \quad (23)$$

Параметры θ_i и a_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) подбираются в программе C_{fit} МНК [120]. Для аппроксимации используется не весь массив экспериментальных данных. Точки, находящиеся вблизи температуры плавления, T_m , исключаются при подборе коэффициентов θ_i и a_i , поскольку их значения не являются корректными в связи с эффектом предплавления. Число коэффициентов в уравнении (20) определяется следующим условием: относительное отклонение значения теплоемкости кристалла, рассчитанное по (16), не должно превышать экспериментальную ошибку определения теплоемкости. Относительное отклонение вычислялось по формуле (24):

$$\delta C_{p,m} = \frac{C_{p,m,\text{эксп}} - C_{p,m,\text{расч}}}{C_{p,m,\text{эксп}}} \cdot 100\% \quad (24)$$

Если $|\delta C_{p,m}| <$ ошибки эксперимента в соответствующей области температур, то аппроксимация считалась удовлетворительной. Для аппроксимации данных по теплоемкости жидкой фазы, использовался полином, коэффициенты которого подбирались по МНК:

$$C_{p,m}(T)_{\text{ж}} = A + B \cdot T + C \cdot T^{-2} \quad (25)$$

$$S_m^0(T)_{\text{ж}} = \int_{T_m}^T \frac{C_{p,m}(T)_{\text{ж}}}{T} dT + \Delta S_m^0(T_m) + \int_0^{T_m} \frac{C_{p,m}(T)_{\text{т}}}{T} dT \quad (26)$$

$$H_m^0(T)_{\text{ж}} - H_m^0(0)_{\text{т}} = \int_{T_m}^T C_{p,m}(T)_{\text{ж}} dT + \Delta H_m^0(T_m) + \int_0^{T_m} C_{p,m}(T)_{\text{т}} dT \quad (27)$$

$$\Phi_m^0(T) = - \frac{H_m^0(T)_{\text{ж}} - H_m^0(298,15)_{\text{т}} - T \cdot S}{T} \quad (28)$$

$\Delta H_m^0(T_m)$ – энтальпия фазового перехода при температуре плавления, $\Delta S_m^0(T_m)$ – энтропия фазового перехода при температуре плавления. По уравнению (28) рассчитывался Φ -потенциал жидкой фазы – энергия Гиббса, отнесенная к температуре.

Поскольку для $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ теплоемкость экспериментально была измерена только в азотной области температур 80 – 380 К, то для оценки значений $C_{p,m}(T)$

при 5 – 80 К, был применен метод Келли [121]. Теплоемкость оценивалась следующим образом. Пусть имеются экспериментальные данные некоего близкого по природе вещества, называемого стандартным. Полагается, что теплоемкости стандарта и ИЖ линейно связаны друг с другом следующим образом:

$$\frac{C_p}{C_{p,standart}} = (A + B \cdot T) \quad (29)$$

$C_{p,standart}$ – теплоёмкость стандарта, C_p – теплоемкость ИЖ, A и B – коэффициенты.

Сравнивая теплоемкости стандарта и ИЖ, при температурах, при которых доступны экспериментальные данные обеих ИЖ (в нашем случае это 80 – 100 К), МНК находятся A и B . Далее, подставляя в уравнение (29) значения теплоемкости стандарта, находятся теплоемкости ИЖ в интервале 5 – 80 К. Стандартом может выступать ИЖ, близкая по структуре к исследуемой (с таким же катионом или анионом). Естественно, что соотношение (29) чисто эмпирическое.

2.3. Высокотемпературная масс-спектрометрия

2.3.1. ВТМС установка

Используемая установка схематично изображена на рисунке 13. Исследуемая ИЖ размещается в эффузионной ячейке **1**, ячейка с образцом помещается в испаритель, и нагревается до необходимой температуры T . Нагрев осуществляется путем подачи мощности на печь сопротивления **3**, блоком Termodat 128K5 (точность ± 1 К), измерение температуры производится Pt/Pt–Rh (10%) термопарой **2**. Молекулярный пучок, истекающий из эффузионного отверстия, попадает в область ионизации **5**. Доступ молекулярного пучка в ионизационную камеру контролируется подвижной заслонкой **4**. В области ионизации

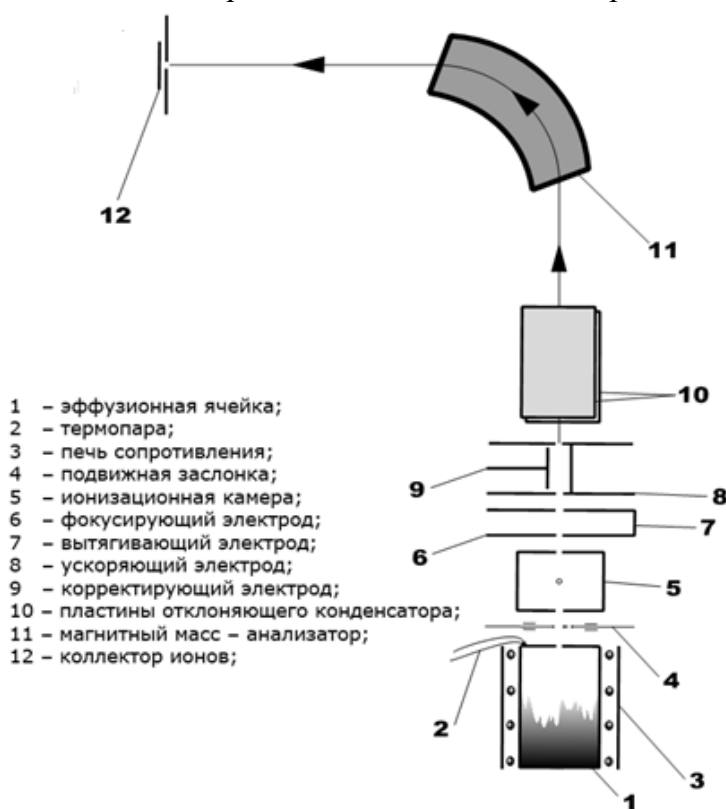


Рисунок 13. Схема ВТМС установки.

молекулярный пучок ионизируется электронами ($E_{\text{ион}} = 75 \text{ эВ}$), испускаемыми раскаленным вольфрамовым катодом. Образовавшиеся положительные ионы вытягиваются из камеры ионизации электрическим полем и попадают в блок электростатических линз **6-7-8-9**, где из них формируется узкий пучок моноэнергетических ($E_{\text{уск}} = 3 \text{ кэВ}$) частиц. Пучок ионов далее попадает в электрическое поле конденсатора **10**, где происходит коррекция частиц в плоскости пучка по составляющей скорости, перпендикулярной направлению движения частиц вдоль основной оси источника ионов. После выхода из ионного источника пучок ионов поступает в масс-анализатор **11**, где в однородном магнитном поле происходит разделение частиц по отношению массы к заряду, m/z . После масс-анализа частицы с определённым отношением m/z попадают на коллектор **12**, вызывая электрический ток в его цепи. Измеряемой величиной является ионный ток ионов с определенным m/z . В ВТМС опыте можно изучать зависимость масс-спектра от температуры, времени и энергии ионизирующих электронов. В настоящей работе исследовались зависимости масс-спектра от температуры и времени. Энергия ионизирующих электронов не менялась и составляла $E_{\text{ион}} = 75 \text{ эВ}$.

2.3.2. Техника проведения ВТМС эксперимента

Эффузионная ячейка из нержавеющей стали имеет эффективное соотношение площади испарения и эффузии $\frac{S_{\text{evap}}}{S_{\text{eff}}} \approx 750$. Перед каждой загрузкой образца ионной жидкости эффузионная ячейка последовательно промывается в ультразвуковой ванне в ацетонитриле, этаноле и ацетоне (два раза по 30 минут). Далее, ячейка высушивается несколько часов под горячей лампой на воздухе. Затем пустая ячейка помещается в установку ВТМС, и отжигается в вакууме ($P \approx 10^{-4} \text{ Па}$) при последовательном повышении температуры от 298 К до 673 К. Переход к более высокой температуре, и окончание отжига осуществляется при достижении типичного для установки масс-спектра уровня «фона».

Образец ИЖ загружается в эффузионную ячейку в перчаточном боксе (MBRAUN, LABstar Inc.) в атмосфере сухого аргона под контролем содержания следов H_2O и O_2 . Эффузионное отверстие ячейки заклеивается кусочком скотча. Ячейка с образцом извлекается из «сухой» камеры, и размещается в испарителе. Непосредственно перед присоединением испарителя к ионному источнику масс-спектрометра эффузионное отверстие освобождается от скотча.

Нагреву ячейки предшествует длительная откачка, в ходе которой измеряется пик $\text{I}(\text{H}_2\text{O}^+)$. После снижения $\text{I}(\text{H}_2\text{O}^+)$ до уровня фона температура ячейки последовательно увеличивается до значений $T = 353 \text{ К}$, 373 К , и далее, до задаваемой температуры со

скоростью 100 °/ч. При каждой промежуточной температуре образец выдерживается до спада пика $I(\text{H}_2\text{O}^+)$ до уровня фона.

Измерение ионных токов осуществляется с помощью подвижной заслонки. Заслонка представляет собой пластинку из нержавеющей стали ($50 \times 7 \times 0,5$, мм³), в которой имеются два окна размерами (2×5 , мм²) и (1×5 , мм²), (рисунок 14). Заслонка располагается между эффузионной ячейкой и ионизационной камерой; площадь заслонки перпендикулярна оси, проходящей через эффузионное отверстие ячейки и щели линз ионной оптики источника ионов. При настройке на максимум ионного тока молекулярный пучок проходит через большое окно заслонки (2×5 , мм²). В ходе измерений для выделения из ионного тока «полезной» части, образованной ионами из компонентов молекулярного пучка, заслонка перемещается таким образом, что молекулярный пучок сначала перекрывается перемычкой между окнами, и затем

проходит через малое окно. Наблюдается характерный профиль перекрывания, т.е. изменение интенсивности ионного тока при прохождении через подвижную заслонку: максимальное значение (пучок проходит через большое окно) → минимальное значение

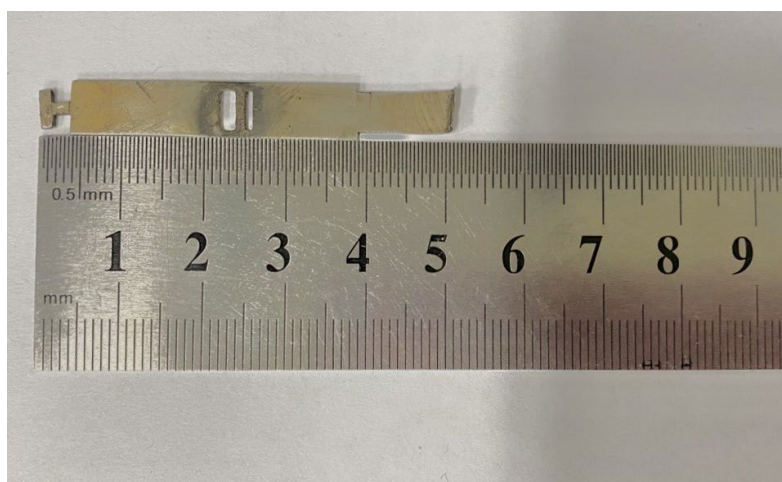


Рисунок 14. Фотография подвижной заслонки.

(пучок пересекает перемычку между окнами) → значение измерения (пучок проходит через малое окно). “Полезная” часть ионного тока равна разности между значением измерения на малом окне и значением сигнала на перемычке. При таком способе измерений выделяется часть ионного тока, образованная составляющими молекулярного пучка. Именно эта «полезная» часть используется в расчётах давлений компонентов пара. Отметим две особенности измерений ионных токов с помощью подвижной заслонки. Во-первых, интенсивность сигналов при прохождении через большое и малое окна не совпадают. Это связано с различием молекулярных прекурсоров, из которых образуются соответствующие ионы. Чем больше «фоновых» источников (т.е. молекул вне молекулярного пучка из эффузионной ячейки), тем больше разница в интенсивностях пиков. Для труднолетучих, легко конденсирующихся веществ разница в интенсивностях пиков близка к 0. И наоборот, для легколетучих газов, трудно конденсирующихся соединений, различие увеличивается. Доля перекрывания

сигнала X , равная отношению полезной части сигнала к величине, измеренной на малом окне, оказывается различной для легко и трудно конденсирующихся веществ. ИЖ являются труднолетучими, а их продукты термоллиза в подавляющем большинстве случаев – легколетучими. Для сигналов ионов, молекулярными предшественниками которых, являются ИЖ, значение X составляет 0,4 – 0,7. Для ионов же, образованных из газообразных продуктов термоллиза, $X \leq 0,2$. При таком способе перекрывания пучка есть гарантия, что «полезная» часть сигнала соответствует компонентам молекулярного пучка. Описанная методика измерения ионных токов используется сравнительно давно, и хорошо зарекомендовала себя в исследованиях химических равновесий с участием неустойчивых фторидов переходных металлов, атомарного и молекулярного фтора [122], [123], [124].

По окончании эксперимента, в область ионного источника масс-спектрометра напускается аргон (99,998 %) до давления $P \approx 2 \times 10^5$ Па. Ячейка с остатком извлекается из установки, эффузионное отверстие закрывается кусочком скотча и взвешивается. В результате, определяется общая потеря массы ИЖ в ходе опыта, m_{all} . Далее, ячейка перемещается в перчаточный бокс, и берутся пробы для анализа состава остатка.

2.3.3. Определение давления насыщенного пара ИЖ

По основному уравнению ВТМС, давление молекул j однозначно связано с опытной величиной ионного тока:

$$P_j = \frac{A}{\sigma_j} T \sum I_{ij} \quad (30)$$

здесь $\sum I_{ij}$ – суммарный ионный ток (сумма ионных токов, образованных из молекул j); σ_j – полное сечение ионизации молекулы j ; T температура; A – константа чувствительности прибора. Для определения A проводится калибровочный опыт, заключающийся в испарении вещества, близкого по природе с исследуемым образцом, и для которого надёжно определено давление пара. Полное сечение ионизации рассчитывалось согласно аддитивной схеме: приравнивалось к сумме атомных сечений с учетом числа атомов.

Потерю массы ИЖ (Δm) за счет эффузии молекул (j) при изотермическом испарении образца, $\Delta m = m_{evap}$, можно определить по уравнению (31):

$$m_{evap} = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} M_j^{\frac{1}{2}} S_{eff} \int_0^{\tau} p_j dt \quad (31)$$

здесь τ – полное время испарения; t – текущий момент времени испарения; S_{eff} – эффективная площадь эффузии ($S_{eff} = L \frac{\pi d^2}{4}$, d – диаметр эффузионного отверстия, L –

параметр Клаузинга); M_j – молярная масса молекул j . Уравнение (30) – основное уравнение ВТМС. По нему может быть определено давление насыщенного пара ИЖ, для этого необходимо знать масс-спектр ЭУ ИЖ. Уравнение (31) следует из уравнения Герца-Кнудсена. Интегрирование давления, определенного по (30) позволяет найти массу испарившейся ИЖ в ходе изотермического опыта. Если в ходе опыта, доказано, что все продукты термоллиза газы и термодинамическая активность ИЖ постоянна и близка к 1, то масса газообразных продуктов может быть определена, как: $m_{therm} = m_{all} - m_{evap}$, m_{all} – общая потеря массы ИЖ в ходе опыта.

2.3.4. Определение энтальпии испарения ИЖ

Определение энтальпии испарения ИЖ $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ методом ВТМС может быть проведено по процедуре “Второй закон”, основанной на уравнении Клаузиуса-Клапейрона. Принимая во внимание уравнение (30), а также соотношение: $\sum I_{ij} = a_i \cdot I_{ij}$ (где a_i – коэффициент масс-спектра молекул j по ионному току I_{ij}), энтальпия $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ определяется из тангенса угла наклона прямой $\ln(T \cdot I_{ij}) - T^{-1}$ в заданном интервале температур в предположении постоянства и относится к средней температуре T_{av} .

Комбинация методов ВТМС и АК позволяет определить энтальпию испарения ИЖ при $T = 298,15$ К, $\Delta_{vap}H_{298,15}^0$. Для этого необходимо значение давления насыщенного пара ИЖ, определенное по (30) и термодинамические функции (Ф-потенциал) газа и жидкости:

$$-RT \ln P / \text{bar} = \Delta_{vap}H_{298,15}^0 - T \Delta_{vap}\Phi_T^0 \quad (32)$$

где, $\Delta_{vap}\Phi_T^0$ – разница Ф потенциала между газом и жидкостью при температуре T , P – давление насыщенного пара ИЖ при температуре T . Отметим, что в (32) Ф потенциал жидкости находится при помощи функции $H_m^0(T)_{ж} - H_m^0(298,15)_{ж}$ (ср. с (28)). Для ее расчета необходимо учесть величину энтальпии плавления жидкости при 298,15 К, $\Delta H_m^0(298,15 \text{ K})$, определенную по уравнению (17). Функции энтальпии газа и жидкости, $H(T) - H(0)$, позволяют пересчитать $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$, определенную по “Второму закону” к $T = 298,15$ К.

2.3.5. Определение константы чувствительности прибора

Для определения давлений насыщенного пара ИЖ по уравнению (30) проводилось испарение ИЖ $[\text{C}_2\text{ClIm}][\text{NTf}_2]$ (далее, “стандарта”) с хорошо известной температурной зависимостью давления пара [125]. Данный образец является термостабильным в широком температурном интервале. В ЭУ масс-спектре наблюдается основной пик иона с $m/z = 111$, то есть $[\text{C}_2\text{ClIm}^+]$. Полагается, что в рассматриваемом температурном интервале A

одинакова и для исследуемой ИЖ, и для “стандарта”. Определяя интенсивность ионного тока с $m/z = 111$ при температуре T и рассчитав значение давления “стандарта” из известной зависимости давления насыщенного пара от температуры, $P(T)$, из (30), с использованием измеренных ионных токов $\sum I_{ij}$, рассчитывается давление насыщенного пара исследуемого образца. Сечения ионизации молекул “стандарта” и j определяются по аддитивной схеме. Отметим, что значение константы чувствительности может изменяться от опыта к опыту. Это обычно происходит при проведении длительных экспериментов с термически нестойкими ИЖ. Образующиеся продукты испарения и термоллиза постепенно накапливаются в ионизационной камере и загрязняют ионную оптику прибора, в результате чего происходит снижение чувствительности. Поэтому после серии из 2 – 4 экспериментов ионная оптика подвергается очистке по такой же процедуре, как и эффузионная ячейка. Показателем необходимости процедуры очистки оптики и замены катода является ухудшение формы пиков в масс-спектре (например, асимметрия формы линий), а также общее увеличение интенсивности пиков в остаточном масс-спектре фона прибора. Отметим, что определение энтальпий испарения по “второму закону” не требует знания константы чувствительности, однако проверка установки на адекватность измеряемых величин токов осуществляется в любом случае. Калибровка прибора проводилась по ИЖ $[C_2Clm][NTf_2]$ для всех проведенных в работе ВТМС-опытах.

2.4. Масс-спектрометрия МАЛДИ

Масс-спектры МАЛДИ ИЖ (режимы положительных и отрицательных ионов) были получены с помощью коммерчески доступного времяпролетного масс-спектрометра Bruker AutoFlex II reflector, оснащенного лазером N_2 (337 нм, импульс 2,5 нс). В качестве матрицы был использован транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден] малонитрил (чистота $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich); (далее используется сокращённое название матрицы ДЦТБ). В предыдущих работах данная матрица была успешно применена для получения масс-спектров МАЛДИ ИЖ с катионом на основе имидазола [27], [28], [125].

Для получения спектров исходных образцов 10 мг ИЖ растворяли в 500 мкл ацетонитрила (класс ВЭЖХ, Acros Organics), а затем 1 мкл полученного раствора смешивали с 10 мкл раствора ДЦТБ (10 масс. %) в толуоле. Полученная смесь (соотношение матрицы и анализируемого вещества $> 100:1$) наносилась на пластину-мишень, после чего производили анализ. Аналогичным образом анализировались остатки образцов после ВТМС опытов (ацетонитрильный раствор приготавливался непосредственно в эффузионной ячейке) и смывы конденсата с холодной части испарителя.

2.5. Масс-спектрометрия с ионизацией при атмосферном давлении

Масс-спектры ХИАД были получены на масс-спектрометре Agilent 6410 с тройным квадрупольным масс-анализатором.

2.6 ЯМР спектроскопия

ЯМР спектры ИЖ ^1H были получены на спектрометре Bruker Avance-400 на частоте 400 МГц в ДМСО- d_6 .

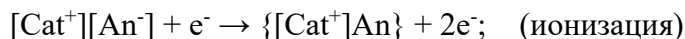
2.7. ТГА: изотермическое и неізотермическое

Для определения температурных интервалов протекания термического разложения образца и состава газообразных продуктов термолиза ИЖ применялся синхронный термоанализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter, совмещенный с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 Aëolos Quadro (ионизация электронами, $E_{\text{ион}} = 70$ эВ). Образец помещался в алундовую ячейку с крышкой с отверстием ≈ 0.2 мм, и нагревался со скоростью 5 К/мин. В опыте измерялось изменение массы образца и поглощение/выделение тепла. Одновременно на масс-спектрометре анализировался состав газового потока, который формировался продувкой аргона (скорость потока составляла 33 мл/мин) области ячейки с образцом. Газообразные продукты термолиза перемещались к ионному источнику масс-спектрометра в составе потока Ar через кварцевый капилляр ($L \approx 1,5$ м, $\varnothing = 60$ мкм), нагретый до 523 К.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. ЭУ масс-спектры ИЖ с катионом на основе имидазола

По устоявшемуся в литературе мнению (см. 1.1.1.), при ионизации электронами ИП, $[\text{Cat}^+][\text{An}^-]$ на первой стадии образуется катион-радикал (молекулярный ион):



Однако, во всех известных масс-спектрах ЭУ не удастся зафиксировать катион-радикалы, (это возможно лишь при использовании “мягких” методов ионизации) основными ионами являются катионы $[\text{Cat}^+]$, образующиеся при распаде катион-радикалов:

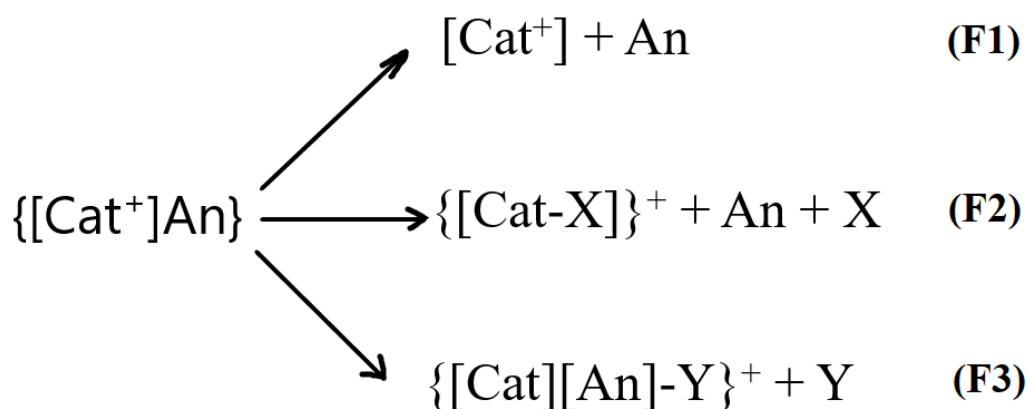
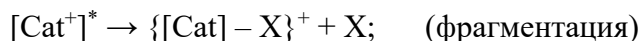


Рисунок 15. Схема фрагментации катион-радикалов $\{[\text{Cat}^+]\text{An}\}$, образующихся при ионизации ИП.



Далее, образовавшийся катион при наличии достаточного запаса энергии возбуждения может подвергнуться фрагментации с образованием положительных ионов с меньшим, по сравнению с $[\text{Cat}^+]$, m/z :



Здесь X – это нейтральный фрагмент, знаком “*” обозначена избыточная энергия возбуждения. Авторы [126] предположили, что глубина фрагментации в первую очередь определяется природой аниона An . Чем меньше размер An , тем больше энергия возбуждения катиона, $[\text{Cat}^+]^*$, что в свою очередь обеспечивает более глубокий распад по каналам фрагментации. Это положение подтверждается масс-спектрами ионных пар с одинаковым катионом и разными по размеру анионами [126].

Однако, в масс-спектрах паров некоторых ионных жидкостей были обнаружены положительные ионы с массовыми числами, превышающими m/z $[\text{Cat}^+]$. Так, в ВТМС

исследовании ИЖ $[\text{PhC}_5\text{OSi}_2\text{MIm}^+][\text{NTf}_2^-]$ испарения ИЖ с массивным кремний-содержащим катионом, в масс-спектре ИП были зарегистрированы ионы, образующихся при отрыве от катион-радикала небольших нейтральных групп, $\{[\text{Cat}][\text{An}]-\text{Y}\}^+$ ($\text{Y} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Ph}$) [27]. Обобщая вышеизложенное, можно допустить, что масс-спектр ИП формируется в результате фрагментации катион-радикалов.

На рисунке 15 представлены три канала фрагментации $\{[\text{Cat}^+]\text{An}\}$, обозначенные, как F1–F3. Реализация соответствующих каналов распада зависит от распределения энергии возбуждения в катион-радикале. Для исследованных в настоящей работе ИЖ с анионами Cl^- и Ms^- наблюдается фрагментация по каналам F1 и F2. Расшифровка масс-спектров объектов исследования приведена в следующих разделах.

3.2. $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$: результаты

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [127] и [128]¹.

3.2.1. Теплоемкость и термодинамические функции

Теплоёмкость $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ была измерена в интервале температур 8 – 376 К методом

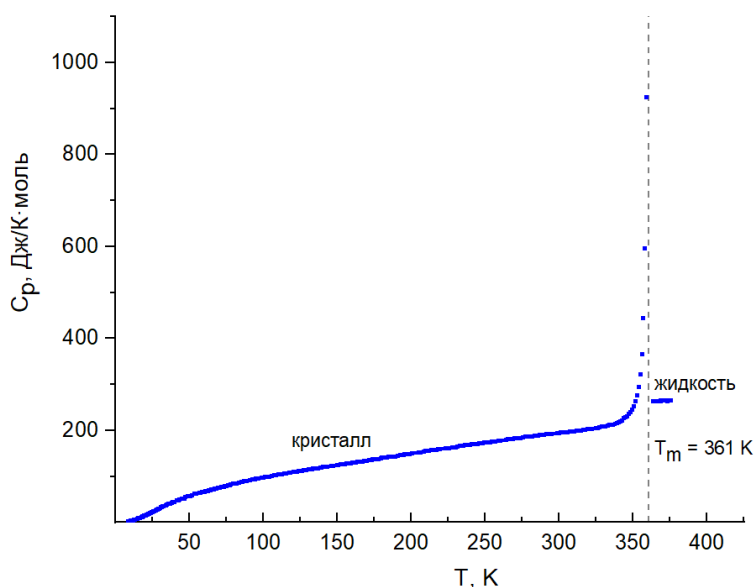


Рисунок 16. Экспериментальные данные теплоемкости $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$.

АК. Экспериментальные данные приведены на рисунке 16. Обработка данных в области

¹ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, O. V. Dorofeeva, Y. V. Golubev, D. Yu Ilyin, **K. D. Semavin**, and N. S. Chilingarov, “Thermodynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-3-methylimidazolium chlorides” // J. Chem. Thermodyn. 179 (2023) 107000 [127]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Семавина К.Д. составил 40%.

K. D. Semavin, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, D. A. Kalinyuk, and V. Yu Markov, “Evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride” // J. Mol. Liq. 380 (2023) 12173 [128]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Семавина К.Д. составил 80%.

температур 5 – 12 К методами Дебая (уравнение (19)) и Эйнштейна (уравнение (20)), показала, что разница между результатами расчетов двумя методами, находится в области погрешности эксперимента (экспериментальная погрешность составляет 2% в области температур 5 – 12 К). Таким образом, теплоемкость кристалла аппроксимировалось линейной комбинацией функций Эйнштейна и расчет термодинамических функций проводился по уравнениям (21 – 23). Было использовано 4 функции Эйнштейна, параметры α_i и θ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) приведены в таблице 2. Отклонения рассчитанных значений теплоемкости от экспериментальных не превышают ошибки погрешности эксперимента в соответствующих температурных интервалах. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений теплоемкости по уравнению (24) для теплоемкости кристалла и жидкости приведено в приложении Б на рисунках Б.3, Б.4 и Б.5.

Таблица 2. Параметры аппроксимации теплоемкости кристалла [EtMIm][Cl].

α_i	θ_i , К
$2,565 \pm 0,042$	$118,7 \pm 1,6$
$2,667 \pm 0,071$	342 ± 10
$5,980 \pm 0,16$	1052 ± 28
$0,566 \pm 0,018$	$41,95 \pm 0,55$

Экспериментальные данные по теплоемкости жидкой фазы в области температур 363 – 376 К были аппроксимированы полиномом по уравнению (25), $A = 209 \pm 21 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и $B = 0,1506 \pm 0,017 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}$, $C = 0$. Сглаженные значения теплоемкости конденсированной фазы [EtMIm][Cl] и величины термодинамических функций приведены в приложении, раздел Б, таблицы Б.1 и Б.2.

Энтальпия плавления, температура плавления и чистота образца были определены методом ДСК по протоколу ASTM E928-08. Характеристики плавления приведены в таблице 3, определенное количество примесей приведено в таблице 1.

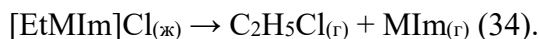
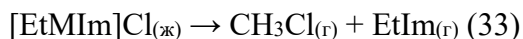
Таблица 3. Характеристики плавления [EtMIm][Cl]_(т) и [BuMIm][Cl]_(т).

Образец	T_m , К	$\Delta H_m^0(T_m)$, кДж/моль	$\Delta S_m^0(T_m)$, Дж/моль·К	$\Delta H_m^0(298,15 \text{ К})$, кДж/моль	$\Delta S_m^0(298,15)$, Дж/моль·К
[EtMIm][Cl]	$361,4 \pm 0,1$	$15,4 \pm 1$	$42,6 \pm 3,0$	$12,0 \pm 1,2$	$32,4 \pm 3,1$
[BuMIm][Cl]	$342,8 \pm 0,2$	$25,7 \pm 1,7$	$75,0 \pm 0$	$22,0 \pm 1,8$	$59,2 \pm 4,8$

3.2.2. ЭУ масс-спектр [EtMIm][Cl]: термолиз/испарение

[EtMIm][Cl] хронологически был первым образцом, исследованным в ходе настоящей работы. Первые же опыты показали термическую нестойкость образца: наблюдаемые температуры начала разложения были ниже, чем ТГА температуры T_{onset} и МОТ [57], [71]. На примере данной ИЖ отрабатывались оптимальные условия ВТМС эксперимента для изучения термолиза/испарения неустойчивых образцов: материал ячейки, выбор температурного интервала, а также скорости нагрева ячейки.

Первоначальные эксперименты осуществлялись в стальной ячейке со скоростью нагрева $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$. Состав масс-спектра пара [EtMIm][Cl] определён при пошаговом ($\Delta T = 10\text{ K}$) увеличении температуры ячейки от $T = 373\text{ K}$. Начиная с $T = 403\text{ K}$, в масс-спектре можно отметить ионы с $m/z = 82, 96, 109, 110, 111$. Ионы с $m/e = 111$, $[\text{EtMIm}]^+$, соответствуют фрагментам, образованных из катион-радикалов $\{[\text{EtMIm}]^+\text{Cl}\}$, образованных при ионизации ИП. Ионы с $m/z = 110$ и 109 являются продуктами фрагментации катиона с последовательным отрывом H: $[\text{EtMIm} - \text{H}]^+$ и $[\text{EtMIm} - 2\text{H}]^+$, соответственно (рисунок 15, F1 и F2). Соответствующие ионные токи имеют одинаковый уровень перекрытия подвижной заслонкой ($\approx 80\%$), а их соотношение в масс-спектре составляет: $I([\text{EtMIm}]^+) : I([\text{EtMIm} - \text{H}]^+) : I([\text{EtMIm} - 2\text{H}]^+) = 0.5 : 1.0 : 0.4$. В исследованном интервале температур $403 - 473\text{ K}$ соотношение между интенсивностями ионов с $m/z = 111, 110$ и 109 устойчиво выполняется. Таким образом, в масс-спектре ИП основным является фрагментный ион с $m/z = 110$. Из сопоставления экспериментальных масс-спектров с литературными масс-спектрами метилимидазола ([MIm]) и этилимидазола ([EtIm]) [129] следует, что молекулярными предшественниками наиболее интенсивных в масс-спектре ионов с $m/z = 96$, $[\text{EtIm}]^+$, и $m/z = 82$, $[\text{MIm}]^+$ являются газообразные алкил-производные имидазола, которые образуются при термолизе исходной ИЖ:



В свою очередь, образующиеся хлорэтан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) и хлорметан (CH_3Cl) проявляются в масс-спектрах достаточно интенсивными молекулярными ионами на массовых числах $m/z = 64$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]^+$ и $m/z = 50$, $[\text{CH}_3\text{Cl}]^+$. Отсутствие в масс-спектрах ионов HCl^+ позволяет исключить термолиз хлорида $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ с отщеплением молекул HCl . Сравнение отношения интенсивностей $I([\text{EtIm}]^+)/I([\text{EtMIm} - \text{H}]^+)$ при температурах $403, 425, 436$ и 463 K (рисунок 17) однозначно указывает на существенное доминирование термолиза, которое

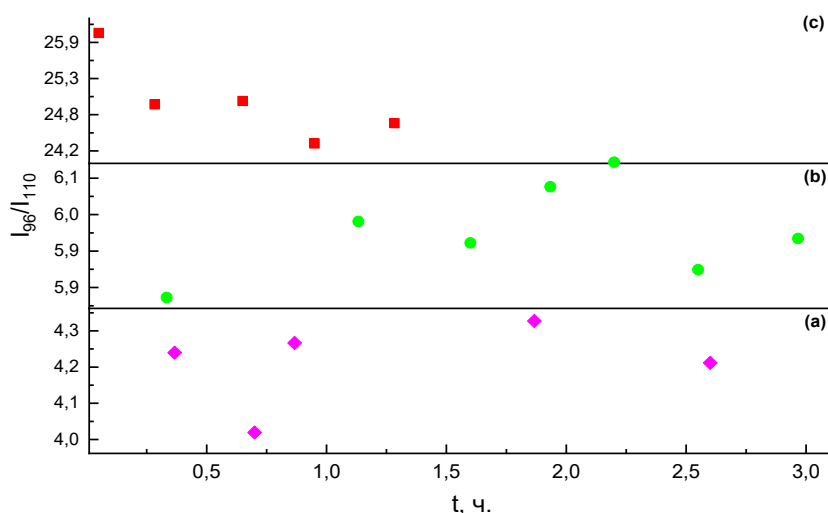


Рисунок 17. Отношения I_{96}/I_{110} в масс-спектрах пара $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ при термоллизе/испарении из платиновой эффузионной ячейки, $T = 423 \text{ K}$ (a), 433 K (b) и 463 K (c).

усиливается с ростом температуры. При всех температурах наиболее интенсивным сигналом в масс-спектре пара ИЖ обладает ион с $m/z = 96$. При $T > 449 \text{ K}$ происходит полное разложение образца (масса навески $m \approx 20 \text{ мг}$) в течение ≈ 5 часов, при этом давление продуктов термоллиза близко к предельному для метода ВТМС ($\approx 10 \text{ Па}$). Таким образом, $T = 449 \text{ K}$ является наивысшей температурой, при которой возможно исследовать термоллиз/испарение образца методом ВТМС. Предварительные эксперименты показали, что замена стальной ячейки на платиновую никак не влияет на соотношение термоллиза/испарения, рисунок 18. Именно при этой температуре осуществлялось изотермическое испарение образца. Поиск оптимальной скорости нагрева проводился в предварительных экспериментах. Образец $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ нагревали от 373 до 403 K со скоростью нагрева $100^\circ/\text{мин}$ и далее выдерживали при 403 K до снижения фоновых сигналов. Далее образец нагревали от 403 до 449 K со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ и измеряли ионный ток $[\text{EtMIm-H}]^+$ в течение 20-60 мин. Затем образец охлаждали до температуры 403 K и выдерживали в течение примерно 30 мин. Подобный цикл был назван “прыжок”. Ионные токи $[\text{EtMIm-H}]^+$ были измерены в шести “прыжках”. Они показали хорошую

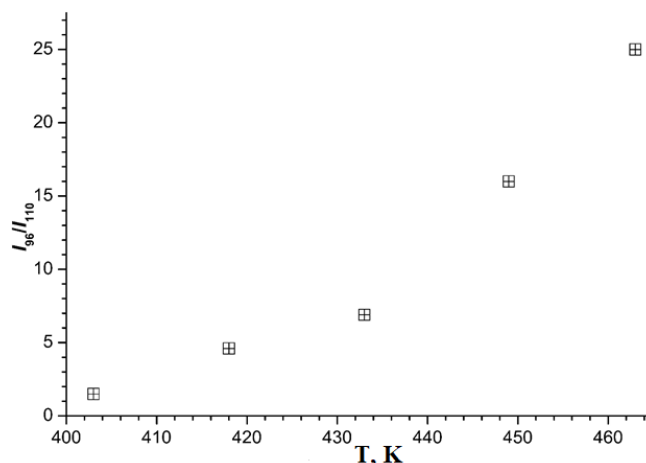


Рисунок 18. Отношение ионных токов EtIm^+ ($m/z = 96$) и $[\text{EtMIm-H}]^+$ ($m/z = 110$) в масс-спектре ЭУ пара $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, зарегистрированных при 403 , 418 , 433 , 449 и 463 K .

термоллиз/испарение образца методом ВТМС. Предварительные эксперименты показали, что замена стальной ячейки на платиновую никак не влияет на соотношение термоллиза/испарения, рисунок 18. Именно при этой температуре осуществлялось изотермическое испарение образца. Поиск оптимальной скорости нагрева проводился в предварительных экспериментах. Образец $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ нагревали от 373 до 403 K со скоростью нагрева $100^\circ/\text{мин}$ и далее выдерживали при 403 K до снижения фоновых сигналов. Далее образец нагревали от 403 до 449 K со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ и измеряли ионный ток $[\text{EtMIm-H}]^+$ в течение 20-60 мин. Затем образец охлаждали до температуры 403 K и выдерживали в течение примерно 30 мин. Подобный цикл был назван “прыжок”. Ионные токи $[\text{EtMIm-H}]^+$ были измерены в шести “прыжках”. Они показали хорошую

воспроизводимость, рисунок 19. Впоследствии использовалась скорость нагрева образца 5 °/мин.

3.2.3. Термодинамика испарения [EtMIm][Cl]

В условиях доминирования термолитического испарения [EtMIm][Cl] методом

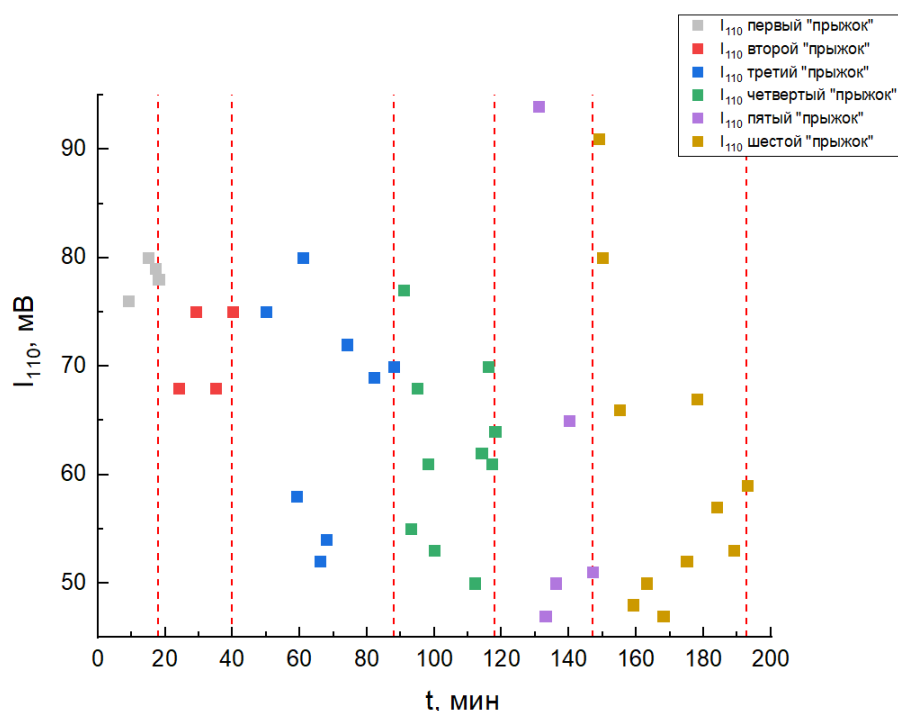


Рисунок 19. Зависимость ионного тока $[\text{EtMIm-H}]^+$ в “шести” прыжках.

ВТМС может быть выполнено в сравнительно узком температурном интервале $403 \text{ K} \leq T \leq 449 \text{ K}$. Величина интервала недостаточна для определения энтальпии испарения ИЖ по процедуре “II-го закона”. Таким образом, в рамках ВТМС метода могут быть определены только давления ИЖ и давления продуктов термолитического испарения. Определение $\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0$ возможно по процедуре “III-го закона” с использованием данных по теплоемкости жидкой фазы и квантово-химических расчетов по поиску оптимальной структуры ИП в газовой фазе.

Итак, температура $T = 449 \text{ K}$ была выбрана для определения состава пара ИЖ в ходе длительного изотермического испарения образца (начальная масса ИЖ, $m_0 = 21,7 \text{ мг}$, время, $t \approx 75$ часов). Соотношения между ионными токами ($50 \leq m/z \leq 111$) в ЭУ масс-спектрах остаются практически постоянными в течение всего времени испарения, рисунок 20. На протяжении всего времени испарения наблюдается доминирование интенсивностей ионов, образованных из продуктов термолитического испарения, однако в масс-спектрах всегда присутствуют ионы, являющиеся продуктами ионизации ИП.

На рисунке 21 приведены изменения во времени ионных токов $I([\text{EtMIm-H}]^+)$, $I([\text{EtIm}]^+)$, $I([\text{MIm}]^+)$, $I([\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]^+)$, $I([\text{CH}_3\text{Cl}]^+)$ в ходе изотермического испарения $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$

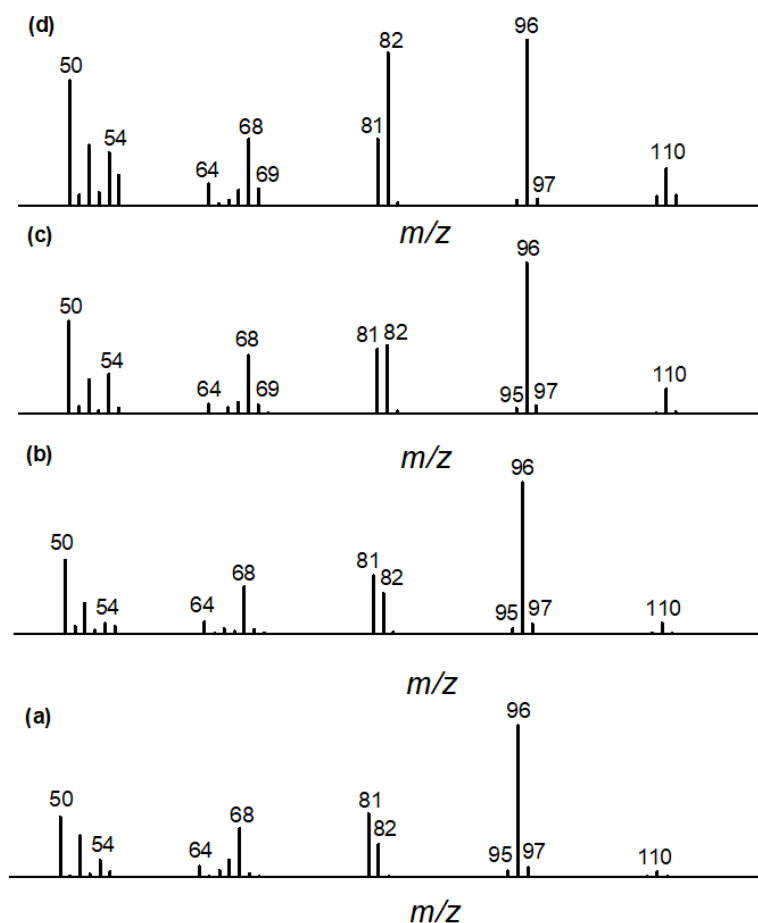


Рисунок 20. Зависимости масс-спектра пара $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ в разные моменты времени в ходе изотермического испарения, $T = 449 \text{ K}$.

($T = 449 \text{ K}$). Ионный ток $I[\text{EtMIm} - \text{H}]^+$ не обнаруживает спада в течение достаточно продолжительного времени, $t \approx 40$ часов. Вместе с тем, несмотря на доминирование термоллиза, на временном интервале $20 < t < 40$ ч наблюдается увеличение $I([\text{EtMIm} - \text{H}]^+)$ на $\approx 20 - 60\%$, после чего на заключительном участке наблюдается спад. Токи ионов, образованных из продуктов термоллиза, напротив достигают максимума на начальной

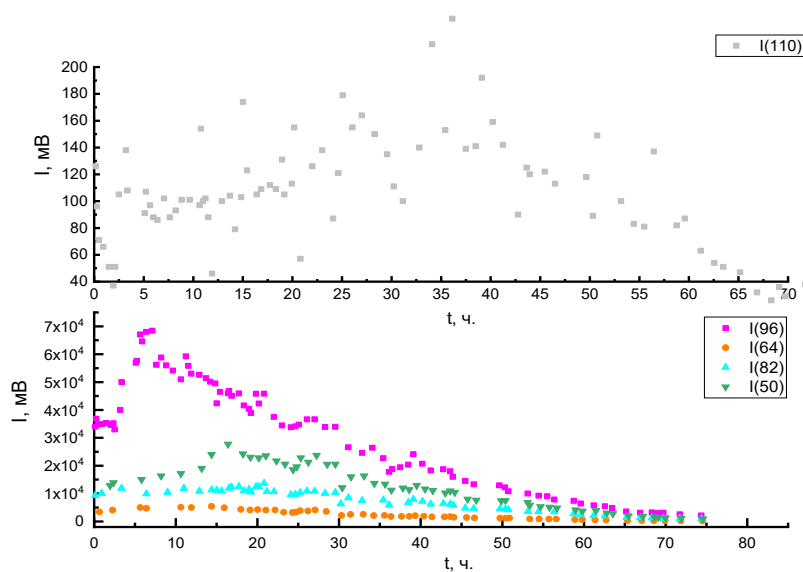


Рисунок 21. Зависимости от времени ионных токов $I([\text{EtMIm} - \text{H}]^+)$ (а), и $I([\text{EtMIm}]^+)$, $I([\text{MIm}]^+)$, $I([\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]^+)$, $I([\text{CH}_3\text{Cl}]^+)$ (б) в ходе изотермического испарения $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ ($T = 449 \text{ K}$).

стадии ($\approx 7 \text{ ч}$), после чего снижаются на протяжении длительного промежутка времени. Отсутствие спада ионных токов $I([\text{EtMIm}]^+)$, $I([\text{EtMIm} - \text{H}]^+)$ и $I([\text{EtMIm} - 2\text{H}]^+)$ на протяжении первых $t \approx 40$ часов подтверждает результат экспериментов в режиме “прыжков”: активность $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ близка к единице и остается постоянной (ионные токи $I([\text{EtMIm}]^+)$ и $I([\text{EtMIm} - 2\text{H}]^+)$ регистрировались наряду с $I([\text{EtMIm} - \text{H}]^+)$, но на рисунке 21 не приведены).

Этот вывод подтверждается и масс-спектрами МАЛДИ: масс-спектр исходной ИЖ и масс-спектр остатка в ячейке после испарения практически идентичны. Это означает, что при термоллизе $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ образуются только газообразные продукты, которые не накапливаются в жидкой фазе и не оказывают влияния на термодинамическую активность $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$. В масс-спектрах МАЛДИ образцов $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ (рисунок 22) наиболее интенсивными являются сигналы ионов $[\text{EtMIm}]^+$ и $\{[\text{EtMIm}]^+_2[\text{Cl}]\}^+$. Отметим, присутствие в спектре слабого метастабильного пика (обозначен * на картинке), который образуется из заряженного кластера $\{[\text{EtMIm}]^+_2[\text{Cl}]\}^+$, путем отщепления от него $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$. Молекулярный ион в спектрах отсутствует. Таким образом, результаты МАЛДИ опытов и опытов в режиме “прыжков” подтверждают, что в условиях термического разложения, активность $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ остается постоянной и близка к единице. Следовательно, можно утверждать, что давление $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$, рассчитанное по уравнению (21), определенное в ходе данного изотермического опыта, соответствует давлению насыщенного пара ИЖ. На

рисунке 23 приведена экспериментальная зависимость давления насыщенного пара $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ от времени, в ходе длительного изотермического испарения, а также статистически обработанная зависимость. За давление насыщенного пара $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ при 449 К принималось давление,

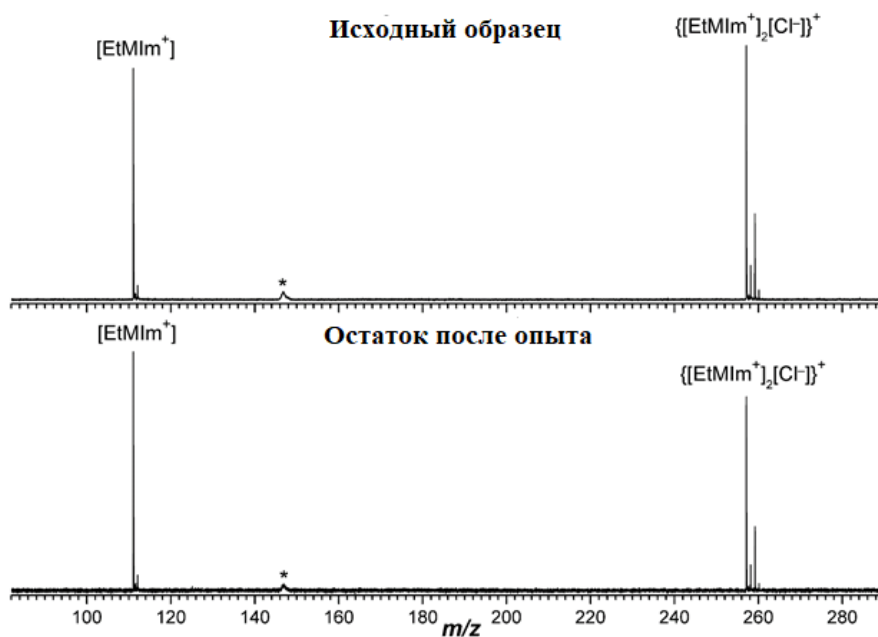


Рисунок 22. МАЛДИ масс-спектры исходной $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ и остатка после изотермического испарения.

измеренное в течение 21 часа от начала опыта. Разброс значений составляет $\pm 10^{-3}$ Па, что меньше погрешности эксперимента (15%). Среднее значение давления составило $P = (8,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-3}$ Па (449 К). Отметим, что данная величина совпадает с результатами определения давления в режиме “прыжков”: $P = (6,0 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$ Па (рисунок 24).

В результате длительного испарения при 449 К, потеря массы ИЖ, m_{all} , составила 21,1 мг. Масса остатка после опыта, $m_{\text{res}} = m_0 - m_{\text{all}} = 21,7 - 21,1 = 0,6$ мг. Расчет по уравнению (31), показывает, что $m_{\text{evap}} = 0,4$ мг. Тогда масса газообразных продуктов термоллиза, m_{therm} , равна $m_{\text{all}} - m_{\text{evap}} = 21,1 - 0,4 = 20,7$ мг. Таким образом, вклад процесса испарения в результирующую потерю массы ИЖ составляет всего 1,8 %. При температуре 449 К реакции термоллиза превалируют над испарением. Однако, метод ВТМС позволил определить давление пара ИЖ в условиях доминирующего термического разложения.

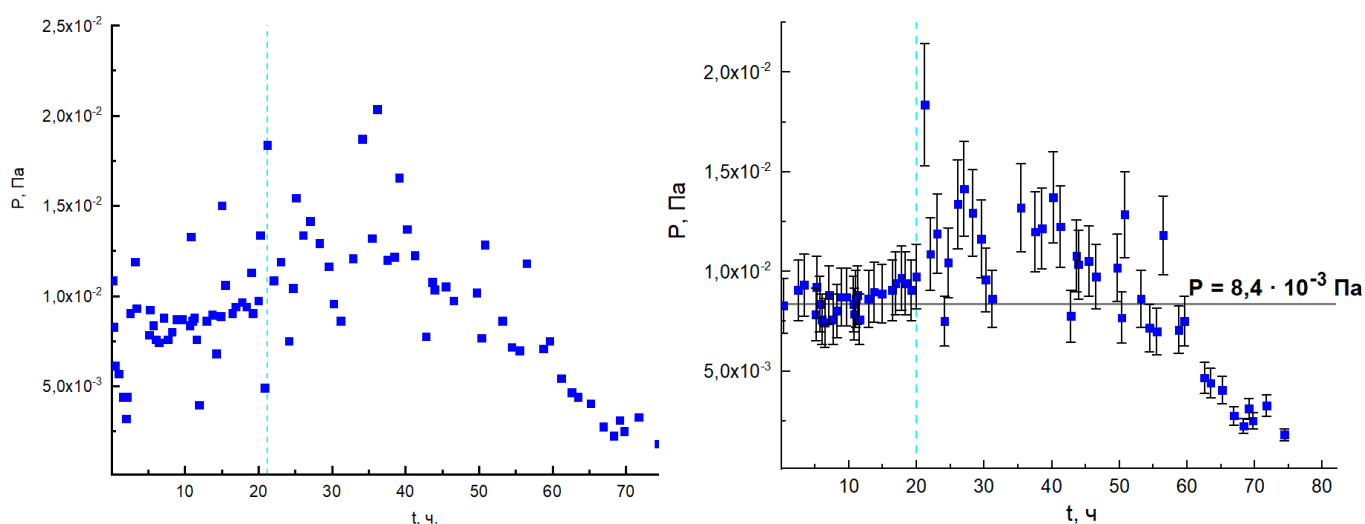


Рисунок 23. Зависимость давления насыщенного пара [EtMIm][Cl] в ходе длительного изотермического испарения, $T = 449$ К. Левый рисунок – исходные данные, правый – после статистической обработки. Интервал соответствует оценки погрешности косвенного измерения.

Для расчета давления насыщенного пара по уравнению (30) были также использованы результаты экспериментов при $403 < T < 449$ К. Результаты определения $\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0$ по уравнению (32) (“процедура III-го закона”) и значения давления пара приведены в таблице 4. Значения теплоемкости газа [EtMIm][Cl]_(г) в состоянии “идеальный газ” были рассчитаны методами статистической термодинамики в.н.с. д.х.н. Дорофеевой О.В. и приведены в приложении, таблица Б.2. Теплоемкость жидкой фазы [EtMIm][Cl]_(ж) в области температур 363 – 376 К описывается линейной зависимостью $C_{p,m} = 209 + 0,1506 \cdot T$. Данное уравнение экстраполировалось до температуры 450 К (см. 3.2.1). Термодинамические функции для жидкой фазы в интервале температур 363 – 450 К представлены в приложении,

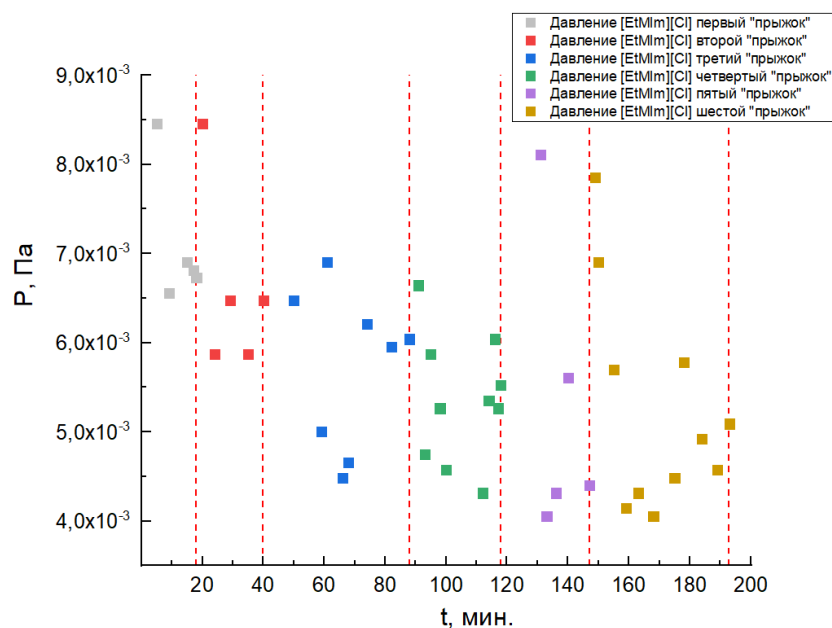


Рисунок 24. Давление пара [EtMIm][Cl] в режиме “прыжков”.

таблица Б.3. В качестве рекомендованного значения энтальпии испарения предложена величина, полученная с использованием давлений $P([EtMIm][Cl])$, измеренных в ходе изотермического испарения в интервале $0 \leq t \leq 21$ час (рисунок 23): $\Delta_{vap}H_{298,15}^0([EtMIm][Cl]) = 126,1 \pm 4$ кДж/моль.

Интересно сравнить результаты определения давления и энтальпии испарения [EtMIm][Cl] с данными работы [51]. В ней энтальпия испарения и давление пара определялись в интервале температур $406 \text{ K} < T < 453 \text{ K}$ методом QCM – Ленгмюр. По мнению авторов, переход к низким температурам позволяет полностью исключить реакции термоллиза. Этот вывод основан на утверждении об отсутствии изменений в ИК-спектрах исходной ИЖ, остатка испарения, и конденсата, накопленного на поверхности датчика (кристалл кварца), хотя подробный анализ спектров не приведён. Действительно, представленные ИК-спектры исходной ИЖ и остатка испарения практически совпадают, что свидетельствует об отсутствии значимых накоплений продуктов разложения в конденсированной фазе и согласуется с нашими выводами. Однако даже при визуальном сравнении обнаруживаются явные отличия в ИК-спектре конденсата, что не позволяет констатировать идентичность конденсата и хлорида [EtMIm][Cl]. (См. сопутствующие материалы к работе [51]). Рекомендованное авторами значение $\Delta_{vap}H_{298,15}^0 = 141,1$ кДж/моль (интервал, в котором определялась величина $406 - 453 \text{ K}$), что на ≈ 15 кДж/моль выше нашего значения. Это существенное расхождение, однако большее недоумение вызывает разница между давлениями пара: методом ВТМС измерения проводились при фактически таких же температурах, $403 - 449 \text{ K}$, и как видно из таблицы 4 значения

давления пара порядка 10^{-3} Па. Тогда как, в [51] давления ИЖ оказываются порядка 10^{-5} Па. Давление, определенное методом ВТМС в нашем исследовании, является первичной величиной, причем давление порядка 10^{-5} Па лежит ниже чувствительности нашего метода. При этом было доказано, что активность ИЖ сохраняется близкой к 1 и рассчитанное по экспериментальным измерениям есть именно давление насыщенного пара $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$.

Таблица 4. Давление пара и энтальпия испарения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$.

T, К	P ($\cdot 10^{-3}$), Па	$\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0([\text{EtMIm}][\text{Cl}])$, 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
	6 ^b	127,3 ^b

^a27 измерений давления, первые 20 часов опыта, изотермическое испарение (449 К)

^b27 измерений давления, режим “прыжков”

Энтальпия, определенная по “III-му” закону, получена с использованием точных расчетов и прецизионных данных теплоемкости и не вызывает сомнения. Отметим, что порядок величины $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$ (127,0 кДж/моль) трифлимида $[\text{C}_2\text{ClIm}][\text{NTf}_2]$ такой же, при этом давления в рассмотренном диапазоне температур также составляют порядка 10^{-3} Па [125].

3.2.4. Количественная характеристика термолита $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$

В соответствие с результатами ВТМС, термолит $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ протекает по реакциям (33) и (34), что согласуется с выводами работы [74]. Химический состав жидкой фазы в ходе термолита/испарения не меняется и соответствует составу хлорида $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$. Квантово-химический расчет термодинамических характеристик аналогичных гипотетических реакций разложения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{г})}$ в газовой фазе (“идеальный газ”), с образованием тех же продуктов, выполненный д.х.н. Дорофеевой О.В., показывает, что величины K_p для таких процессов составляют при 449 К $4,14 \cdot 10^6$ и $2,06 \cdot 10^7$, соответственно. Произведение рассчитанных констант равновесия и давления насыщенного пара ИЖ в ходе изотермического испарения есть константы равновесия реакций (33) и (34), а их значения составляют $3,4 \cdot 10^{-1}$ и 1,7, соответственно. При максимальных давлениях продуктов

термолиза отношения $K_p(33)/(p(\text{EtIm}) \cdot p(\text{CH}_3\text{Cl}))$ и $K_p(34)/(p(\text{MIm}) \cdot p(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}))$ достигают 10^8 , из чего следует, что давления продуктов термолиза далеки от равновесных значений и для описания реакций (33) и (34) следует использовать кинетические соотношения. Для количественного описания реакций (33) и (34) рассчитывались давления продуктов термолиза. Поскольку схемы ионизации молекул ИЖ и продуктов термолиза различаются, то константа чувствительности A в уравнении (30) не может быть использована для расчета давлений газообразных продуктов термолиза. Для продуктов термолиза использовалось другое значение константы, A' . Общая масса продуктов термолиза, m_{therm} , составляет 20,7 мг. Объединяя уравнения (30) и (31) для каждого из продуктов получим, что константа A' может быть выражена, как:

$$A' = m_{\text{therm}} T^{-\frac{1}{2}} (2\pi R)^{\frac{1}{2}} s_{\text{eff}}^{-1} \left\{ \sum_{j=1}^4 \frac{M_j^{\frac{1}{2}}}{\sigma_j} \int_0^{\tau} I_j dt \right\}^{-1} \quad (35)$$

В (35) I_j – полный ионный ток EtIm, MIm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3Cl ($j = 1, 2, 3$ и 4 соответственно), M_j – молярная масса j -го соединения, s_{eff} – эффективная площадь эффузии (см. (30)), σ_j – сечение ионизации j -го соединения, оценивалось по аддитивной схеме, T – температура ячейки (449 K). Полный ионный ток, оценивался по токам молекулярных ионов $[\text{EtIm}]^+$, $[\text{MIm}]^+$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}]^+$, $[\text{CH}_3\text{Cl}]^+$ (основных изотопомеров) с использованием литературных масс-спектров соответствующих соединений и теоретического содержания изотопов [129]. Давления EtIm, MIm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, CH_3Cl в течение изотермического испарения оценивались по уравнению (30) с использованием константы чувствительности A' из (35). На зависимостях давлений продуктов термолиза от времени (рисунок 25) присутствует рост и последующий спад. По уравнению (31) определена масса $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, разложившегося по реакциям (33) и (34) за всё время испарения: $m(33) = 17,0$ мг, $m(34) = 3,7$ мг, видно, что большая часть образца претерпевает разложение по реакции (33). Массы образовавшихся в ходе термолиза алкил-производных имидазола составляют: $m(\text{EtIm}) = 9,3$ мг и $m(\text{MIm}) = 1,3$ мг, а их отношение $m(\text{MIm})/m(\text{EtIm}) = 0,14$. Из сравнения с аналогичным отношением для условий термолиза, реализованных в [131], $m(\text{MIm})/m(\text{EtIm}) = 1 : 3,1 = 0,32$ ($T = 493 - 533$ K, $t = 0,5 - 1,5$ ч., анализ продуктов выполнен методами ЯМР и газо-жидкостной хроматографии), можно сделать вывод о качественном согласовании результатов.

По давлениям продуктов термоллиза получены зависимости от времени степени превращения (конверсии) $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ по реакциям (33) и (34), $\alpha(33)$ и $\alpha(34)$, а также общей степени превращения $\alpha(\text{total})$. Степени конверсии ИЖ оценивались по следующим

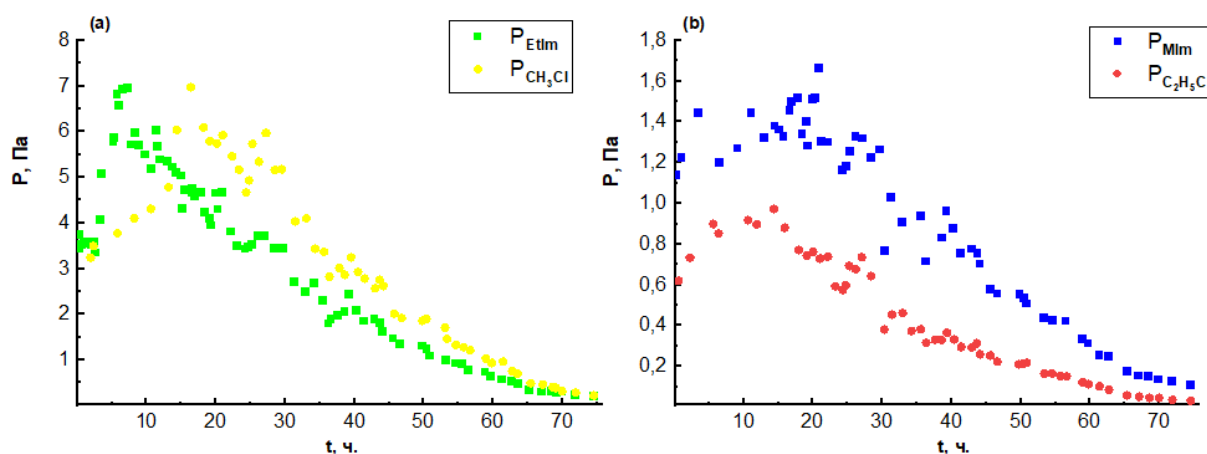


Рисунок 25. Давления продуктов термоллиза в ходе изотермического испарения $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, (a) – реакция (33), (b) – реакция (34) см. легенду на графике и текст.

соотношениям: $\alpha(33) = \frac{m_t(33)}{m(33)}$ и $\alpha(34) = \frac{m_t(34)}{m(34)}$, здесь $m_t(33)$ и $m_t(34)$ – суммарные массы продуктов термоллиза в момент времени t для соответствующих реакций, а $m(33)$ и $m(34)$ суммарные массы газов, образованных за все время (75 часов) эксперимента. Оценка масс газообразных продуктов термоллиза проводилась путем интегрирования временных зависимостей давлений по соотношениям:

$$m_t(24) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} s_{eff} \{ M_{\text{EtIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^t p_{\text{EtIm}} dt + M_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\frac{1}{2}} \int_0^t p_{\text{CH}_3\text{Cl}} dt \} \quad (36.1),$$

$$m_t(25) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} s_{eff} \{ M_{\text{MIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^t p_{\text{MIm}} dt + M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^{\frac{1}{2}} \int_0^t p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} dt \} \quad (36.2),$$

$$m(24) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} s_{eff} \{ M_{\text{EtIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^\tau p_{\text{EtIm}} dt + M_{\text{CH}_3\text{Cl}}^{\frac{1}{2}} \int_0^\tau p_{\text{CH}_3\text{Cl}} dt \} \quad (37.1),$$

$$m(25) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} s_{eff} \{ M_{\text{MIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^\tau p_{\text{MIm}} dt + M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}^{\frac{1}{2}} \int_0^\tau p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}} dt \} \quad (37.2),$$

где p_{EtIm} , p_{MIm} , $p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$ and $p_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ давления EtIm, MIm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ and CH_3Cl , соответственно, M_{EtIm} , M_{MIm} , $M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}}$ and $M_{\text{CH}_3\text{Cl}}$ – молярные массы EtIm, MIm, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ and CH_3Cl . Общая степень конверсии, $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$, $\alpha(\text{total})$, рассчитывалась, как:

$$\alpha(\text{total}) = \frac{m_t(3) + m_t(4)}{m_{\text{therm}}} \quad (38).$$

На рисунке 26 приведены временные зависимости степеней конверсии ИЖ по реакциям (33) – (34), а также общей степени конверсии. Поскольку реакция (33) вносит наибольший вклад в суммарную потерю массы $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$, а качественная картина одинакова, ограничимся анализом кривой для реакции (33). На зависимости $\alpha(33) - t$ можно выделить три участка, которые более отчётливо просматриваются на

зависимости от времени скорости изменения степени превращения (т.е. скорости термоллиза по реакции (33)), $d(\alpha(33))/dt - t$ (рисунок 27): I – сравнительно короткий начальный период роста скорости термоллиза $d(\alpha(33))/dt$, $0 < t < 5,2$ ч; II – период постоянной скорости термоллиза ($d(\alpha(33))/dt = 0.0255 \text{ ч}^{-1}$), $5,2 < t < 20$ ч; и III – постепенный спад скорости термоллиза, $20 < t < 75$ ч. Те же участки присутствуют и на зависимостях $d(\alpha(34))/dt - t$ и $d(\alpha(\text{total}))/dt - t$.

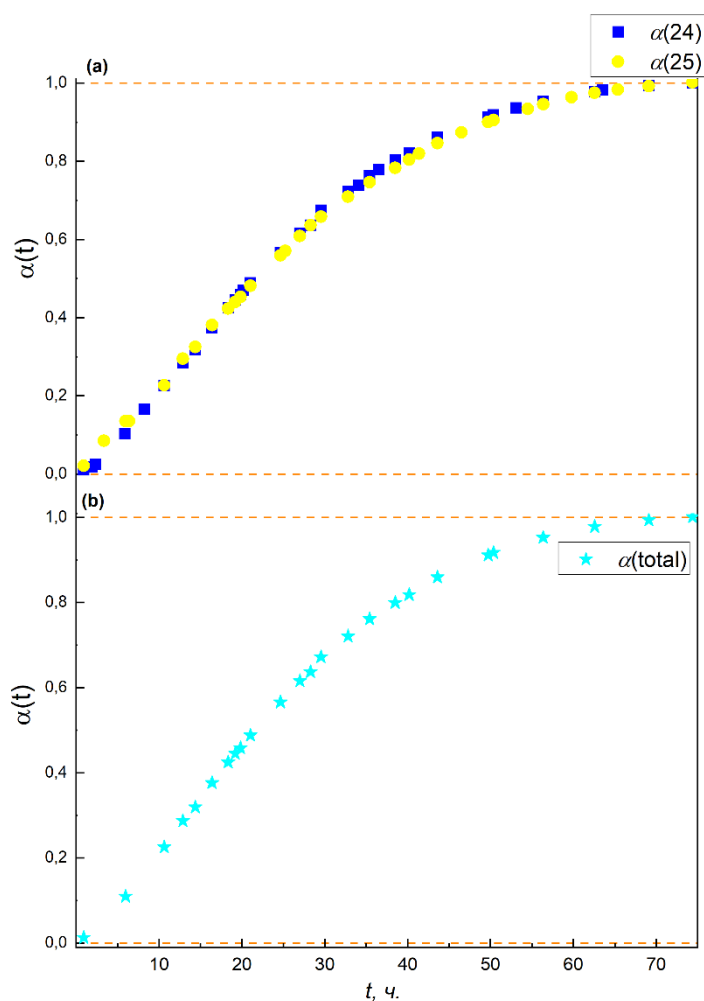


Рисунок 26. Зависимость степени конверсии $[\text{EtMIm}]\text{Cl}$ по реакциям (33) и (34), (а), и суммарной степени конверсии (б).

Вид зависимостей $\alpha(33) - t$, $\alpha(34) - t$, and $\alpha(\text{total}) - t$ (рисунок 26) напоминает форму сигмоидных кривых, описывающих протекание довольно большого числа гетерогенных реакций разложения твёрдых тел [88]. На таких зависимостях обычно выделяется также три участка, причём начальный (т.н. индукционный период) связывается с

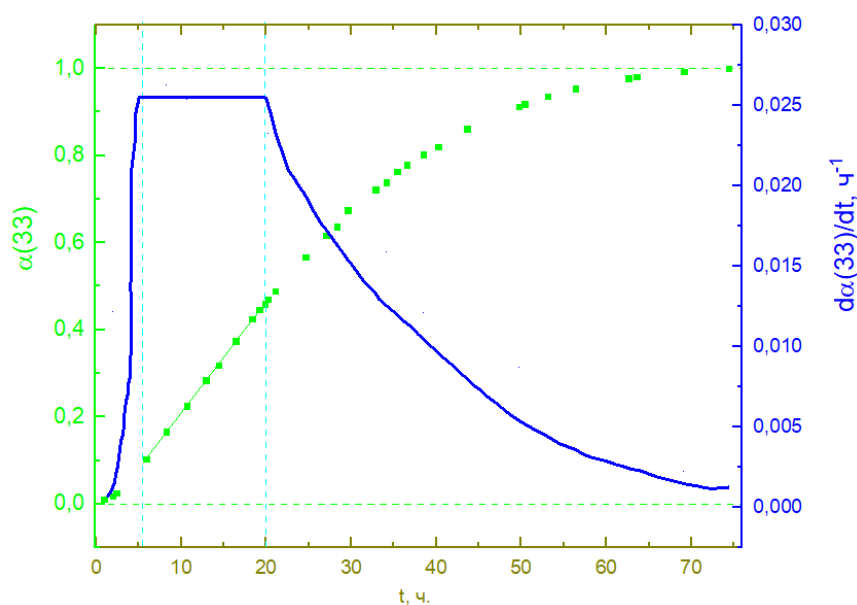


Рисунок 27. Зависимость степени конверсии и скорости термоллиза $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ по реакции (33).

формированием и ростом зародышей новой фазы, и, по сути, с появлением реакционной поверхности, продвижение которой определяет развитие гетерогенной реакции. Очевидно, что выделенные нами участки не имеют того же соответствия морфологическим изменениям, которые происходят при термоллизе твёрдых соединений. Отметим, что лишь в немногих исследованиях изотермическим методом ТГА приводятся данные об изменении степени превращения или скорости термоллиза ИЖ на начальном участке [57], [132], [133]; на представленных зависимостях начальный период отсутствует. Постоянство скорости $d(\alpha(33))/dt$ при повышении степени превращения в интервале $0,1 < \alpha(33) < 0,5$ (рисунок 27), означает, что скорость термоллиза не зависит от степени конверсии и гетерогенная реакция имеет псевдо-нулевой порядок. Отметим, что этот результат находится в согласии с данными по термоллизу хлоридов 1-бутил-3-метил-имидазолия и 1-гексил-3-метил-имидазолия [32], а также большой группы ИЖ (66 соединений) разного состава [56] (изотермическое ТГА).

На участке II ($5,2 < t < 20$ ч) средняя скорость термоллиза численно равна константе скорости: для реакции (33): $k(33) = (4,3 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ (мин^{-1}) при $T = 449$ К. Для реакции (34) и для брутто-процесса термоллиза константы скорости составляют ($T = 449$ К): $k(34) = (4,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ (мин^{-1}) и $k(\text{total}) = (4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ (мин^{-1}), соответственно.

Интересно, оценить константы скоростей реакций (33) и (34) на стадии (II) другим способом. Для этого можно использовать только массы производных имидазола,

образующихся в ходе термолиза – EtIm ($m_t(\text{EtIm})$, $m(\text{EtIm})$) и MIm ($m_t(\text{MIm})$, $m(\text{MIm})$), обозначения аналогичны (36.1) – (37.2). По уравнениям 39.1 – 40.2:

$$m_t(\text{EtIm}) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} S_{eff} M_{\text{EtIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^t p_{\text{EtIm}} dt \quad (39.1)$$

$$m_t(\text{MIm}) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} S_{eff} M_{\text{MIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^t p_{\text{MIm}} dt \quad (39.2)$$

$$m(\text{EtIm}) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} S_{eff} M_{\text{EtIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^\tau p_{\text{EtIm}} dt \quad (40.1)$$

$$m(\text{MIm}) = (2\pi RT)^{-\frac{1}{2}} S_{eff} M_{\text{MIm}}^{\frac{1}{2}} \int_0^\tau p_{\text{MIm}} dt \quad (40.2)$$

Отношения

$m_t(\text{EtIm})/m(\text{EtIm})$ и $m_t(\text{MIm})/m(\text{MIm})$ во времени на участке $5,2 < t < 20$ ч. могут быть описаны линейной зависимостью с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,996$ и $0,998$ соответственно (рисунок 28). Тангенсы угла наклона

прямых численно равны константам скоростей реакций термолиза псевдо-нулевого порядка: $k(33) = (4,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ (мин⁻¹) и $k(34) = (3,7 \pm 0,4) \cdot 10^{-4}$ (мин⁻¹). Согласованность констант скорости, полученных двумя независимыми способами, косвенно подтверждает корректность учёта масс хлорметана и хлорэтана в первом способе описания кинетики реакций (33) и (34).

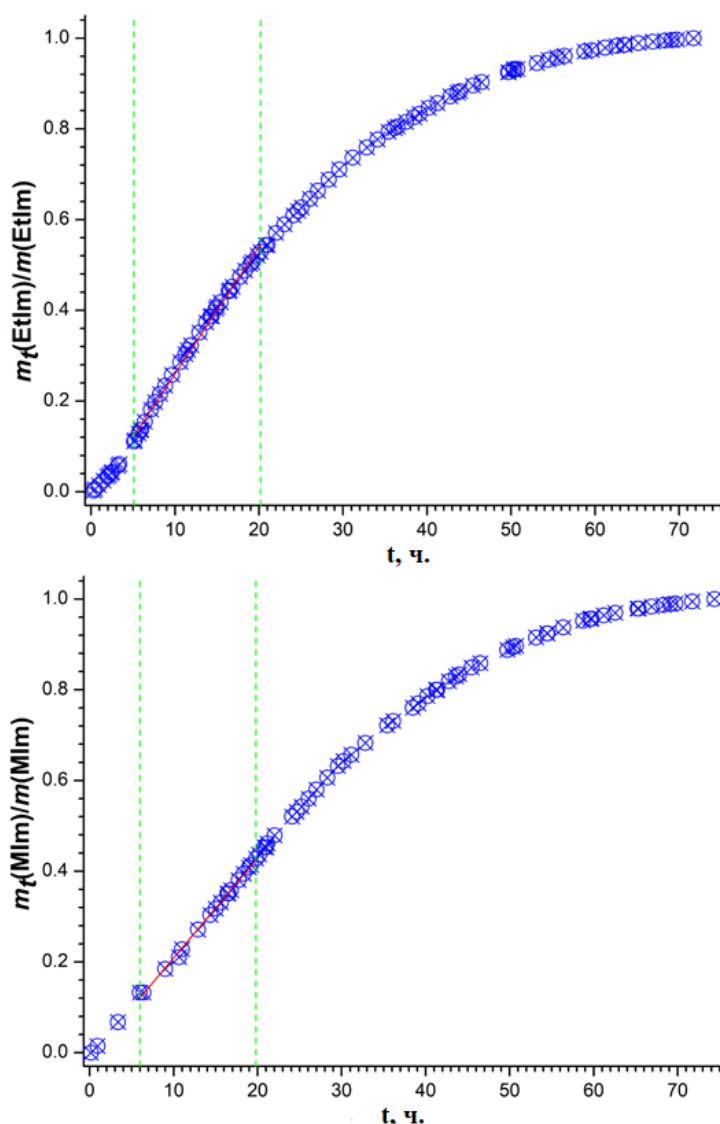


Рисунок 28. Оценка констант скоростей термолиза через массы производных имидазола (см. текст).

3.3. [BuMIm][Cl]: результаты

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [127] и [130]².

3.3.1. Теплоемкость и термодинамические функции

Первичные экспериментальные данные по теплоемкости [BuMIm][Cl] были любезно предоставлены нам профессором О. Yamamuro (*University of Tokyo, Japan*) [104]. Теплоемкость [BuMIm][Cl] определена методом АК в интервале температур 5 – 380 К (см. 1.3.2.) [104] (рисунок 29). Погрешность определения составляет 1–2% в гелиевой области температур и 0,2% в азотной.

На кривой теплоемкости обнаружено стеклование при $T = 225$ К и плавление при $T = 341$ К. Мы провели обработку экспериментальных данных и расчет термодинамических

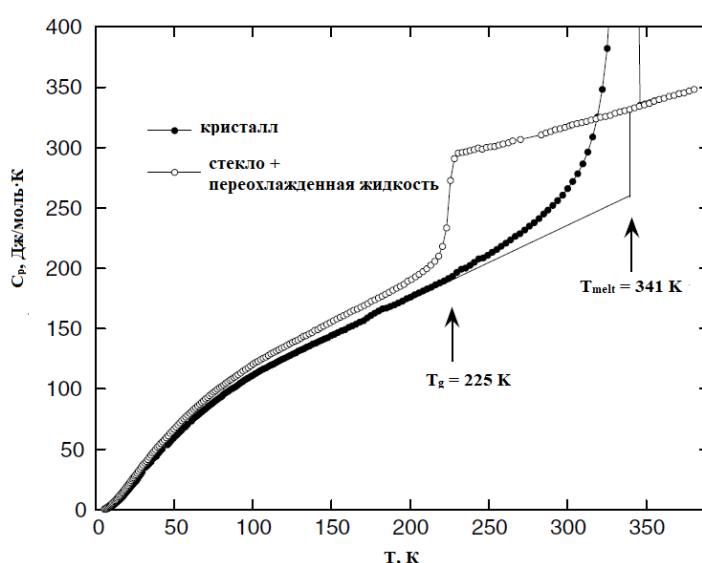


Рисунок 29. Экспериментальные значения теплоемкости [BuMIm][Cl], [104].

функций конденсированной фазы [BuMIm][Cl]. Обработка данных в области температур 5 – 12 К методами Дебая и Эйнштейна, показала, что разница между результатами расчетов двумя методами, находится в области погрешности эксперимента (2%). Таким образом, теплоемкость твердой фазы была аппроксимирована линейной комбинацией функций Эйнштейна по уравнению (20). Параметры модели α_i и θ_i приведены в таблице 5, было

² При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований: D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, O. V. Dorofeeva, Y. V. Golubev, D. Yu Ilyin, **K. D. Semavin**, and N. S. Chilingarov, “Thermodynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-3-methylimidazolium chlorides” // J. Chem. Thermodyn. 179 (2023) 107000 [127]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Семавина К.Д. составил 40%. **K. D. Semavin**, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, and V. Yu Markov, “Thermal instability of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid” // J. Mol. Liq. 411 (2024) 125681 [130]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Семавина К.Д. составил 75%.

использовано 4 функции. Относительное отклонение аппроксимированных значений теплоемкости не превышает ошибки погрешности эксперимента в соответствующих температурных интервалах. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений теплоемкости по уравнению (24) приведено в приложении на рисунках В.3, В.4 и В.5.

Таблица 5. Параметры аппроксимации теплоемкости кристалла [BuMIm][Cl].

α_i	Θ_i, K
$7,7 \pm 1,3$	1035 ± 79
$3,44 \pm 0,13$	318 ± 12
$2,535 \pm 0,078$	$121,6 \pm 2$
$0,631 \pm 0,015$	$50,18 \pm 0,30$

Экспериментальные данные по теплоемкости жидкой фазы в области температур 363 – 376 К были аппроксимированы полиномом по уравнению (25), $A = 167,3 \pm 3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и $B = 0,454 \pm 0,013 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}$, $C = 1250000 \pm 170000 \frac{\text{Дж} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции конденсированной фазы приведены в приложении, таблицы В.1 и В.2.

Энтальпия плавления, температура плавления и чистота образца были определены методом ДСК по протоколу ASTM E928-08. Характеристики плавления приведены в таблице 3, определенное количество примесей приведено в таблице 1.

3.3.2. ТГА.

На зависимости потери массы образца от температуры (рисунок 30) можно выделить два участка. На первом отклонение массы m от начального значения m_0 начинается с температуры $T \approx 373 \text{ К}$, и в конце участка, $T \approx 473 \text{ К}$, потеря массы составляет $\approx 3\%$.

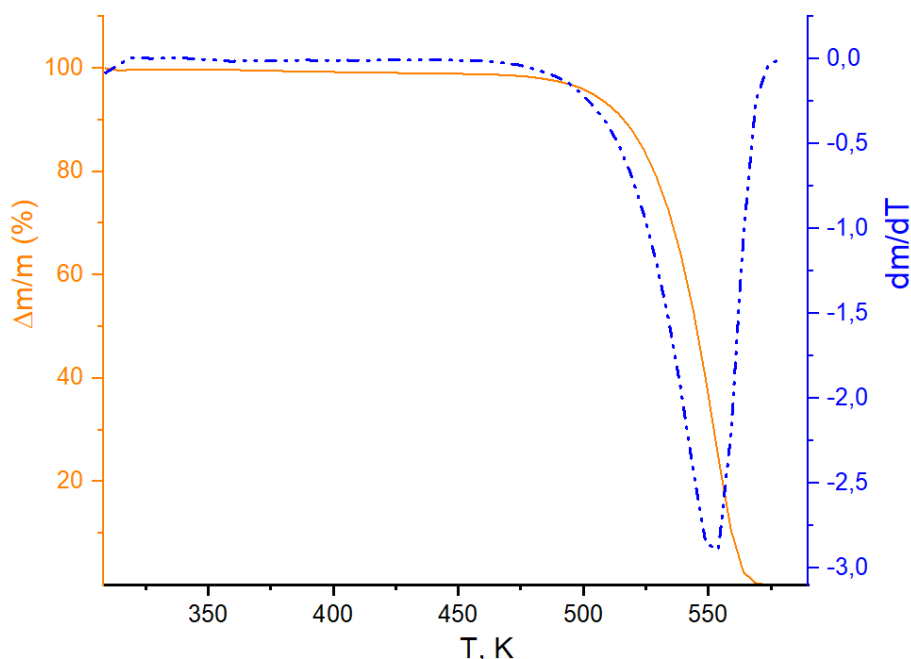


Рисунок 30. ТГА [BuMIm][Cl]: зависимость потери массы от температуры и скорость потери массы.

Отметим, что сравнительно небольшие потери массы на первом участке чётко обнаруживаются на изотермах ($T = 373, 398, \text{ и } 423 \text{ K}$) ТГА [57].

В недавней работе [134], начальный участок потери массы [BuMIm]Cl идентифицирован в условиях неизотермического ТГА. С повышением температуры (второй участок: $473 \text{ K} - 573 \text{ K}$) скорость потери массы заметно увеличивается. Потеря 10% m_0 достигается при $T \approx 513 \text{ K}$, а максимальная скорость (минимум на кривой $\frac{dm}{dT}$) – при $T \approx 554 \text{ K}$.

На термограмме ДСК (рисунок 31) присутствуют два эндотермических пика. Первый из них, $T \approx 341 \text{ K}$ (62°C), соответствует плавлению образца. Отметим, что наблюдаемая температура плавления достаточно хорошо согласуется с данными АК ($\approx 69^\circ\text{C}$). Второй эндотермический пик имеет минимум при температуре $T \approx 555 \text{ K}$ (282°C), его расположение согласуется со вторым участком зависимости массы образца от температуры: на данном участке, как было отмечено, происходит резкое увеличение скорости термолитиза ИЖ, и наблюдаемый пик есть, вероятно, суммарный тепловой эффект реакций термолитиза [BuMIm][Cl]_(ж).

В масс-спектрах, относящихся к начальному участку потери массы, отмечены резкие изменения соотношений интенсивностей пиков через малые промежутки времени (90 с), которые, вряд ли, отражают изменения состава газообразных продуктов термолитиза/испарения и являются неинформативными (рисунок 32).

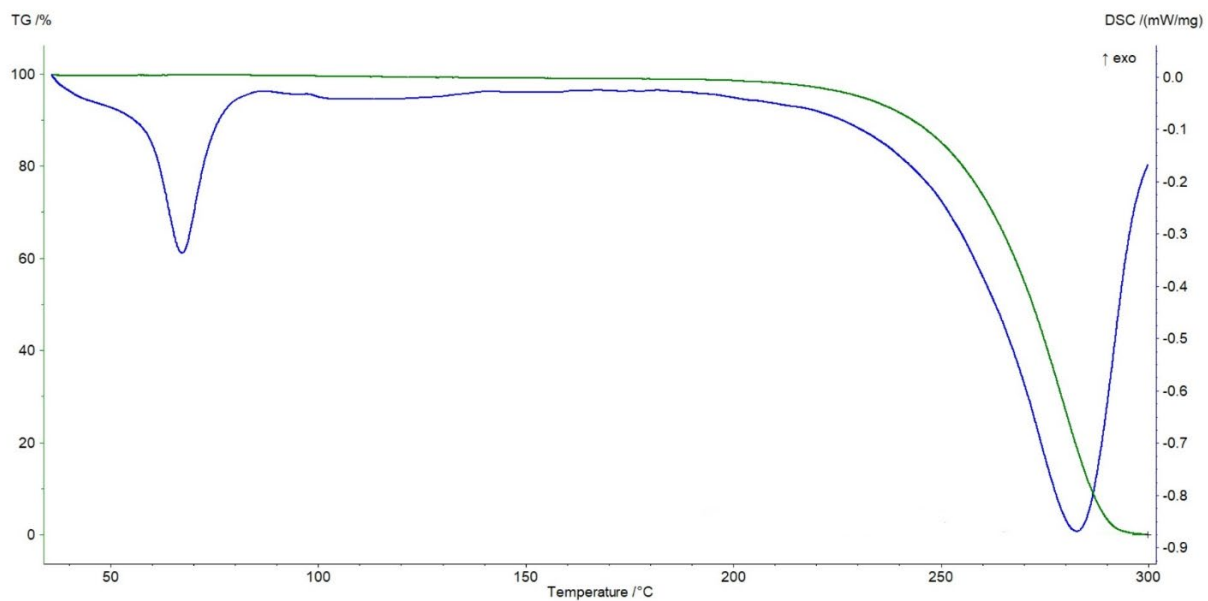
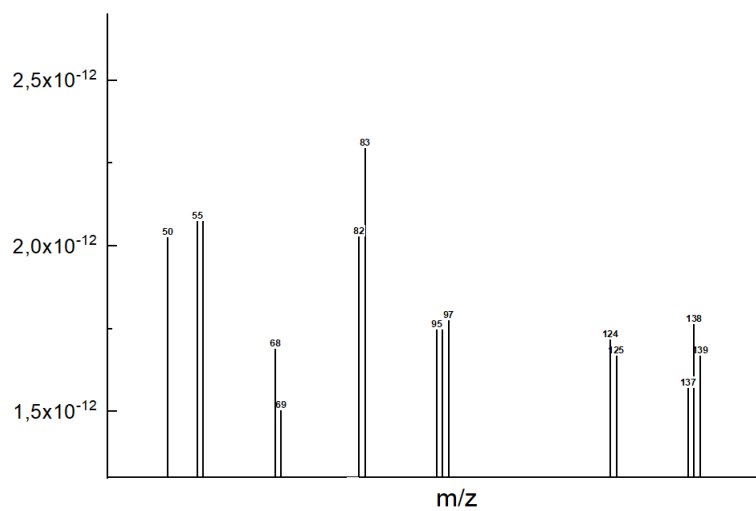
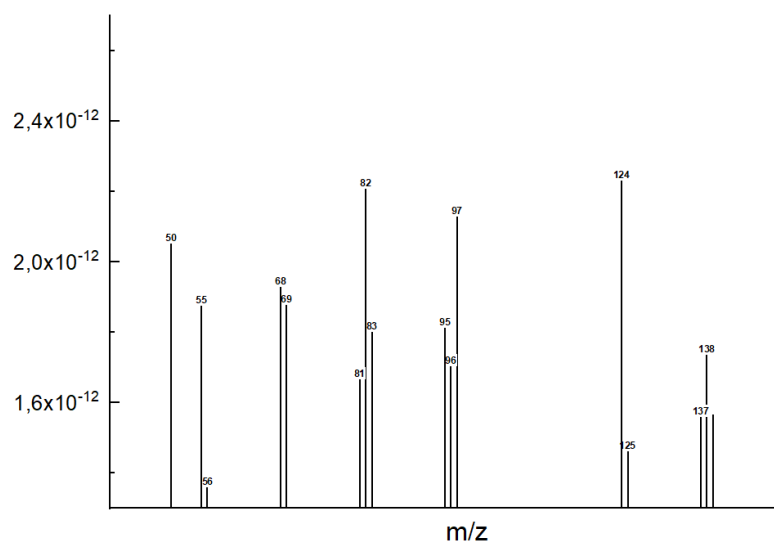


Рисунок 31. Термограмма ДСК [BuMIm][Cl] в диапазоне температур 35 – 300 °C.



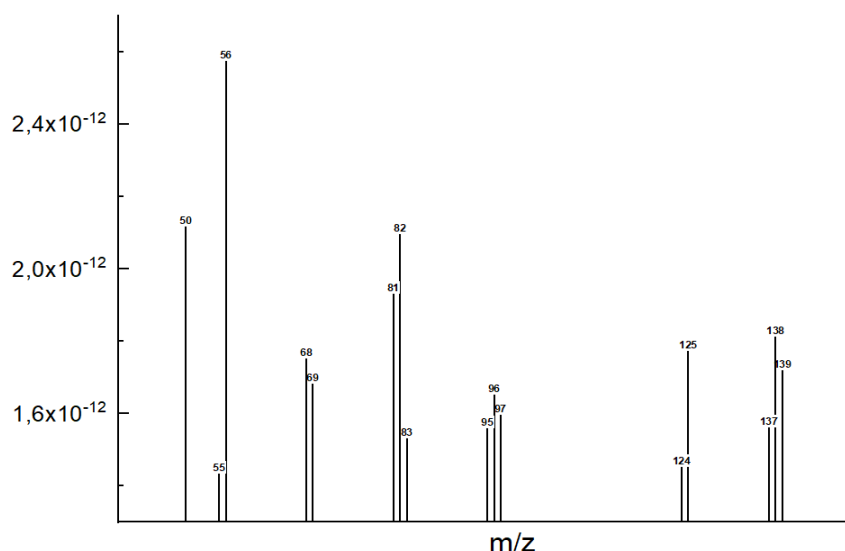


Рисунок 32. Масс-спектры ЭУ (70 эВ), первый участок ТГ-кривой $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при температуре 111 °С (вверх), 116 °С (середина) и 121 °С (низ).

В масс-спектрах на втором участке потери массы (рисунок 33) проявляются пики на массовых числах $m/z = 137, 138, 139, 140$, которые соответствуют катионам $[\text{BuMIm}^+]$ и ионам-фрагментам, образующимся при фрагментации ИП $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$. Наиболее интенсивными являются пики с $m/z = 50, 56, 81, 82, 97$ и 124 , которые, согласно данным [35], являются основными пиками в масс-спектрах метил- и бутил-имидазола, хлорметана, хлорбутана. Данные соединения образуются при термолизе ИЖ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ по реакциям:

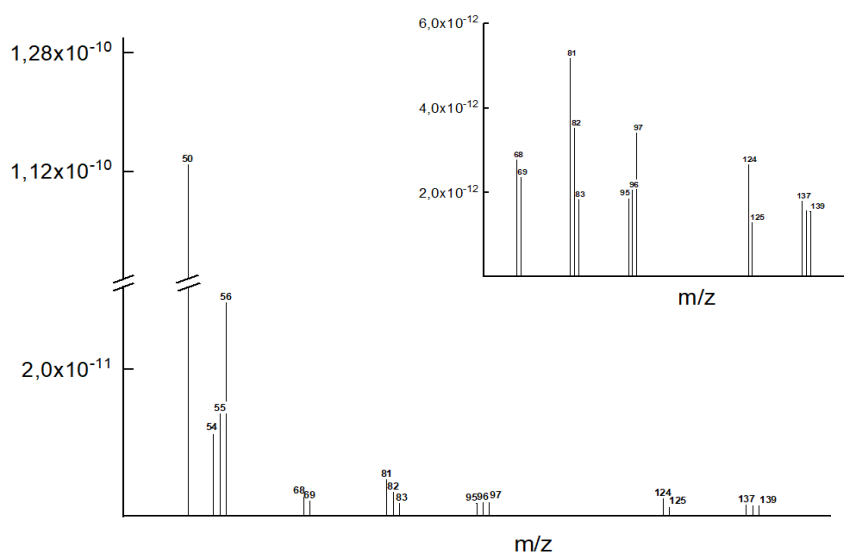
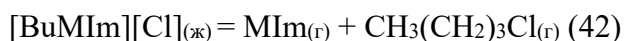


Рисунок 33. Масс-спектр ЭУ (70 эВ), второй участок ТГ-кривой $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$.

3.3.3. ЭУ масс-спектр: термолиз/испарение

Как следует из экспериментов на установке ТГА-МС, поиск оптимального температурного интервала для изучения испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ методом ВТМС следует проводить на первом участке потери массы, $373 \text{ K} < T < 463 \text{ K}$. На втором участке ($473 \text{ K} < T < 573 \text{ K}$) происходит интенсивный термолиз образца, в ходе которого по нашей оценке достигаются давления $P \approx 400 \text{ Па}$, значительно превышающие верхний предел давлений метода ВТМС (10 Па). Очевидно, что данная ИЖ является менее термостабильной, чем ее гомолог $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$. Для определения химических трансформаций, происходящих с $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, а также соотношения термолиза/испарения, была проведена серия экспериментов с последовательным нагревом и исследованием состава жидкой и газообразной фаз. Определение ЭУ масс-спектра ИЖ и термодинамических параметров испарения проводилось при низких температурах: $373 < T < 398 \text{ K}$.

3.3.3.1. Термолиз/испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ при 373 – 463 К. Эксперимент А.

Термолиз/испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ проводилось из стальной ячейки со скоростью нагрева $100 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ в условиях последовательного повышения температуры от начальной $T = 373 \text{ K}$ до конечной 473 K с интервалом $\Delta T = 10 \text{ K}$. Получены масс-спектры ЭУ, включающие ионы из ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$ и газообразных продуктов термолиза (рисунок 34). Данный эксперимент в тексте обозначается, как эксперимент А.

Ионные токи катионов $[\text{BuMIm}]^+$ ($m/z = 139$), образующихся при фрагментации ИП, имеют низкую интенсивность, и их измерение затруднено наличием фона. Ионные токи

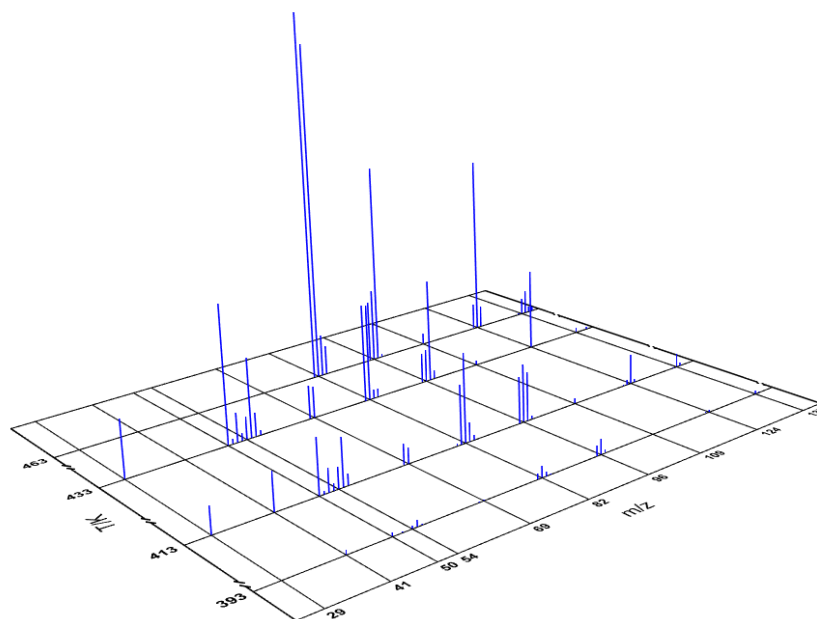


Рисунок 34. Масс спектр ЭУ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, $T = 393, 413, 433$ и 463 K .

ионов, образующихся при фрагментации катиона с отрывом атомов H, $[\text{BuMIm} - \text{H}]^+$ ($m/z = 138$), $[\text{BuMIm} - 2\text{H}]^+$ ($m/z = 137$), напротив, измеряются достаточно надёжно начиная с температуры $T = 383$ К. Наиболее интенсивным сигналом в триаде $m/z = 137, 138, 139$ является ион с $m/z = 137$. До $T = 433$ К отношение $I(138)/I(137)$

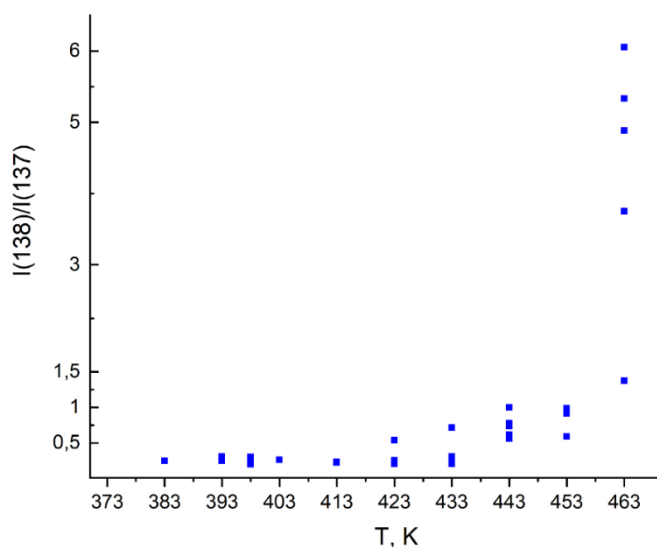


Рисунок 35. Отношение $I(138)/I(137)$ в зависимости от температуры

повышением температуры доля

ионного тока $I(138)$ в масс-спектре возрастает (рисунок 35). В интервале температур 383 – 423 К перекрывание X сигналов с $m/z = 137$ и 138 составляет $\approx 0,6 - 0,7$, что свидетельствует о том, что эти ионы действительно образуются из ИП. Однако, с повышением температуры перекрывание сигнала с $m/z = 138$ начинает резко снижаться, вплоть до значения 0,07. Два факта: резкое возрастание интенсивности сигнала с $m/z = 138$ при увеличении температуры выше 423 К и то, что X этого пика подобно газовому пику, свидетельствуют о том, что в паре появляется новый

молекулярный

предшественник данного

иона. Причем это

легколетучее соединение.

Наиболее интенсивными в

масс-спектре ЭУ пара

$[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ являются

ионные токи с $m/z = 124, 97,$

82, 81, 55 и 50 которые

вносят основной вклад в

масс-спектры газообразных

продуктов

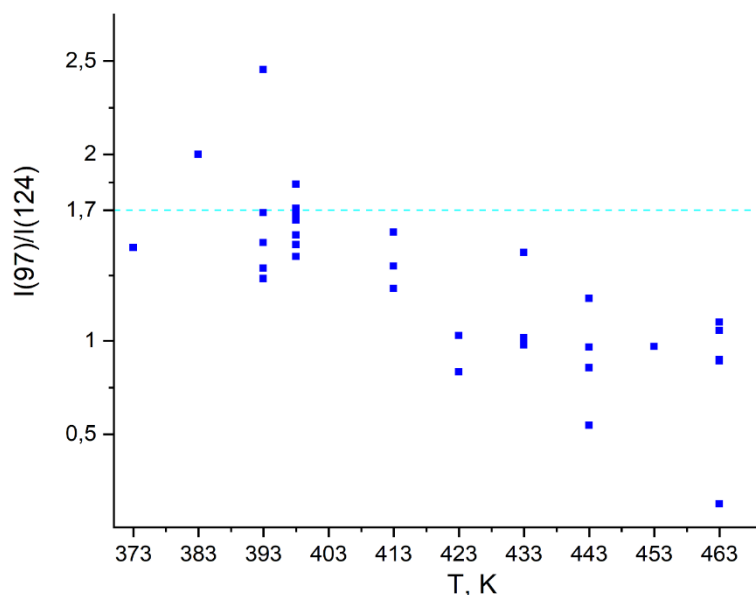


Рисунок 36. Отношение $I(97)/I(124)$ в зависимости от температуры.

термолиза $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ (реакции (41) и (42)) (рисунок 34). Рост этих ионных токов с температурой свидетельствует об увеличении интенсивности термолиза. Любопытно, что до $T = 413$ К отношение $I(m/z 97)/I(m/z 124)$ близко к значению в масс-спектре BuIm ($\approx 1,7$), однако при $T \geq 423$ К отношение снижено (рисунок 36). При общем росте ионных токов с

температурой, и сохранении отношения $I(97)/I(81)$ близким к таковому в масс-спектре BuIm, уменьшение отношения $I(97)/I(124)$ может быть следствием появления в паре дополнительного источника ионов $I(124)$. Такое же заключение можно сделать и по масс-спектру пара $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при $T = 474 \text{ K}$, представленному в [134]. После достижения верхней границы температурного интервала, $T = 463 \text{ K}$, температура снижалась до $T = 423 \text{ K}$. Установлено, что отношение $I(138)/I(137) \approx 0,5$ примерно в два раза превышает значение в начале последовательного подъёма температуры (рисунок 35). Доля перекрывания пика $I(137)$ сохраняется на уровне $X \approx 0,3 - 0,4$, а пика $I(138)$ остаётся низкой, $X \approx 0,04$. Эти наблюдения показывают, что существенные различия в природе вкладов в ионные токи $I(137)$ и $I(138)$ сохраняются при возвращении к низким температурам.

При анализе масс-спектра в области $139 < m/z < 200$ ($T = 433 \text{ K}$) обнаружены пики, не превышающие 10% от $I(137)$, но не перекрывающиеся подвижной заслонкой, “фон прибора”. Однако при $T = 453 \text{ K}$, помимо «фоновых», в масс-спектре выделялась группа пиков на массовых числах $m/z = 149, 151, 152, 165, 192$, которые перекрывались подвижной заслонкой с чётко выраженным профилем ($X \approx 0,20 - 0,25$). Это

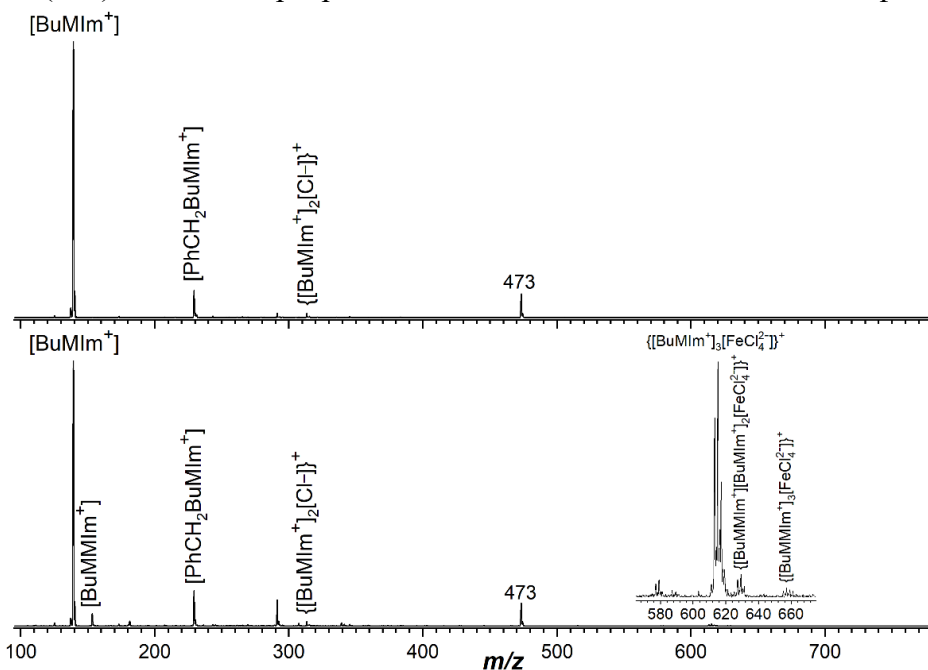


Рисунок 37. Масс-спектры ХИАД (положительная мода) исходного образца $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ (вверх) и остатка в эффузионной камере после эксперимента (низ), растворитель - толуол, область масс-спектра 95-780 и 565-675 (вставка).

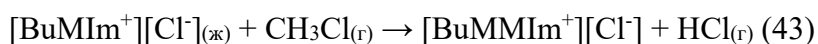
наводит на мысль, что в конденсированной фазе происходит образование новой ИЖ в небольшом количестве. Соответственно, масса этой ИЖ больше чем исходной $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ и $m/z([\text{Cat}^+]) > 139$.

Образование новых ИП в ходе термолитиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ подтверждают данные МАЛДИ и ХИАД. В масс-спектрах ХИАД (положительная мода, растворитель толуол) исходной ИЖ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ (рисунок 37, верх) и остатка после испарения (рисунок 37, низ), основным сигналом являются катионы $[\text{BuMIm}^+]$ ($m/z = 139$). Однако, в масс-

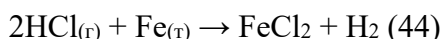
спектре остатка проявляется пик I($m/z = 153$), соответствующий брутто-формуле $[\text{BuMIm} + \text{CH}_2]^+$, а в области $m/z > 600$ проявляются сравнительно малые по интенсивности пики комплексных ионов состава $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-][\text{FeCl}_4^{2-}]$ и $[\text{BuMIm}^+]_2[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+][\text{Cl}^-][\text{FeCl}_4^{2-}]$. Пик при $m/z = 473$ (основной изотопмер) соответствует комплексу $[\text{BuMIm}^+]$ с пластификаторами, присутствующих в подводящих трубках, по которым подаётся газо-жидкостная смесь с область ионизации.

Образование катионов $[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]$ следует также из сравнения масс-спектров МАЛДИ исходной ИЖ (рисунок 38, вверх) и остатка (рисунок 38, низ). Катионы $[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]$ присутствуют в масс-спектре остатка в виде отдельного пика I($m/z = 153$), а также входят в состав комплексных катионов $[\text{BuMIm}^+][\text{BuMIm} + \text{CH}_2]^+[\text{Cl}^-]$ ($m/z = 327$). В области «больших» массовых чисел проявляется малоинтенсивный пик I($m/z = 616.6$). Анализ этой области масс-спектра обнаруживает присутствие комплексных катионов $[\text{BuMIm}^+]_3[\text{Cl}^-][\text{FeCl}_4^{2-}]$, $[\text{BuMIm}^+]_2[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+][\text{Cl}^-][\text{FeCl}_4^{2-}]$ и $[\text{BuMIm}^+][(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]_2[\text{Cl}^-][\text{FeCl}_4^{2-}]$, состав которых подтверждается соотношением природных изотопов (рисунок 38). Мы связываем образование новых ионных соединений с протеканием реакций в жидкой фазе $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, сопутствующих термолизу/испарению ИЖ.

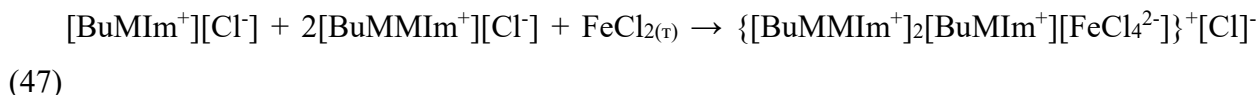
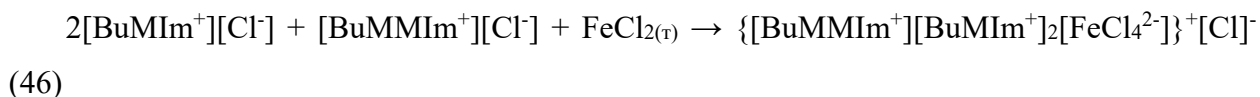
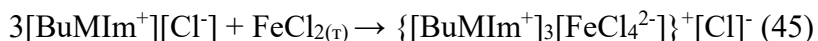
Хлорметан, выделяющейся по реакции (41), алкилирует имидазольное кольцо катиона $[\text{BuMIm}^+]$ по C2-положению в результате чего происходит образование новой ИП $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$:



Образующийся HCl взаимодействует с материалом ячейки:



При этом ни HCl , ни FeCl_2 не проявляются в масс-спектрах ЭУ не при каких температурах в ходе термолиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$. FeCl_2 обладает высоким сродством к Cl^- и в его избытке [138], образует анионы $[\text{FeCl}_4^{2-}]$ при взаимодействии с ИП:



Таким образом, совокупность данных ВТМС, МАЛДИ и ХИАД указывает, что в интервале $373 \text{ K} \leq T \leq 463 \text{ K}$ испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ сопровождается термическим разложением по реакциям (41) и (42), которое усиливается с температурой.

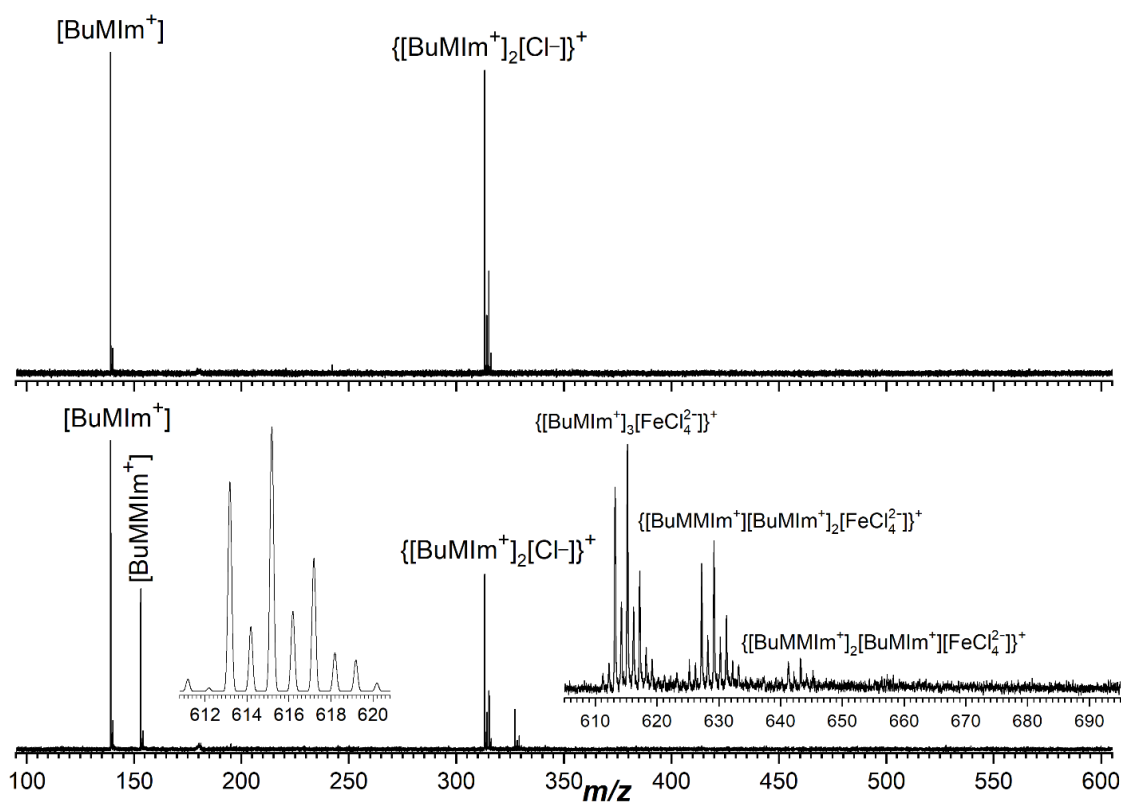


Рисунок 38. Масс-спектры положительных ионов МАЛДИ исходного образца $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ (вверх) и остатка в эффузионной ячейке после опыта (низ), матрица ДЦТБ, диапазоны масс 95-605 и 605-695 (вставка справа). Левая вставка: изотопное содержание, рассчитанное для иона $\{[\text{BuMIm}]^+_3[\text{FeCl}_4]^{2-}\}^+$.

Изменения отношений ионных токов $I(97)/I(124)$ при температурах $T \geq 423 \text{ K}$ и $I(138)/I(137)$ при $T \geq 443 \text{ K}$ происходят в результате появления в паре молекул, дающих вклады в ионные токи $I(124)$ и $I(138)$. Термолиз/испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ сопровождается образованием новых ИП $[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+][\text{Cl}^-]$. При этом не происходит существенного изменения состава жидкой фазы $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ (см. раздел 3.3.4.) Обоснование того, что алкилирование хлорметаном протекает по $\text{C}2$ -атому, приводится в разделе 3.3.4.

3.3.3.2. Масс-спектр $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$. Термодинамика испарения

Пар $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ имеет сложный состав, который изменяется с ростом температуры. Для того чтобы описать термодинамику испарения, необходимо расшифровать масс-спектр ИП. Из материалов, представленных в предыдущем разделе, ясно, что фрагментные ионы из ИП не ограничиваются ионами с массовыми числами $m/z = 137, 138$ и 139 . Для расшифровки масс-спектра был проведен ВТМС опыт при относительно низких

температурах: 373 – 398 К. Этот опыт в тексте обозначается, как *эксперимент В*. Нижняя граница заданного интервала соответствует температуре, при которой, несмотря на малые величины ионных токов, уже возможны измерения с помощью подвижной заслонки, соответственно возможно различать ионы, образуемые из ИП, от ионов, молекулярными предшественниками которых являются легколетучие продукты термолита. Верхняя граница выбрана ниже температур явного усиления термолита, а также протекания реакций с образованием новых газообразных соединений. Масс-спектры ЭУ получены в режиме

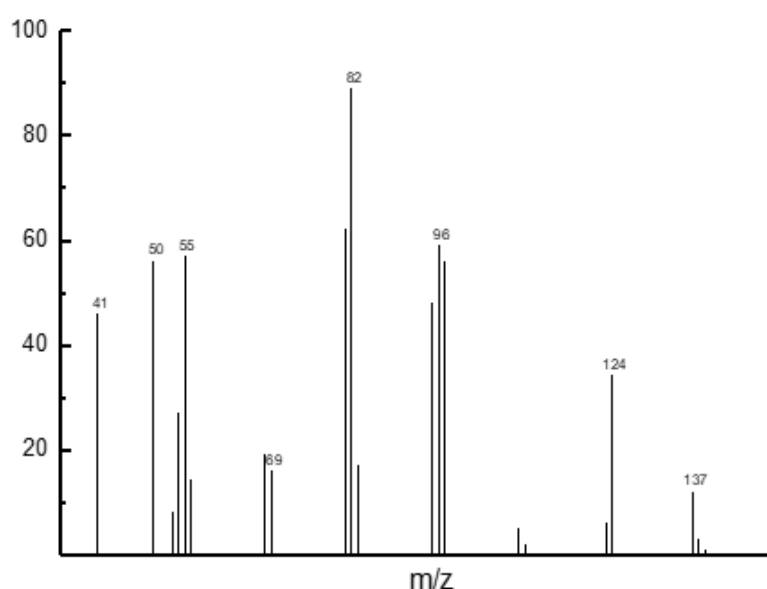
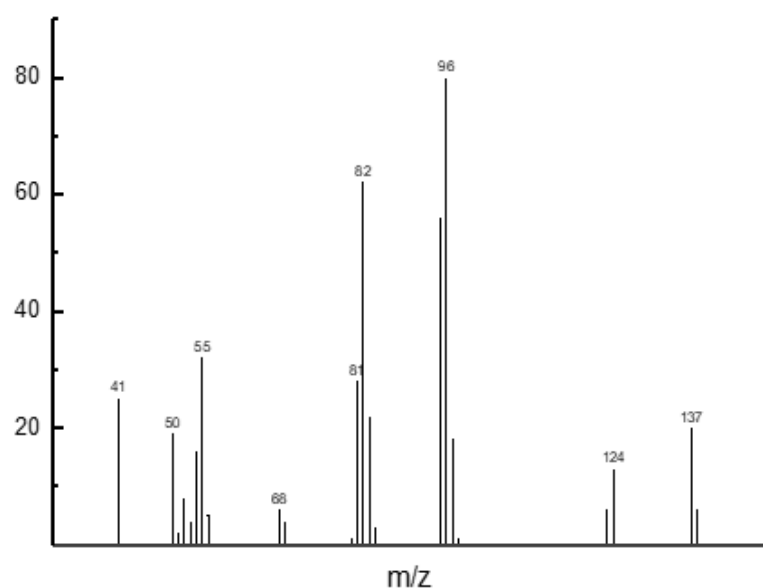


Рисунок 39. Масс-спектры ИП [BuMIm][Cl], 393 К (вверх) и 398 К (низ).

пошагового ($\Delta T = 5$ К) повышения температуры от начальной (373 К). При каждой температуре проводилось 7 – 10 измерений масс-спектра. Наиболее информативные масс-спектры измерены при температурах 393 и 398 К (рисунок 39). Масс-спектры ИП [BuMIm]⁺[Cl][–] получены вычитанием вкладов BuIm, MIm, CH₃(CH₂)₃Cl и CH₃Cl [129] в масс-спектры ЭУ. Ионные токи I(124), I(97), I(82), I(56), I(50) образованы молекулами продуктов термолита. Остаток после вычитания вкладов считался частью масс-спектра ионной пары, если его величина превышала 15% от измеренного ионного тока. Такой критерий выбран следующим образом.

Молекулярным предшественником ионов с $m/z = 124$ и $m/z = 97$ является BuIm. Основным ионом в масс-

спектре BuIm согласно данным [129] является ион с $m/z = 97$, причем отношение $\frac{I(97)}{I(124)}$ составляет $\approx 1,7$ ($m/z = 124$ – молекулярный ион). В экспериментальных масс-спектрах пара [BuMIm][Cl] устойчиво воспроизводится отношение $\frac{I(97)}{I(124)} = 1,7$ с 15%-м отклонением. Рекомендованный масс-спектр ионных пар [BuMIm⁺][Cl⁻] получен усреднением масс-спектров при $T = 393$ и 398 К (таблица 6). Аналогичным образом найдены соотношения основных ионных токов в масс-спектре ЭУ ИП из масс-спектров, зарегистрированных при температурах 373 – 413 К.

Таблица 6. Рекомендованный ЭУ масс-спектр ИП [BuMIm][Cl].

m/z	139	138	137	109	96	95	83	55	53	42	29
$T=393$ К	0,09	0,28	1	0,34	4,47	3,39	1,06	0,34	0,09	0,78	0,46
$T=398$ К	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

При выбранных температурах 393 и 398 К не происходит изменения активности

[BuMIm][Cl]. Сигналы ионов, образованных из ИП остаются постоянными во времени (с учетом экспериментальных отклонений). Также, об этом свидетельствуют результаты МАЛДИ и ХИАД опытов. На рисунке 40 приведен МАЛДИ масс-спектр остатка образца после низкотемпературных ВТМС опытов. Видно,

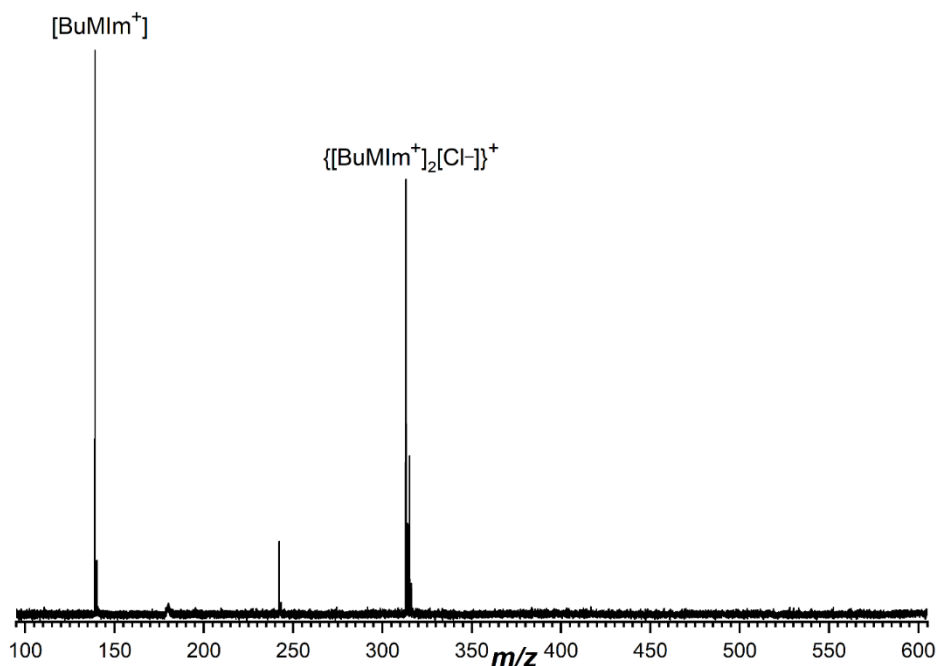


Рисунок 40. МАЛДИ масс-спектр остатка [BuMIm][Cl] после опыта. (Положительная мода)

что масс-спектр практически идентичен масс-спектру исходной ИЖ (ср. с рисунком 38). Масс-спектры ХИАД (положительная мода, CH₃CN) исходной ИЖ приведены на рисунке 41 и они полностью совпадают. Отсутствие в масс-спектре остатка ионов $m/z = 153$ свидетельствует о том, что при сравнительно низких температурах скорость, предполагаемой реакций образования ионных пар с катионом [BuMMIm] малы. Интересно также отметить, что в области больших массовых чисел отсутствуют пики комплексных

ионов с участием анионов $[\text{FeCl}_4^{2-}]$. Для сравнения на рисунке 41 приведён также масс-спектр остатка после опыта в интервале 373 – 463 К.

Для определения энтальпии испарения по “третьему закону” (уравнение (32)) использовались результаты определения давления насыщенного пара $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ при температурах 393 и 398 К (эксперимент В). Значения давления пара и соответствующие им величины $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0$ приведены в таблице 7.

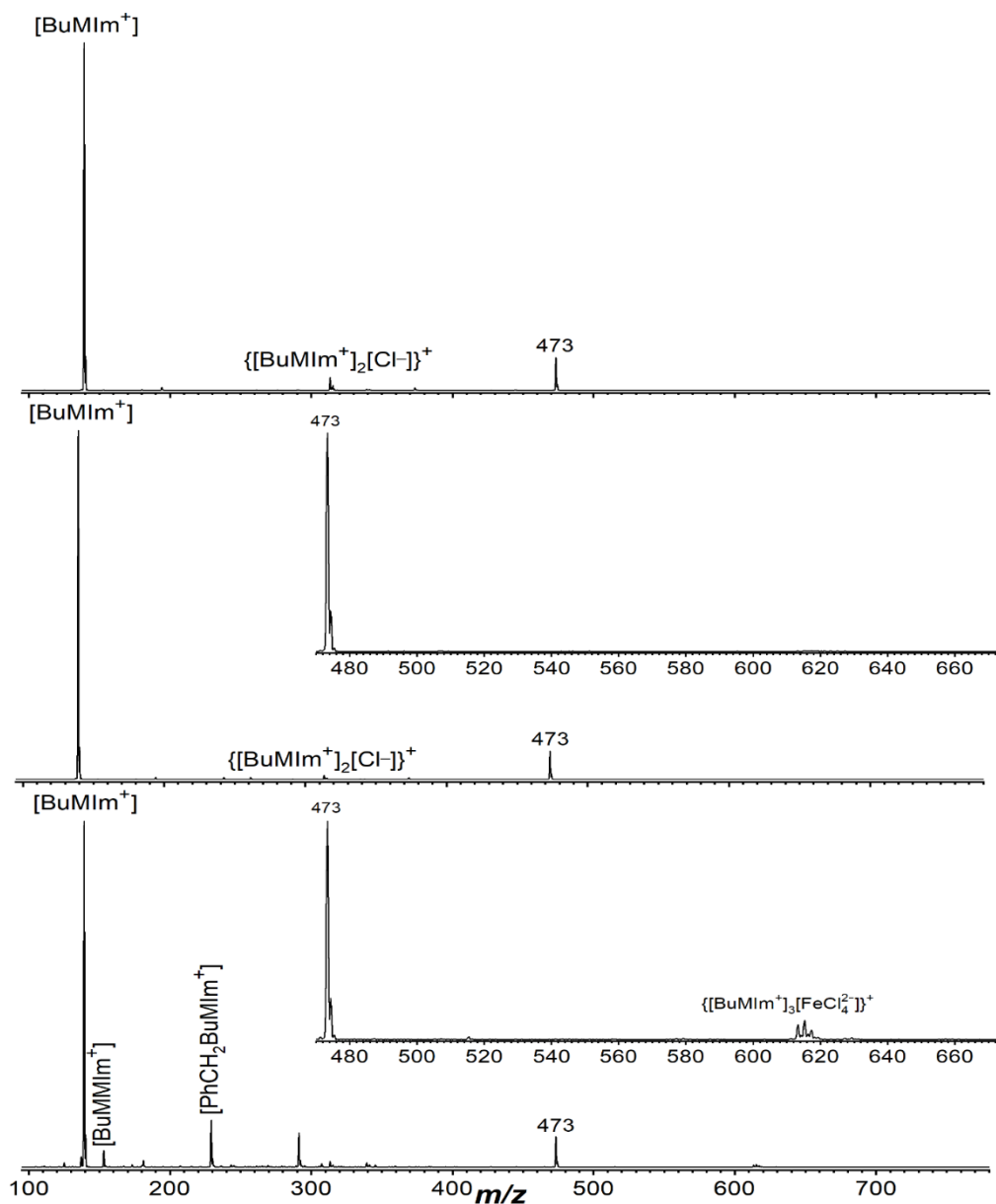


Рисунок 41. Масс–спектры положительных ионов ХИАД для исходного образца $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ (вверх) и остатков в эффузионной камере после экспериментов В (посередине) и А (низ), растворители - ацетонитрил (вверху и в середине) и толуол (низ), диапазоны масс 95-780 и 470-675 (вставки).

Таблица 7. Давление насыщенного пара [BuMIm][Cl] и энтальпия испарения, эксп. В.

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

^aУсредненное значение, 7 измерений^bУсредненное значение, 9 измерений

Значение $\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0$ и давление пара также было рассчитано по результатам эксперимента А, для интервала температур $373 \leq T \leq 413$ К, результаты представлены в таблице 8. Отметим, отличную сходимость данных таблицы 7 и таблицы 8 между собой.

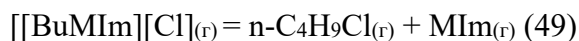
Таблица 8. Давление насыщенного пара [BuMIm][Cl] и энтальпия испарения, эксперимент А.

Т, К	$p \cdot 10^4$, Па	$\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹
383,15	2,51	129,71
393,15	4,19	131,20
393,15	3,55	131,74
398,15	3,92	132,97
403,15	16,2	129,75
403,15	8,92	131,75
413,15	23,7	131,40
413,15	17,6	132,42
		Среднее: 131,4

3.3.4. Химические трансформации, протекающие с [BuMIm][Cl] при термолизе/испарении.

Результаты эксперимента А указывают, что с увеличением температуры, к реакциям (41) и (42), добавляется реакция образования новых ИП с брутто-формулой [BuMMIm⁺][Cl⁻]. В этом подразделе обобщается информация о химических превращения [BuMIm][Cl], происходящих с ИЖ при нагревании.

Первоначально, при помощи квантово-химических расчетов, выполненных д.х.н. Дорофеевой О.В., были оценены термодинамические и кинетические параметры разложения ИП [BuMIm][Cl] в газовой фазе:



Полученные оценки использовались для определения источника продуктов термолиза: реакции (41) и (42) или переход ИЖ в газовую фазу с последующим разложением по

реакциям (48) и (49). Рассчитанные параметры реакций разложения (48) и (49) (таблица 9) показывают, что в равновесном состоянии основными компонентами газовой смеси

Таблица 9. Термодинамические и кинетические параметры реакций распада $[\text{BuMIm}][\text{Cl}](\text{г})$.

Функция ^а	Реакция (48)			Реакция (49)		
	$T = 298,15 \text{ К}$	$T = 423 \text{ К}$	$T = 463 \text{ К}$	$T = 298,15 \text{ К}$	$T = 423 \text{ К}$	$T = 463 \text{ К}$
$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль	-26,1	-44,2	-49,9	-28,6	-48,6	-54,9
$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	17,6	16,3	15,9	19,7	18,5	18,1
$\Delta_r S^\circ$, Дж/(К·моль)	146,6	143,0	142,1	162,1	158,6	157,6
K_p	$3,79 \cdot 10^4$	$2,87 \cdot 10^5$	$4,26 \cdot 10^5$	$1,02 \cdot 10^5$	$1,00 \cdot 10^6$	$1,56 \cdot 10^6$
$\Delta_r G^\#$, кДж/моль	136,5	134,0	133,2	143,4	141,7	141,2
$\Delta_r H^\#$, кДж/моль	142,5	142,5	142,5	147,3	147,4	147,3
$\Delta_r S^\#$, Дж/(К·моль)	20,0	20,1	20,1	13,3	13,4	13,3
k , с^{-1}	$7,53 \cdot 10^{-12}$	$2,49 \cdot 10^{-4}$	$9,03 \cdot 10^{-3}$	$4,77 \cdot 10^{-13}$	$2,81 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$

^а Функция: Энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G^\circ$), энтальпия реакции ($\Delta_r H^\circ$), энтропия реакции ($\Delta_r S^\circ$), константа равновесия (K_p), энергия Гиббса активации ($\Delta_r G^\#$), энтальпия активации ($\Delta_r H^\#$), энтропия активации ($\Delta_r S^\#$) и константа скорости (k).

являются продукты разложения, и ростом температуры химическое равновесие сдвигается вправо. Отметим, что кинетически разложение ИП по реакции (48) протекает чуть быстрее, чем по реакции (49). Рассчитанные константы скорости мономолекулярного распада ионных пар в газовой фазе позволяют сопоставить скорости распада (W) с потоками испарения ионных пар (Q_s) и их эффузии (Q_{eff}). Отношение потоков испарения и эффузии ионных пар определяется отношением площадей испарения и эффузии, $\frac{Q_s}{Q_{eff}} = \frac{S}{S_{eff}} > 1000$.

Отношение эффузионного потока и скорости мономолекулярного распада ионных пар также не зависит от давления, и например, для реакции (48) при $T = 423 \text{ К}$ составляет: $\frac{Q_{eff}}{W} =$

$$\frac{S_{eff}}{K_{48} V_{cell}} \cdot \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 3 \cdot 10^4, \text{ где } V_{cell} \approx 0,5 \text{ см}^3 - \text{объём ячейки. Таким образом, в условиях}$$

эффузионного эксперимента при любых давлениях в единицу времени в газовую фазу испаряется в $\approx 10^7$ больше ионных пар, чем распадается по газофазной реакции (48). При этом, мономолекулярный распад практически не влияет на состав молекулярного потока, покидающего эффузионную ячейку. Следовательно, наблюдаемые в эксперименте продукты термоллиза $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{г})$ и $\text{BuIm}(\text{г})$ образуются по реакции (41). Аналогичный расчёт приводит к выводу об образовании $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}(\text{г})$ и $\text{MIm}(\text{г})$ по реакции (42). Для получения

дополнительной информации были проведены эксперименты в режиме изотермического термолитиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при $T = 423 \text{ K}$ и $T = 463 \text{ K}$. Параметры проведенных экспериментов представлены в таблице 10.

Таблица 10. Условия изотермических (423 и 463 K) экспериментов.

Эксперимент	$T, \text{ K}$	Время (t), с	Начальная масса ИЖ (m_0), мг	Остаток после испарения (m_{res}), мг
Изотерма 423	423	253200	21,7	18,6
Изотерма 463a	463	36000	29,2	24,2
Изотерма 463b	463	72000	20,5	7,9
Изотерма 463c	463	118800	34,2	8,5

Температуры изотерм были выбраны по следующим соображениям. Нижняя температура (423 K) соответствует началу изменений в масс-спектре пара, верхняя (463 K) – температуре, при которой скорости химических превращений значительно возрастают, а давления приближаются к верхнему пределу для метода ВТМС. Выделим основные результаты этих экспериментов. Независимо от температуры, уже в начале измерений в паре появляются газообразные соединения, дающие вклады в ионные

токи $I(124)$ и $I(138)$. При $T = 423 \text{ K}$ вклад в $I(138)$ сохраняется в ходе эксперимента, а при $T = 463 \text{ K}$ наблюдается его резкое увеличение. Отношение $I(138)/I(137)$ увеличилось с 0,55 до 4,25 в течение 4 часов с начала опыта, рисунок 42. Доля перекрытия обоих сигналов, X , также меняется в ходе опыта. Для иона с $m/z = 138$ $X \approx 0,3 - 0,4$ в начале опыта, а затем за 40 мин X снижается до 0,08, что свидетельствует о том, что основным молекулярным предшественником этого иона становится легколетучее газообразное соединение. Для иона с $m/z = 137$ X падает до 0,1 за 4 ч. Предположительно, новые газообразные соединения являются продуктами термолитиза ИП $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$. При этом, в проведенных опытах, сохраняется отношение $I(97)/I(81)$ близкое к теоретическому отношению в спектре BuIm,

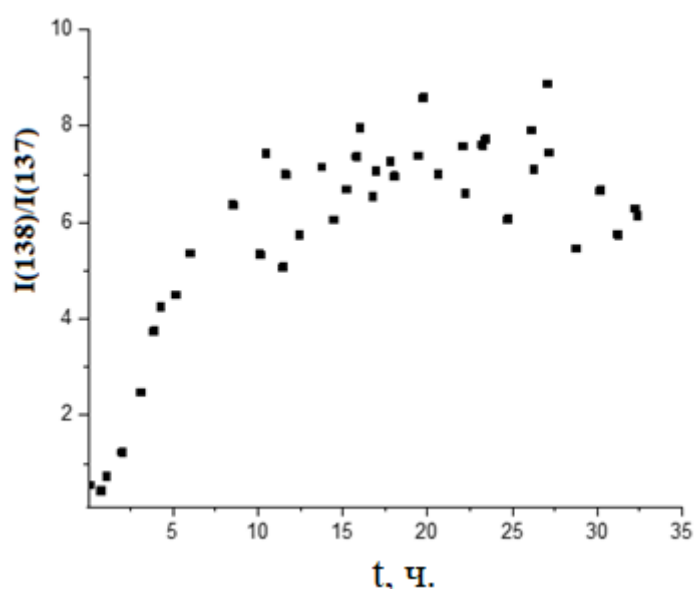


Рисунок 42. Отношение $I(138)/I(137)$ в ходе опыта, изотерма 463c

тогда как, уже при 423 К, отношение $I(97)/I(124)$ начинает резко убывать, что можно интерпретировать, как появление нового молекулярного предшественника иона с $m/z = 124$. Природа этого эффекта является дискуссионной. Заметим также, что при поиске ионов с $m/z > 139$ в масс-спектре ЭУ, не обнаружено пиков, перекрывающихся подвижной заслонкой. По окончании опытов методами ХИАД и МАЛДИ получены данные о составах остатков термоллиза/испарения образцов в ячейках, и конденсата, с холодных частей испарителя. С использованием тандемной масс-спектрометрии из масс-спектра ХИАД остатка изотермического испарения при $T = 423$ К выделены катионы $[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]$ ($m/z = 153$) и получен масс-спектр ДИС. Масс-спектры ХИАД и масс-спектр ДИС катионов $[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]$ представлены на рисунке 43 и рисунке 44, соответственно. Основным сигналом в масс-спектре ХИАД, как в остатке, так

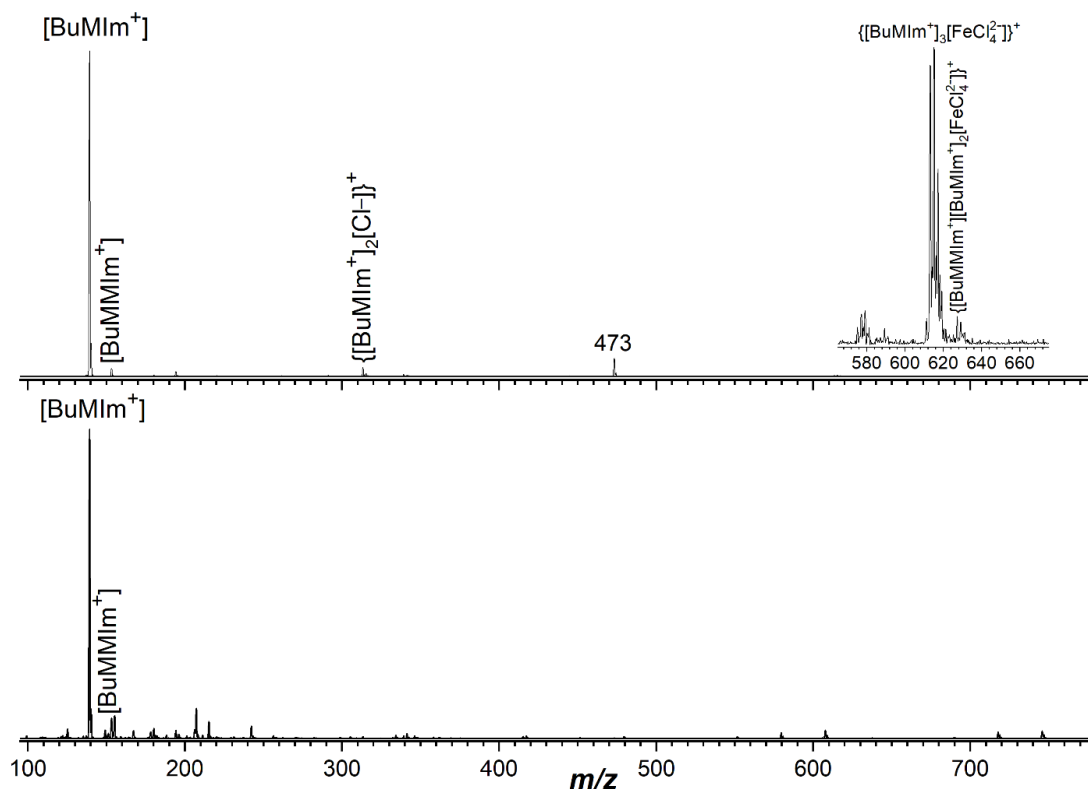


Рисунок 43. Масс-спектр ХИАД (положительная мода) остатка в ячейке (верх) и конденсата (низ), изотерма 423 К, диапазон масс 95-780 и 565-675 (вставка).

и в конденсате, является $[\text{BuMIm}^+]$, однако в обоих спектрах присутствует сигнал $[\text{BuMMIm}^+]$ ($m/z = 153$), этот ион отсутствует в ХИАД спектре исходной жидкости (рисунок 41 и рисунок 43). Фрагментация катиона $[\text{BuMMIm}^+]$ ($m/z = 153$) происходит с образованием масс $m/z = 97$, 56 и 41 – катион диметилимидазолия, катион бутилена и продукты его дальнейшего распада, рисунок 44. Отметим, что в масс-спектрах МАЛДИ

конденсата и остатка после испарения (изотерма 423 К) также присутствуют сигналы катионов $[\text{BuMMIm}^+]$, рисунок 45.

В масс-спектрах МАЛДИ остатка в ячейке и конденсата (изотерма 463а) наиболее интенсивный сигнал соответствует катионам $[\text{BuMIm}^+]$, рисунок 46. Отметим присутствие в спектрах катионов $[(\text{BuMIm} + 3\text{CH}_2)^+]$ и $[\text{BuMMIm}^+]$, причем интенсивность $[\text{BuMMIm}^+]$ на порядок превосходит интенсивность $[(\text{BuMIm} + 3\text{CH}_2)^+]$. Увеличение продолжительности

испарения в два раза (изотерма 463b) не привело к каким-либо существенным изменениям в масс-спектрах МАЛДИ, рисунок 47. В области масс $m/z > 600$, в остатках для 463а и 463b присутствуют также комплексные катионы с анионами $[\text{FeCl}_4^{2-}]$, как и при эксперименте 423 К.

Обобщая результаты, можно заключить: (1) Основными компонентами исходного образца, остатков испарения, и конденсатов являются ионные пары $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$; (2) В ходе термоллиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при $T = 423 \text{ К}$ в жидкой фазе образуются ионные пары

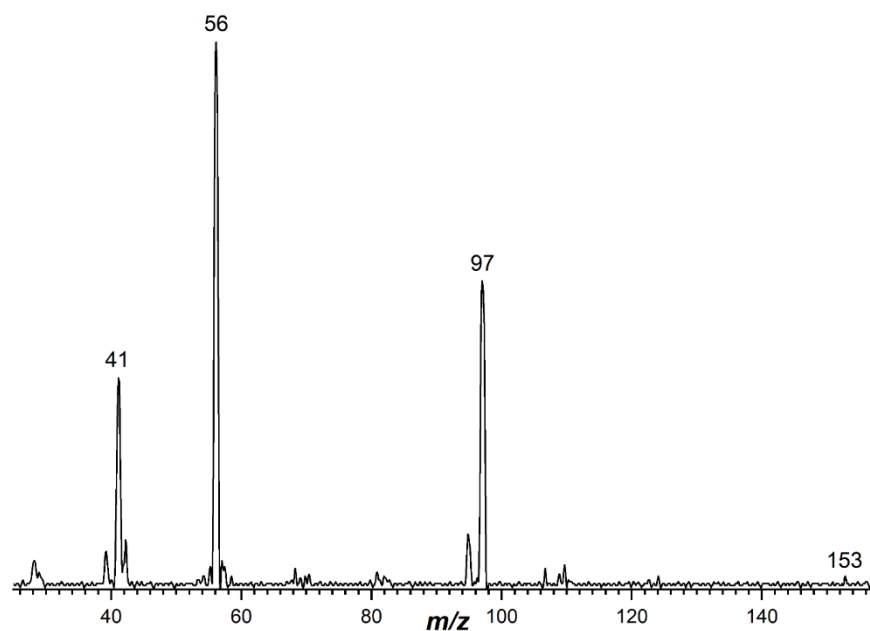


Рисунок 44. Масс-спектр ДИС для первого изотопа $[\text{BuMMIm}^+]$ (m/z 153), остаток в ячейке после испарения, $T = 423 \text{ К}$, энергия столкновения 37 эВ, диапазон масс 25-157.

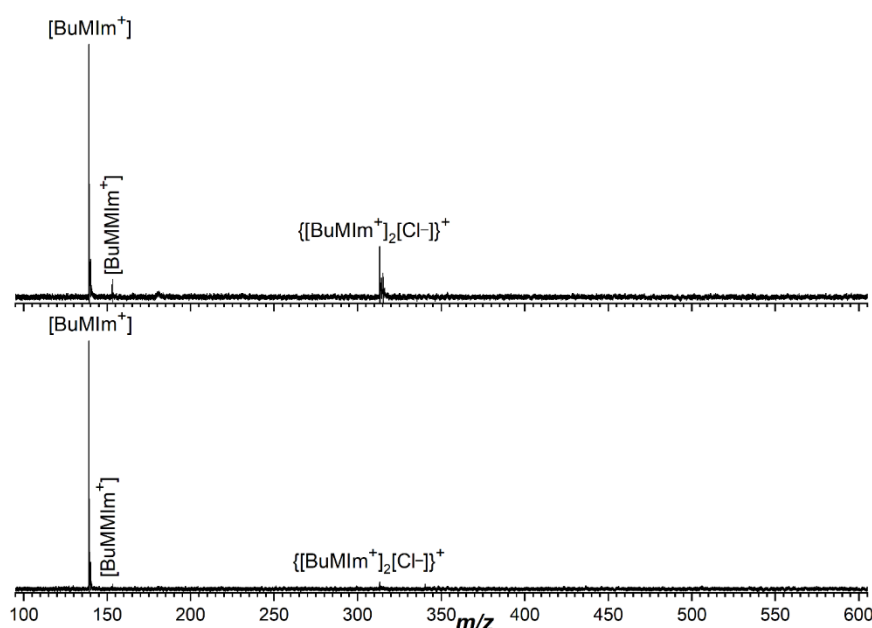


Рисунок 45. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) остатка после опыта (вверх) и конденсата (низ), $T = 423 \text{ К}$, матрица ДЦТБ, диапазон масс 95-605.

$[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+][\text{Cl}^-]$, и переходят в пар. При $T = 463$ К состав продуктов дополняют ионные пары с более «тяжёлыми» катионами, $[(\text{BuMIm} + 3\text{CH}_2)^+][\text{Cl}^-]$;

(3) В остатках обнаружены

комплексные ионы с участием катионов

$[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]$ и

анионов $[\text{FeCl}_4^{2-}]$. По

результатам анализов

методами ХИАД и

МАЛДИ сделано

предположение:

общей формуле

$[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+][\text{Cl}^-]$

соответствует

ионная жидкость

хлорид 1-бутил-2,3

диметилимидазолия

$[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$.

Возможность

образования этой

жидкости по

реакции (43)

согласуется и с

литературными

данными: ИЖ на основе имидазола с заместителем в С2-положении, могут быть синтезированы алкилированием галогеналканами незамещенных ИЖ [137]. Для получения масс-спектра и информации о термической стабильности, были проведены отдельные опыты с ИЖ $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$. Образец 1-бутил-2,3 диметилимидазолия $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$ был

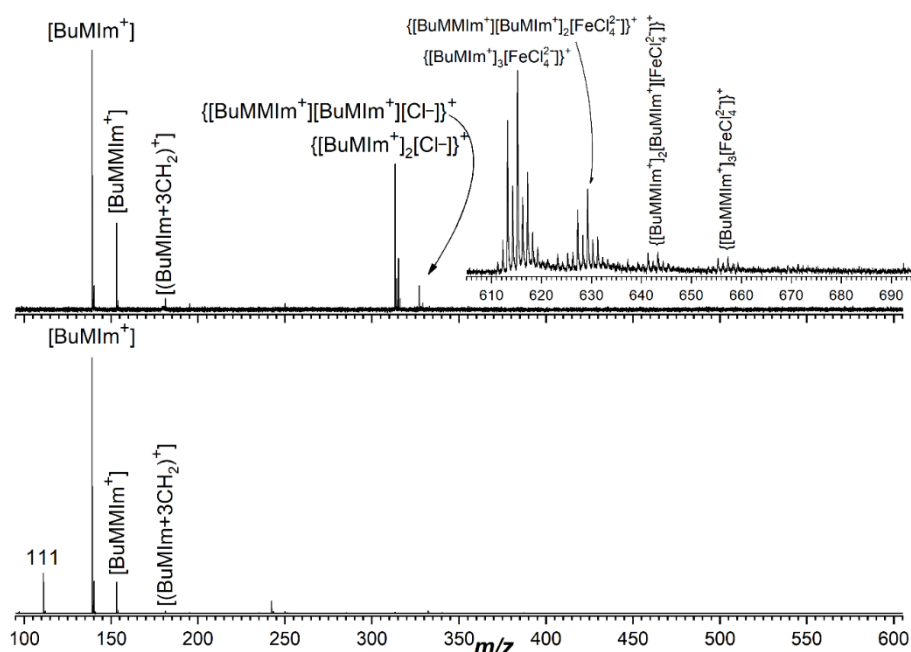


Рисунок 46. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) остатка в ячейке (верх) и конденсата (низ), эксперимент изотерма 463а, матрица ДЦТБ, диапазоны $m/z = 95-605$ и $605-695$ (вставка).

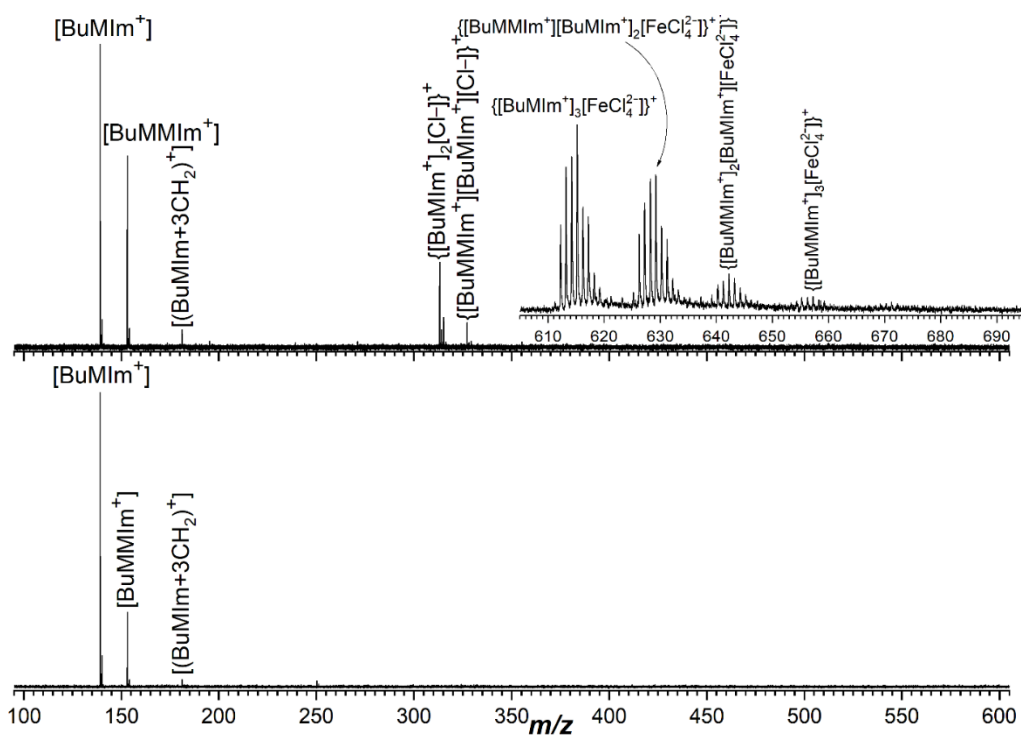
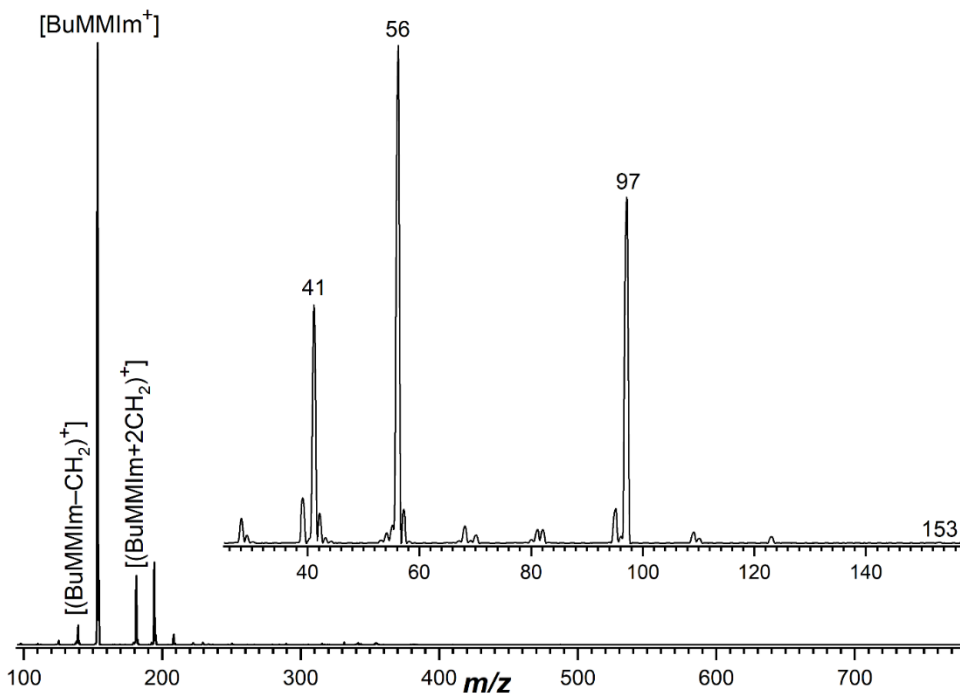


Рисунок 47. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) остатка в ячейке (верх) и конденсата (низ), эксперимент изотерма 463b, матрица ДЦТБ, диапазоны $m/z = 95-605$ и $605-695$ (вставка).

любезно предоставлен к.х.н. Л.М. Глуховым (ИОХ РАН). Образец был охарактеризован методами ЯМР ^1H (Приложение Е, рисунок Е.2), ХИАД (рисунок 48) и МАЛДИ (рисунок 50). Был получен масс-спектр ДИС катионов $[\text{BuMMIm}^+]$ ($m/z = 153$) (рисунок 48, вставка), он оказался



идентичным

масс-спектру

ДИС катионов

$[(\text{BuMIm} + \text{CH}_2)^+]$

($m/z = 153$), рисунок 44. Совпадение масс-спектров ДИС даёт основание считать, что в ходе термоллиза/испарения ионной жидкости $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при температурах $T \geq 423$ К образуются ионные пары $[\text{BuMMIm}^+][\text{Cl}^-]$.

Результаты испарения $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$ показывают, что происходит интенсивный термоллиз: вероятно, нуклеофил, Cl^- , атакует метильную группу, связанную с атомом азота. Происходит образование 1-бутил-2-метилимидазола (1-Bu-2-MIm) – и он является молекулярным предшественником ионов с $m/z = 138$, вклад которых появляется в масс-спектре ЭУ в ходе термоллиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при температурах $T \geq 443$ К. При температуре 433 К и выше, в масс-спектрах ЭУ $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$ проявляются сигналы ионов с $m/z = 153$ и 152, которые соответствуют катиону $[\text{BuMMIm}^+]$ и его фрагменту, образуемому в результате потери одного атома Н. Отношение их интенсивностей $I(153)/I(152)$ составляет примерно 0,25. Степень перекрытия обоих пиков составляет $\approx 0,7$. Сигналы ионов с $m/z = 138, 96, 95, 55$ и 50 являются в спектрах наиболее интенсивными, рисунок 49, однако для этих ионов доля полезного сигнала составляет не более 0,1. Следовательно, их молекулярными предшественниками являются газообразные соединения, которые не конденсируются в условиях эфузионного эксперимента. Вероятно,

Рисунок 48. Масс-спектр ХИАД (положительная мода) $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$, растворитель ацетонитрил, диапазон масс 95-780. ДИС масс-спектр $[\text{BuMMIm}^+]$ ($m/z = 153$), энергия столкновения 37 эВ, диапазон масс 25-157 (вставка).

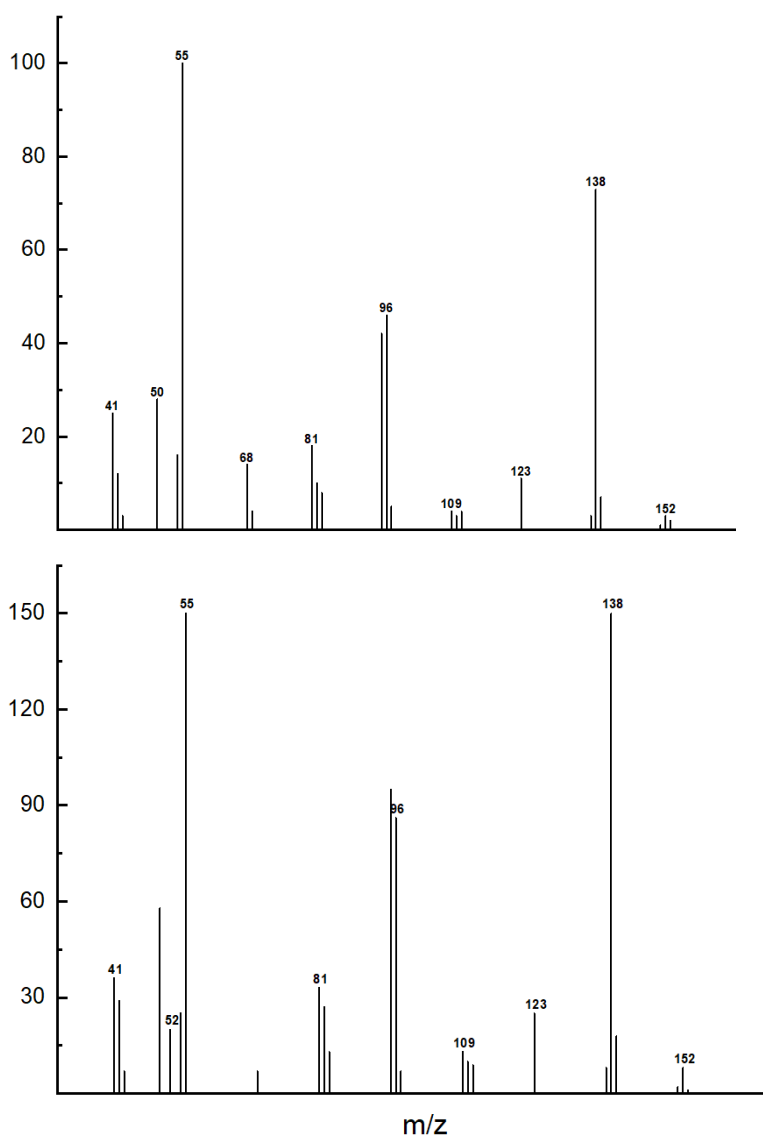


Рисунок 49. Масс-спектры ЭУ [BuMMIm][Cl] при $T = 443\text{ K}$ (вверх) и 450 K (низ).

они являются продуктами термоллиза [BuMMIm][Cl]_(ж). Отсутствие сигналов ионов с $m/z = 124$ в масс-спектрах ЭУ указывает на два следующих факта. Во-первых, термоллиз [BuMMIm][Cl]_(ж) не привел к получению бутилимидазола (BuIm) в качестве продукта. Во-вторых, его появление во время термоллиза/испарения [BuMMIm][Cl]_(ж) не может быть связано с дополнительным вкладом в этот пик за счет образования и термоллиза новой ИЖ. Воспроизводимым экспериментальным фактом является появление вклада в ионный ток $I(124)$ при температурах $T \geq 423\text{ K}$. С учётом масс-спектра 1-н-бутилимидазола, дополнительный вклад в $I(124)$ составляет $\approx 60\%$, и более чем в 10 раз превышает минимально измеримый подвижной заслонкой ионный ток. При этом появление вклада в $I(124)$ не сопровождается появлением в области $124 < m/z < 250$ масс-спектра ЭУ новых пиков, перекрываемых подвижной заслонкой. Если допустить, что вклад в $I(m/z\ 124)$ вносят молекулярные ионы, то наиболее простой схемой образования искомого соединения представляется внутри-молекулярная перегруппировка 1-н-бутилимидазола с

образованием изомеров. Отметим, что масс-спектры изомеров 1-н-бутилимидазола в наиболее представительной базе данных отсутствуют [129]. Дорофеевой О.В. были выполнены квантово-химические расчеты энергии Гиббса и констант равновесия перегруппировок 1-н-бутилимидазола в газовой фазе с образованием 1-изо-бутилимидазола, 1-сек-бутилимидазола и 2-н-бутилимидазола методом B3LYP-D3(BJ)/def2-TZVPP.

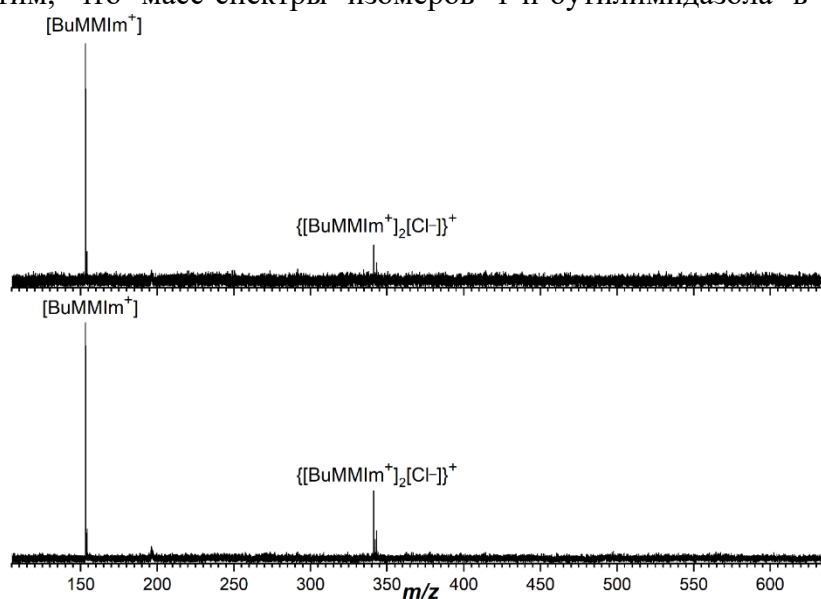
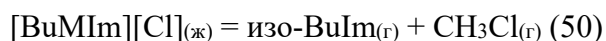


Рисунок 50. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) для исходного образца $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$ (ж) (вверх) и остатка в ячейке после его испарения (низ), диапазон $m/z = 105\text{--}635$.

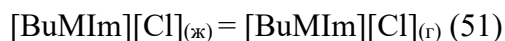
Согласно оценкам, такие перегруппировки термодинамически выгодны, и в состоянии равновесия давления изомеров заметно превышают давление 1-н-бутилимидазола. Несмотря на сравнительно небольшие величины энергии Гиббса и константы равновесия, более предпочтительным представляется образование 1-изо-бутилимидазола, из-за меньшего количества структурных превращений. Формально, можно считать, что в системе появляется новая реакция термоллиза (50):



В эксперименте при $T = 463 \text{ K}$ протекает синтез новых ионных пар, сопровождающийся их интенсивным термоллизом, что усложняет состав газовой фазы, и количественное описание термоллиза/испарения становится проблематичным. Возможно оценить давления имидазольных производных, образующихся по реакциям (41) – (42) в ходе термоллиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ при $T = 423 \text{ K}$ при помощи уравнений (35) – (37) по процедуре, подобной для $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$. Оценка давлений газообразных продуктов термоллиза $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ приведена в приложении раздел Ж.

Таким образом, в условиях эффузионного эксперимента испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ сопровождается несколькими побочными реакциями с участием ИП, при этом термоллиз $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ протекает во всём заданном интервале температур.

Энергии Гиббса реакций (48) и (49) – величины отрицательные. Реакция (41) может быть представлена, как сумма реакции (48) и процесса испарения ИЖ:



Представление этой суммы через энергии Гиббса приводит к соотношению: $\Delta_r G^\circ_{\text{T}}(41) - \Delta_{\text{vap}} G^\circ_{\text{T}}(51) = \Delta_r G^\circ_{\text{T}}(48)$, из которого следует неравенство: $\Delta_r G^\circ_{\text{T}}(41) < \Delta_{\text{vap}} G^\circ_{\text{T}}(51)$. Аналогичные рассуждения справедливы и для реакций (42) и (49). Таким образом, термическое разложение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ по реакциям (41) и (42) термодинамически предпочтительнее испарения. Побочные по отношению к испарению реакции являются конкурирующими, если участие в них ионных пар приводит к снижению потока испарения Q_s . В интервале низких температур, 373 – 413 К, термолиз не оказывает существенного влияния на испарение, о чём свидетельствует совпадение энтальпий $\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0$, полученных по процедуре «3-ий» закон в разных экспериментах (таблица 7 и таблица 8). По всей видимости, при таких температурах скорости реакций (41) и (42) сравнительно невелики, и вовлечение ионных пар в термолиз не сказывается на испарении. Превышение характерных температур 413 и 433 К, приводит к иницированию новых реакций с участием ИП. Происходящие процессы с $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ в зависимости от температуры сведены в таблице 11.

Таблица 11. Химические превращения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ в ходе термолиза/испарения в интервале температур 373 – 463 К.

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

Изотермическое испарение при 423 К показывает, что побочные реакции оказывают влияние на испарение, что приводит к постепенному падению давления насыщенного пара (изотерма 423, рисунок 51). Давление насыщенного пара при 423 К оценивалось с использованием рекомендованной $\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0 = 132,0$ кДж/моль. Пунктирной чертой на рисунке показано теоретическое значение давления при 423 К. Видно, что уже в начале опыта давление $P([\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-])$ примерно в 3 раза меньше $P^0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ Па, и падает в ≈ 5 раз через ≈ 30 часов.

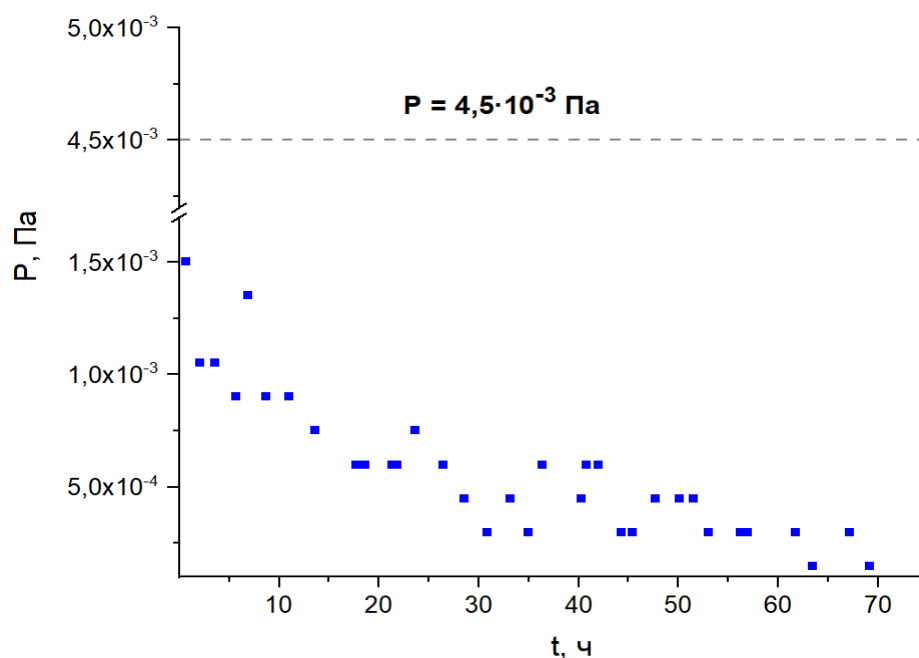


Рисунок 51. Уменьшение давление пара $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, в ходе изотермического испарения, $T = 423 \text{ K}$. Пунктирной чертой показано рассчитанное значение давления (см. текст).

Расчёт показывает, что поток ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$ из эффузионной ячейки при давлении $P^0 = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ составляет $Q_{\text{eff}} \approx 5.3 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$, а общее количество ионных пар, покидающих ячейку в единицу времени в виде продуктов термоллиза по реакциям (41), (42) и (50), $Q_{\text{therm}} \approx 7 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, в условиях эффузионного эксперимента скорость термоллиза $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при $T = 423 \text{ K}$ примерно на порядок величины превышает скорость испарения. Отметим, что реальная убыль ионных пар ещё больше, поскольку какое-то их количество участвует в реакции метелирования (43) и накапливается в виде $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$. В отличие от $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$, для ионной жидкости $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ экспериментально не обнаружено снижения давления ионных пар $P([\text{EtMIm}^+][\text{Cl}^-])$ в течение 21 часа термоллиза/испарения при $T = 449 \text{ K}$ [см. раздел 3.2.3]. Оценка величин, характеризующих испарение и потери в реакциях термоллиза $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$, приводит к близким значениям: $Q_{\text{eff}} \approx 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$; $Q_{\text{therm}} \approx 9.7 \cdot 10^{-12} \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$. В условиях же изотермического термоллиза/испарения при $T = 463 \text{ K}$ (*изотерма 463с*), увеличиваются скорости реакций термоллиза (41), (42) и (50), а также реакции синтеза и термического разложения $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$. Давление $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ только в начале опыта, $6.2 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, 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 52).

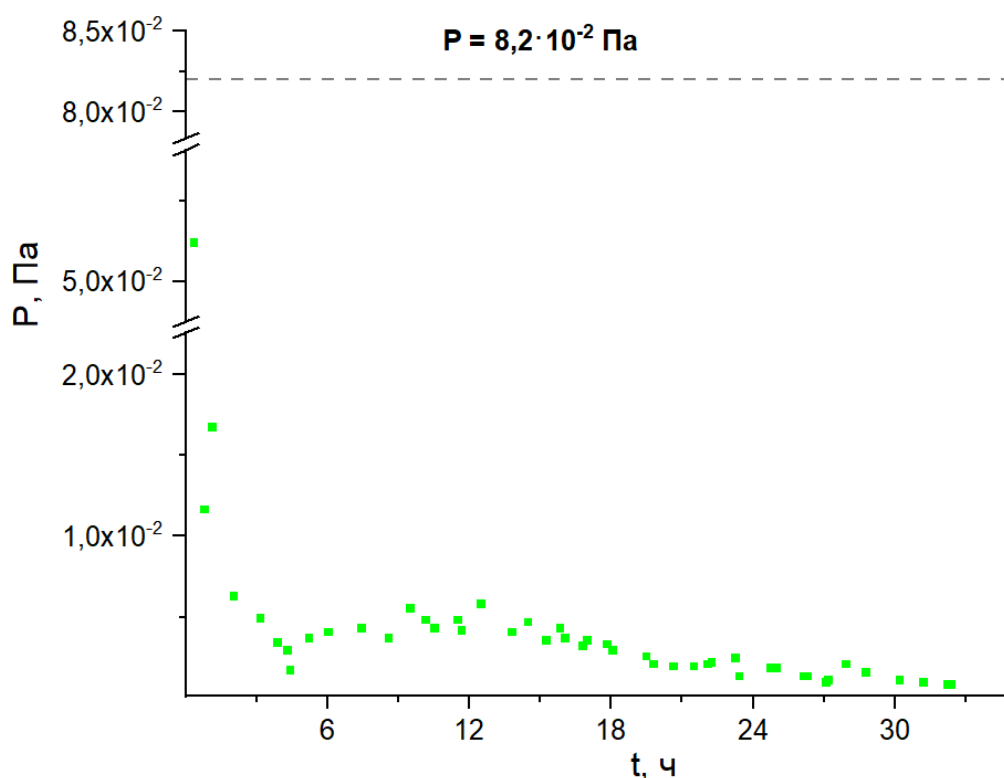


Рисунок 52. Уменьшение давление пара $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ во время опыта, $T = 463 \text{ K}$.
Пунктирной чертой показано рассчитанное значение давления (см. текст).

Количественные оценки потерь произвести не удаётся из-за сложного состава пара. Отметим, что представленные на графике давления только в первый час измерений соответствуют реальным давлениям ионных пар $P([\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-])$ в опыте. Последующие экспериментальные величины оценены без учёта вклада в ионный ток $I(137)$ ионов из продукта термоллиза $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$, соответственно в реальности падение более резкое. Несмотря на уменьшение давления ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$, они остаются основными компонентами жидкой фазы по данным анализа состава остатков. Об этом свидетельствуют результаты анализа МАЛДИ и ХИАД, согласно которым основным компонентом остатков испарения является $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$. На это же указывают и результаты ЯМР спектроскопии. Были выполнены два эксперимента: изотермическое испарение ИЖ в течение 5 часов при 463 K и испарение ИЖ при 423 K в течение 30 часов. Далее, были получены ЯМР-спектры остатков после опытов и исходной ИЖ, которые совпали (приложение Е, рисунки Е.1 и Е.2). Таким образом, отмеченное снижение давлений вряд ли является результатом уменьшения термодинамической активности ионных пар, а есть следствие соотношения кинетических характеристик конкурирующих процессов.

Любопытно сравнить наши экспериментальные давления насыщенных паров и энтальпию испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ с результатами работы [51], в которой применялся

высокочувствительный метод QCM-Ленгмюр, однако контроль состава пара не проводился. Энтальпия испарения (“процедура Второй закон” и пересчет к 298,15 К) оценена в $(154,5 \pm 3,4)$ кДж/моль. Это значение выше рекомендованной нами величины: $(132,0 \pm 4)$ кДж/моль. Давление паров было измерено в диапазоне температур 423 – 461 К. Как было установлено в настоящей работе, при этих температурах испарение подавляется реакциями термоллиза и метилирования.

Таблица 12. Давления ИЖ в эксперименте [51] и рассчитанные по уравнению (32).

Т, К	$P([\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]), [51]$	$P^0([\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]), \text{Па}$ (32)
423	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$
433	$17 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-3}$
443	$39 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
450,5	$72 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
460,6	$172 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-2}$

Если же оценить давления пара в интервале 423 – 461 К с использованием нашей рекомендованной величины $\Delta_{\text{vap}} H_{298,15}^0$ (уравнение 32), то значения давления оказываются выше на более чем два порядка (таблица 12)

Такие расхождения вполне ожидаемы, если предположить, что испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ во время эксперимента QCM-Ленгмюр сопровождалось такими же побочными реакциями, как и в ВТМС опыте. В этом случае представляется сомнительным, что “процедура Второго закона” дает корректный результат, так как поток ионных пар, покидающих поверхность испарения, будет в основном контролироваться кинетикой побочных реакций.

Итак, термическая неустойчивость хлорида $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ не ограничивается реакциями термоллиза с образованием галогеналканов и моноалкил имидазолов, что резко отличает эту ИЖ от ее гомолога, хлорида $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$. Установлено, что температура является параметром, постепенное повышение которого приводит к инициированию новых реакций в жидкой и газовой фазах с участием $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$. Реакции термоллиза сопровождают испарение $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ во всём интервале рабочих температур, 373 – 463 К. Несмотря на многообразие реакций с участием $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, образующиеся продукты термоллиза, в основном, являются газообразными соединениями, а концентрации остающихся в жидкой фазе новых ионных пар $[\text{BuMMIm}^+][\text{Cl}^-]$ и комплексных молекул незначительны и основной компонент жидкой фазы – ионные пары $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$. В силу этих причин, отмеченный спад давления $P([\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-])$ вряд ли является следствием

снижения активности ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Cl}^-]$ в жидкой фазе. Более реалистичным представляется подавление испарения из-за возрастающего с температурой вовлечения ионных пар в реакции термоллиза и метилирования.

3.4. $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$: результаты

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы в [135] и [136]³.

3.4.1. Теплоемкость и термодинамические функции $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$

Теплоёмкость $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ была измерена в интервале температур 80 – 379 К методом АК. Экспериментальные данные приведены на рисунке 54. На кривой теплоемкости наблюдается стеклование при $T = 207$ К и плавление при $T = 341$ К. С помощью эмпирического метода Келли, используя в качестве стандартного вещества $[\text{EtMIm}][\text{Br}]$ [139], были получены точки на кривой в области 5 – 80 К [121]. Параметры уравнения (29) равны: $A = 1,2461 \pm 0,149$ и $B = 0,0015 \pm 0,00013 \text{ K}^{-1}$. Теплоемкость твердой фазы в интервале температур 5 – 313 К была аппроксимирована линейной комбинацией функций Эйнштейна-Планка (уравнение (20)). Параметры модели α_i и θ_i приведены в таблице 13, было использовано 5 функций. Относительное отклонение аппроксимированных значений теплоемкости не превышает ошибки погрешности эксперимента в соответствующих температурных интервалах. Сравнение экспериментальных и рассчитанных значений теплоемкости по уравнению (24), приведено в приложении на рисунках Г.3 и Г.4.

³ При описании данного раздела диссертации использованы следующие, выполненные соискателем в соавторстве публикации, в которых, согласно п.п. 2.2 – 2.5 Положения о присуждении учёных степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова, отражены основные результаты, положения и выводы исследований:

D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, **K. D. Semavin**, Ya V. Golubev, and N. S. Chilingarov, “1-ethyl (butyl)-3-methylimidazolium methanesulfonates: Low-temperature heat capacity and standard thermodynamic functions of formation” // J. Chem. Thermodyn. 199 (2024) 107351 [135]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Семавина К.Д. составил 40%.

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” // J. Mol. Liq. 415 Part B (2024) 126339 [136]. Подготовка полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад Семавина К.Д. составил 75%.

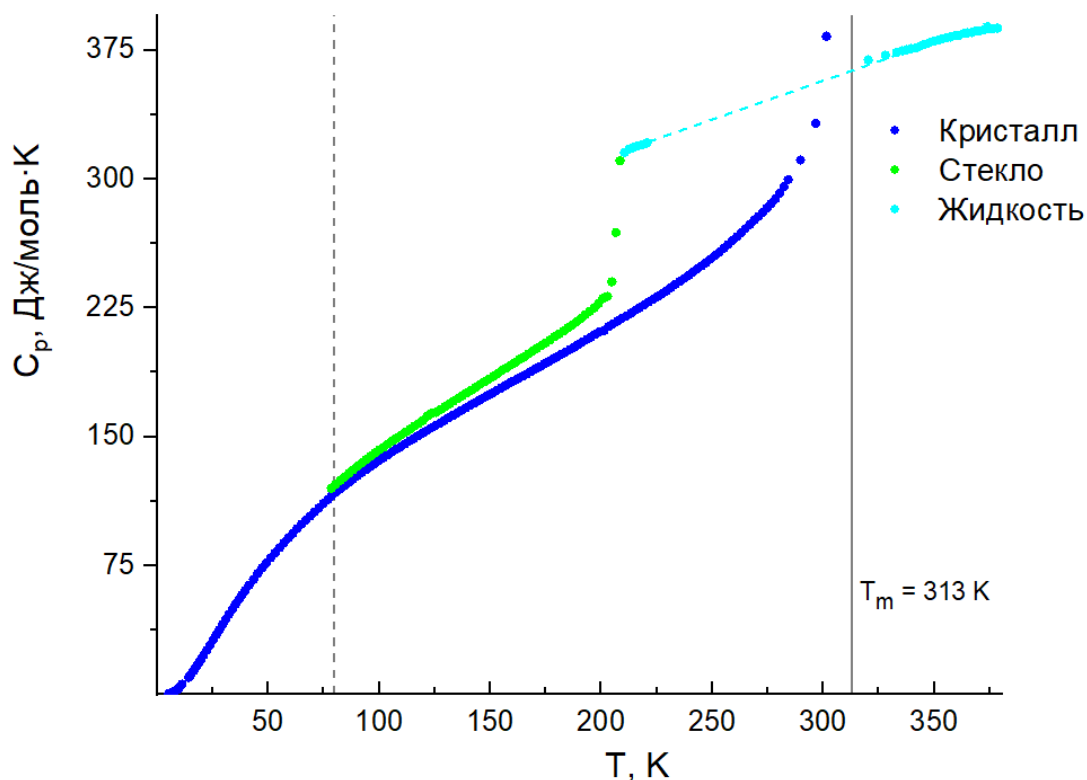


Рисунок 53. Экспериментальные данные по теплоемкости [EtMIm][Ms]. При $T < 80$ К (пунктирная линия) значения теплоемкости оценены по методу Келли (см. текст).

Таблица 13. Параметры аппроксимации теплоемкости кристалла [EtMIm][Ms].

α_i	Θ_i , K
$11,5 \pm 1,3$	350 ± 17
$3,70 \pm 0,15$	$133,8 \pm 3,8$
$3,29 \pm 0,11$	$57,2 \pm 1,3$
$1,124 \pm 0,053$	$22,3 \pm 1,6$
$0,059 \pm 0,011$	0

Экспериментальные данные по теплоемкости жидкой фазы в области температур (363 – 376) К были аппроксимированы по уравнению (25), $A = 263,6 \pm 11 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и $B = 0,332 \pm 0,016 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}$, $C = 0$. Сглаженные значения теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции конденсированной фазы приведены в приложении, раздел В., таблицы Г.1 и Г.2.

Энтальпия плавления, температура плавления и чистота образца были определены методом ДСК по протоколу ASTM E928-08. Характеристики плавления приведены в таблице 14, определенное количество примесей приведено в таблице 1.

Таблица 14. Характеристики плавления [EtMIm][Ms]_(т) и [BuMIm][Ms]_(т).

Образец	T_m , К	$\Delta H_m^0(T_m)$, кДж/моль	$\Delta S_m^0(T_m)$, Дж/моль·К	$\Delta H_m^0(298,15)$, кДж/моль	$\Delta S_m^0(298,15)$, Дж/моль·К
[EtMIm][Ms]	$313,01 \pm 0,2$	$15,3 \pm 1,1$	$48,9 \pm 3,4$	$14,3 \pm 1,7$	$45,6 \pm 4,4$
[BuMIm][Ms]	$349,13 \pm 0,2$	$25,19 \pm 1,8$	$72,15 \pm 5,1$	$21,9 \pm 2,1$	$61,8 \pm 6,2$

3.4.2. Теплоемкость и термодинамические функции [BuMIm][Ms]

Теплоемкость [BuMIm][Ms] была измерена методом АК также в интервале температур 80 – 378 К. Экспериментальные данные приведены на рисунке 55. На кривой теплоемкости, имеется фазовый переход – плавление при $T = 349$ К. Для оценки теплоемкости кристалла при $T < 80$ К методом Келли (уравнение 29) стандартным веществом был выбран [BuMIm][TfMs], данные по его теплоемкости доступны в [140]. Обе ИЖ имеют одинаковые структуры кристаллов, этим был обусловлен выбор стандарта. Параметры уравнения (29) равны: $A = 1,2166 \pm 0,134$ и $B = -0,0011 \pm 0,00012 \text{ К}^{-1}$.

Экспериментальные данные были обработаны линейной комбинацией функций Эйнштейна, по уравнению 20. Отметим, что для области температур 5 – 80 К, разница в величинах теплоемкостей по методам Дебая и Эйнштейна меньше ошибки опыта, поэтому теплоемкость кристалла была аппроксимирована линейной комбинацией функций Эйнштейна-Планка во всем интервале температур. Параметры аппроксимации представлены в таблице 15, было использовано 7 функций. Разница между сглаженными и экспериментальными значениями теплоемкости, приведена в приложении, рисунки Д.3 и Д.4.

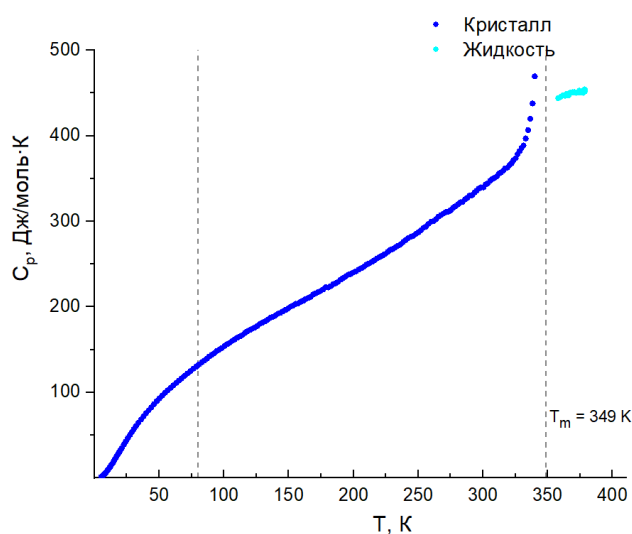


Рисунок 54. Экспериментальные данные по теплоемкости [BuMIm][Ms]. При $T < 80$ К (пунктирная линия) значения теплоемкости оценены по методу Келли (см. текст).

Таблица 15. Параметры аппроксимации теплоемкости кристалла [BuMIm][Ms].

α	Θ , К
$22,21 \pm 0,82$	779 ± 206
$3,39 \pm 0,72$	390 ± 52
$3,68 \pm 0,74$	170 ± 20
$2,37 \pm 0,19$	$88,6 \pm 7,9$
$2,08 \pm 0,24$	$44,7 \pm 3,5$
$0,97 \pm 0,13$	$19,8 \pm 2,6$
$0,124 \pm 0,048$	0

Экспериментальные данные по теплоемкости жидкой фазы в области температур (358 – 378) К были аппроксимированы по уравнению (19), $A = 317,2 \pm 6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ и $B = 0,358 \pm 0,019 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}^2}$, $C = 0$. Сглаженные значения теплоемкости и термодинамические функции конденсированной фазы представлены в приложении Д, таблицы Д.1 и Д.2.

Энтальпия плавления, температура плавления и чистота образца были определены методом ДСК по протоколу ASTM E928-08. Характеристики плавления приведены в таблице 14, оцененное содержание примесей приведено в таблице 1.

3.4.3. ЭУ масс-спектр [EtMIm][Ms]. Термолиз/испарение

Исследование испарения [EtMIm][Ms] методом ВТМС проведено в температурном интервале 423 – 508 К с последовательным повышением температуры $\Delta T = 5$ К. Нижняя граница интервала соответствует температуре, ниже которой в масс-спектре не обнаружено пиков, перекрываемых подвижной заслонкой. Получены масс-спектры ЭУ компонентов пара [EtMIm][Ms]_(ж) (рисунок 55 и рисунок 56). В области масс-спектра $m/z > 111$ ($m/z = 111$ соответствует сигналу катионов [EtMIm]⁺) перекрываемых подвижной заслонкой пиков не обнаружено.

В интервале 423 – 473 К основными в масс-спектре являются пики ионов с $m/z = 111$ с достаточно высокой степенью перекрывания $X \approx 0,7$. Малая интенсивность остальных пиков, невысокая степень их перекрывания, $X \leq 0,1$, не позволяет сделать заключение о составе пара. При повышении температуры, $T > 473$ К, интенсивность всех ионных токов возрастает. Только сигналы ионов с $m/z = 110$ и 111 сохраняют высокую степень перекрывания, $X = 0,5 - 0,7$, что позволяет считать их образованными из катионов [EtMIm – H]⁺ и [EtMIm]⁺, соответственно. В соответствии с общими представлениями об ионизации электронами ионных пар, данные ионы образуются при фрагментации катион-радикалов

$\{[EtMIm^+][Ms]\}^{++}$ по каналам фрагментации F1 и F2 (см. раздел 3.1 и Рисунок 15). В интервале 483 – 508 К наиболее интенсивными становятся пики с $m/z = 96, 82, 81, 80, 79$ с невысокой степенью перекрытия, $X < 0,1$, что свидетельствует о появлении в паре газообразных легколетучих продуктов термолита ионных пар. При $T < 473$ К в ЭУ масс-спектре проявляются только пики основных ионов из продуктов термолита. Интенсивности остальных пиков не превышают 50% от основных, причём большинство пиков находится на уровне фона и их непосредственное измерение затруднено. По этой причине

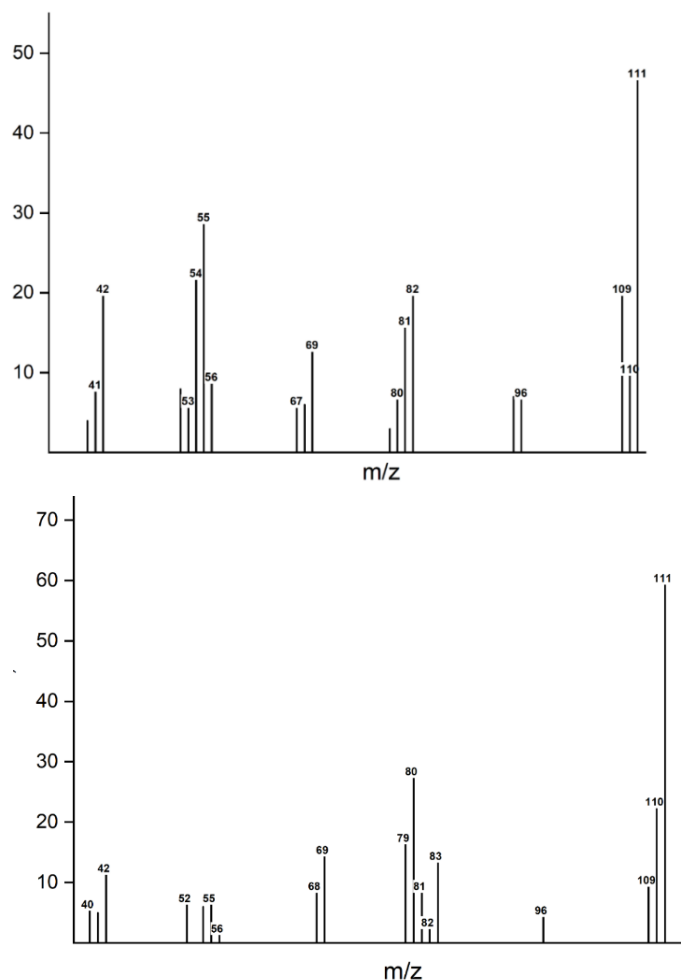


Рисунок 55. ЭУ масс-спектры $[EtMIm][Ms]$ при 423 К (вверх) и 443 К (низ).

расшифровка

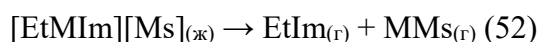
проведена на основании масс-спектров, полученных при $T > 473$ К. В этих условиях в паре $[EtMIm][Ms]_{(ж)}$ присутствуют ионные пары и газообразные продукты термолита.

Сравнение масс-спектров пара и масс-спектров этилимидазола, EtIm, метилимидазола, MIm, показывает, что основными молекулярными предшественниками ионов с $m/z = 96$ и являются EtIm и MIm, соответственно [129]. В этом случае в соответствии с масс-спектрами этих алкил-имидазолов полностью расшифровывается ионный ток I(81). Соотношение ионных токов на $m/z = 40, 41, 42$ также указывает на присутствие в паре MIm, однако количественная интерпретация пиков на малых m/z затруднена.

Разделение интенсивностей ионных токов на $m/z = 110, 109, 97, 80, 79$ проводилось с использованием масс-спектров этилового, EtMs ($m/z = 109, 97, 79, 80$), и метилового, MMs ($m/z = 110, 80, 79$) эфиров метансульфоновой кислоты [129]. Принималось, что основным молекулярным предшественником ионов с $m/z = 109$ является EtMs. Учитывалось также, что в масс-спектрах EtIm и MIm практически нет ионов с $m/z = 79$ и 80. Поскольку ионы с

$m/z = 110$ присутствуют только в масс-спектре MMs , ионный ток $I(110)$ рассматривался как сумма вкладов ионов из ИП $[\text{EtMIm}^+][\text{Ms}^-]$ и молекул MMs : $I(110) = I(110/\text{IP}) + I(110/\text{MMs})$. После разделения вкладов установлено, что устойчиво выполняется соотношение: $\frac{I(111)}{I(110/\text{IP})} \approx 1,18$. В итоге, за величину суммарного ионного тока, образованного из $[\text{EtMIm}^+][\text{Ms}^-]$, принималась величина: $\Sigma I_{\text{IP}} = 1,8 \cdot I_{111}$.

Задачу расшифровки можно также решить по ионному току $I(97)$, как образованному из молекул EtMs . Однако, вследствие его меньшего присутствия в масс-спектре EtMs (0,23 от основного пика $I(79)$) итоговый результат получается менее точным. В целом, остаточные интенсивности ионных токов, которые нельзя отнести к ИП и продуктам термоллиза, не превышают 15% от своей интенсивности. При этом это относится к ионным токам на $m/z < 68$, точность измерения которых невелика. Таким образом, в интервале 423 – 508 К испарение $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ в виде ионных пар $[\text{EtMIm}^+][\text{Ms}^-]$ сопровождается термическим разложением с образованием газообразных продуктов по реакциям (52) и (53):



Этот вывод согласуется с возможными маршрутами термоллиза ИЖ с алкил-замещённым имидазолием [73], [131], а также с нашими результатами по хлоридам.

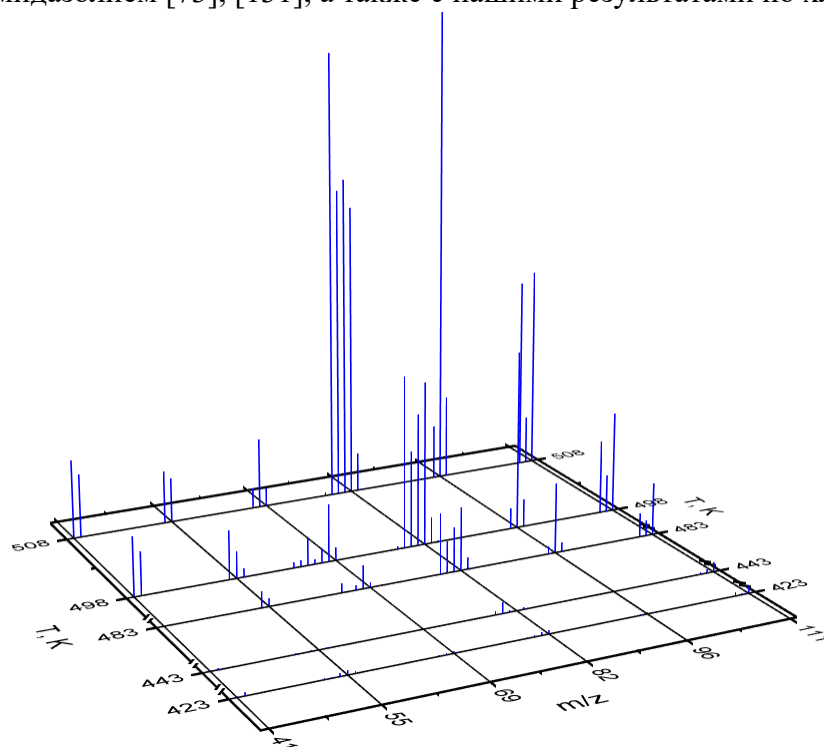
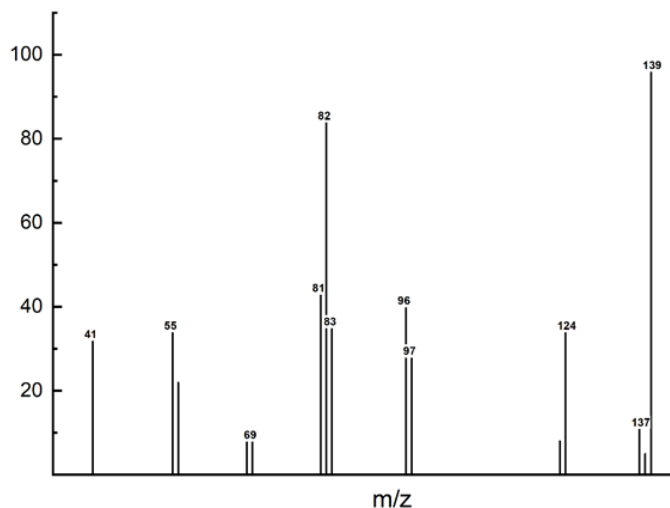


Рисунок 56. ЭУ масс-спектр $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$. $T = 423, 443, 483, 498$ и 508 К. Спектры при 423 и 443 К выделены отдельно на рисунке 55.

3.4.4. ЭУ масс-спектр $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$: термолиз/испарение

Исследование испарения $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ методом ВТМС проводилось в интервале температур 423 К – 508 К. В области $m/z > 139$ перекрываемых подвижной заслонкой пиков не обнаружено. Ионные токи становятся измеримыми лишь при $T = 443$ К; типичные масс-спектры $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$, полученные при 463 и 488 К, представлены на рисунке 57.

До 473 К основными ионами в масс-спектре являются катионы $[\text{BuMIm}^+]$ ($m/z = 139$), которые также, как ионы $[\text{BuMIm} - \text{H}]^+$ ($m/z = 138$) и $[\text{BuMIm} - 2\text{H}]^+$ ($m/z = 137$), образуются при фрагментации катион-радикалов $\{[\text{BuMIm}^+]\text{Ms}^{\bullet}\}^{+\bullet}$ (каналы F1 и F2, Рисунок 15). Соотношение ионных токов $I(139) : I(138) : I(137) \approx 1 : 0,04 : 0,07$ не зависит от температуры и сохраняется на протяжении всего времени испарения, причём все три пика имеют сравнительно большие уровни перекрывания подвижной заслонкой: 0,6, 0,3 и 0,4, соответственно. Принималось, что ионы $[\text{BuMIm} - \text{C}_3\text{H}_7]^+$ ($m/z = 96$) также образованы при фрагментации катион-радикалов $\{[\text{BuMIm}^+]\text{Ms}^{\bullet}\}^{+\bullet}$. В независимости от температуры отношение $\frac{I(96)}{I(139)} \approx 0,25$ сохраняется постоянным, при этом пик характеризуется долей перекрывания $X \approx 0,4$. Отметим, что ион с $m/z = 96$ является основным в масс-спектре $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ (см. таблицу 6). Таким образом, полный ионный ток из ионных пар $[\text{BuMIm}^+][\text{Ms}^-]$ представляет сумму ионных токов: $I([\text{BuMIm}^+][\text{Ms}^-]) = I(139) + I(138) + I(137) + I(96)$. Сравнение экспериментальных масс-спектров с данными [129] позволяет предположить, что молекулярными предшественниками ионов с $m/z = 124, 82, 81, 55, 41$ являются 1-н-бутилимидазол, 1-н-BuIm, и метилимидазол, MIm. При $T > 463$ К отношение $\frac{I(124)}{I(97)}$ увеличивается от 0,6 (значение в масс-спектре 1-н-BuIm [129]) до 1, что указывает на появление в паре нового источника ионов с $m/z = 124$. Отметим, что подобное изменение масс-спектра наблюдалось при термолизе/испарении ИЖ $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$.



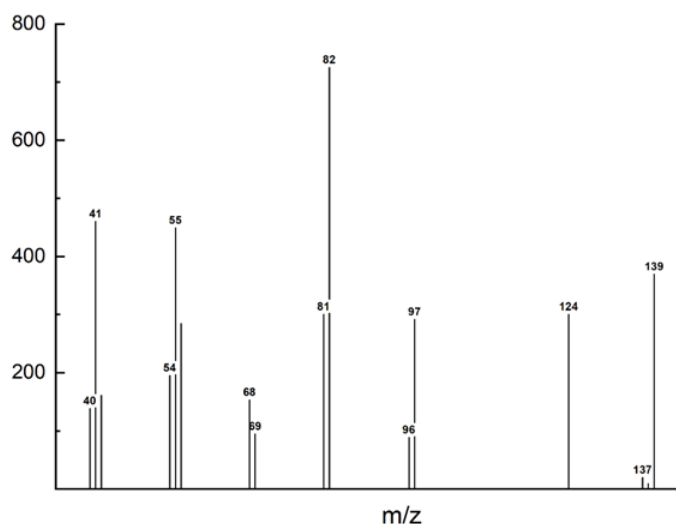


Рисунок 57. Масс-спектры ЭУ [BuMIm][Ms] при 463 К (вверх) и 488 К (низ).

При температурах выше 473 К основными в масс-спектре становятся ионы с $m/z = 82$ (рисунок 57). Соотношение ионных токов $I(55) : I(56) : I(57)$ указывает на присутствие в паре бутилового эфира метансульфоновой кислоты, BuMs [129]. Интересно, что в паре практически отсутствует метиловый эфир метансульфоновой кислоты, MMs, о чём свидетельствуют малые значения сигнала ионов с $m/z = 80$, который является основным в масс-спектре MMs и лишь в незначительных количествах присутствует в масс-спектрах других газообразных продуктов термолитического разложения. Отсутствие эфира MMs может быть следствием его термолитического разложения, хотя возможный продукт разложения, SO_2 , в масс-спектре не проявляется. Таким образом, из анализа масс-спектров ЭУ можно заключить, что испарение $[BuMIm][Ms]_{(ж)}$ сопровождается термическим разложением с образованием газообразных продуктов BuMS, MIm и 1-н-BuIm.

3.4.5 Термодинамика испарения метансульфонатов.

Давление $[EtMIm][Ms]$ определено методом ВТМС в опыте по изотермическому испарению/термолитическому разложению при $T = 508$ К. Выбор столь высокой температуры обусловлен тем, что в этих условиях оказывается возможным определение термодинамических характеристик испарения и количественное описание явно доминирующего термического разложения ИЖ по реакциям (52) и (53). Давление пара ИЖ вычислялось по уравнению (30). Экспериментальные значения давления пара приведены на рисунке 58. На протяжении ≈ 60 часов давление $p([EtMIm][Ms])$ сохранялось практически постоянным, что свидетельствует о сохранении единичной активности $[EtMIm][Ms]$ в ходе

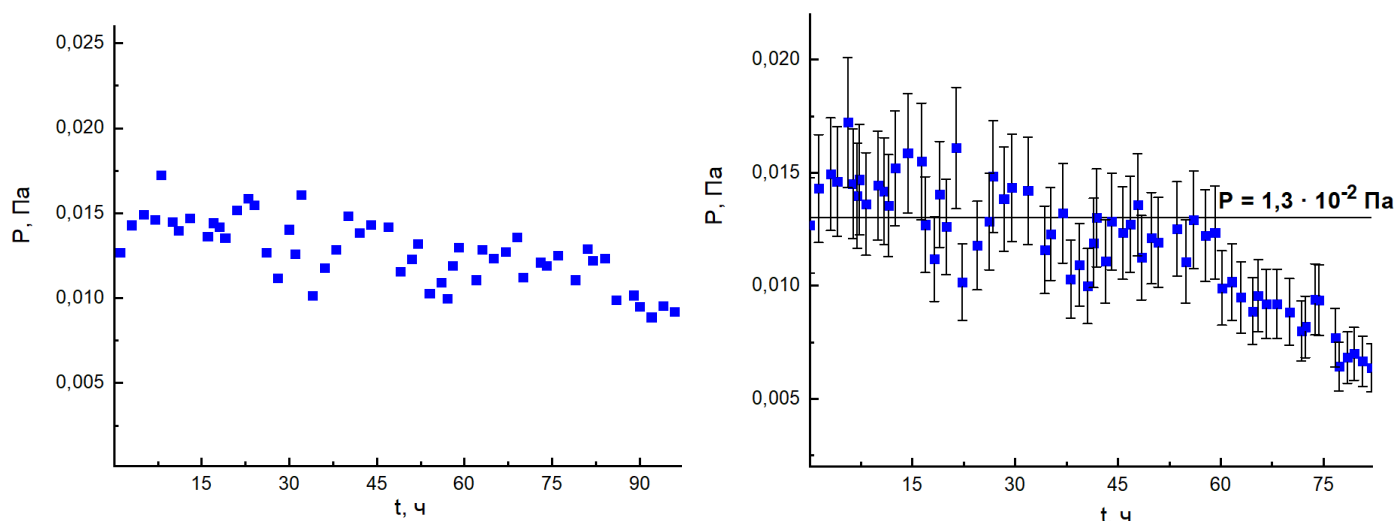


Рисунок 58. Давление $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ в ходе изотермического ($T = 508 \text{ K}$) опыта. Левый рисунок – значения давления за 94 ч, на правом рисунке показано область, когда давление сохраняется постоянным (75 ч) Интервал соответствует оценке погрешности косвенного измерения.

термолиза/испарения. Отсутствие влияния термолиза на испарение также подтверждается совпадением составов остатка после изотермического термолиза/испарения, конденсата, образующегося на холодных частях испарителя и исходной ИЖ, о чем свидетельствует идентичность масс-спектров МАЛДИ (рисунок 59). Тогда давление, рассчитанное по результатам изотермического опыта за первые 60 часов, $p([\text{EtMIm}][\text{Ms}]) = (1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, можно считать давлением насыщенного пара $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ при $T = 508 \text{ K}$. Отметим, что эта величина находится в хорошем согласии с давлением, полученным методом ТГА: $p = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$ при $T = 500 \text{ K}$ [43]. Если оценить значение давления пара в течение всего времени эксперимента (94 часа), то его величина составит $p = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ Па}$.

Изотермические опыты по изучению термолиза/испарения $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ были выполнены при температурах 463 K (94 часа) и 488 K (60 часов). При этих температурах давление практически постоянно, а испарение и термолиз протекают независимо, рисунок 60.

Отметим, что $T = 488 \text{ K}$ является предельной температурой, при которой в течение длительного промежутка времени наблюдается постоянство экспериментальных давлений. После обоих изотермических экспериментов были выполнены МАЛДИ и ХИАД анализы остатков после опытов и конденсатов с холодных частей испарителя. Как видно из сравнения этих спектров со спектрами исходного образца ИЖ, спектры практически не претерпевают изменений (приложение, раздел И, рисунки И.1-И.8).

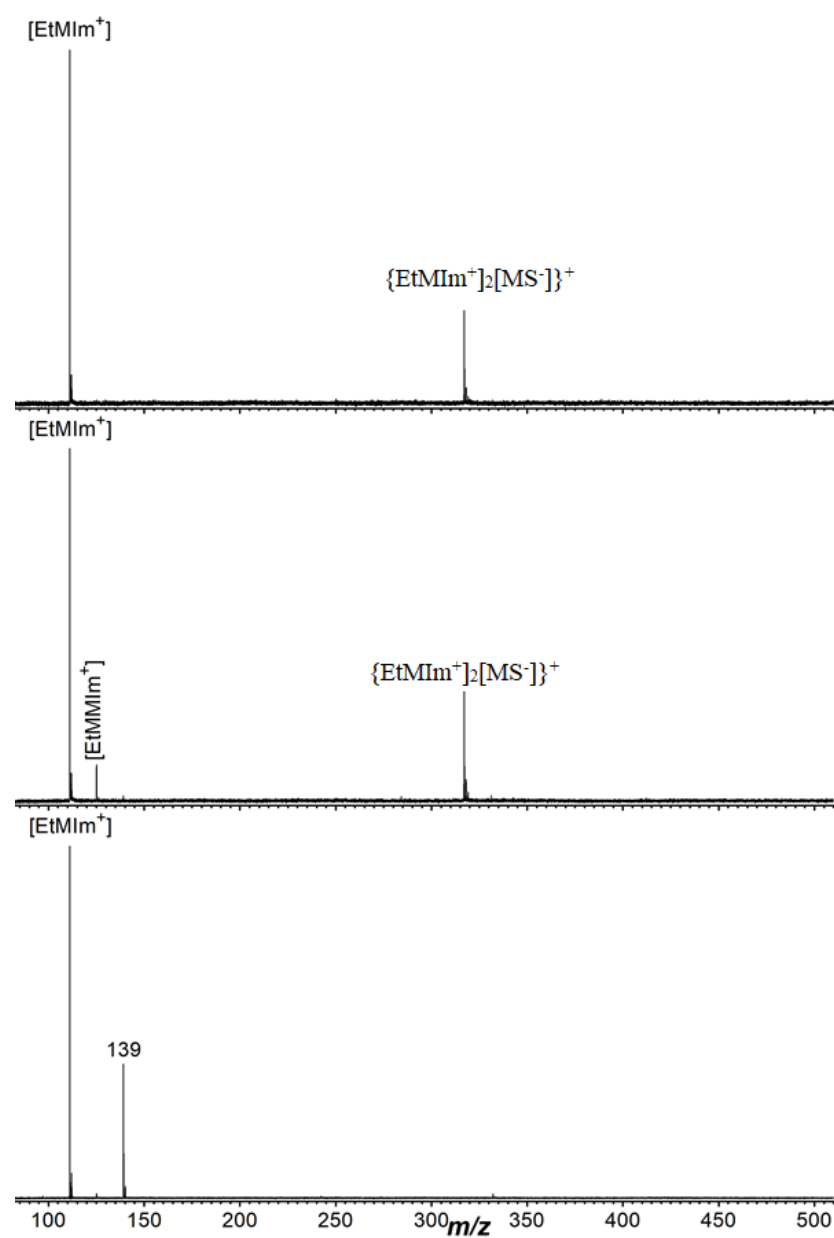


Рисунок 59. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) исходного образца $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ (верх), остатка после изотермического (508 К) испарения (середина) и конденсата с холодных частей испарителя (низ). Диапазон масс 80–510. Пик при $m/z = 139$ обусловлен загрязнением и не связан с испарением/термолизом.

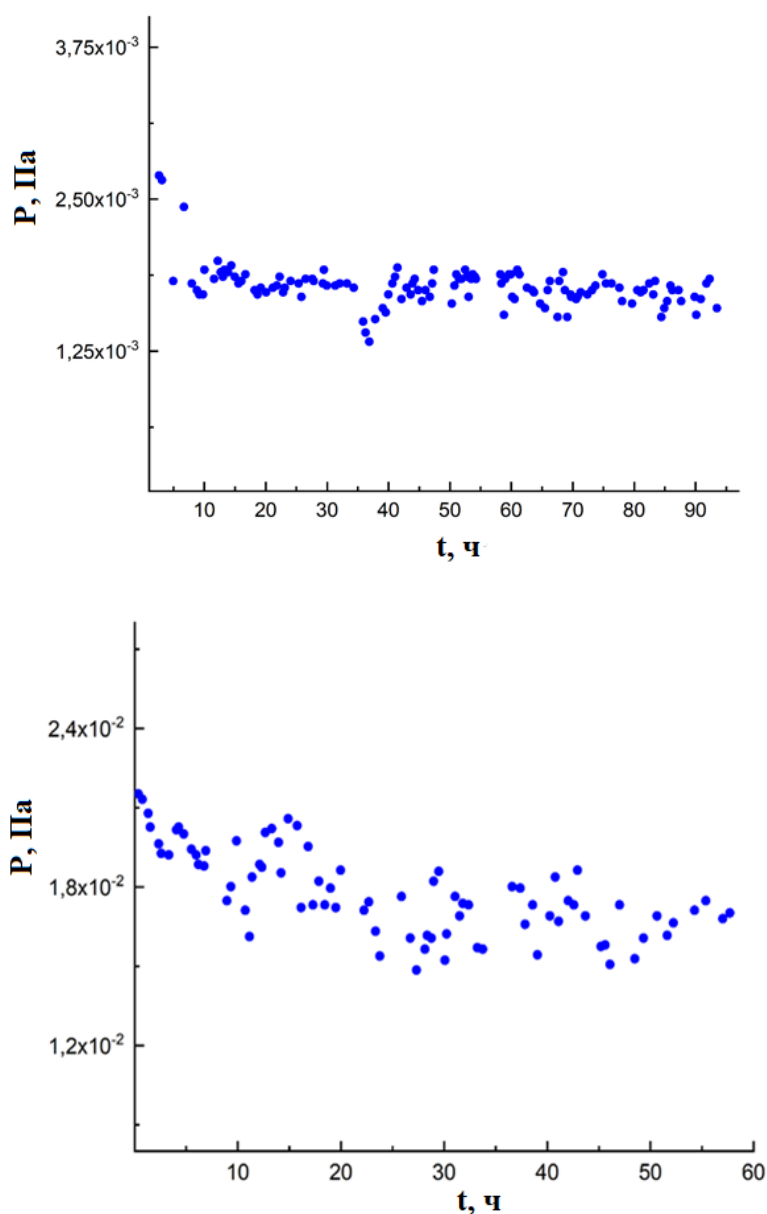


Рисунок 60. Результаты определения давления насыщенного пара $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ в опытах по изотермическому испарению при 463 К (верх) и 488 К (низ).

Идентичность спектров и постоянство давлений, свидетельствует о том, что в ходе опытов активность $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ остается постоянной и близкой к единице. Средние значения давлений, рассчитанные по (30) приняты за давления насыщенного пара $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ и составляют: $p = (1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$ Па и $p = (1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ Па при $T = 463\text{ K}$ и $T = 488\text{ K}$, соответственно.

В опытах по изотермическому испарению метансульфонатов, были определены массы ИЖ, затраченные на термоллиз и испарение, а также масса продуктов термоллиза (уравнение 31). Результаты приведены в таблице 16.

Таблица 16. Массы ИЖ, затраченных на термоллиз и испарение.

ИЖ	T , К	t , ч	m_0 , мг	m_{res} , мг	$m(\Sigma)$	m_{evap}	m_{therm}
[EtMIm][Ms]	508	92	26,5	8,2	18,3	0,7	17,6
[BuMIm][Ms]	463	94	20,0	19,5	0,5	0,14	0,36
	488	60	32,2	28,2	4	0,7	3,2

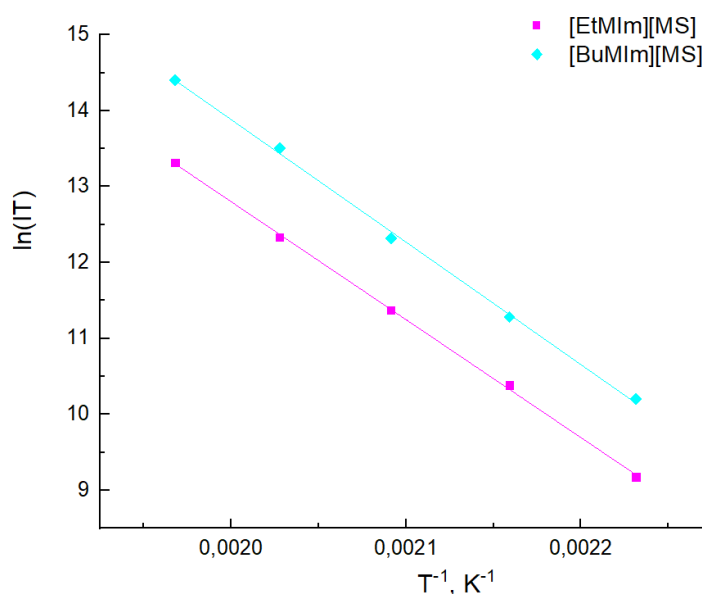


Рисунок 61. Определение энтальпии испарения по процедуре “II закон”.

Энтальпии испарения $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ метансульфонатов [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms] определены по процедуре “Второго закона” в температурном интервале [448-508] К, $T_{av} = 478$ К, по линейным зависимостям $\ln(I_{111} \cdot T) - T^{-1}$ и $\ln(I_{139} \cdot T) - T^{-1}$, соответственно, примеры зависимостей представлены на рисунке 61.

Для пересчета экспериментальных $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ к температуре 298,15 К необходимы данные по ΔC_p^{g-l} . Термодинамические функции [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms] в состоянии “идеальный газ” были рассчитаны методами статистической термодинамики в.н.с. д.х.н. Дорофеевой О.В. и приведены в приложении, таблицы Г.3 и Д.3. С использованием функций $H(T) - H(0)$ для газа и жидкости получены энтальпии испарения при 298,15 К, $\Delta_{vap}H_{298,15}^0$. Результаты всех экспериментов по определению $\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$ для [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms], и величины, пересчитанные к 298,15 К сведены, в таблицу 17. Энтальпии испарения по процедуре “Третий закон” рассчитаны по уравнению (32) с использованием

давлений насыщенного пара в изотермических испарениях: $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0 = 136 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ([EtMIm][Ms]); $\Delta_{\text{vap}}H_{298,15}^0 = 130 \pm 5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ([BuMIm][Ms]).

Таблица 17. Энтальпии испарения [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms], 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	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
		$T_{\text{av}} = 478$	127,4 ± 2,0		144,0 ± 2,0
[BuMIm][Ms]	448 – 508,	1	132,32	0,9927	152,22
		2	139,84	0,9962	159,74
		3	141,11	0,9973	149,74
		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
		$T_{\text{av}} = 478$	ср, 136,2 ± 4,0		ср, 153,0 ± 3,0

Видно, что в случае [EtMIm][Ms] результаты определения энтальпии испарения по процедурам “Второго и третьего законов” находятся в удовлетворительном согласии: разница в ≈ 8 кДж/моль является приемлемой. Однако, для [BuMIm][Ms] данные значительно расходятся. При этом оказывается, что значения энтальпий испарения, определенные по “III-закону”, соотносятся, как: $\Delta_{vap}H_{298,15}^0([EtMIm][Ms]) > \Delta_{vap}H_{298,15}^0([BuMIm][Ms])$. Данный результат противоречит наблюдаемой тенденции для ИЖ на основе имидазола, согласно которой в гомологическом ряду с ростом числа атомов углерода в алкильном заместителе имидазола, величина энтальпии испарения увеличивается [20], [45]. Отметим, что для каждой из ИЖ по “процедуре II-закон” было выполнено по 11 опытов, каждая линейная зависимость характеризуется высоким R^2 -фактором, и все полученные величины находятся в отличном соответствии друг с другом. В сериях по съёмке зависимостей $\ln(I_{111} \cdot T) - T^{-1}$ и $\ln(I_{139} \cdot T) - T^{-1}$ температуры варьировались в разной последовательности, величины ионных токов характеризовались хорошей воспроизводимостью. На основании указанных причин нами отдается предпочтение энтальпиям испарения, полученным по “II-закону”.

Интересно сравнить наши результаты определения энтальпии испарения метансульфонатов с результатами работ [43] и [52]. Литературные данные сведены в таблице 18.

Таблица 18. Литературные данные энтальпий испарения [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms].

ИЖ	Интервал температур, К	$\Delta_{vap}H_{T_{av}}^0$, кДж·моль ⁻¹	Метод	Ссылка
[EtMIm][Ms]	408 – 448 $T_{av} = 428$	141	ТГ	[43]
	467 – 542 $T_{av} = 504$	$127,4 \pm 0,4$	ТГ	[52]
	402 – 445 $T_{av} = 422$	$133,0 \pm 1,0$	QCM-Ленгмюр	[52]
[BuMIm][Ms]	477 – 542 $T_{av} = 509$	$135,1 \pm 0,7$	ТГ	[52]
	392 – 440 $T_{av} = 417$	$133,7 \pm 3,0$	QCM-Ленгмюр	[52]

В [52] для пересчёта использовались значения $\Delta C_p^{g-l} = -68,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для [EtMIm][Ms] и $\Delta C_p^{g-l} = -82,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для [BuMIm][Ms]. Эти значения были оценены авторами в приближении постоянства ΔC_p^{g-l} (См. уравнение (1) и [54]). Согласно нашим данным, $\Delta C_p^{g-l} = -86,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для [EtMIm][Ms] (Приложение, Таблицы П4-2 и П4-3) и $\Delta C_p^{g-l} = -82,2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ для [BuMIm][Ms] (Приложение, Таблицы П5-2 и П5-3) при $T_{av} = 478$ К. Пересчёт нашей энтальпии $\Delta_{var}H_{T_{av}}^0$ ([EtMIm][Ms]) к 298,15 К с использованием $\Delta C_p^{g-l} = -68,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ приводит к величине: $\Delta_{var}H_{298,15}^0 = 139,6$ кДж·моль⁻¹; а энтальпии $\Delta_{var}H_{T_{av}}^0$ ([BuMIm][Ms]) к 298,15 К с использованием $\Delta C_p^{g-l} = -82,0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ – к величине: $\Delta_{var}H_{298,15}^0 = 149,0$ кДж·моль⁻¹. Обе величины немного меньше значений, полученных с использованием термодинамических функций (таблица 17).

Для корректного сравнения пересчет энтальпий $\Delta_{var}H_{T_{av}}^0$ к $T = 298,15$ К произведен с использованием рассчитанных в настоящей работе термодинамических функций, результаты расчётов представлены в Таблица 19. Видно, что для [EtMIm][Ms] наша величина $\Delta_{var}H_{298,15}^0$ хорошо согласуется с энтальпией, полученной методом QCM [52], а величина из [43] заметно больше. Наша энтальпия $\Delta_{var}H_{298,15}^0$ для [BuMIm][Ms] находится между значениями, полученными из результатов ТГ и QCM [52]. В Таблица 19 приведены также энтальпии $\Delta_{var}H_{298,15}^0$, рассчитанные по уравнению (1) с использованием значений $\Delta C_{p_l}^g$ из [52]. Как видно, энтальпии испарения, полученные из результатов ТГ и QCM [52], практически одинаковы для [EtMIm][Ms]. В случае [BuMIm][Ms] наши данные совпадают с ТГ и заметно выше, по сравнению с QCM.

Таблица 19. Сравнение $\Delta_{var}H_{298,15}^0$, полученных в настоящей работе, с литературными данными.

ИЖ	$\Delta_{var}H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹ Наши данные	$\Delta_{var}H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹ Литература	
		Пересчет к 298.15 К с нашими т/д функциями	Пересчет к 298.15 К в приближении $\Delta C_{p_l}^g = \text{const}$
[EtMIm][Ms]	144,0 ± 2	153,1 ^(a)	150,0 ^(a)
		143,9 ^(b)	141,4 ^(b)

		146,0 ^(c)	141,4 ^(c)
[BuMIm][Ms]	153,0 ± 3	149,1 ^(d)	143,4 ^(d)
		154,1 ^(e)	152,4 ^(e)

(a) ТГ, [43]; (b) QCM, [52]; (c) ТГ, [52]; (d) QCM, [52]; (e) ТГ, [52].

3.4.6. Термолиз [EtMIm][Ms]: количественная характеристика

Д.х.н., проф. Дорофеевой О.В. были выполнены квантово-химические расчеты кинетических и термодинамических характеристик мономолекулярных одностадийных реакций термолиза ИП в газовой фазе:



Результаты расчетов представлены в таблице 20.

Таблица 20. Кинетические и термодинамические характеристики распада [EtMIm][Ms]_(r).

Функция ^a	Реакция (54)		Реакция (55)	
	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 508 \text{ K}$	$T = 298,15 \text{ K}$	$T = 508 \text{ K}$
$\Delta_r G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	32,52	-1,81	26,76	-7,30
$\Delta_r H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	82,43	79,66	76,28	73,55
$\Delta_r S^\circ$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	167,43	160,39	166,09	159,15
K_p	$2,01 \times 10^{-6}$	1,54	$2,05 \times 10^{-5}$	5,64
$\Delta_r G^\#$, кДж·моль ⁻¹	166,7	160,6	166,9	160,8
$\Delta_r H^\#$, кДж·моль ⁻¹	175,5	175,1	175,5	175,3
$\Delta_r S^\#$, Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	29,5	28,4	29,0	28,4
k , с ⁻¹	$3,9 \times 10^{-17}$	$3,2 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-17}$	$3,1 \times 10^{-4}$

^a Функция: Энергии Гиббса реакции ($\Delta_r G^\circ$), энтальпия реакции ($\Delta_r H^\circ$), энтропия реакции ($\Delta_r S^\circ$), константа равновесия (K_p), энергия Гиббса активации ($\Delta_r G^\#$), энтальпия активации ($\Delta_r H^\#$), энтропия активации ($\Delta_r S^\#$) и константа скорости (k).

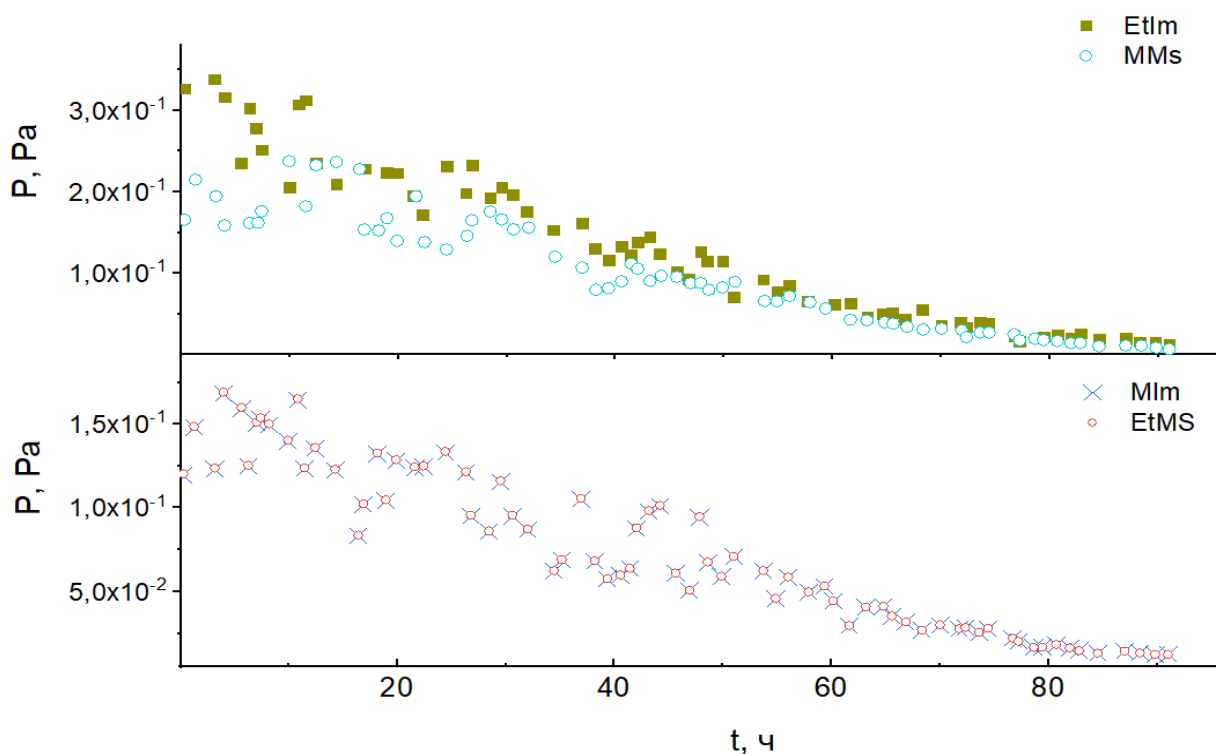


Рисунок 62. Давления газообразных продуктов термолитза ИЖ [BuMIm][Ms] в ходе изотермического ($T = 508 \text{ K}$) опыта.

Рассчитанные константы равновесия газозазных реакций разложения (таблица 20) и экспериментальное давление насыщенного пара [EtMIm][Ms]_(ж), $p = (1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ Па} = 1,1 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$ при $T = 508 \text{ K}$, позволяют определить константы равновесия гетерогенных реакций термолитза: $K_p(52) = K_p(54) \cdot p = 1,7 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^2$ и $K_p(53) = K_p(55) \cdot p = 6,2 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^2$.

По процедуре, описанной для [EtMIm][Cl] (см. раздел 3.2.4), возможно оценить давления газозазных продуктов термолитза. Масса газозазных продуктов термолитза составляет $m_{\text{therm}} = 17,6 \text{ мг}$ (таблица 16), тогда по уравнениям (30) и (35) можно рассчитать константу чувствительности A' и давления EtMIm, MIm, EtMs и MMs. Зависимости давлений продуктов термолитза [EtMIm][Ms] приведены на рисунке 62.

Принимая давления продуктов реакций (54) и (55) равными: $p(\text{EtIm}) = 2,5 \cdot 10^{-1} \text{ Па} = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$, $p(\text{MMs}) = 2,0 \cdot 10^{-1} \text{ Па} = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$, $p(\text{MIm}) = p(\text{EtMs}) = 1,3 \cdot 10^{-1} \text{ Па} = 1,3 \cdot 10^{-6} \text{ атм}$ (рисунок 62), и, сравнивая произведения $p(\text{EtIm}) \cdot p(\text{MMs})$ и $p(\text{MIm}) \cdot p(\text{EtMs})$ с константами равновесия $K_p(52)$ и $K_p(53)$, можно заключить, что величины давлений продуктов термолитза меньше равновесных значений, то есть для описания реакций (52) и (53) необходимо использовать кинетические соотношения. Записывая уравнение (38) для [EtMIm][Ms], рассчитываем степени конверсии по реакциям (52) и (53), $\alpha(52)$ и $\alpha(53)$ а

также скорости реакций, $\frac{d(\alpha(52))}{dt}$ и $\frac{d(\alpha(53))}{dt}$. Полученные зависимости приведены на рисунке 63 и рисунке 64.

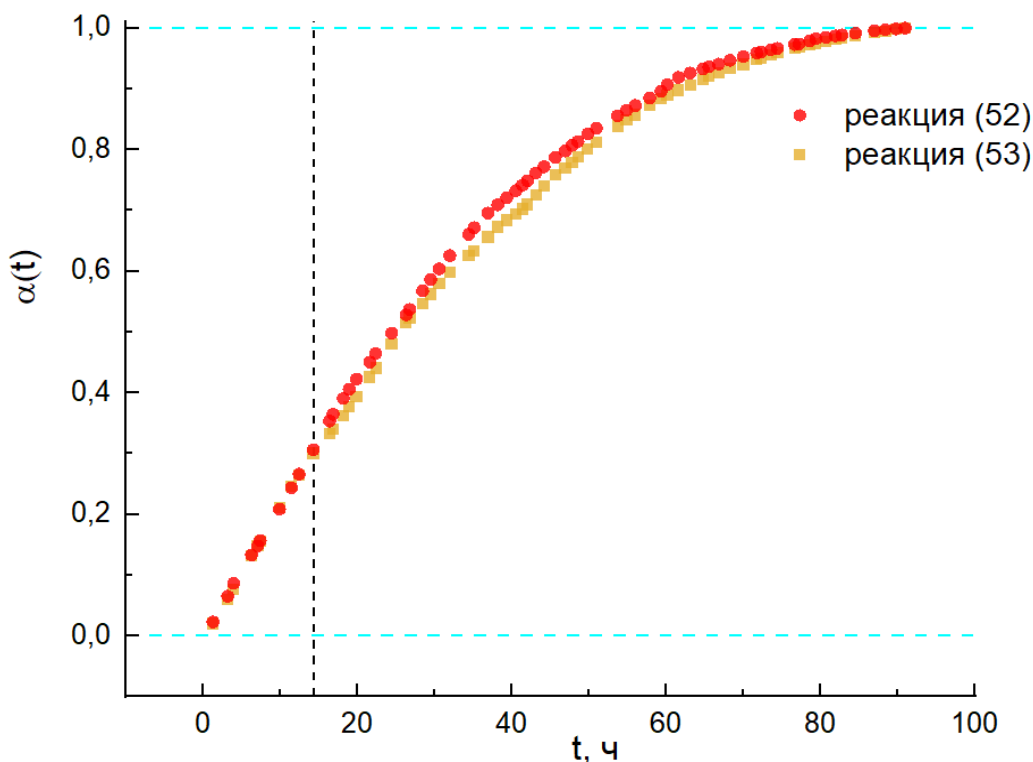
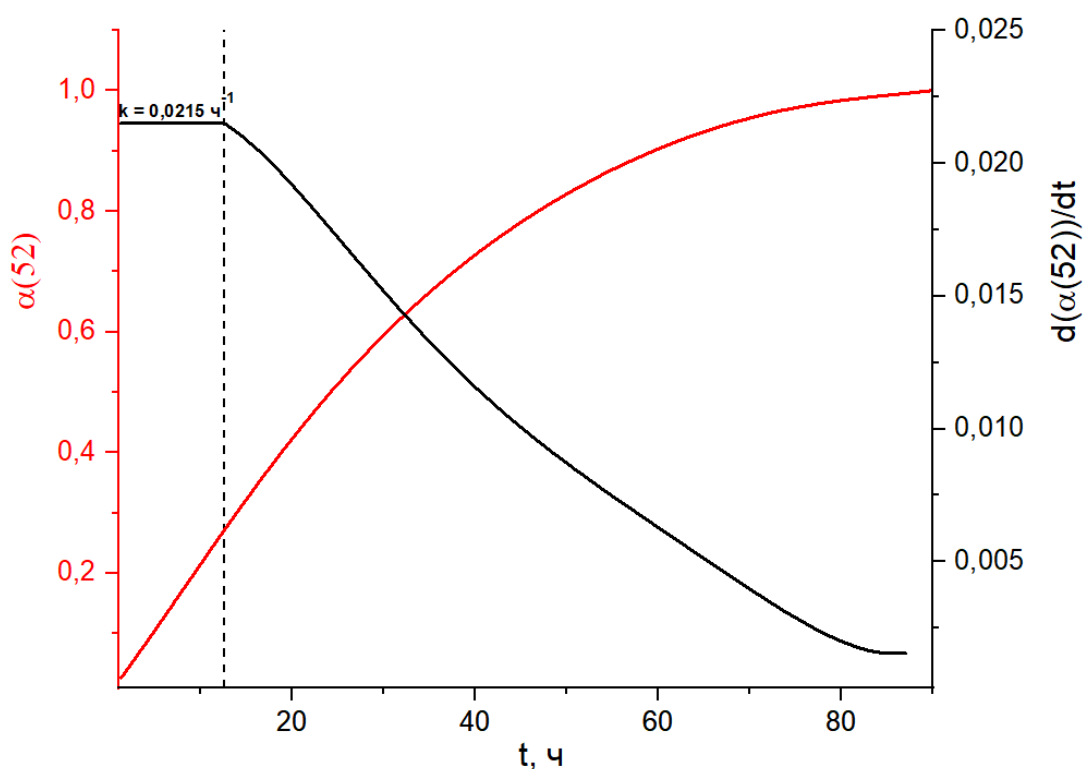


Рисунок 63. Зависимости степени конверсии по реакциям (52) и (53).

Начальные участки зависимостей $\alpha(52) - t$ и $\alpha(53) - t$ в интервале $t \approx [0-14,4]$ ч можно считать линейными ($R^2 = 0,9996$). При постоянстве скоростей $\frac{d\alpha(52)}{dt}$ и $\frac{d\alpha(53)}{dt}$ и монотонном увеличении α реакции (52) и (53) имеют псевдо-нулевой порядок. Оценка констант скоростей приводит к значениям: $k(52) = (3,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$ (мин⁻¹) и $k(53) = (3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ (мин⁻¹). Константа скорости брутто-процесса термоллиза по результатам ТГ составила $2,8 \cdot 10^{-5}$ (мин⁻¹) при $T = 514$ К [43], что с учетом всех допущений близко к нашему результату.

Отметим, что количественное описание начальной стадии термоллиза хлорида $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ также выявило псевдо-нулевой порядок для сходных реакций разложения и близкие значения соответствующих констант скоростей (см. раздел 3.4.2). Хлорид имеет сравнительно низкую энтальпию испарения, и сопоставимые давления насыщенного пара $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ и $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ достигаются при существенно разных температурах: 449 и 508 К, соответственно. При этом за меньшее время испарения ($t = 75$ ч) доля разложившейся ИЖ выше, по сравнению с $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$. Это указывает на то, что термическая стабильность $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ выше, чем у $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$.

Вид кинетических кривых реакций (52) и (53) указывает на то, что они относятся к профилю кривых, с замедлением скорости реакции. В случае разложения твердых веществ, для подобных кривых нередко предлагают кинетическую модель реакции вида $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, n называют “порядком реакции” [88]. В работе [43] скорость брутто-реакции, определенная методом ТГ, была аппроксимирована данной моделью. Для того чтобы сравнить результаты настоящей работы с результатами [43], была выполнена такая же процедура для экспериментальных данных по реакциям (52) и (53). Отметим, что никакого обоснования для подобной аппроксимации нет и делается это исключительно для сравнения. Логарифмируя скорость $\frac{d\alpha(52)}{dt}$ и $\frac{d\alpha(53)}{dt}$, получаем, что в координатах $\ln\left(\frac{d\alpha(52)}{dt}\right) - \ln(1 - \alpha(52))$ и $\ln\left(\frac{d\alpha(53)}{dt}\right) - \ln(1 - \alpha(53))$ должна быть получена линейная зависимость с тангенсом угла наклона, равным n , “порядку реакции”. Результаты расчета представлены на рисунке 65.



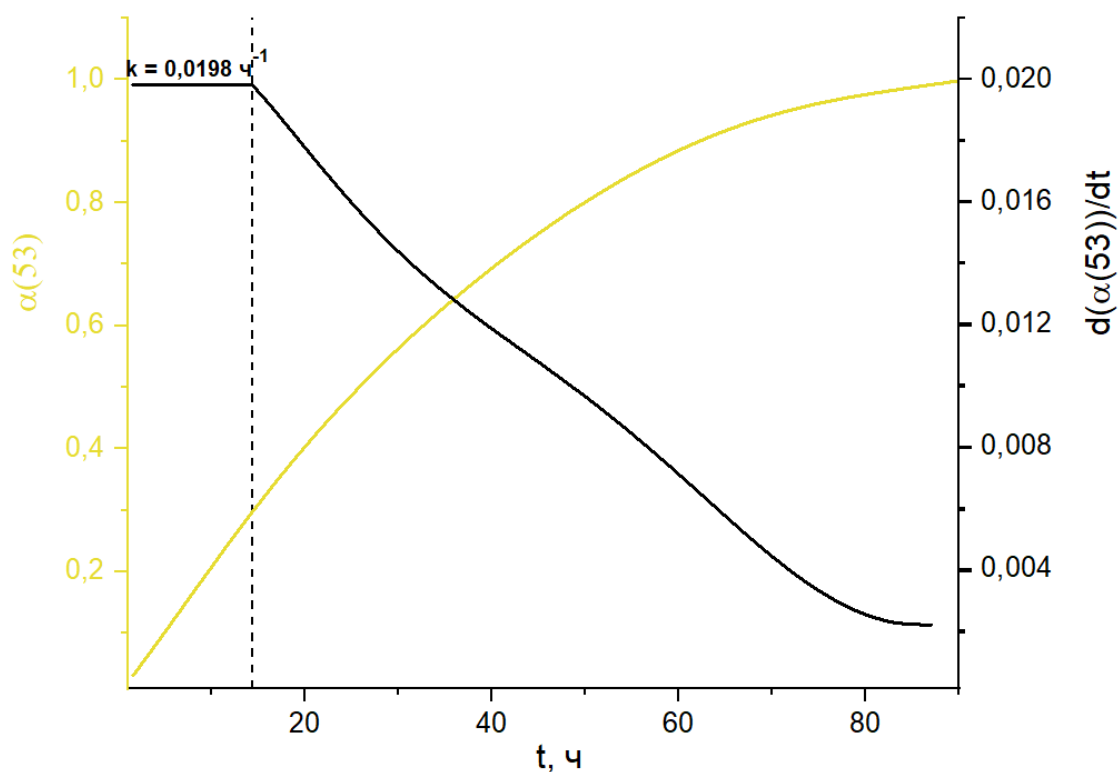


Рисунок 64. Зависимость степени конверсии и скорости реакции (52), верхний рисунок и реакции (53), нижний рисунок

Порядки реакций (37) и (38) для области $0,25 < \alpha < 0,8$: $n(52) \approx 0,68$ ($R^2 = 0,92388$) и $n(53) \approx 0,60$ ($R^2 = 0,79638$) ($T = 508$ K). По аналогичной процедуре по результатам ТГ-эксперимента для $0,3 < \alpha < 0,8$ и $T = 548,5$ K порядок «общей реакции» термолiza составил $n \approx 1$ (R^2 -фактор не приведён) [43]. Из наших результатов следует, что предложенная модель не является удовлетворительной для аппроксимации экспериментальных данных термолiza $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$. Наиболее важным результатом, полученным при описании кинетики реакций с помощью степени конверсии, представляется постоянство скорости на начальном участке $t \approx 0 - 14,4$ ч. Псевдо-нулевой порядок реакции, очевидно, справедлив только по отношению к выбранной переменной – степени конверсии, которая монотонно возрастает в ходе реакции. Представляет интерес провести оценку скоростей реакций гетерогенного термолiza способом, более близким к традиционному определению [141]. Скорость реакции (52) или (53) можно определить количеством молей $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$, которое превращается в продукты на единице площади поверхности ИЖ (S) в единицу времени: $r = \left(\frac{dv(IL)}{dt}\right) \cdot S^{-1}$ (моль $\cdot$ м $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$). Эта величина равна количеству молей (v) какого-либо продукта реакции, образование которого приходится на единицу площади поверхности в единицу времени.

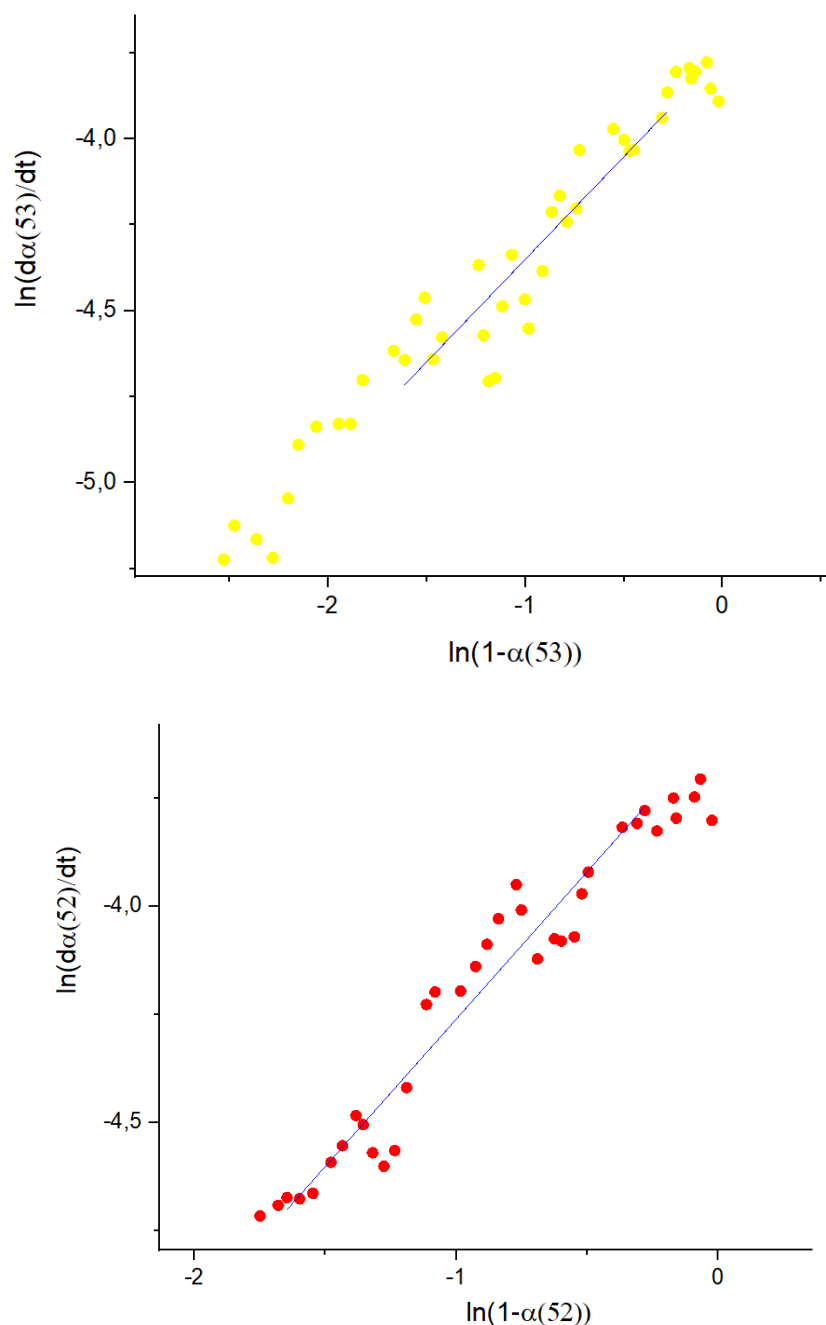


Рисунок 65. Определение "порядка" реакций (52), нижний рисунок и (53), верхний рисунок.

На площади поверхности ИЖ (S) в ячейке осуществляется переход в пар продуктов термоллиза. С учётом того, что продукты термоллиза не накапливаются в жидкой фазе, а зависимости давлений продуктов термоллиза от времени демонстрируют постоянство на начальном участке (рисунок 62), можно рассматривать состояние системы в ячейке как стационарное и считать поток молекул продукта с поверхности образца, Q_s (моль $\cdot$ с $^{-1}$), 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, моль $\cdot$ м 2 $\cdot$ с $^{-1}$, при парциальном давлении продукта в ячейке p ; M – молярная масса продукта; S_{eff} –

площадь эффузионного отверстия). Тогда скорость реакции определяется соотношением: $r = Q_S \cdot S^{-1} = Q \cdot S_{\text{eff}} \cdot S^{-1} = p \cdot (2\pi MRT)^{-0,5} \cdot (S/S_{\text{eff}})^{-1}$ (моль $\cdot$ м $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$). Отношение площадей поверхности образца и эффузии составляет: $S/S_{\text{eff}} = S_{\text{evap}}/S_{\text{eff}} \approx 750$. Скорость реакции (52) может быть рассчитана по давлениям EtIm или MMs, а скорость (53) – по давлениям MIm или EtMs. Как было показано, на интервале времени $t \approx [0 - 14,4]$ ч скорость реакций, выраженная через степень конверсии, примерно постоянна. По своему определению скорости $\frac{d\alpha(52)}{dt}$ или $\frac{d\alpha(53)}{dt}$ пропорциональны потоку соответствующего продукта термоллиза. На участке $t \approx [0 - 14,4]$ ч поток также должен оставаться постоянным. Оценка скоростей реакций (52) и (53) выполнена по потокам эфиров MMs и EtMs, соответственно (рисунок 66). В интервале 0 – 14,4 ч. средние значения скоростей составляют: $r(52) = 4,6 \cdot 10^{-6}$ и $r(53) = 3,1 \cdot 10^{-6}$ (моль $\cdot$ м $^{-2}$ $\cdot$ с $^{-1}$) ($T = 508$ K). Интересно оценить константы скоростей реакций в данном приближении. Если считать, что скорости гетерогенных реакций пропорциональны константам скоростей, $k(52)$ и $k(53)$, и концентрации ионных пар ИЖ в слое жидкой фазы, приходящейся на единицу поверхности жидкой фазы, C_s , в некоторой степени n , соответствующей порядку реакции, тогда $r = k \cdot (C_s)^n$.

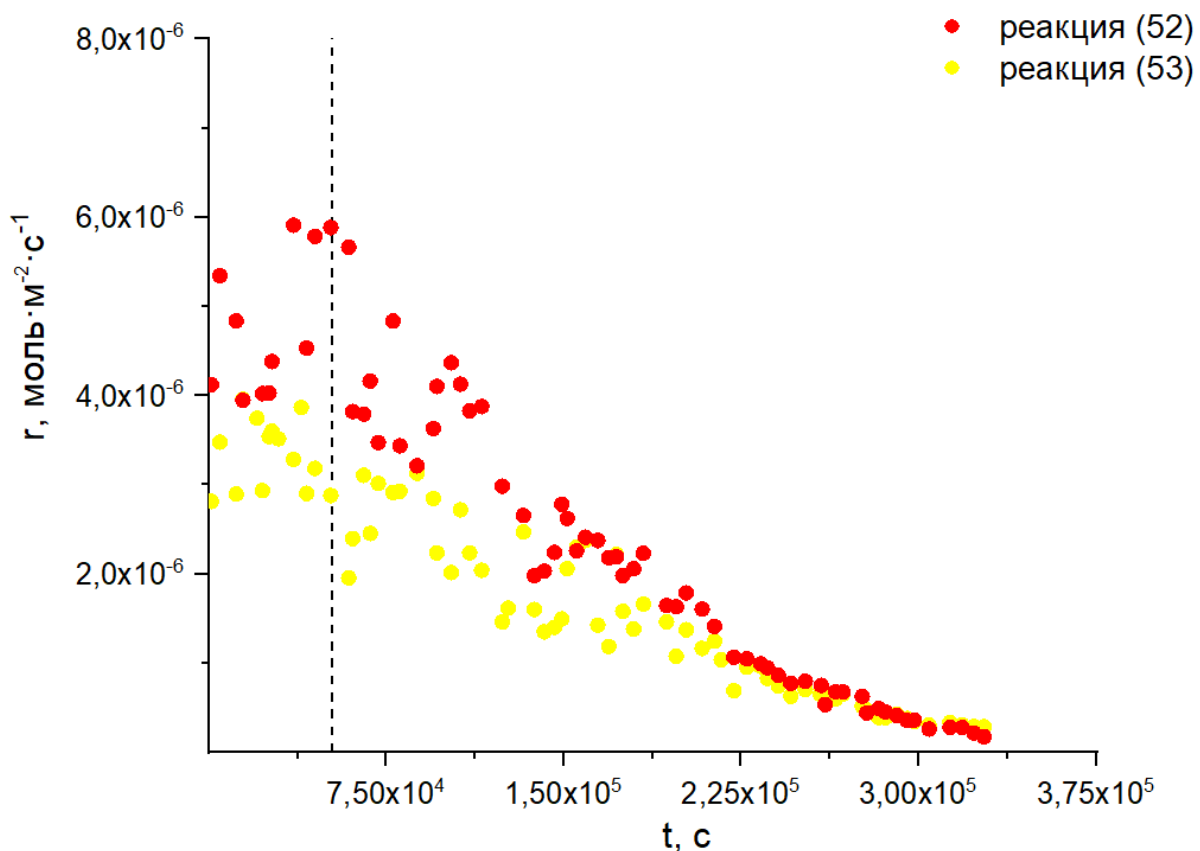


Рисунок 66. Оценка скоростей реакций (52) и (53) через величины потоков эфиров.

Если принять, что термолиз протекает в объёме жидкой фазы $V_{\text{сл}}$, который представляет собой слой ионной жидкости с площадью поверхности S и толщиной d , концентрацию ионных пар можно выразить соотношением: $C_s = \rho \cdot M^{-1} \cdot V_{\text{сл}} \cdot S^{-1} \approx \rho \cdot M^{-1} \cdot d$ (моль $\cdot$ м⁻²), где ρ – плотность [EtMIm][Ms], $\rho = 1240$ кг $\cdot$ м⁻³ [43], M – молярная масса ИЖ. Толщина слоя d в начале опыта оценивается по объёму ИЖ и геометрическим размерам внутреннего объёма ячейки. Согласно оценке, уменьшение толщины слоя d на начальном участке термолиза/испарения не превышает 15%, что позволяет рассматривать изменение концентрации C_s как незначительное. Тогда для толщины слоя [EtMIm][Ms]_(ж) $d \approx 0,7$ мм в начале опыта константы скорости для реакций первого порядка ($n = 1$) составят: $k_{\text{терм}}(52) = 1,2 \cdot 10^{-6}$ (с⁻¹), $k_{\text{терм}}(53) = 7,1 \cdot 10^{-7}$ (с⁻¹) при $T = 508$ К. Отметим, что полученные величины лишь немного превышают константу скорости для «общей» реакции термолиза, $k(T)_{\text{общ}} = 4,7 \cdot 10^{-7}$ (с⁻¹) at $T = 500$ К, которая определена методом ТГ в условиях доминирования термолиза ($p \approx 1$ бар) при использовании степени конверсии α в качестве переменной [42].

С использованием этой схемы описания кинетики термолиза получены константы скорости реакций (33) и (34) для хлорида [EtMIm][Cl]_(ж) (Таблица 21). Как видно, даже при значительной разнице температур опытов скорости и константы скоростей реакций термолиза хлоридов на порядок величины превосходят те же величины для схожих реакций метансульфонатов. В таблице приведены также константы скоростей k_α , полученные с использованием в качестве переменной степени конверсии α . Можно отметить, что эти величины не обнаруживают такого резкого различия для хлоридов и метансульфонатов, как константы $k_{\text{терм}}$. Кроме того, константы k_α для метансульфонатов в 5-7 раз превышают $k_{\text{терм}}$, а для хлоридов отношение констант меняется на обратное, но при небольшом различии.

Таблица 21. Скорости и константы скорости реакций термолиза ИЖ [EtMIm][Ms] и [EtMIm][Cl].

Реакция	T, К	г, моль $\cdot$ м ⁻² $\cdot$ с ⁻¹	$k_{\text{терм}}$, с ⁻¹	k_α , с ⁻¹
[EtMIm][Ms] _(ж) = EtIm _(г) + MMs _(г) (52)	508	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
[EtMIm][Ms] _(ж) = MIm _(г) + EtMs _(г) (53)	508	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$
[EtMIm][Cl] _(ж) = EtIm _(г) + CH ₃ Cl _(г) (33)	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) (34)	449	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$

Заключение

В диссертационной работе методом ВТМС определены термодинамические параметры испарения – давления пара, энтальпии испарения – ряда ИЖ на основе имидазола: [EtMIm][Cl], [BuMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms]. Поскольку испарение этих ионных жидкостей сопровождается термическим разложением, определение давления и энтальпии требует выяснения степени влияния термоллиза на испарение, и поэтому является сложной экспериментальной задачей. Оба процесса – испарение и термоллиз – определяют потерю массы ионной жидкости, и, следовательно, должны учитываться при прогнозировании эволюции разнообразных химических систем с участием ИЖ. Однако, если экспериментальные подходы к изучению испарения достаточно хорошо разработаны, то подавляющее большинство исследований термического разложения касается определения кинетических характеристик «общей» реакции термоллиза, ответственной за суммарную потерю массы образца. В настоящей работе предлагается набор методов, позволяющих определять составы продуктов термоллиза, их изменения во времени на протяжении всего процесса испарения, и, наконец, влияние термоллиза на испарение.

Установлено, что испарение [EtMIm][Cl]_(ж) в значительной степени сопровождается термическим разложением с образованием газообразных веществ – хлорметана, хлорэтана и алкилимидазолов. Показано, что испарение и термоллиз протекают независимо, что позволило измерить давление насыщенного пара [EtMIm][Cl]_(ж) в диапазоне температур $403\text{ K} \leq T \leq 449\text{ K}$, и по процедуре "III-й закон" определить энтальпию испарения $\Delta_{var}H_{298,15}^0$ с использованием термодинамических функций для [EtMIm][Cl]_(ж) и [EtMIm][Cl]_(г). В интервале температур 373 – 449 К ИЖ [EtMIm][Cl]_(ж) разлагается по двум параллельным реакциям, имеющим псевдонулевой порядок при выборе в качестве переменной степени конверсии образца; были оценены соответствующие константы скорости. Термическая неустойчивость гомолога [EtMIm][Cl]_(ж) – ИЖ [BuMIm][Cl]_(ж) не ограничивается реакциями термического разложения, подобным [EtMIm][Cl]. Помимо образования н-хлорбутана, хлорметана, бутилимидазола и метилимидазола в интервале температур 373 – 463 К, происходит инициация новых маршрутов термоллиза. Так, при температурах $T > 413\text{ K}$ к реакциям термоллиза добавляется реакция синтеза новых ионных пар: происходит метилирование исходной [BuMIm][Cl] по C2-атому с образованием ИЖ [BuMMIm][Cl]. Метилирующим реагентом является хлорметан, образующийся в ходе термоллиза [BuMIm][Cl]. В свою очередь, [BuMMIm][Cl], испаряется лишь частично, и, в основном, разлагается с образованием газообразного 1-бутил-2-метилимидазола при $T > 423\text{ K}$. Помимо указанных реакций, в жидкой фазе образуются сложные по составу комплексные

молекулы с участием катионов $[\text{BuMMIm}^+]$, и анионов $[\text{FeCl}_4^{2-}]$. Вследствие интенсивности и многообразия реакций термоллиза с участием $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ количественное описание процессов термоллиза затруднено. Энтальпия испарения (“III-ий закон”) и давление насыщенного пара определены при относительно невысоких температурах – 393 и 398 К, когда влияние термоллиза на испарение отсутствует. На основании анализа полученных данных сделан вывод о том, что отмеченное в опытах падение давления пара $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$ при $T = 423$ и 463 К является следствием подавления испарения $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$ из-за возрастающего с температурой вовлечения ионных пар в реакции термоллиза и метилирования. Впервые установлены химические трансформации $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$, происходящие в ходе его термоллиза/испарения.

В случае метансульфонатов $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ показано, что испарение также сопровождается термоллизом, однако оба процесса происходят при более высоких, по сравнению с хлоридами, температурах. Найден состав пара обеих ИЖ в интервале температур 448 – 508 К. В условиях независимого протекания испарения и термоллиза $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ и $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ в указанном интервале температур определены давления насыщенного пара и энтальпии испарения по “процедуре II-го закона”. Установлено, что термоллиз $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ протекает с образованием легколетучих продуктов: эфиров метансульфоновой кислоты (мезилатов), этилимидазола и метилимидазола. Кинетическое описание этих реакций проведено двумя способами. В первом, традиционном, расчет выполнен с использованием в качестве переменной степени конверсии, α , производная которой по времени, $\frac{d\alpha}{dt}$, приравнивалась к скорости реакции термоллиза. Обе эти величины рассчитаны из экспериментальных данных, получены кинетические зависимости $\alpha - t$ и $\frac{d\alpha}{dt} - t$, начальные участки которых удовлетворяют псевдонулевому порядку. В предложенном альтернативном подходе, скорости реакций оценены через потоки продуктов термоллиза, и выражены через концентрацию ИЖ. Полученные константы скорости реакций разложения не противоречат известной из литературы константе скорости «брутто-реакции» термоллиза, полученной методом ТГА. Отметим, что этот альтернативный подход оценки скорости реакций термоллиза представляется более близким классическому определению скорости и фундаментальному закону химической кинетики для гетерогенной реакции. В дальнейшем, представляется перспективным развитие этого подхода для определения таких кинетических параметров как порядок реакции и энергия активации. Из исследованных в настоящей работе ИЖ две, $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]$ и $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$, представляются наиболее перспективными для отработки методики решения подобных задач, поскольку для этих жидкостей чётко установлены условия и схемы протекания

реакций термолита. Показано, что для всех исследованных в работе ИЖ, структура практически не влияет на соотношение термолит/испарение: основной вклад в потерю массы образцов вносит термолит. Однако, структура влияет на термостабильность: метансульфонаты, по сравнению с хлоридами, подвергаются термолиту/испарению при более высоких температурах. Для трех исследованных ИЖ – [EtMIm][Cl], [EtMIm][Ms] и [BuMIm][Ms] – в данной работе впервые получены теплоемкости с прецизионной точностью в области от 8 до 370 К, изучены фазовые переходы и получены сглаженные значения термодинамических функций. Термодинамические параметры, полученные в настоящей работе, являются количественными характеристиками фундаментальных физико-химических свойств ионных жидкостей. Их величины могут быть использованы при моделировании процессов с участием ИЖ и внесены в термодинамические базы данных. Представляется перспективным проводить экспериментальное определение теплоемкости в более широком температурном интервале с прецизионной точностью, что требует адаптации существующей методики. По материалам диссертационной работы, можно сформулировать следующие основные **выводы и результаты**:

1. Методом ВТМС определены энтальпии испарения и давления насыщенных паров четырех коммерчески доступных 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 продукты термолита. Для [EtMIm][Cl] и [EtMIm][Ms] впервые определены кинетические характеристики двух гетерогенных реакций термолита с образованием легколетучих газообразных продуктов.

3. Для ИЖ [BuMIm][Cl] установлена картина химических трансформаций в зависимости от температуры. Показано, что термическое разложение в ходе его испарения не ограничивается только лишь образованием галогеналканов и моноалкил имидазолов. Установлено образование *in situ* в системе новой ИЖ [BuMMIm][Cl], а также образование сложных по составу комплексных молекул с катионами [BuMMIm⁺] и анионами [FeCl₄²⁻] и [Cl⁻].

4. Получены теплоемкости с прецизионной точностью в интервале температур 8 – 370 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.

Благодарности

Автор глубоко и искренне признателен своему научному руководителю д.х.н. Чилингарову Норберту Суреновичу за постоянный интерес к работе, за терпение, плодотворное и живое обсуждение научных результатов, неоценимую помощь в выполнении данной работы и за непрерывную всеобъемлющую поддержку в процессе совместной работы.

Автор благодарен к.х.н. Дружининой Анне Ивановне за живой интерес к этой работе, внимание, за обучение, руководство и помощь в проведении и интерпретации результатов калориметрических опытов, за бесконечное терпение и интересные научные, и не только, дискуссии и разговоры.

Автор благодарит д.х.н. Скокана Евгения Вячеславовича за постоянную поддержку и помощь, заряд оптимизма и, конечно, за постоянный интерес к данной работе.

Автор благодарит д.х.н. Маркова Виталия Юрьевича за регистрацию МАЛДИ и ХИАД масс-спектров, к.х.н. Шаталову Татьяну Борисовну за обучение технике проведения термогравиметрического анализа, к.х.н. Броцмана Виктора Андреевича и к.х.н. Луконину Наталью Сергеевну за помощь с регистрацией и интерпретацией ЯМР спектров, д.х.н. Дорофееву Ольгу Витальевну за проведение квантово-химических расчетов и неоценимую помощь в интерпретации их результатов.

Автор искренне признателен всем сотрудникам, аспирантам и студентам лаборатории термохимии за создание рабочей и живой атмосферы в лаборатории. Отдельная благодарность и признательность адресована студентам, которые выполняли курсовые работы под руководством автора.

Список литературы

- [1] K.R. Seddon, “Ionic Liquids for Clean Technology” // J. Chem. Tech. Biotechnol. 68 (1997) 351 – 356.
- [2] N.V. Plechkova and K.R. Seddon, “Applications of ionic liquids in the chemical industry” // Chem. Soc. Rev. 37 (2008) 123–150.
- [3] M. Earle and K. Seddon K, “A rapid way to synthesize bronsted acidic ionic liquid and its application as an efficient catalyst for esterification” // Pure Appl. Chem. 72 (2000) 1391–1398.
- [4] X. Li, K. Chen, R. Guo, et al., “Ionic Liquids Functionalized MOFs for Adsorption” // Chem. Rev. 123 (2023) 10432–10467.
- [5] E.A. Chernikova, L.M. Glukhov, V.G. Krasovskiy, et al., “Ionic liquids as heat transfer fluids: comparison with known systems, possible applications, advantages and disadvantages” // Russ. Chem. Rev. 84 (2015) 875.
- [6] T. Zhou, C. Gui, L. Sun, et al., “Energy Applications of Ionic Liquids: Recent Developments and Future Prospects” // Chem. Rev. 123 (2023) 12170–12253.
- [7] T. Itoh, K. Kamada, T. Nokami, et al., “On the Moisture Absorption Capability of Ionic Liquids” // J. Phys. Chem. B 128 (2024) 6134–6150.
- [8] P. McNeice, P.C. Marr and A.C. Marr, “Basic ionic liquids for catalysis: the road to greater stability” // Catal. Sci. Technol. 11 (2021) 726–741.
- [9] P. Goyal, A. Sengupta, A. Srivastava, et al., “In-Situ-Generated Fluoride-Assisted Rapid Dissolution of Uranium Oxides by Ionic Liquids” // Inorg. Chem. 63 (2024) 7161–7176.
- [10] A. Wolfert, C. Knosche, H.J. Pallasch, et al., “Method for separating hydrogen chloride and phosgene” // United States Patent Application Publication №2007/0293707 A1. Prior. 13.09.2004. Publ. 20.12.2007.
- [11] S.Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, et al., “Nonhumidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids” // J. Am. Chem. Soc. 132 (2010) 9764 – 9773.
- [12] Y.S. Ye, H. Wang, S.G. Bi, et al., “Enhanced ion transport in polymer–ionic liquid electrolytes containing ionic liquid-functionalized nanostructured carbon materials” // Carbon 86 (2015) 86 – 97.
- [13] M. J. Earle, J. M.S.S. Esperanca, M. A. Gilea, et al., “The distillation and volatility of ionic liquids” // Nature 439 (2006) 831–834.
- [14] J.P. Armstrong, C. Hurst, R.G. Jones, et al., “Vapourisation of ionic liquids” // Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 982–990.
- [15] J.P. Leal, J.M.S.S. Esperancüa, M.E. Minas, et al., “The Nature of Ionic Liquids in the Gas Phase” // J. Phys. Chem. A 111 2007 6176–6182.

- [16] C. Wang, H. Luo, H. Li, et al., “Direct UV-spectroscopic measurement of selected ionic-liquid vapors” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 7246–7250.
- [17] N. Akai, D. Parazs, A. Kawai, et al., “Cryogenic Neon Matrix-isolation FTIR Spectroscopy of Evaporated Ionic Liquids: Geometrical Structure of Cation-Anion 1:1 Pair in the Gas Phase” // *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 4756–4762.
- [18] E.I. Obi, C.M. Leavitt, P.L. Raston, et al., “Helium Nanodroplet Isolation and Infrared Spectroscopy of the Isolated Ion-Pair 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide” // *J. Phys. Chem. A* 117 (2013) 9047–9056.
- [19] Manish S. Kelkar and Edward J. Maginn, “Calculating the Enthalpy of Vaporization for Ionic Liquid Clusters” // *J. Phys. Chem. B* 111(32) (2007) 9424–9427.
- [20] K.R.J. Lovelock, A. Deyko, P. Licence, et al., “Vaporisation of an ionic liquid near room temperature” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 8893–8901.
- [21] A.M. Dunaev, V.B. Motalov, L.S. Kudin, et al., “Molecular and ionic composition of saturated vapor over EMImNTf₂ ionic liquid” // *J. Mol. Liq.* 219 (2016) 599–601.
- [22] J.M.S.S. Esperanca, J.N. Canongia Lopes, M. Tariq, et al., “Volatility of Aprotic Ionic Liquids – A Review” // *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 3–12.
- [23] Y.U. Paulechka, D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, et al., “Vapor pressure and thermal stability of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide” // *Thermochim. Acta* 439 (2005) 158–160.
- [24] D.H. Zaitsau, G.J. Kabo, A.A. Strechan, et al., “Experimental Vapor Pressures of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides and a Correlation Scheme for Estimation of Vaporization Enthalpies of Ionic Liquids” // *J. Phys. Chem. A* 110 (22) (2006) 7303–7306.
- [25] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin et al., “Thermodynamic Properties of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in the Ideal Gas State” // *J. Chem. Eng. Data* 48 (2003) 457–462.
- [26] D.H. Zaitsau, S.P. Verevkin, V.N. Emel’yanenko, et al., “Vaporization Enthalpies of Imidazolium Based Ionic Liquids: Dependence on Alkyl Chain Length” // *ChemPhysChem* 12 (2011) 3609–3613.
- [27] N.S. Chilingarov, A.A. Medvedev, G.S. Deyko, et al., “The evaporation study of silicon-containing ionic liquid” // *Chem. Phys. Lett.* 657 (2016) 8–10.
- [28] N.S. Chilingarov, M.S. Zhironov, A.M. Shmykova, et al., “Evaporation Study of an Ionic Liquid with a Double-Charged Cation” // *J. Phys. Chem. A* 122 (2018) 4622–4627.
- [29] V. Volpe, B. Brunetti, G. Gigli, et al., “Toward the Elucidation of the Competing Role of Evaporation and Thermal Decomposition in Ionic Liquids: A Multitechnique Study of the

Vaporization Behavior of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate under Effusion Conditions" // J. Phys. Chem. B 121 (2017) 10382–10393.

[30] B. Brunetti, A. Ciccio, G. Gigli, et al., "Vaporization of the prototypical ionic liquid BMImNTf₂ under equilibrium conditions: a multitechnique study" // Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 15653–15661.

[31] A. Deyko, K.R.J. Lovelock, Jo-Anne Corfield, et al., "Measuring and predicting $\Delta_{\text{vap}}H_{298}$ values of ionic liquids" // Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 8544–8555.

[32] K.R.J. Lovelock, J.P. Armstrong, P. Licence, et al., "Vaporisation and thermal decomposition of dialkylimidazolium halide ion ionic liquids" // Phys. Chem. Chem. Phys. 16 (2014) 1339–1353.

[33] C.J. Clarke, S. Puttick, T.J. Sanderson, et al., "Thermal stability of dialkylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids: ex situ bulk heating to complement in situ mass spectrometry" // Phys.Chem.Chem.Phys. 20 (2018) 16786.

[34] A.V. Blokhin, Y.U. Paulechka and G.J. Kabo, "Thermodynamic Properties of [C₆mim][NTf₂] in the Condensed State" // J. of Chem. Eng. Data 51 (2006) 1377–1388.

[35] Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin, G.J. Kabo, et al., "Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides)" // J. Chem. Thermodyn. 39 (2007) 866–877.

[36] Y.U. Paulechka, A.V. Blokhin and G.J. Kabo, "Evaluation of thermodynamic properties for non-crystallizable ionic liquids" // Thermochim. Acta 604 (2015) 122–128.

[37] V. Štejfa, J. Rohlíček and C. Červinka, "Phase behaviour and heat capacities of selected 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids" // J. Chem. Thermodyn. 142 (2020) 106020.

[38] V. Štejfa, J. Rohlíček and C. Červinka, "Phase behaviour and heat capacities of selected 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids II" // J. Chem. Thermodyn. 160 (2021) 106392.

[39] G.F. Voronin and I.B. Kutsenok, "Universal Method for Approximating the Standard Thermodynamic Functions of Solids" // J. of Chem. Eng. Data 58 (2013) 2083–2094.

[40] S.P. Verevkin, R.V. Ralys, D.H. Zaitsau, et al., "Express thermo-gravimetric method for the vaporization enthalpies appraisal for very low volatile molecular and ionic compounds" // Thermochim. Acta. 538 (2012) 55–62.

[41] F. Heym, W. Korth, B.J.M. Etzold, et al., "Determination of vapor pressure and thermal decomposition using thermogravimetric analysis" // Thermochim. Acta 622 (2015) 9–17.

[42] F. Heym, Bastian J.M. Etzold, C. Kerna, 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.

[43] F. Heym, W. Korth, J. Thiessen et al., “Evaporation and Decomposition Behavior of Pure and Supported Ionic Liquids under Thermal Stress” // *Chem. Ing. Tech.* 87(6) (2015) 791–802.

[44] L.M.N.B.F. Santos, L.M.S.S. Lima, C.F.R.A.C. Lima, et al., “New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection” // *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 834–843.

[45] M.A.A. Rocha, C.F.R.A.C. Lima, L.R. Gomes, et al., “High-Accuracy Vapor Pressure Data of the Extended $[C_nC_1im][Ntf_2]$ Ionic Liquid Series: Trend Changes and Structural Shifts” // *J. of Phys. Chem. B* 115 (2011) 10919–10926.

[46] K. Shimizu, M.F. Costa Gomes, A.A.H. Pádu, et al., “Three commentaries on the nano-segregated structure of ionic liquids” // *THEOCHEM* 946 (2010) 70–76.

[47] M.A.A. Rocha, J.A. Coutinho, and L.M.N.B.F. Santos, “Vapor pressures of 1,3-dialkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids with long alkyl chains” // *J. Chem. Phys.* 141 (2014) 134502.

[48] M.A.A. Rocha, F.M.S. Ribeiro, Bernd Schröder, et al., “Volatility study of $[C_1C_1im][NTf_2]$ and $[C_2C_3im][NTf_2]$ ionic liquids” // *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 317–321.

[49] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, R. N. Nagrimanov, et al., “Symmetry versus asymmetry game in vaporization enthalpies of imidazolium-based ionic liquids” // *J. Mol. Liq.* 395 (2024) 123850.

[50] D.H. Zaitsau, R. Siewert, Pimerzin et al., “Paving the way to solubility through volatility: Thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids of the type $[C_nC_1Im][I]$ ” // *Fluid Phase Equilibria* 522 (2020) 112767.

[51] D.H. Zaitsau, R. Siewert, A.A. Pimerzin, et al., “From volatility to solubility: Thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids containing chloride and bromide anions” // *J. Mol. Liq.* 323 (2021) 114998.

[52] D.H. Zaitsau, A.V. Yermalayeu, Andrey A. Pimerzin, et al., “Imidazolium based ionic liquids containing methanesulfonate anion: comprehensive thermodynamic study” // *Chem. Eng. Res. Des.* 137 (2018) 164–173.

[53] D.H. Zaitsau, A.V. Yermalayeu, V.N. Emel'yanenko, et al., “Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids Containing PF_6 Anions” // *J. Phys. Chem. B* 120 (2016) 7949–7957.

[54] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emel'yanenko et al., “Making Sense of Enthalpy of Vaporization Trends for Ionic Liquids: New Experimental and Simulation Data Show a Simple Linear Relationship and Help Reconcile Previous Data” // *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 6473–6486.

[55] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emelyanenko, et al., “A new method for the determination of vaporization enthalpies of ionic liquids at low temperatures” // *J. of Phys. Chem. B* 115 (2011) 12889–12895.

[56] Y. Cao and T. Mu, “Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis” // *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 8651–8664.

[57] M. L. Williams, J. S. Dickmann, M. E. McCorkill et al., “The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal conditions” // *Thermochim. Acta* 685 (2020) 178509.

[58] Z. Xue, L. Qin, J. Jiang et al., “Thermal, electrochemical and radiolytic stabilities of ionic liquids” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 8382–8402.

[59] M. Villanueva, A. Coronas, J. García et al., “Thermal stability of ionic liquids for their application as new absorbents” // *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 15718–15727.

[60] Wen-Tao Wang, Shang-Hao Liu, Y. Wang et al., “Thermal stability and exothermic behaviour of imidazole ionic liquids with different anion types under oxidising and inert atmospheres” // *J. Mol. Liq.* 343 (2021) 117691.

[61] C. Xu and Z. Cheng, “Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development” // *Processes* 9(2) (2021) 337.

[62] K. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane et al., “Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures” // *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 145.

[63] T.J. Wooster, K.M. Johanson, K.J. Fraster et al., “Thermal degradation of cyano containing ionic liquids” // *J. Green. Chem.* 8 (2006) 691–696.

[64] R. Liang, M. Yang and X. Xuan, “Thermal stability and thermal decomposition kinetics of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide” // *Chin. J. Chem. Eng.* 18 (2010) 736–741.

[65] A. Seeberger, Ann-Kathrin Andresenb and A. Jess, “Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetric analysis” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 9375–9381.

[66] P. Navarro, M. Larriba, E. Rojo et al., “Thermal Properties of Cyano-Based Ionic Liquids” // *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 2187–2193.

[67] P. Navarro, M. Larriba, J. García et al., “Thermal stability and specific heats of {[emim][DCA]+[emim][TCM]} mixed ionic liquids” // *Thermochim. Acta* 588 (2014) 22–27.

[68] P. Navarro, M. Larriba, J. García et al., “Thermal stability, specific heats, and surface tensions of ([emim][DCA] + [4empy][NTf₂]) ionic liquid mixtures” // *J. Chem. Thermodyn.* 76 (2014) 152–160.

[69] V. Volpe, B. Brunetti, G. Gigli, et al., “Toward the Elucidation of the Competing Role of Evaporation and Thermal Decomposition in Ionic Liquids: A Multitechnique Study of the

Vaporization Behavior of 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate under Effusion Conditions" // *J. Phys. Chem. B* 121 (2017) 10382–10393.

[70] A.M. Dunaev, V.B. Motalov, L.S. Kudin, et al., "Evaporation Thermodynamics of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid" // *J. Mol. Liquids* 380 (2023) 121526

[71] A. Efimova, L. Pfützner and P. Schmidt, "Thermal stability and decomposition mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium halides" // *Thermochim. Acta* 604 (2015) 129–136.

[72] S. Horike, M. Ayano, M. Tsuno, et al., "Thermodynamics of ionic liquid evaporation under vacuum" // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20 (2018) 21262.

[73] C. Maton, N. De Vos, and C.V. Stevens, "Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools" // *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5963–5977.

[74] A. Efimova, J. Varga, G. Matuschek et al., "Thermal Resilience of Imidazolium-Based Ionic Liquids—Studies on Short- and Long-Term Thermal Stability and Decomposition Mechanism of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Halides by Thermal Analysis and Single-Photon Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry" // *J. Phys. Chem. B* 122(37) (2018) 8738–8749.

[75] A. Mezzetta, J. Łuczak, J. Woch et al., "Surface active fatty acid ILs: Influence of the hydrophobic tail and/or the imidazolium hydroxyl functionalization on aggregates formation" // *J. Mol. Liq.* 289 (2019) 111155.

[76] Y. Chen, X. Han, Z. Liu et al., "Thermal decomposition and volatility of ionic liquids: Factors, evaluation and strategies" // *J. Mol. Liq.* 366 (2022) 120336.

[77] M. T. Clough, K. Geyer, P. A. Hunt, et al., "Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms" // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 20480–20495.

[78] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, et al., "Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid" // *J. Chem. Eng. Data* 49 (2004) 954–964.

[79] W. H. Awad, J. W. Gilman, M. Nyden et al., "Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites" // *Thermochim. Acta* 409 (2004) 3–11.

[80] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii et al., "Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation" // *J. Phys. Chem. B* 109 (13) (2005) 6103–6110.

[81] J. Meng, Y. Pan, F. Yang, et al., "Thermal Stability and Decomposition Kinetics of 1-Alkyl-2,3-Dimethylimidazolium Nitrate Ionic Liquids: TGA and DFT Study" // *Materials* 14 (2021) 2560.

[82] Shang-Hao Liu and Li-Yu Zhang, "Thermal stabilities and decomposition mechanisms under oxygen and nitrogen atmospheres for imidazolium ionic liquids with different cations" // *J. Mol. Liq.* 393 (2024) 123451.

- [83] M. Knorr, M. Icker, Anastasia Efimova, et al., “Reactivity of Ionic Liquids: Studies on Thermal Decomposition Behavior of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate” // *Thermochim. Acta* 694 (2020) 178786.
- [84] H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, et al., “Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity” // *J. of Chem. Engin. Data* 56(5) (2011) 2453–2459
- [85] H.L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, et al., “Thermal properties of imidazolium ionic liquids” // *Thermochim. Acta* 357-358 (2000) 97–102.
- [86] J. C.B. Vieira, M.A. Villetti, and C. P. Frizzo, “Thermal stability and decomposition mechanism of dicationic imidazolium-based ionic liquids with carboxylate anions” // *J. Mol. Liq.* 330 (2021) 115618.
- [87] R. M.A. Silva, H. Montes-Campos, A.I.M.C. Lobo Ferreira et al., “Thermodynamic Study of Alkylsilane and Alkylsiloxane-Based Ionic Liquids” // *J. Phys. Chem. B* 128 (15) (2024) 3742–3754.
- [88] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, et al., “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data” // *Thermochim. Acta* 520 (2011) 1–19.
- [89] Wen-quan Feng, Yi-heng Lu, Ying Chen, et al., “Thermal stability of imidazolium-based ionic liquids investigated by TG and FTIR techniques” // *J. Therm. Anal. Calorim.* 125 (2016) 143–154.
- [90] J. H. Flynn, “The ‘Temperature Integral’ — Its use and abuse” // *Thermochim. Acta* 300 (1997) 83–92.
- [91] H.L. Friedman, “Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic” // *J. polym. sci., C Polym. symp.* 6 (1964) 183–195.
- [92] H. Kissinger, E. Homer, “Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis” // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57 (4) (1956) 217.
- [93] M.J. Starink, “The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods” // *J. Thermochim. Acta* 404 (2003) 163–176.
- [94] H. Kissinger, “Reaction kinetics in differential thermal analysis”, // *Anal. Chem.* 29 (1957) 1702–1706.
- [95] J.H. Flynn, “The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates” // *J. Therm. Anal.* 27 (1983) 95–102.

- [96] S. Vyazovkin, “Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy” // *J. Comput. Chem.* 22 (2001) 178–183.
- [97] Y. Xu and B. Chen, “Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis” // *Bioresour. Technol.* 146 (2013) 485–493.
- [98] Yong Sang Kim, Young Seok Kim, and Sung Hyun Kim, “Investigation of Thermodynamic Parameters in the Thermal Decomposition of Plastic Waste–Waste Lube Oil Compounds” // *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 5313–5317.
- [99] Du Xujie, Li Xiaodong, Z. Meishuai, et al., “Thermogravimetric analysis and kinetic study of 1-amino-1,2,3-triazolium nitrate” // *Thermochim. Acta* 570 (2013) 59–63.
- [100] D. Blanco, M. Bartolomé, B. Ramajo, et al., “Isoconversional kinetic analysis applied to five phosphonium cation-based ionic liquids” // *Thermochim. Acta* 648 (2017) 62–74.
- [101] Juan J. Parajó, Tamara Teijeira, Josefa Fernández, et al., “Thermal stability of some imidazolium [NTf₂] ionic liquids: Isothermal and dynamic kinetic study through thermogravimetric procedures” // *J. Mol. Liq.* 112 (2017) 105–113.
- [102] Bin Zhanga, Shang-Hao Liua, Jie Liuc et al., “Thermal stability and flammability assessment of 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium nitrate” // *Process Saf. Environ. Prot.* 135 (2020) 219–227.
- [103] D. Yang, Y. Zhu, S. Liu, et al., “Thermodynamic Properties of a Ternary AHP Working Pair: Lithium Bromide + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Chloride + H₂O” // *J. Chem. Eng. Data* 64 (2019) 574–583.
- [104] 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.
- [105] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, et al., “Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization” // *Chem. comm.* 14 (2003) 1636–1637.
- [106] C. Lingdi, H. Junhua, Z. Xiangping, et al., “Imidazole tailored deep eutectic solvents for CO₂ capture enhanced by hydrogen bonds” // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 27306–27316.
- [107] H.C. Hu, A.N. Soriano, R.B. Leron, et al., “Molar heat capacity of four aqueous ionic liquid mixtures” // 519 (2011) *Thermochim. Acta* 44–49.
- [108] A. Efimova, G. Hubrig, and P. Schmidt, “Thermal stability and crystallization behavior of imidazolium halide ionic liquids” // 573 (2013) 162–169.

- [109] L.E. Ficke, R. Novak and J.F. Brennecke, “Thermodynamic and Thermophysical Properties of Ionic Liquid + Water Systems” // *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 4946–4950.
- [110] F.E.B. Bioucas, S.I.C. Vieira, M.J.V. Lourenco, “[C₂mim][Ms] - A Suitable New Heat Transfer Fluid? Part 1. Thermophysical and Toxicological Properties” // *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 8541–8551.
- [111] M. Musial, M. Zorebski, M. Dzida, et al., “High pressure speed of sound and related properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium methanesulfonate” // *J. Mol. Liq.* 276 (2019) 885–896.
- [112] V. Stejfa, J. Rohlicek and C. Cervinka “Phase behaviour and heat capacities of selected 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids II” // *J. Chem. Thermodyn.* 160 (2021) 106392.
- [113] A. Stark, A. Zidell, J.W. Russo, et al., “Composition Dependent Physicochemical Property Data for the Binary System Water and the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Methanesulfonate ([C₄mim][MeSO₃])” // *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 3330–3339.
- [114] В.М. Малышев, Г.А. Мильнер, Е.Л. Соркин Е.Л. и др., “Автоматический низкотемпературный калориметр” // *Приб. техн. экспер.* 6 (1985) 195–197.
- [115] R.M. Varushchenko, A.I. Druzhinina and E.L. Sorkin, “Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane” // *J. Chem. Thermodyn.* 29 (1997) 623–637.
- [116] R. Stevens and J. Boerio-Goates, “Heat capacity of copper on the ITS-90 temperature scale using adiabatic calorimetry” // *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 857–863.
- [117] T.B. Douglas, G.T. Furukawa, R.E. McCoskey, et al., “Calorimetric properties of normal heptane from 0° to 520° K” // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 53 (1954) 139 – 153.
- [118] R. Stevens and J. Boerio-Goates, “A heat capacity of copper on the ITS-90 temperature scale using adiabatic calorimetry” // *J. Chem. Thermodyn.* 36 (2004) 857–863.
- [119] T.B. Douglas, G.T. Furukawa, R.E. McCoskey, et al., “Calorimetric properties of normal heptane from 0 to 520 K” // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 53 (1954) 139–153.
- [120] A.L. Voskov, I.D. Kutsenok and G.F. Voronin, “CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum” // *Calphad* 61 (2018) 50-61.
- [121] 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.
- [122] N. S. Chilingarov, J. V. Rau, L. N. Sidorov, et al., “Atomic fluorine in the reactions with TbF₄ participation” // *J. of Fluorine Chem.* 104 (2000) 291-295.
- [123] M. S. Leskiv, N. S. Chilingarov, J. V. Rau, et al., “Atomic fluorine in cobalt trifluoride thermolysis” // *J. of Fluorine Chemistry* 129 (2008) 529-534.

[124] N. S. Chilingarov, A.V. Knot'ko, A.Ya. Borschevsky, et al., "Fluorination Reaction Control by Surface Migration of Atomic Fluorine", *Russ. J. of Phys. Chem. A* 97 (2023) 2020–2025.

[125] N.S. Chilingarov, A.A. Medvedev, G.S. Deyko, et al., "Mass spectrometric studies of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-propyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonylimides" // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29 (2015) 1227–1232.

[126] A. Deyko, K. R. J. Lovelock, P. Licence, et al., "The vapour of imidazolium-based ionic liquids: a mass spectrometry study" // *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2011) 13 16841-16850.

[127] D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, O. V. Dorofeeva, Y. V. Golubev, D. Yu Iliyn, K. D. Semavin, and N. S. Chilingarov, "Thermodynamics of 1-ethyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-3-methylimidazolium chlorides" // *J. Chem. Thermodyn.* 179 (2023) 107000.

[128] K. D. Semavin, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, D. A. Kalinyuk, and V. Yu Markov, "Evaporation and thermal decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride" // *J. Mol. Liq.* 380 (2023) 12173.

[129] NIST chemistry WebBook, SRD 69, 2023. Database. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>

[130] K. D. Semavin, N. S. Chilingarov, O. V. Dorofeeva, E. V. Skokan, and V. Yu Markov, "Thermal instability of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid" *J. Mol. Liq.* 411 (2024) 125681.

[131] B.K.M Chan, N.-H. Chang and M.R. Grimmett, "The Synthesis and Thermolysis of Imidazole Quaternary Salts" // *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 2005-13.

[132] V. Kamavaram and R.G. Reddy, "Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids" // *Int. J. of Therm. Sci.* 47 (2008) 773–777.

[133] J.J. Parajó, T. Teijeira, J. Fernández, et al., "Thermal stability of some imidazolium [NTf₂] ionic liquids: Isothermal and dynamic kinetic study through thermogravimetric procedures" // *J. Chem. Thermodyn.* 112 (2017) 105–113.

[134] B. Brunetti, A. Ciccio, G. Gigli, et al., "Evaporation/Decomposition Behavior of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride (BMImCl) Investigated through Effusion and Thermal Analysis Techniques" *Thermo* 3 (2023) 248–259.

[135] D. A. Kalinyuk, A. I. Druzhinina, L. A. Tiflova, K. D. Semavin, Ya V. Golubev, and N. S. Chilingarov, "1-ethyl (butyl)-3-methylimidazolium methanesulfonates: Low-temperature heat capacity and standard thermodynamic functions of formation" // *J. Chem. Thermodyn.* 199 (2024) 107351.

[136] 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” // *J. Mol. Liq.* 415 Part B (2024) 126339.

[137] B. Wang, L. Qin, T. Mu, et al., “Are Ionic Liquids Chemically Stable?” // *Chem. Rev.* 117 (2017) 7113–7131.

[138] X. Yang, X.-B. Wang, L.-Sh. Wang, et al., “On the electronic structures of gaseous transition metal halide complexes, FeX_4^- and MX_3^- ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$, $\text{X} = \text{Cl, Br}$), using photoelectron spectroscopy and density functional calculations” // *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 8311–8320.

[139] 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.

[140] 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.

[141] B. Delmon, *Introduction a la cinetique heterogene*, Editions Technip, 7 Rue Nelaton, Paris 15e, 1969.

Список использованных сокращений в работе

ИП – ионная пара;

ИЖ – ионная жидкость (ионные жидкости);

ТГ – термогравиметрия;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ТГ-кривая – термогравиметрическая кривая;

КЕМС – англ. Knudsen effusion Mass Spectrometry, Кнудсеновская эффузионная масс-спектрометрия или высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС);

УФ – ультрафиолетовый диапазон оптического спектра;

QCM – англ. quartz crystal microbalance, метод пьезоэлектрического микровзвешивания;

МНК – метод наименьших квадратов;

УНМ – углеродные наноматериалы;

АК – адиабатическая калориметрия;

ЭУ – электронный удар (ионизация электронами)

ДИС – диссоциация, индуцируемая соударением (англ. CID – collision-induced dissociation);

МТШ-90 – международная температурная шкала 1990;

ДЦТБ – Транс-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил (англ. DCTB)

Обозначение катионов и анионов ИЖ

Катионы:

[C_nCI_m] – 1-алкил-3-метилимидазолий;

[C_nCCIm] – 1-алкил-2,3,-диметилимидазолий;

[Bis(C_nMI_m)] – 1,3-бис(3-метилимидазолий-1-ил)алкил;

[C₄mpyr⁺] – N-бутил-N-метилпирролидиний;

[P₆₆₆₁₄] – тригексил(тетрадецил)фосфоний.

Анионы:

[NTf₂] – трифлимид;

[Ms] – метансульфонат (мезилат);

[OTf] – трифторметансульфонат;

[EtSO₄] – этансульфонат;

[N(CN)₂] – дицианамин.

Приложение

А. Калибровка вакуумной адиабатической установки

Таблица А.1. Значения теплоемкости C_v .

T, K	$C_{p,m}, \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K$	T, K	$C_{p,m}, \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K$	T, K	$C_{p,m}, \text{ Дж}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot K$
<i>Гелиевая область</i>					
7,89	0,028473	17,44	0,29883	46,19	5,2253
8,06	0,029605	17,70	0,31298	46,99	5,4214
8,25	0,031323	17,95	0,32808	47,79	5,6197
8,41	0,034293	18,21	0,34427	48,59	5,8091
8,57	0,032803	18,47	0,36148	49,39	5,9995
8,72	0,040212	18,73	0,37527	50,19	6,1929
8,88	0,039849	19,00	0,39337	50,99	6,3923
9,03	0,036276	19,26	0,40971	51,79	6,5951
9,18	0,040439	19,52	0,43033	52,59	6,8045
9,33	0,048787	19,78	0,44948	53,39	7,0205
9,47	0,049997	20,04	0,46917	54,20	7,2329
9,62	0,04723	20,58	0,50891	55,00	7,4476
9,76	0,05019	21,33	0,57045	55,80	7,6648
9,90	0,05345	22,07	0,63768	56,61	7,8686
10,04	0,05707	22,82	0,71039	57,41	8,0523
10,23	0,05999	23,57	0,78912	58,22	8,2219
10,47	0,05928	24,33	0,87548	59,03	8,3720
10,71	0,06662	25,08	0,96834	59,84	8,5014
10,95	0,07322	25,84	1,0702	60,66	8,6478
11,19	0,07592	26,60	1,1687	61,46	8,8633
11,44	0,08290	27,37	1,2755	62,27	9,1968
11,68	0,08716	28,13	1,3900	63,08	9,4052
11,92	0,09226	28,90	1,5134	63,89	9,5875
12,17	0,09807	29,68	1,6391	64,70	9,7630
12,41	0,10229	30,45	1,7738	65,51	9,9412
12,65	0,10932	31,22	1,9107	66,32	10,123
12,90	0,11839	32,00	2,0552	67,13	10,306
13,14	0,12535	32,78	2,2044	67,95	10,472
13,39	0,13520	33,56	2,3581	68,76	10,643
13,64	0,14148	34,34	2,5114	69,57	10,812
13,89	0,14827	35,12	2,6721	70,39	10,985
14,14	0,15351	35,90	2,8354	71,20	11,142
14,39	0,16462	36,69	3,0026	72,01	11,309
14,64	0,17444	37,47	3,1710	72,82	11,471
14,90	0,18282	38,26	3,3419	73,62	11,635
15,15	0,19406	39,05	3,5217	74,43	11,793
15,40	0,20077	39,84	3,7014	75,24	11,946
15,66	0,21271	40,63	3,8881	76,05	12,098
15,91	0,22338	41,42	4,0715	76,86	12,245
16,16	0,23218	42,21	4,2630	77,66	12,389
16,42	0,24597	43,00	4,4518	78,47	12,530
16,67	0,25857	43,80	4,6473	79,28	12,673
16,93	0,27194	44,59	4,8388	80,09	12,817

17,18	0,28646	45,39	5,0340		
<i>Азотная область</i>					
78,36	12,56	162,26	21,14	253,29	23,74
79,57	12,78	163,51	21,20	254,54	23,84
80,79	13,00	164,75	21,26	255,78	23,86
82,01	13,23	165,99	21,32	257,04	23,90
83,23	13,44	167,23	21,38	258,29	23,92
84,45	13,65	169,72	21,50	259,53	23,93
85,68	13,86	170,96	21,56	260,78	23,96
86,90	14,12	172,20	21,60	262,02	23,97
88,13	14,32	173,45	21,66	263,27	23,99
89,35	14,51	174,69	21,71	264,52	24,02
90,58	14,71	175,93	21,75	265,76	23,92
91,80	14,89	177,19	21,81	266,99	23,97
93,03	15,08	178,44	21,86	268,24	24,09
94,26	15,26	180,92	21,95	269,48	24,11
95,48	15,43	182,17	21,99	270,72	24,13
96,71	15,61	183,41	22,03	271,96	24,15
97,95	15,78	184,65	22,08	273,21	24,16
99,18	15,94	185,90	22,13	274,45	24,18
100,41	16,11	187,14	22,17	275,69	24,20
101,64	16,26	188,39	22,21	276,95	24,20
102,87	16,41	189,63	22,27	278,20	24,25
104,10	16,56	192,12	22,35	279,43	24,18
105,33	16,72	193,36	22,40	280,67	24,26
106,56	16,86	194,61	22,44	281,91	24,29
107,79	17,01	195,85	22,49	283,15	24,32
109,02	17,15	197,11	22,54	284,39	24,32
110,25	17,28	198,36	22,56	285,63	24,33
111,48	17,42	199,60	22,58	288,07	24,38
112,72	17,54	200,85	22,60	289,30	24,39
113,95	17,68	202,09	22,65	290,54	24,42
115,18	17,80	203,34	22,69	291,78	24,42
116,41	17,92	204,59	22,72	293,01	24,43
117,66	18,04	207,09	22,80	294,25	24,44
118,89	18,16	208,34	22,83	295,49	24,37
120,13	18,28	209,59	22,86	296,72	24,47
121,36	18,39	210,84	22,89	297,95	24,48
122,60	18,50	212,09	22,92	299,19	24,51
123,83	18,61	213,34	22,95	302,13	24,52
125,07	18,72	214,58	23,01	304,34	24,55
126,30	18,82	215,83	23,02	306,58	24,54
127,54	18,92	217,10	23,06	308,84	24,55
128,78	19,03	218,35	23,08	311,15	24,57
130,01	19,13	220,85	23,12	313,49	24,59
131,25	19,21	222,10	23,17	315,87	24,62
132,49	19,31	223,35	23,20	318,30	24,64
133,72	19,41	224,60	23,23	320,77	24,68
134,96	19,51	225,85	23,25	323,29	24,67
136,20	19,59	227,09	23,29	325,86	24,68

137,45	19,68	228,34	23,32	328,48	24,70
138,69	19,76	229,59	23,35	331,16	24,72
139,93	19,85	230,84	23,38	333,89	24,77
141,17	19,94	232,08	23,40	336,79	24,79
142,40	20,02	234,58	23,48	339,77	24,81
143,64	20,10	235,83	23,49	343,39	24,89
144,88	20,19	237,09	23,52	346,43	24,91
146,12	20,26	238,34	23,53	349,70	24,98
147,36	20,33	239,59	23,55	353,09	24,97
148,60	20,41	240,83	23,57	356,58	25,00
149,84	20,48	242,08	23,59	360,21	24,99
151,08	20,55	244,57	23,66	363,98	24,99
152,32	20,63	245,82	23,67	367,89	25,07
153,56	20,69	247,07	23,70	371,98	25,13
154,80	20,77	248,31	23,73		
156,04	20,83	249,56	23,74		
157,30	20,89	250,81	23,77		
158,54	20,95	252,05	23,82		
159,78	21,01				
161,02	21,08				

Таблица А.2. Значения теплоемкости н-гексана.

T, K	$C_{p,m}, Дж^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot K$	T, K	$C_{p,m}, Дж^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot K$	T, K	$C_{p,m}, Дж^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot K$
<i>Азотная область</i>					
<i>кристалл</i>		150,13	122,93	258,01	211,36
79,87	78,219	150,93	123,35	259,24	211,72
80,73	78,893	151,74	123,91	260,46	211,98
81,54	79,558	152,55	124,46	261,69	212,37
82,34	80,162	153,35	124,90	262,91	212,88
83,15	80,807	154,16	125,43	264,14	213,03
83,95	81,357	154,97	125,93	265,37	213,50
84,76	82,061	155,78	126,34	267,82	214,57
85,57	82,599	156,58	126,89	269,05	214,82
86,36	83,170	157,39	127,32	270,28	215,24
87,15	83,787	158,19	127,87	271,50	215,66
87,96	84,381	159,00	128,37	272,73	215,92
88,76	84,948	159,81	128,96	273,96	216,26
89,57	85,593	160,61	129,51	275,19	216,73
90,37	86,196	161,42	130,01	276,42	217,15
91,18	86,799	162,22	130,61	277,65	217,45
91,99	87,371	163,03	131,15	278,88	217,91
92,79	87,945	163,84	131,79	280,12	218,40
93,60	88,510	164,64	132,27	281,35	218,78
94,41	89,136	165,45	132,86	282,58	219,18
95,22	89,710	166,25	133,49	283,82	219,78
96,03	90,273	167,05	134,19	286,28	220,41
96,83	90,795	167,86	134,94	287,51	221,05
97,64	91,331	168,66	135,54	288,71	221,52

98,45	91,893	169,47	136,22	289,95	221,96
99,26	92,409	170,27	136,79	291,19	222,30
100,07	93,030	171,87	138,49	292,43	222,76
100,87	93,490	172,67	139,88	293,66	223,25
101,68	94,025	173,47	140,87	294,90	223,66
102,48	94,585	174,27	142,13	296,14	224,27
103,29	95,140	175,07	143,56	297,38	224,52
104,09	95,615	175,87	145,35	298,63	224,64
104,90	96,025	176,67	147,77	301,32	225,98
105,70	96,659	<i>Жидкость</i>		306,19	227,60
106,51	97,147	186,73	202,25	307,82	228,33
107,32	97,670	192,61	201,60	309,46	228,91
108,12	98,183	193,41	201,55	311,10	229,55
108,93	98,669	194,21	201,46	312,74	230,18
109,74	99,211	195,02	201,39	314,39	230,08
110,54	99,708	195,83	201,45	316,02	231,19
111,35	100,30	196,63	201,48	317,67	231,82
112,16	100,75	197,44	201,27	319,32	232,57
112,96	101,28	199,04	201,47	320,98	233,13
113,77	101,73	199,84	201,35	322,64	233,86
114,58	102,20	200,85	201,37	325,96	234,83
115,38	102,64	202,07	201,30	327,67	235,96
116,19	103,15	203,28	201,37	329,35	236,37
117,00	103,60	204,49	201,44	331,02	237,14
117,81	104,19	205,70	201,42	332,71	237,20
118,62	104,61	206,91	201,39	334,38	238,49
119,42	105,16	209,33	201,65	336,07	239,09
120,23	105,58	210,55	201,78	337,76	239,64
121,04	106,03	211,76	201,82	339,46	239,86
121,85	106,56	212,98	201,99	341,15	241,37
122,65	107,04	214,19	202,04	342,85	242,25
123,46	107,49	215,40	202,12	344,56	242,65
124,27	107,95	216,62	202,26	346,27	243,39
125,08	108,44	219,04	202,38	347,99	244,41
125,89	108,87	220,26	202,73	349,71	245,25
126,69	109,33	221,47	202,94	351,43	245,97
127,50	109,74	222,69	203,19	353,16	246,59
128,31	110,26	223,90	203,30	354,99	247,58
129,12	110,71	225,12	203,49	356,73	248,10
129,93	111,26	226,33	203,71	358,48	248,87
130,73	111,78	227,55	203,88	360,24	249,38
131,54	112,03	228,76	204,10	362,00	250,01
132,35	112,59	229,98	204,32	363,77	250,56
133,16	113,04	231,20	204,64	365,54	251,01
133,97	113,48	233,63	205,34	367,32	251,67
134,78	113,95	234,85	205,54	369,11	252,60
135,58	114,41	236,07	205,67	370,90	253,06
136,39	114,92	237,28	205,82	372,70	253,61
137,20	115,36	238,50	206,09	309,46	228,91
138,01	115,90	239,72	206,42	311,10	229,55

138,82	116,43	240,94	206,77	312,74	230,18
139,62	116,82	242,16	207,09	314,39	230,08
140,43	117,27	243,38	207,41	316,02	231,19
141,24	117,72	244,60	207,61	317,67	231,82
142,05	118,18	245,82	207,92	319,32	232,57
142,86	118,69	247,04	208,25	320,98	233,13
143,66	119,08	248,26	208,66	322,64	233,86
144,47	119,51	250,69	208,87	325,96	234,83
145,28	120,06	251,90	209,52		
146,09	120,67	253,12	209,88		
146,89	120,97	254,34	210,43		
147,70	121,43	255,56	210,82		
148,51	121,93	256,79	211,02		
149,32	122,48				

Б. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [EtMIm][Cl]

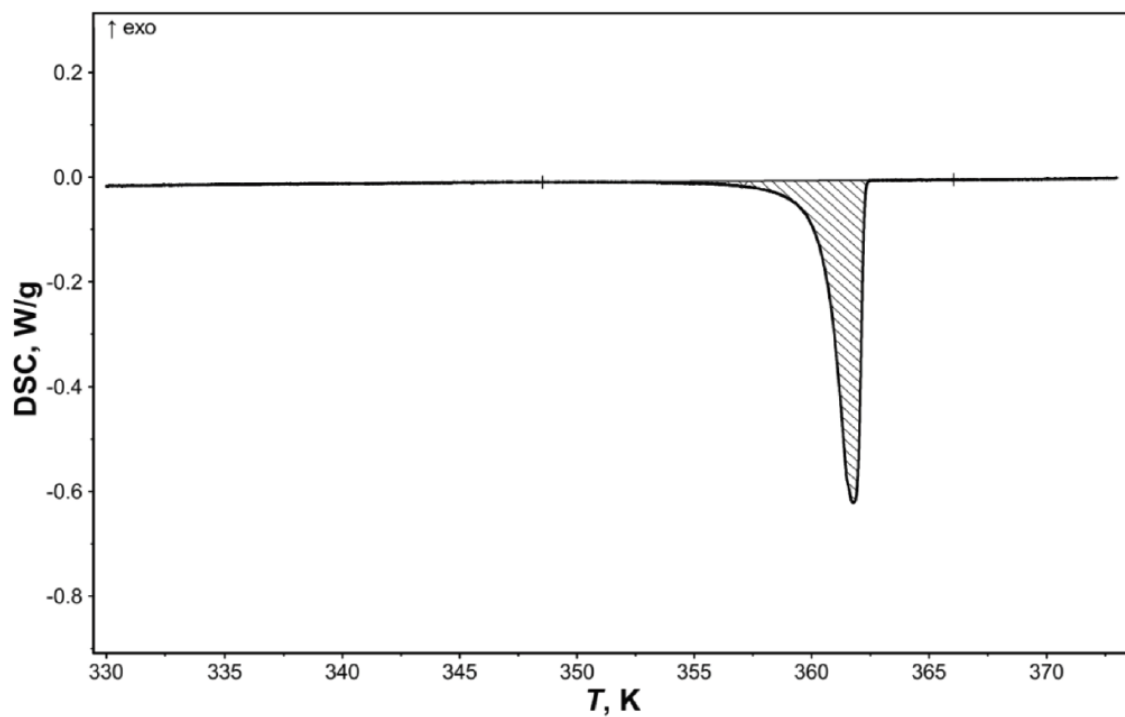


Рисунок Б.1. ДСК-кривая [EtMIm][Cl], скорость нагрева 0,5 K/мин.

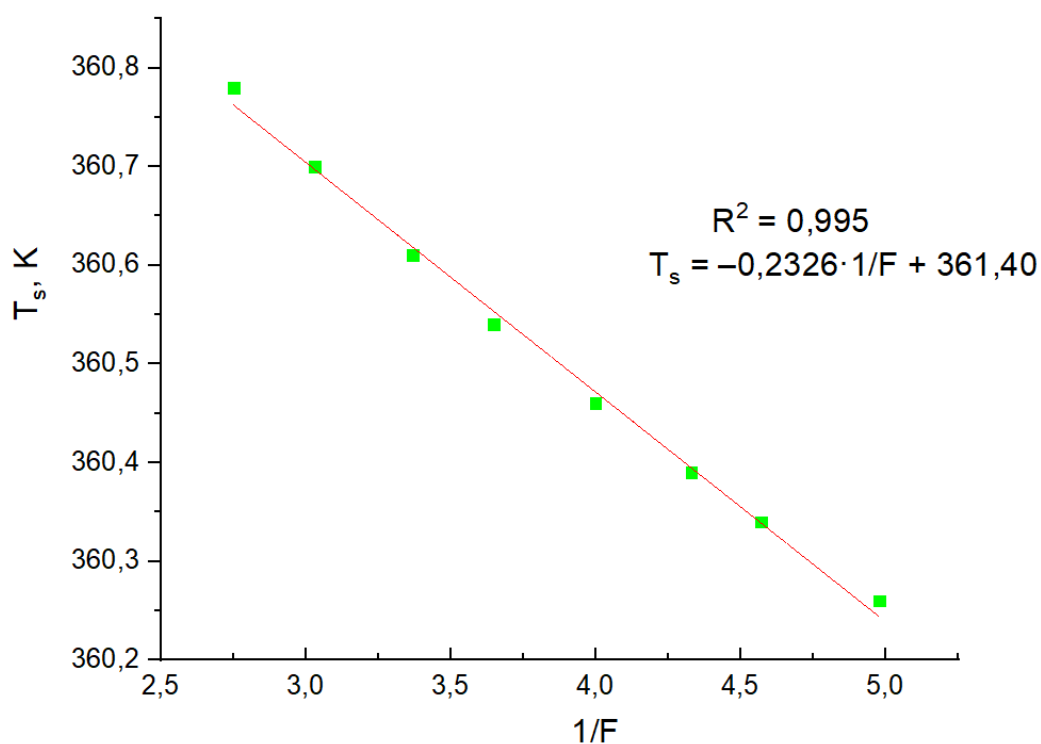


Рисунок Б.2. Зависимость температуры плавления образца $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$ от доли расплава.

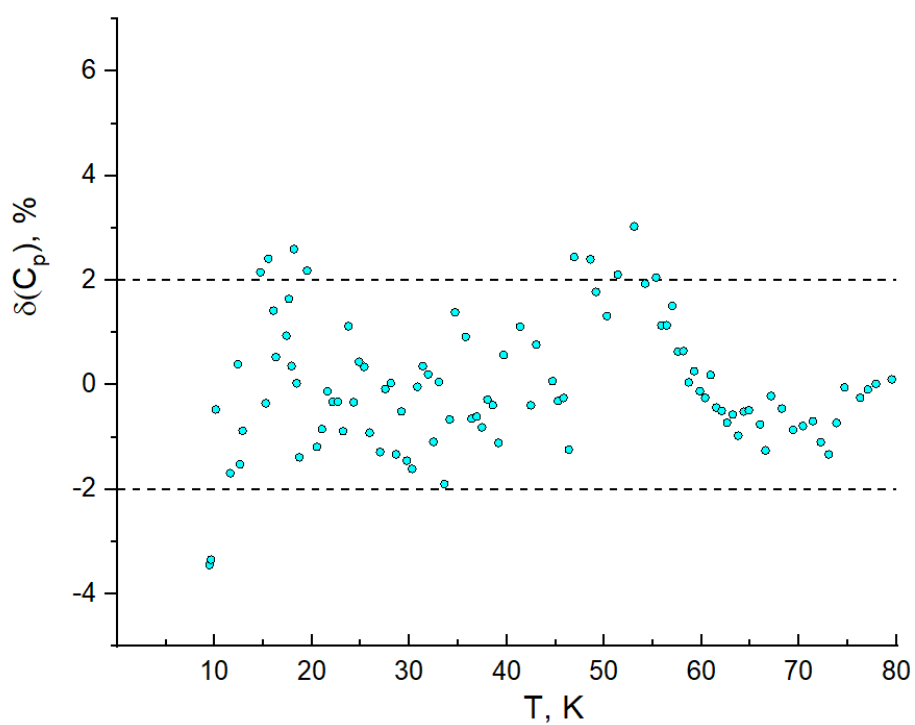


Рисунок Б.3. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(т)}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 8 – 80 К. Пунктирной чертой показана экспериментальная ошибка в данном температурном интервале, не превышающая 2%.

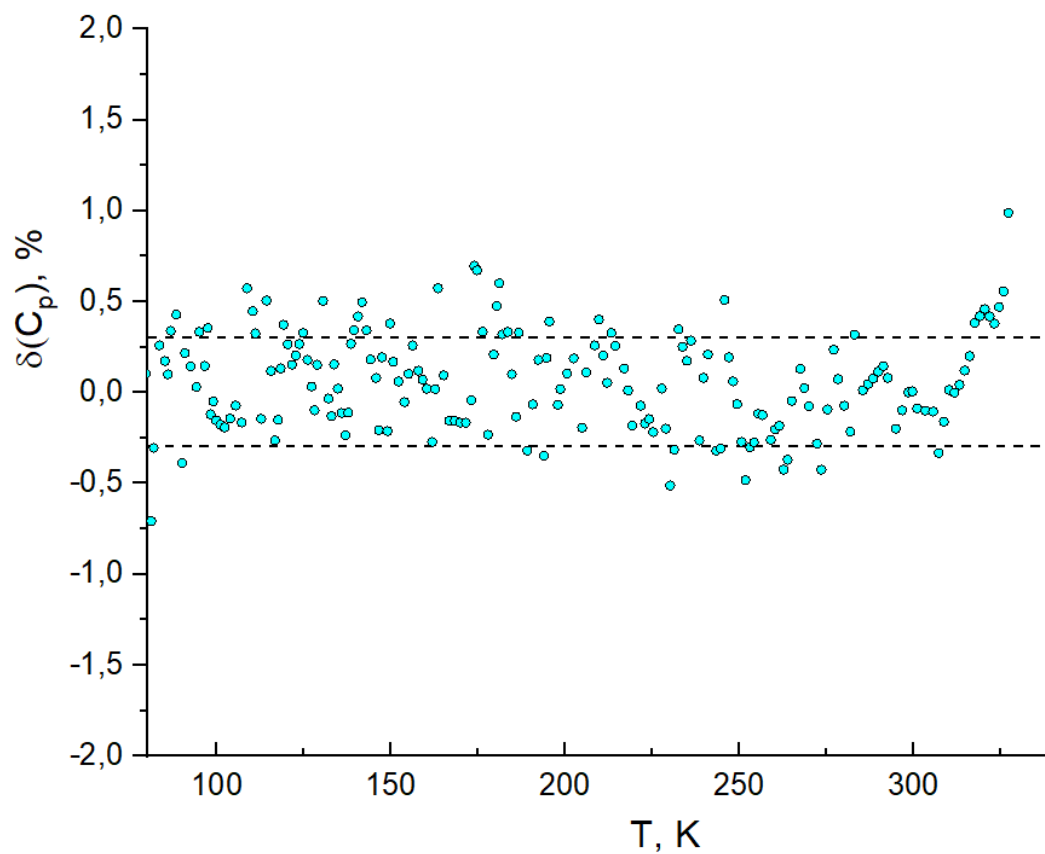


Рисунок Б.4. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{т})}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 80 – 330 К. Пунктирной чертой показана экспериментальная ошибка в данном температурном интервале, не превышающая 0,3%.

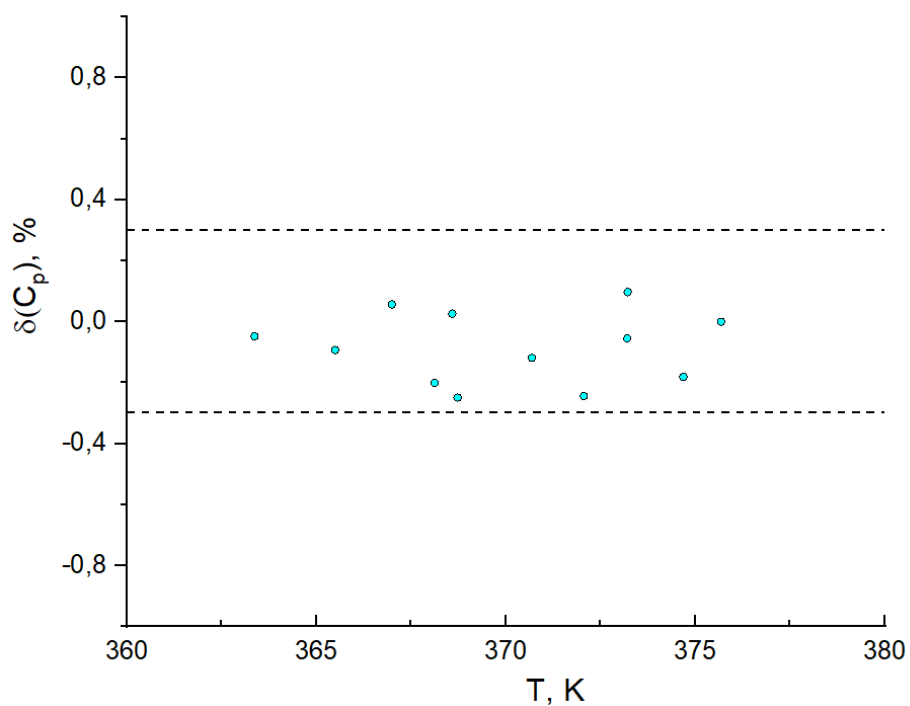


Рисунок Б.5. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 363 – 376 К. Экспериментальная ошибка в этой области температур не выше 1%.

Таблица Б.1. Термодинамические функции $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]_{(\text{т})}$.

Т, К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^0(T)-H^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	$-(G_T^0-H_{298,15}^0)/T$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
10	3,924	1,126	0,0091	0,00022
15	9,11	3,664	0,0413	0,00091
20	15,906	7,171	0,103	0,00202
25	23,966	11,58	0,203	0,00348
30	32,041	16,67	0,343	0,00524
35	39,439	22,17	0,522	0,00727
40	46,05	27,88	0,736	0,00948
45	52,013	33,65	0,981	0,01185
50	57,501	39,42	1,26	0,01432
55	62,643	45,14	1,56	0,01685
60	67,515	50,80	1,88	0,01945
65	72,152	56,39	2,23	0,02208
70	76,565	61,90	2,6	0,02473
75	80,757	67,33	3,0	0,02738
80	84,729	72,67	3,41	0,03006
90	92,041	83,08	4,29	0,03537
100	98,593	93,12	5,25	0,04064
110	104,54	102,80	6,26	0,04585
120	110,04	112,14	7,34	0,05100
130	115,27	121,15	8,46	0,05604
140	120,34	129,88	9,64	0,06101
150	125,34	138,35	10,87	0,06588
160	130,32	146,6	12,15	0,07066
170	135,32	154,65	13,48	0,07536
180	140,33	162,53	14,85	0,08003
190	145,35	170,25	16,28	0,08457
200	150,36	177,83	17,76	0,08903
210	155,34	185,29	19,29	0,09343
220	160,26	192,63	20,87	0,09777
230	165,1	199,86	22,5	0,10203
240	169,85	206,99	24,17	0,10628
250	174,48	214,02	25,89	0,11046

260	178,98	220,95	27,66	0,11457
270	183,35	227,78	29,47	0,11863
280	187,57	234,53	31,33	0,12264
290	191,64	241,18	33,22	0,12663
298,15	194,84	246,54	34,8	0,12982
300	195,55	247,75	35,16	0,13055
310	199,32	254,22	37,13	0,13445
320	202,92	260,61	39,14	0,13830
330	206,38	266,90	41,19	0,14208
340	209,69	273,11	43,27	0,14585
350	212,85	279,24	45,38	0,14958

Таблица Б.2. Термодинамические функции [EtMIm][Cl](ж).

Т, К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^0(T)-H^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	$-(G_T^0-H_{298,15}^0)/T$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
361,4	215,880	285,28	47,53	0,28326
361,4	263,427	327,89	62,93	0,28326
370	264,722	333,54	65,00	0,28436
380	266,228	340,62	67,65	0,28574
390	267,734	347,55	70,32	0,28724
400	269,240	354,35	73,00	0,28883
406	270,144	358,36	74,62	0,28983
410	270,746	361,016	75,71	0,29051
413	271,198	362,99	76,52	0,29103
420	272,252	367,56	78,42	0,29227
423	272,704	369,50	79,24	0,29281
430	273,758	373,98	81,15	0,29410
433	274,210	375,89	81,97	0,29466
440	275,264	380,29	83,90	0,29598
443	275,716	382,17	84,72	0,29656
449	276,619	385,88	86,38	0,29773
450	276,770	386,50	86,66	0,29793
453	277,222	388,34	87,49	0,29852
460	278,276	392,60	89,43	0,29992

Таблица Б.3. Термодинамические функции [EtMIm][Cl](г).

Т, К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H^0(T)-H^0(0)$, кДж·моль ⁻¹	$-(G_T^0-H_{298,15}^0)/T$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
298,15	162,565	429,583	30,032	0,42958
300	163,353	430,591	30,334	0,42958
310	167,622	436,017	31,988	0,42971
320	171,895	441,406	33,686	0,42999
330	176,163	446,761	35,426	0,43042
340	180,42	452,083	37,209	0,43097

350	184,658	457,374	39,035	0,43165
370	193,053	467,868	42,812	0,43333
380	197,199	473,071	44,763	0,43431
390	201,303	478,247	46,756	0,43536
400	205,363	483,394	48,789	0,43650
406	207,775	486,47	50,029	0,43722
410	209,373	488,515	50,863	0,43771
413	210,566	490,045	51,493	0,43808
420	213,332	493,608	52,976	0,43898
423	214,509	495,13	53,618	0,43937
430	217,235	498,673	55,129	0,44031
433	218,395	500,188	55,783	0,44072
440	221,082	503,712	57,321	0,44169
443	222,225	505,218	57,986	0,44212
449	224,494	508,223	59,326	0,44298
450	224,87	508,723	59,551	0,44313
453	225,995	510,220	60,227	0,44356
460	228,599	513,706	61,818	0,44461

В. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [BuMIm][Cl]

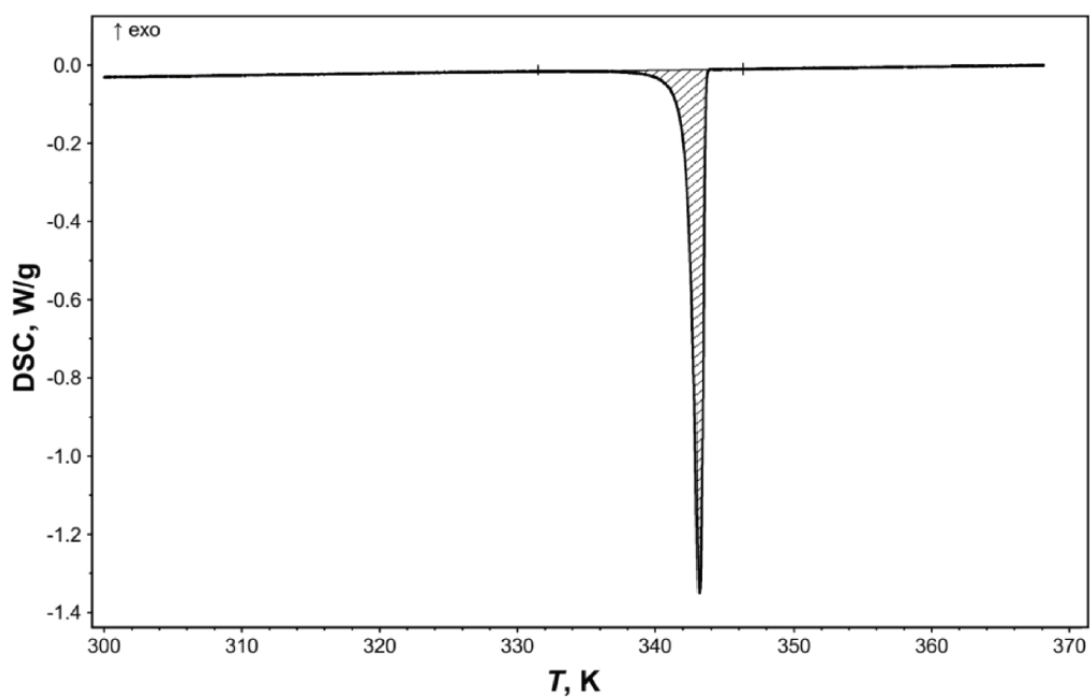


Рисунок В.1. ДСК-кривая [BuMIm][Cl], скорость нагрева 0,5 К/мин.

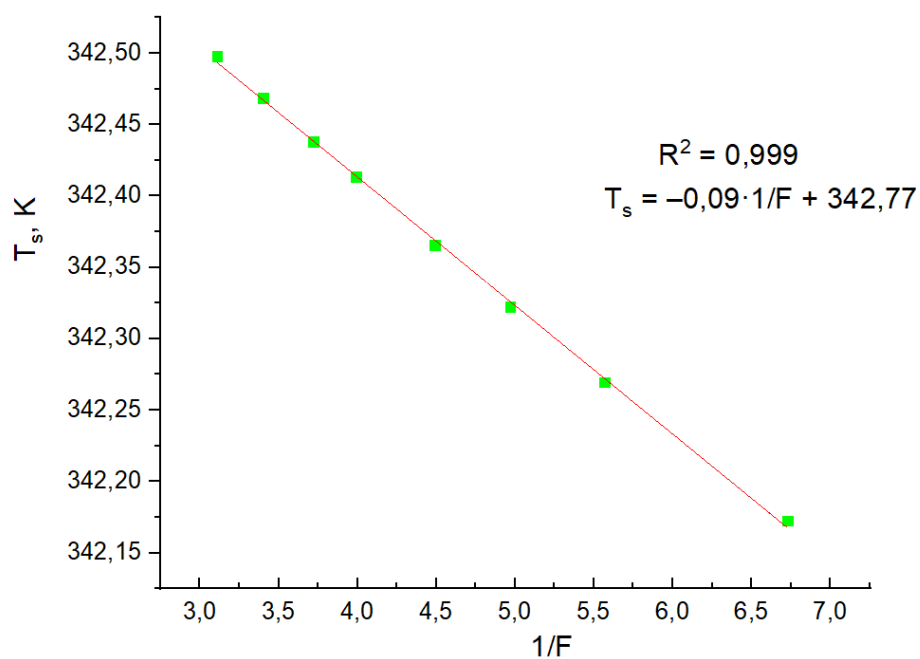


Рисунок В.2. Зависимость температуры плавления образца [BuMIm][Cl] от доли расплава.

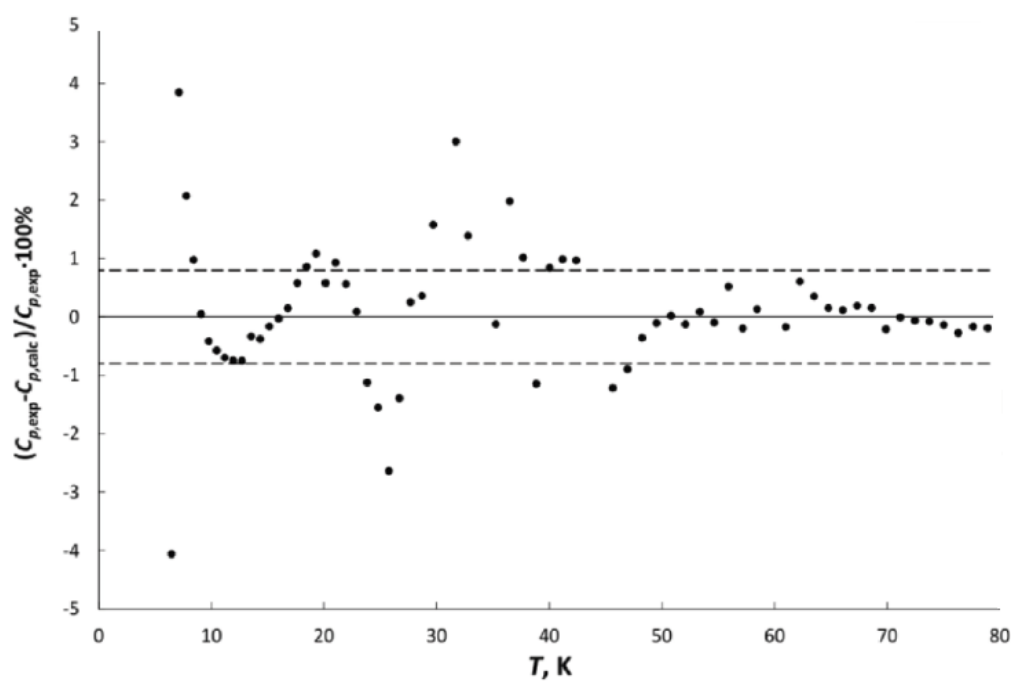


Рисунок В.3. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для [BuMIm][Cl]_(т), рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 8 – 80 К. Пунктирной чертой показано среднее (0,8 %) отклонение данных.

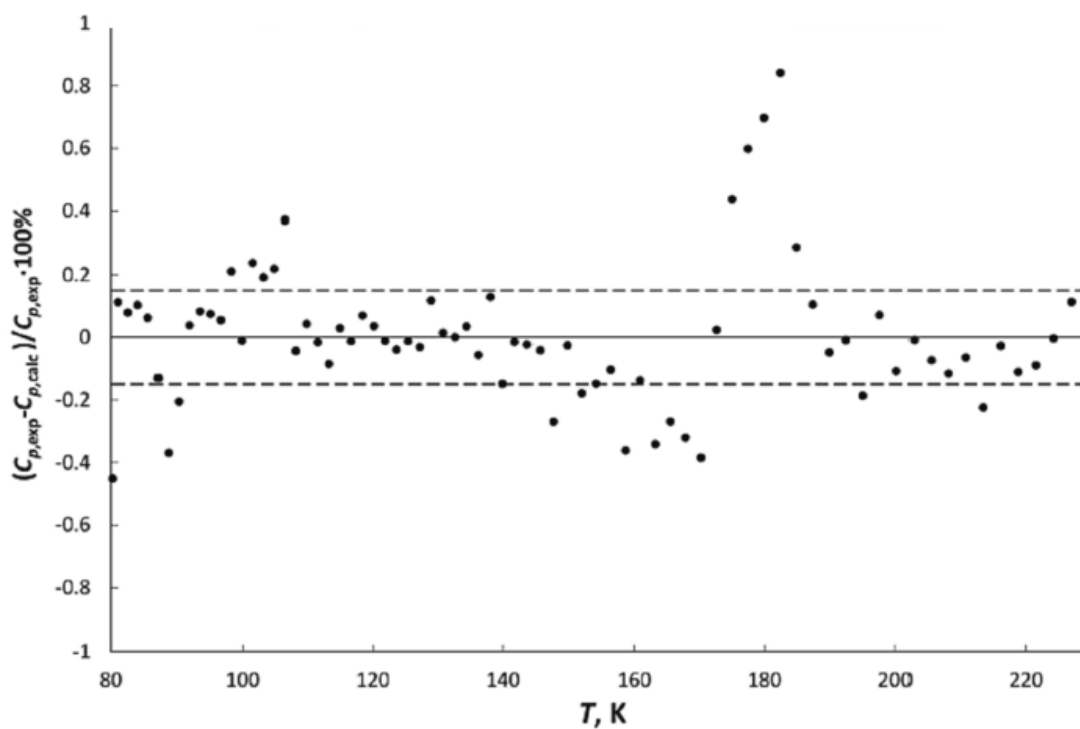


Рисунок В.4. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{т})}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 80 – 226 К. Пунктирной чертой показано среднее (0,18 %) отклонение данных.

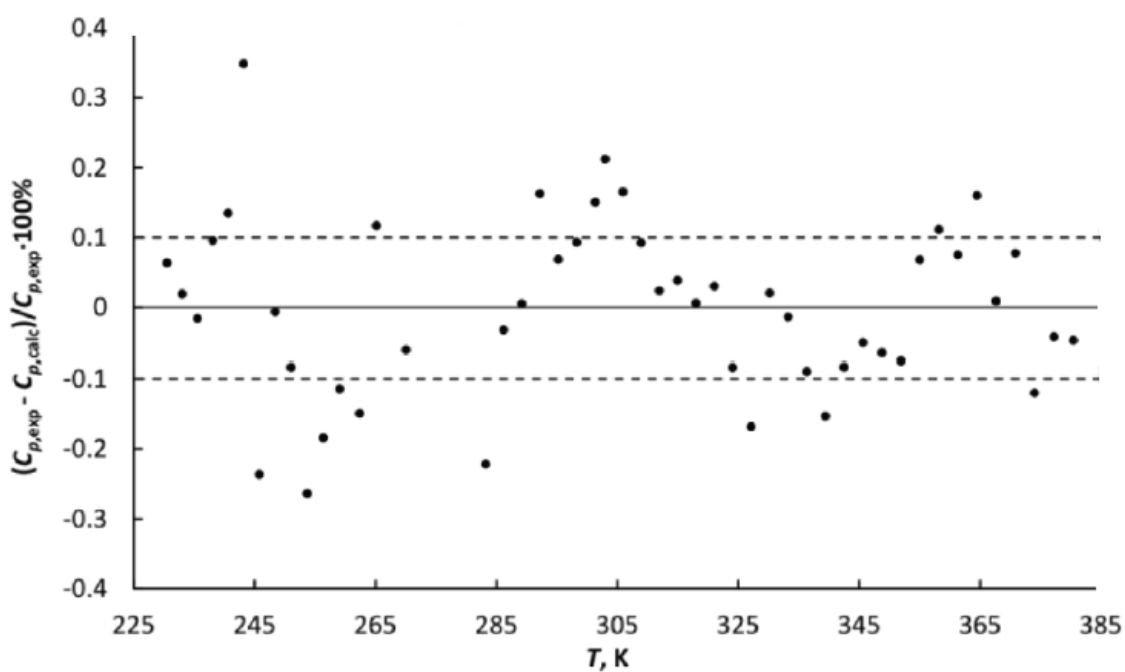


Рисунок В.5. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]_{(\text{ж})}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 230 – 381 К. Пунктирной чертой показано среднее (0,1%) отклонение данных.

Таблица В.1. Термодинамические функции [BuMIm][Cl]_(т).

T, K	$C_p, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$S^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, кДж \cdot моль^{-1}$	$-(G_T^0 - H_0^0)/T, кДж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
10	2,707	0,6351	0,0053	0,000105
15	7,924	2,662	0,0312	0,000582
20	14,92	5,859	0,0876	0,00148
25	23,13	10,06	0,182	0,00278
30	31,45	15,02	0,319	0,00439
35	39,28	20,46	0,496	0,00629
40	46,57	26,19	0,711	0,00842
45	53,44	32,07	0,961	0,01071
50	60,00	38,04	1,245	0,01314
55	66,32	44,06	1,561	0,01568
60	72,41	50,1	1,908	0,01830
65	78,25	56,12	2,284	0,02098
70	83,83	62,13	2,690	0,02370
75	89,11	68,09	3,122	0,02646
80	94,10	74,01	3,580	0,02926
90	103,22	85,63	4,568	0,03487
100	111,33	96,93	5,641	0,04052
110	118,66	107,89	6,792	0,04614
120	125,45	118,51	8,013	0,05174
130	131,92	128,81	9,300	0,05727
140	138,22	138,81	10,65	0,06274
150	144,49	148,56	12,06	0,06816
160	150,77	158,09	13,54	0,07347
170	157,10	167,42	15,08	0,07871
180	163,48	176,58	16,68	0,08391
190	169,87	185,59	18,35	0,08901
200	176,27	194,47	20,08	0,09407
210	182,63	203,22	21,87	0,09908
220	188,92	211,86	23,73	0,10400
230	195,11	220,4	25,65	0,10888
240	201,17	228,83	27,63	0,11371
250	207,09	237,16	29,68	0,11844
260	212,84	245,4	31,78	0,12317
270	218,41	253,53	33,93	0,12786
280	223,78	261,58	36,14	0,13251
290	228,97	269,52	38,41	0,13707
298,15	233,04	275,92	40,29	0,14079
300	233,95	277,37	40,72	0,14164
310	238,73	285,12	43,09	0,14612
320	243,32	292,77	45,5	0,15058
330	247,71	300,32	47,95	0,15502
340	251,9	307,78	50,45	0,15940

Таблица В.2. Термодинамические функции [BuMIm][Cl]_(ж).

Т, К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H_T^0 - H_0^0$, кДж·моль ⁻¹	$-(G_T^0 - H_{298,15}^0)/T$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
342,8	257,752	310,88	51,46	0,34289
342,8	333,568	385,88	77,16	0,34289
343	333,647	385,88	77,16	0,34292
348	335,614	390,72	78,83	0,34385
353	337,593	395,53	80,52	0,34583
358	339,585	400,29	82,21	0,34754
363	341,588	405,011	83,91	0,34846
368	343,602	409,70	85,62	0,34941
373	345,626	414,35	87,35	0,35040
378	347,660	418,96	89,081	0,35142
383	349,703	423,55	90,82	0,35247
388	351,755	428,10	92,58	0,35290
393	353,815	432,61	94,34	0,35355
398	355,883	437,10	96,12	0,35580
403	357,959	441,56	97,90	0,35814
413	362,130	445,98	101,50	0,36058
423	366,328	450,38	105,14	0,36310
433	370,549	467,70	108,83	0,36438
443	374,791	476,21	112,55	0,36490
448	376,920	480,43	114,43	0,36569
453	379,053	484,63	116,32	0,36701
458	381,191	488,80	118,22	0,36835
463	383,333	492,95	120,14	0,36862
468	385,479	497,10	122,058	0,36971
473	387,629	501,19	123,99	0,37108

Таблица В.3. Термодинамические функции [BuMIm][Cl]_(г).

Т, К	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$H_T^0 - H_0^0$, кДж·моль ⁻¹	$-(G_T^0 - H_{298,15}^0)/T$, кДж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
298,15	213,135	516,684	39,21	0,51668
300	214,126	518,007	39,60	0,51669
303	215,732	520,146	40,25	0,51671
323	226,429	534,274	44,67	0,51737
343	237,048	548,193	49,31	0,51875
350	240,736	553,0191	50,98	0,51939
363	247,532	561,922	54,15	0,52076
373	252,707	568,719	56,65	0,52195
378	255,274	572,101	57,92	0,52260
383	257,830	575,472	59,20	0,52326
388	260,369	578,834	60,50	0,52396
393	262,894	582,182	61,81	0,52467
398	265,405	585,523	63,13	0,52542
403	267,898	588,852	64,46	0,52618
413	272,837	595,478	67,17	0,52778
423	277,708	602,064	69,92	0,52946
433	282,509	608,609	72,72	0,53122

443	287,237	615,113	75,57	0,53303
448	289,573	618,349	77,01	0,53397
450	290,503	619,642	77,59	0,53435
453	291,891	621,575	78,46	0,53492
458	294,190	624,793	79,93	0,53588
463	296,471	628,000	81,41	0,53686
468	298,731	631,197	82,89	0,53785
473	300,974	634,382	84,39	0,53885

Г. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [EtMIm][Ms]

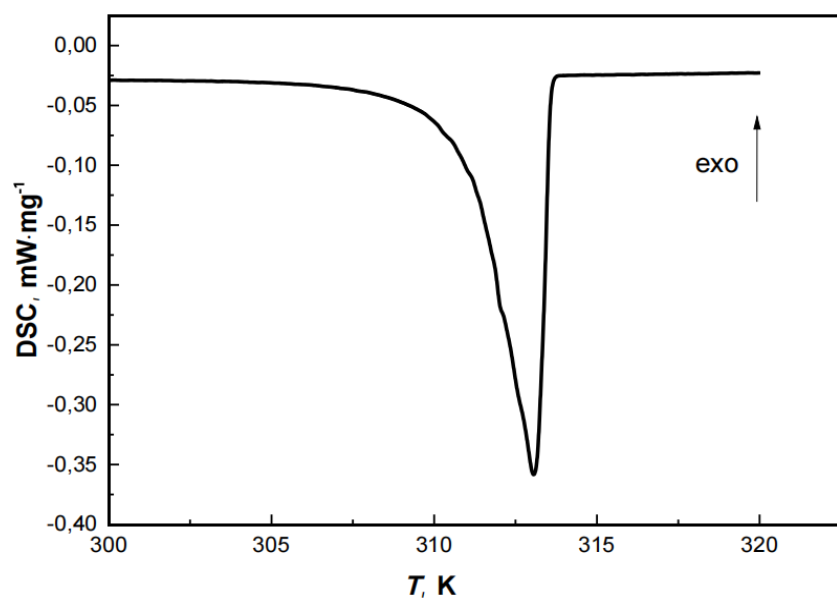


Рисунок Г.1. ДСК-кривая [EtMIm][Ms], скорость нагрева 0,5 К/мин.

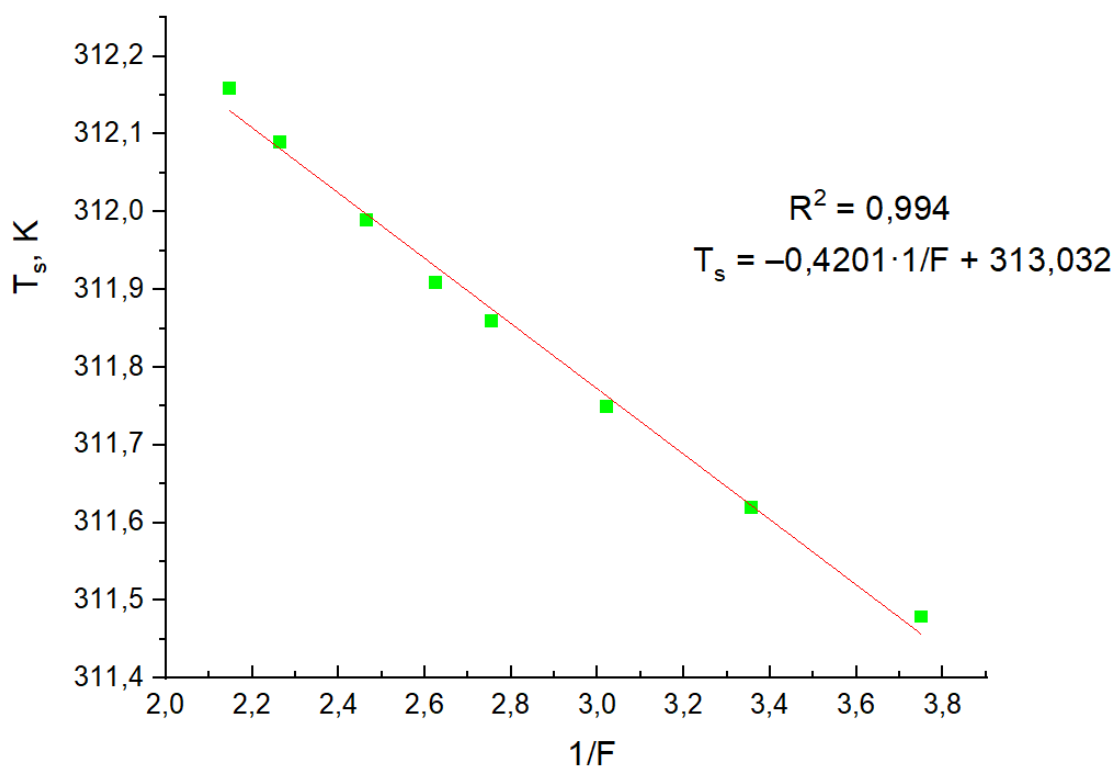


Рисунок Г.2. Зависимость температуры плавления образца [EtMIm][Ms] от доли расплава.

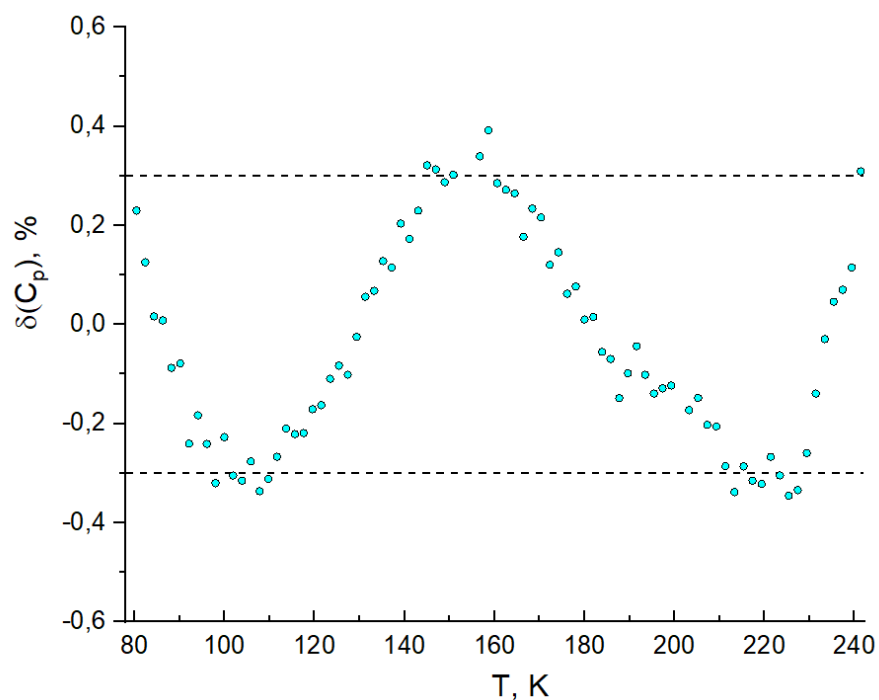


Рисунок Г.3. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для [EtMIm][Ms]_(т), рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 80 – 240 К. Пунктирной чертой показана экспериментальная ошибка (0,3 %) в данной области температур.

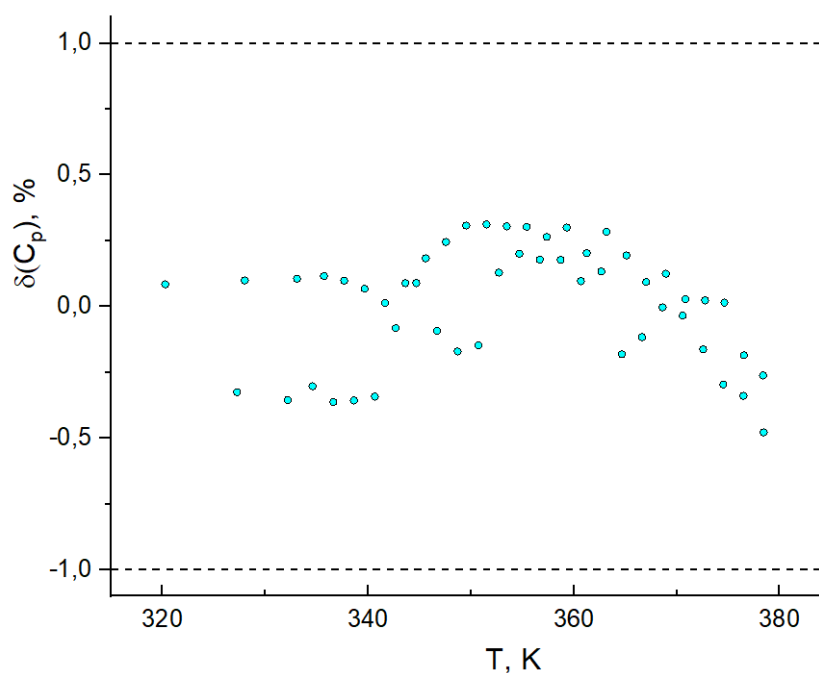


Рисунок Г.4. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 320 – 380 К. Пунктирной чертой показана экспериментальная ошибка (1,0 %) в данной области температур.

Таблица Г.1. Термодинамические функции $[\text{EtMIm}][\text{Ms}]_{(\text{т})}$.

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^0, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-(G_T^0 - H_0^0)/T, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
5	0,3903 ^a	0,099	0,0004	0,000099
10	4,0484 ^a	1,1907	0,009	0,001190
15	11,545 ^a	4,1776	0,047	0,004174
20	20,780 ^a	8,7259	0,128	0,008720
25	31,250 ^a	14,473	0,257	0,014463
30	41,939 ^a	21,12	0,44	0,021105
35	52,048 ^a	28,354	0,676	0,028335
40	61,315 ^a	35,919	0,959	0,035895
45	69,804 ^a	43,638	1,288	0,043609
50	77,676 ^a	51,404	1,656	0,051371
55	85,071 ^a	59,158	2,064	0,059120
60	92,078 ^a	66,863	2,507	0,066821
65	98,741 ^a	74,498	2,984	0,074452
70	105,08 ^a	82,05	3,493	0,082000
75	111,09 ^a	89,506	4,034	0,089452
80	116,79	96,86	4,604	0,096802
90	127,24	111,23	5,825	0,11117
100	136,57	125,13	7,145	0,12506
110	144,97	138,54	8,553	0,13846
120	152,71	151,49	10,04	0,15141
130	160,04	164,01	11,61	0,16392
140	167,17	176,13	13,24	0,17604

150	174,28	187,91	14,95	0,18781
160	181,48	199,38	16,73	0,19928
170	188,84	210,61	18,58	0,21050
180	196,37	221,61	20,51	0,22150
190	204,08	232,44	22,51	0,23232
200	211,95	243,10	24,59	0,24298
210	219,92	253,64	26,75	0,25351
220	227,97	264,05	28,99	0,26392
230	236,03	274,36	31,31	0,27422
240	244,07	284,58	33,71	0,28444
250	252,05	294,71	36,19	0,29457
260	259,91	304,74	38,75	0,30459
270	267,65	314,7	41,39	0,31455
280	275,22	324,57	44,1	0,32441
290	282,61	334,36	46,89	0,33420
298,15	288,48	342,27	49,22	0,34210
300	289,79	344,06	49,75	0,34389
310	296,77	353,68	52,68	0,35351
313,01	298,82	356,54	53,58	0,35637

“Оценка по методу Келли [121] (см. текст).

Таблица Г.2. Термодинамические функции [EtMIm][Ms]_(ж).

T, K	$C_p, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^0, \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-(G_T^0 - H_{298,15}^0)/T, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
313,0	299,662	355,23	53,58	0,34126
313,0	366,529	404,045	68,86	0,34126
315	367,211	406,38	69,59	0,34167
320	368,914	412,18	71,43	0,34272
325	370,618	417,91	73,28	0,34383
330	372,321	423,58	75,12	0,34500
335	374,024	429,20	77,00	0,34622
340	375,728	434,75	78,88	0,34748
345	377,432	440,25	80,76	0,34878
350	379,135	445,69	82,65	0,35013
355	380,839	451,08	84,55	0,35151
360	382,542	456,42	86,46	0,35293
365	384,246	461,71	88,38	0,35439
370	385,949	466,95	90,30	0,35587
375	387,653	472,14	92,24	0,35739
380	389,356	477,28	94,18	0,35893
385	391,060	482,39	96,13	0,3605
390	392,763	487,44	98,019	0,3621
395	394,467	492,46	100,058	0,36371
400	396,170	497,43	102,034	0,36536
405	397,874	502,36	104,019	0,36702
410	399,577	507,25	106,013	0,3687
415	401,281	512,11	108,015	0,3704
420	402,984	516,92	110,026	0,37211

425	404,688	521,70	112,045	0,37384
430	406,391	526,45	114,073	0,37559
435	408,095	531,15	116,11	0,37735
440	409,798	535,83	118,15	0,37913
443	410,871	538,76	119,45	0,38025
448	412,575	543,37	121,51	0,38204
453	414,278	547,96	123,57	0,38385
458	415,982	552,52	125,65	0,38567
463	417,685	557,041	127,73	0,38749
468	419,389	561,54	129,82	0,38933
473	421,092	566,00	131,93	0,39117
478	422,796	570,44	134,035	0,39302
483	424,499	574,84	136,15	0,39488
488	426,203	579,22	138,28	0,39675
493	427,906	583,57	140,42	0,39862
498	429,610	587,90	142,56	0,4005
503	431,313	592,20	144,71	0,40238
508	433,017	596,47	146,87	0,40427

Таблица Г.3. Термодинамические функции [EtMIm][Ms]_(г).

T, K	$C_p, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$S^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, кДж \cdot моль^{-1}$	$-(G_T^0 - H_{298,15}^0)/T, кДж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
298,15	235,510	534,151	42,557	0,53415
300	236,645	535,611	42,993	0,53416
305	239,709	539,548	44,184	0,53421
310	242,769	543,471	45,390	0,53433
315	245,823	547,380	46,612	0,53451
320	248,871	551,275	47,849	0,53474
325	251,911	555,157	49,101	0,53502
330	254,942	559,026	50,368	0,53536
335	257,963	562,883	51,650	0,53574
340	260,972	566,727	52,947	0,53617
345	263,969	570,558	54,260	0,53664
350	266,953	574,378	55,587	0,53715
355	269,922	578,186	56,929	0,53770
360	272,876	581,981	58,286	0,53829
365	275,815	585,766	59,658	0,53891
370	278,736	589,538	61,044	0,53957
375	281,639	593,299	62,445	0,54026
380	284,524	597,048	63,861	0,54098
385	287,391	600,786	65,291	0,54174
390	290,237	604,513	66,735	0,54252
395	293,064	608,228	68,193	0,54333
400	295,869	611,932	69,665	0,54416
405	298,654	615,625	71,152	0,54502

410	301,417	619,307	72,652	0,54590
415	304,159	622,977	74,166	0,54681
420	306,878	626,636	75,693	0,54774
425	309,574	630,283	77,234	0,54869
430	312,248	633,920	78,789	0,54966
435	314,899	637,545	80,357	0,55065
440	317,527	641,159	81,938	0,55166
443	319,170	643,430	82,941	0,55230
448	321,760	647,025	84,543	0,55334
453	324,326	650,610	86,158	0,55439
458	326,869	654,182	87,786	0,55546
463	329,388	657,744	89,427	0,55655
468	331,884	661,294	91,08	0,55765
473	334,356	664,833	92,746	0,55876
478	336,804	668,361	94,424	0,55989
483	339,229	671,877	96,114	0,56103
488	341,631	675,382	97,816	0,56218
493	344,010	678,876	99,530	0,56335
498	346,365	682,358	101,256	0,56452
503	348,697	685,829	102,994	0,56571
508	351,006	689,288	104,743	0,56691

Д. ДСК-анализ, теплоемкость и термодинамические функции [BuMIm][Ms]

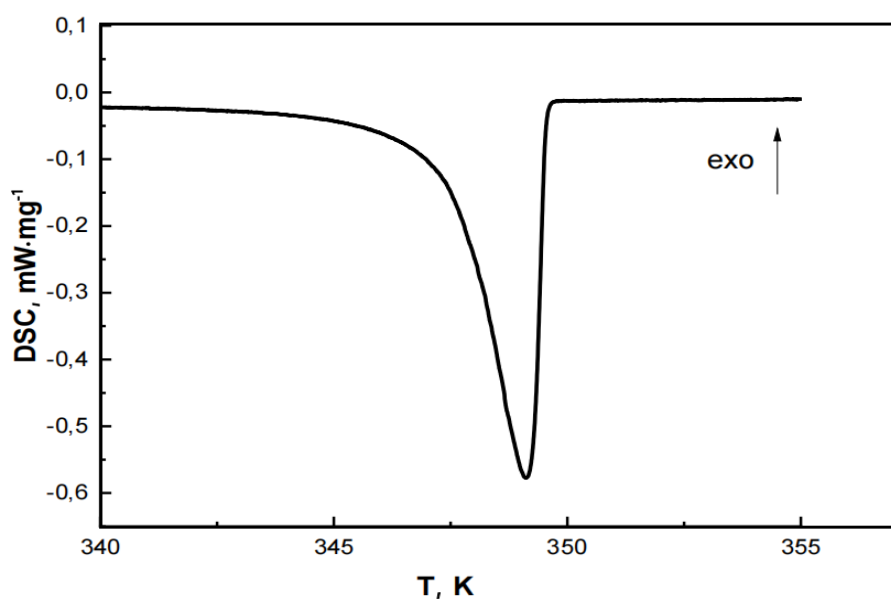


Рисунок Д.1. ДСК-кривая [BuMIm][Ms], скорость нагрева 0,5 К/мин.

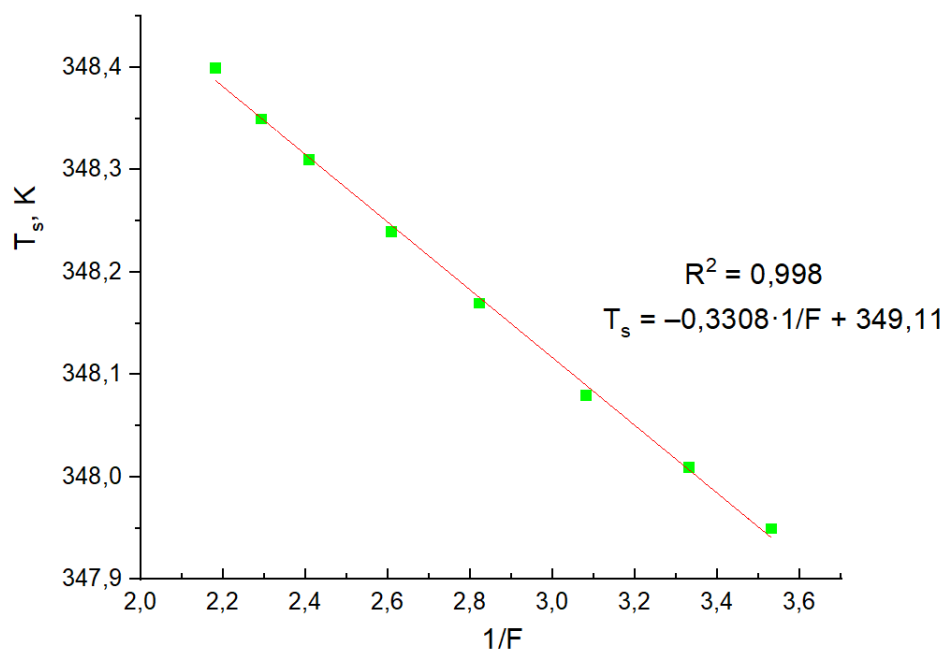


Рисунок Д.2. Зависимость температуры плавления образца [BuMIm][Ms] от доли расплава.

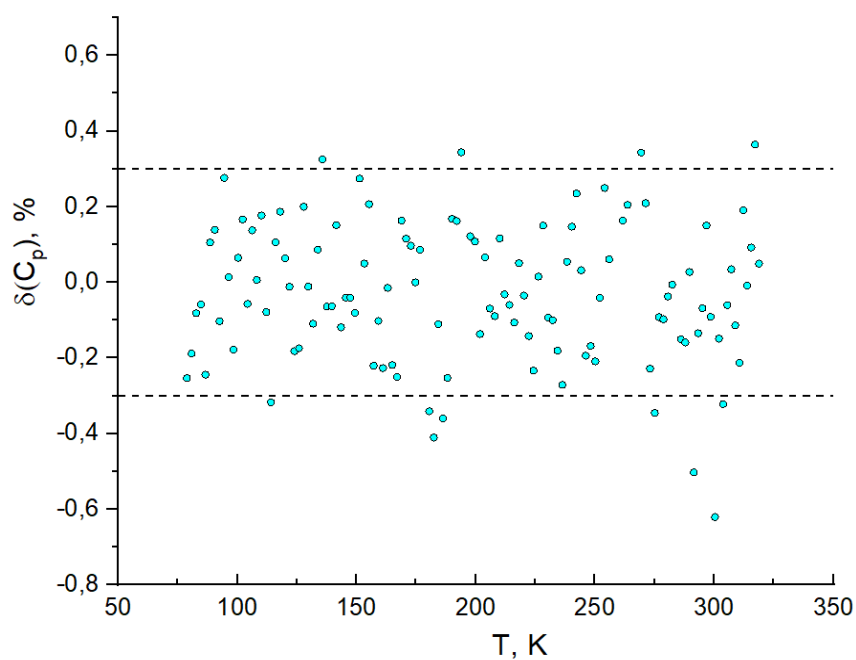


Рисунок Д.3. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для [BuMIm][Ms]_(т), рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 80 – 320 К. Пунктирной чертой показана экспериментальная ошибка (0,3 %) в данной области температур.

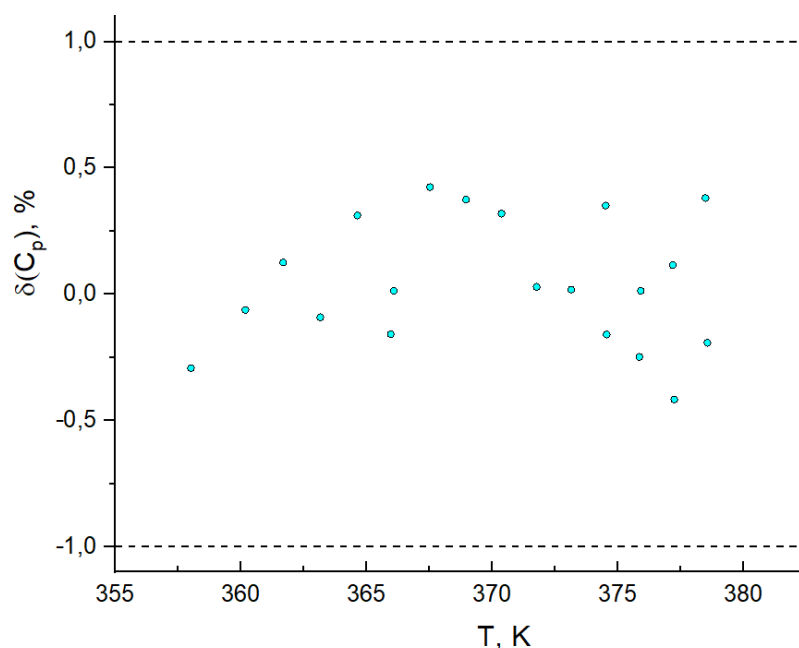


Рисунок Д.4. Относительное отклонение сглаженных значений теплоемкости от экспериментальных для $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$, рассчитанное по уравнению (24). Интервал температур 355 – 375 К. Пунктирной чертой показана экспериментальная ошибка (1,0 %) в данной области температур.

Таблица Д.1. Термодинамические функции $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{т})}$.

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^0, \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$-(G_T^0 - H_0^0)/T, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$
5	1,2144 ^a	0,3284	0,0013	0,000328
10	8,4975 ^a	3,0452	0,023	0,003043
15	19,821 ^a	8,5539	0,093	0,008548
20	32,337 ^a	15,964	0,223	0,015953
25	44,601 ^a	24,509	0,416	0,024492
30	56,072 ^a	33,669	0,668	0,033647
35	66,558 ^a	43,113	0,975	0,043085
40	76,051 ^a	52,631	1,332	0,052598
45	84,669 ^a	62,094	1,734	0,062055
50	92,584 ^a	71,429	2,177	0,071385
55	99,960 ^a	80,603	2,659	0,080555
60	106,92 ^a	89,602	3,176	0,089549
65	113,56 ^a	98,424	3,727	0,098367
70	119,92 ^a	107,07	4,311	0,10701
75	126,05 ^a	115,56	4,926	0,11549
80	131,96	123,88	5,571	0,12381
90	143,18	140,08	6,948	0,14000
100	153,69	155,72	8,433	0,15564
110	163,56	170,83	10,02	0,17074
120	172,88	185,47	11,70	0,18537
130	181,75	199,66	13,48	0,19956
140	190,28	213,44	15,34	0,21333

150	198,57	226,85	17,28	0,22673
160	206,74	239,93	19,31	0,23981
170	214,89	252,71	21,42	0,25258
180	223,12	265,22	23,61	0,26509
190	231,51	277,51	25,88	0,27737
200	240,12	289,60	28,24	0,28946

^aоценка по методу Келли [121] (см. текст).

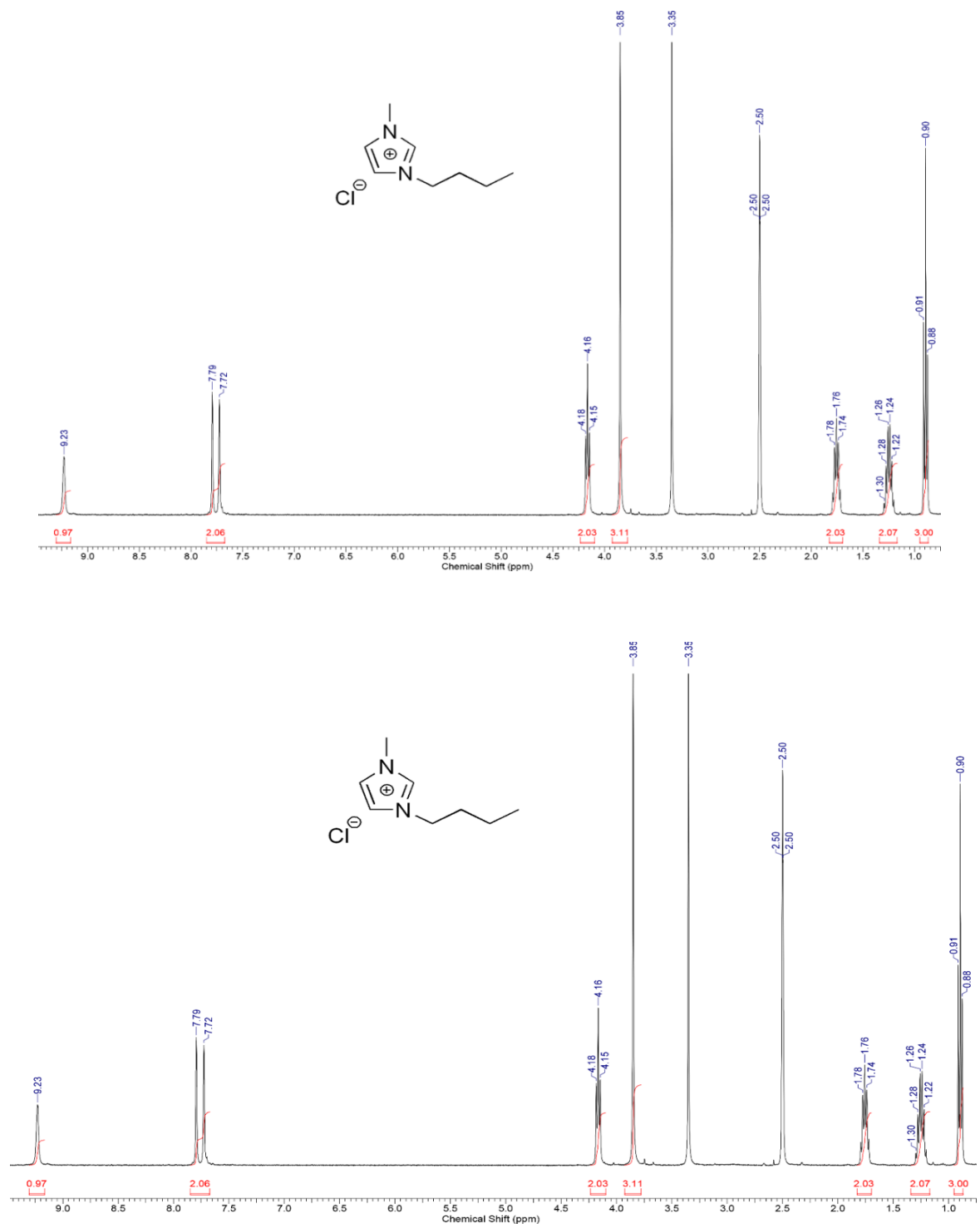
Таблица Д.2. Термодинамические функции [BuMIm][Ms]_(ж).

T, K	$C_p, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$S^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, кДж \cdot моль^{-1}$	$-(G_T^0 - H_{298,15}^0)/T, кДж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
313,0	299,662	355,23	53,58	0,34126
313,0	366,529	404,045	68,86	0,34126
315	367,211	406,38	69,59	0,34167
320	368,914	412,18	71,43	0,34272
325	370,618	417,91	73,28	0,34383
330	372,321	423,58	75,12	0,34500
335	374,024	429,20	77,002	0,34622
340	375,728	434,75	78,88	0,34748
345	377,432	440,25	80,76	0,34878
350	379,135	445,69	82,65	0,35013
355	380,839	451,080	84,55	0,35151
360	382,542	456,42	86,46	0,35293
365	384,246	461,71	88,38	0,35439
370	385,949	466,95	90,30	0,35587
375	387,653	472,14	92,24	0,35739
380	389,356	477,28	94,18	0,35893
385	391,060	482,39	96,13	0,3605
390	392,763	487,44	98,089	0,3621
395	394,467	492,46	100,058	0,36371
400	396,170	497,43	102,034	0,36536
405	397,874	502,36	104,019	0,36702
410	399,577	507,25	106,013	0,3687
415	401,281	512,11	108,015	0,3704
420	402,984	516,92	110,026	0,37211
425	404,688	521,70	112,045	0,37384
430	406,391	526,45	114,073	0,37559
435	408,095	531,15	116,11	0,37735
440	409,798	535,83	118,15	0,37913
443	410,871	538,76	119,45	0,38025
448	412,575	543,37	121,51	0,38204
453	414,278	547,96	123,57	0,38385
458	415,982	552,52	125,65	0,38567
463	417,685	557,041	127,73	0,38749
468	419,389	561,54	129,82	0,38933
473	421,092	566,00	131,93	0,39117
478	422,796	570,44	134,035	0,39302

483	424,499	574,84	136,15	0,39488
488	426,203	579,22	138,28	0,39675
493	427,906	583,57	140,42	0,39862
498	429,610	587,90	142,56	0,4005
503	431,313	592,20	144,71	0,40238
508	433,017	596,47	146,87	0,40427

Таблица Д.3. Термодинамические функции [BuMIm][Ms]_(г).

T, K	$C_p, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$S^0, Дж \cdot K^{-1} \cdot моль^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0, кДж \cdot моль^{-1}$	$-(G_T^0 - H_{298,15}^0)/T, кДж \cdot моль^{-1} \cdot K^{-1}$
298,15	283,931	606,680	49,944	0,60668
300	285,316	608,437	50,468	0,60672
303	287,563	611,291	51,300	0,60682
323	302,458	630,140	57,086	0,60803
343	317,136	648,750	63,171	0,61019
350	322,211	655,210	65,37	0,61114
363	331,520	667,130	69,55	0,61312
373	338,579	676,235	72,85	0,61483
383	345,541	685,285	76,219	0,61668
393	352,398	694,276	79,663	0,61866
400	357,135	700,540	82,115	0,62011
403	359,147	703,217	83,174	0,62076
413	365,783	712,100	86,757	0,62297
423	372,302	720,928	90,406	0,62528
433	378,703	729,702	94,123	0,62767
443	384,983	738,422	97,906	0,63016
448	388,079	742,760	99,824	0,63142
450	389,310	744,493	100,593	0,63194
453	391,146	747,087	101,755	0,63271
458	394,184	751,396	103,702	0,63402
463	397,188	755,693	105,667	0,63534
468	400,167	759,973	107,646	0,63668
473	403,113	764,241	109,642	0,63803
478	406,029	768,496	111,652	0,6394
483	408,916	772,735	113,677	0,64078
488	411,773	776,960	115,717	0,64218
493	414,602	781,174	117,774	0,64359
498	417,405	785,370	119,841	0,64502

Е. ЯМР ^1H спектры образцов $[\text{BuMIIm}][\text{Cl}]$ и $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$ 

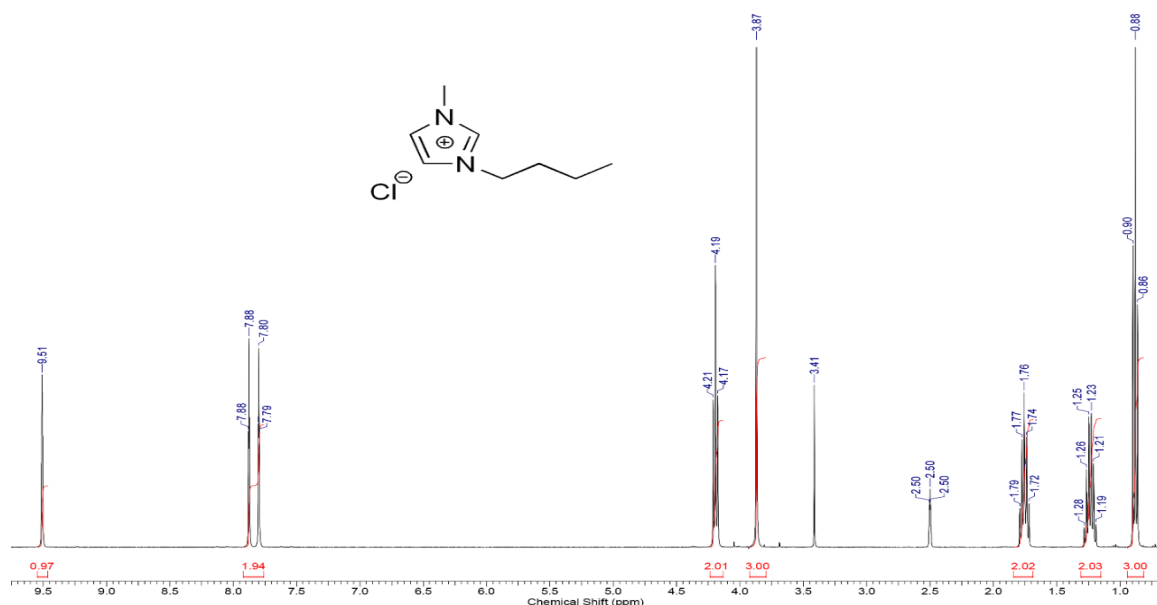


Рисунок Е.1. ¹H ЯМР-спектр для исходного образца [BuMIm][Cl](ж), 400 МГц, ДМСО-d₆. (верх), остатка после опыта 463 К (середина) и после опыта при 423 К (низ).

Расшифровка: ¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δH = 9,51 (br, t, J_{HH}=1,7 Hz, 1H), 7,84 (m, 1H), 7,80 (m, 1H), 4,19 (t, ³J_{HH}=7,2 Hz, 2H), 3,87 (br, s, 3H), 1,76 (m, 2H), 1,24 (m, 2H), 0,88 (t, ³J_{HH}=7,3 Hz, 3H); (исходный образец, верх)

¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δH = 9,23 (br, s, 1H), 7,75 (m, 2H), 4,16 (t, ³J_{HH}=7,1 Hz, 2H), 3,85 (br, s, 3H), 1,76 (m, 2H), 1,25 (m, 2H), 0,90 (t, ³J_{HH}=7,3 Hz, 3H); (остаток после 463 К, середина)

¹H ЯМР (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): δH = 9,23 (br, s, 1H), 7,75 (m, 2H), 4,17 (t, ³J_{HH}=7,1 Hz, 2H), 3,85 (br, s, 3H), 1,76 (m, 2H), 1,25 (m, 2H), 0,90 (t, ³J_{HH}=7,3 Hz, 3H), (остаток после 423 К, низ)

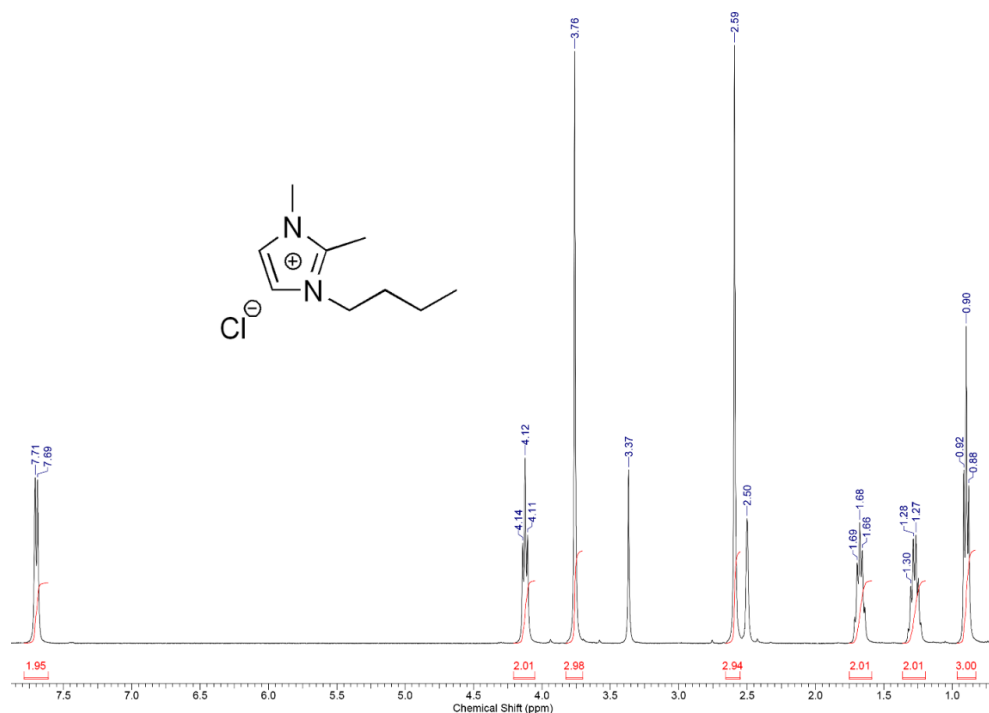


Рисунок Е.2. ^1H ЯМР-спектр для исходного образца $[\text{BuMMIm}][\text{Cl}]$, 400 МГц, DMSO- d_6 .

Расшифровка: ^1H ЯМР (400 MHz, DMSO- d_6 , ppm): $\delta_{\text{H}} = 7,70$ (m, 2H), 4,12 (t, $^3J_{\text{HH}}=7,2$ Hz, 2H), 3,76 (br, s, 3H), 2,59 (br, s, 3H), 1,68 (m, 2H), 1,28 (m, 2H), 0,90 (t, $^3J_{\text{HH}}=7,3$ Hz, 3H).

Ж. Оценка величин давлений газообразных продуктов термоллиза $[\text{BuMIm}][\text{Cl}]$

Массы BuIm и MIm, образовавшиеся за время эксперимента, рассчитываются интегрированием экспериментальных зависимостей суммарных ионных токов $\Sigma I(\text{BuIm})$ and $\Sigma I(\text{MIm})$, образованными ионами из бутил- и метил-имидазола, соответственно. Суммарные ионные токи рассчитываются в предположении, что ионный ток $I(97)$ образован ионами из бутил-имидазола. Тогда, в соответствие с масс-спектром BuIm [129] и экспериментальными измерениями, доля ионного тока $I(124)$, приходящаяся на BuIm, составляет: $I(124/\text{BuIm}) \approx 0,4 \cdot I(m/z\ 124)$ и суммарный ионный ток бутил-имидазола рассчитывается по формуле: $\Sigma I(\text{BuIm}) = 13,9 \cdot I(124/\text{BuIm})$. В расчёте ионного тока $I(82/\text{MIm})$ предполагалось равенство вкладов в ионные токи $I(82)$ и $I(81)$ из молекул изо-BuIm (по аналогии с BuIm, где такие вклады близки). Тогда $I(m/z\ 82/\text{MIm})$ рассчитывается из соотношений, записанных для разностей измеренных $I(82)$ и $I(81)$ и соответствующих вкладов в эти ионные токи из бутил-имидазола: $I(82) - I(82/\text{BuIm}) = I(82/\text{MIm}) + I(82/\text{изо-BuIm})$ и $I(81) - I(81/\text{BuIm}) = I(81/\text{MIm}) + I(81/\text{изо-BuIm})$. Суммарный ионный ток из метил-имидазола рассчитывается по формуле: $\Sigma I(\text{MIm}) = 2,5 \cdot I(m/z\ 82/\text{MIm})$ (в соответствие с масс-спектром MIm [35]). В соответствие со сделанными выше предположениями, доля ионного тока $I(m/z\ 124)$, приходящаяся на изо-BuIm, составляет: $I(124/\text{изо-BuIm}) \approx 0,6 \cdot I(124)$; и суммарный ионный ток из изомера бутил-имидазола рассчитывался по формуле: $\Sigma I(\text{изо-BuIm}) = 5 \cdot I(124/\text{изо-BuIm})$ (где множитель 5 – оценка вкладов в суммарный ионный ток всех ионов-фрагментов). Константа чувствительности рассчитывается по процедуре, описанной для $[\text{EtMIm}][\text{Cl}]$. В итоге, установлено, что давления $P(\text{BuIm})$, $P(\text{изо-BuIm})$, и $P(\text{MIm})$ в ходе термоллиза/испарения существенно не меняются и составляют: $13,6 \pm 2,6$ Па, $7,3 \pm 1,4$ Па, и $6,1 \pm 2,7$ Па, соответственно.

И. МАЛДИ и ХИАД анализ в экспериментах по термолизу/испарению [BuMIm][Ms]

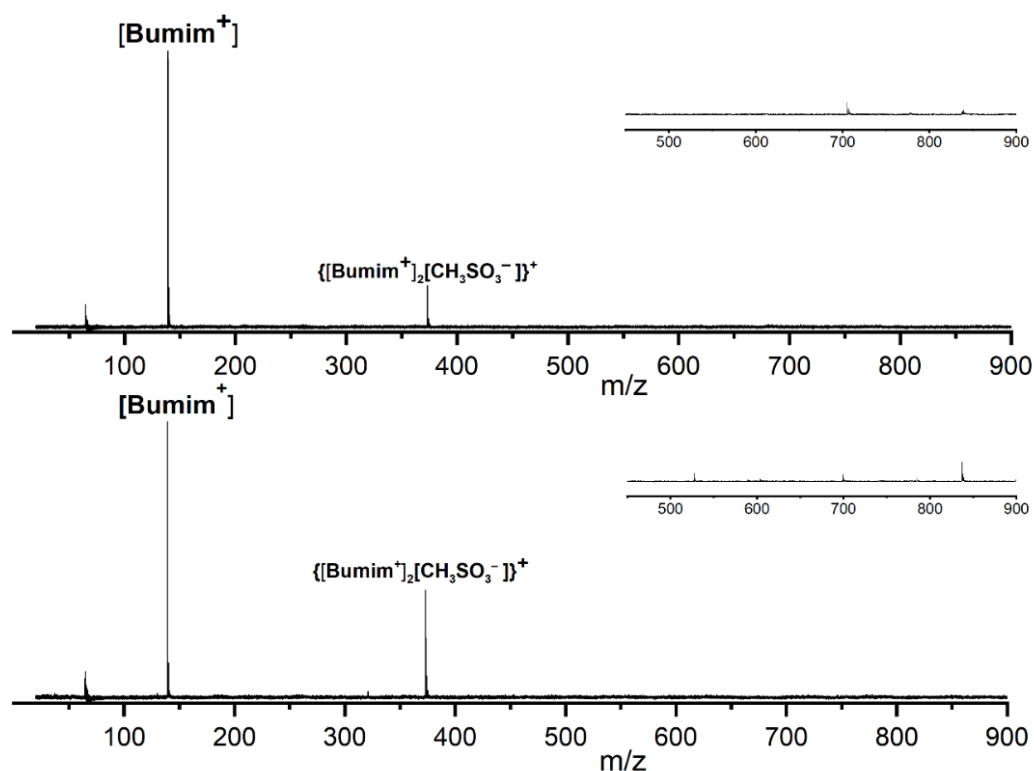


Рисунок И.1. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) для исходного образца [BuMIm][Ms] (низ) и остатка в ячейке (верх) после 94-х часового нагревания [BuMIm][Ms]_(ж) при 463 К; матрица ДЦТБ, диапазоны масс 50-900 и 450-900 (вставка), $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] = [\text{Ms}]$.

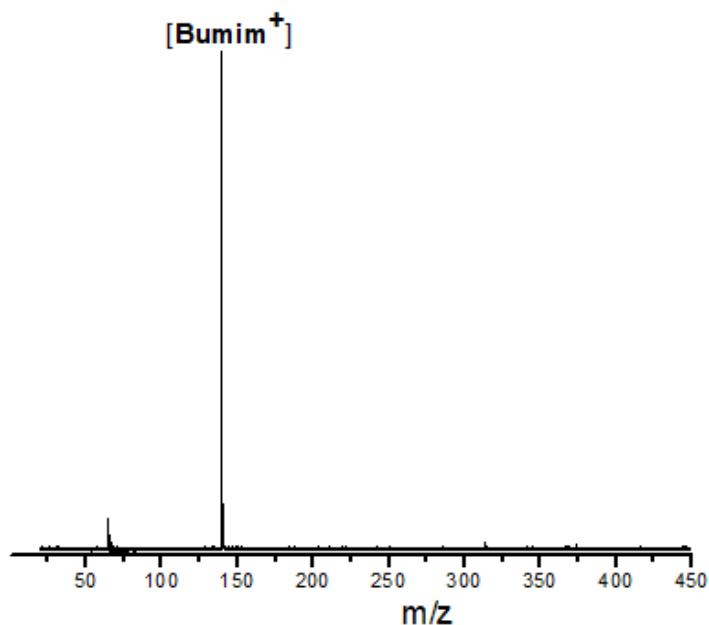


Рисунок И.2. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) конденсата с холодных частей испарителя после 94-х часового нагревания [BuMIm][Ms]_(ж) при 463 К; матрица ДЦТБ, диапазон масс 50 – 450.

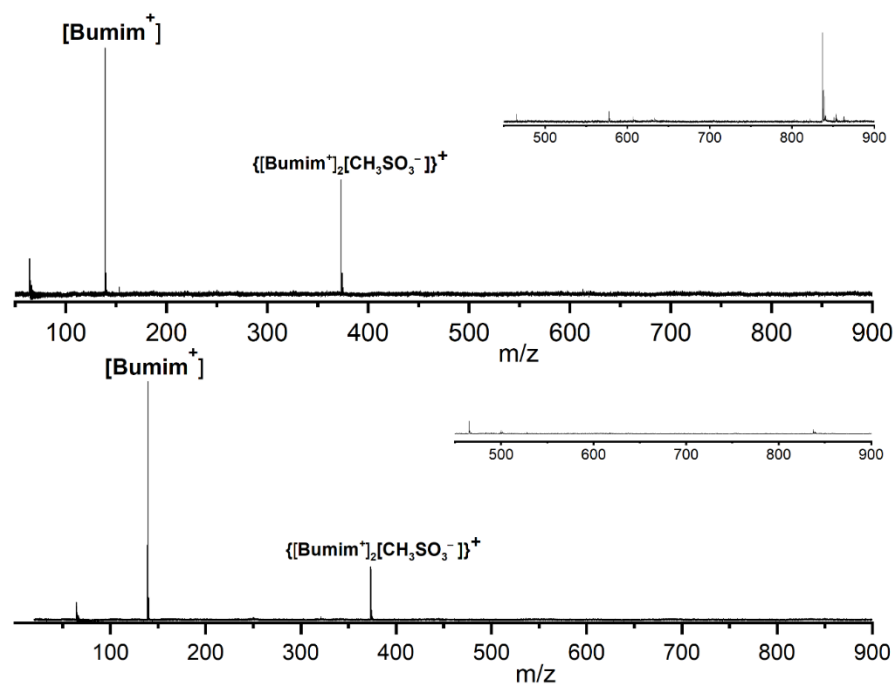


Рисунок И.3. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) для исходного образца $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ (низ) и остатка в ячейке (верх) после 60-ти часового нагревания $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ при 488 К; матрица ДЦТБ, диапазоны масс 50-900 и 450-900 (вставка), $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] = [\text{Ms}]$.

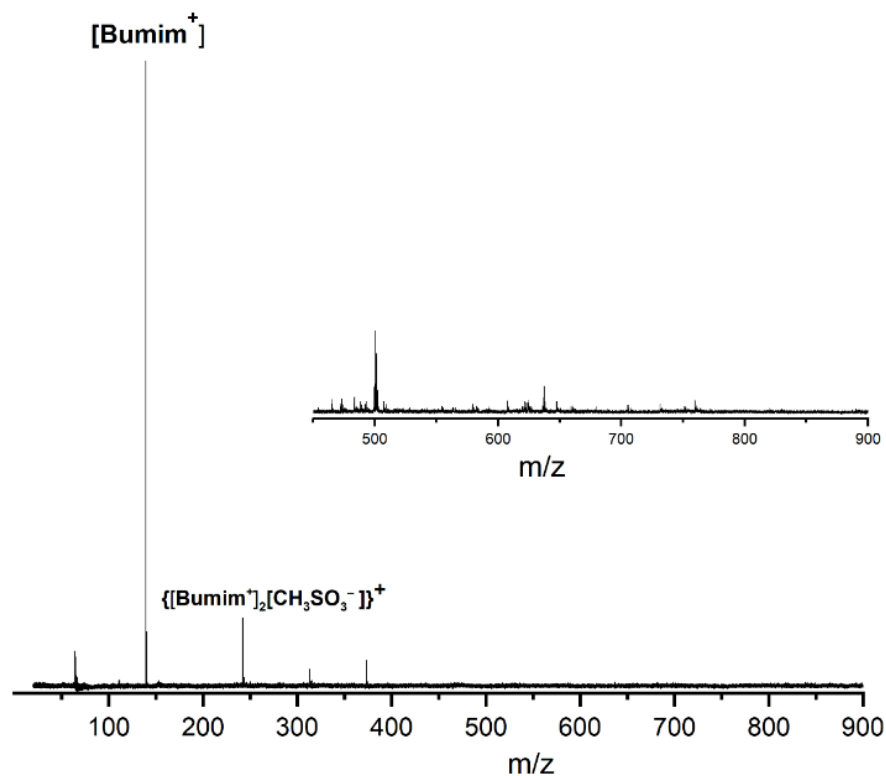


Рисунок И.4. Масс-спектры МАЛДИ (положительная мода) конденсата с холодных частей испарителя после 60-ти часового нагревания $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ при 488 К, матрица ДЦТБ, диапазон масс 50 – 900 и 450 – 900 (вставка), $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] = [\text{Ms}]$.

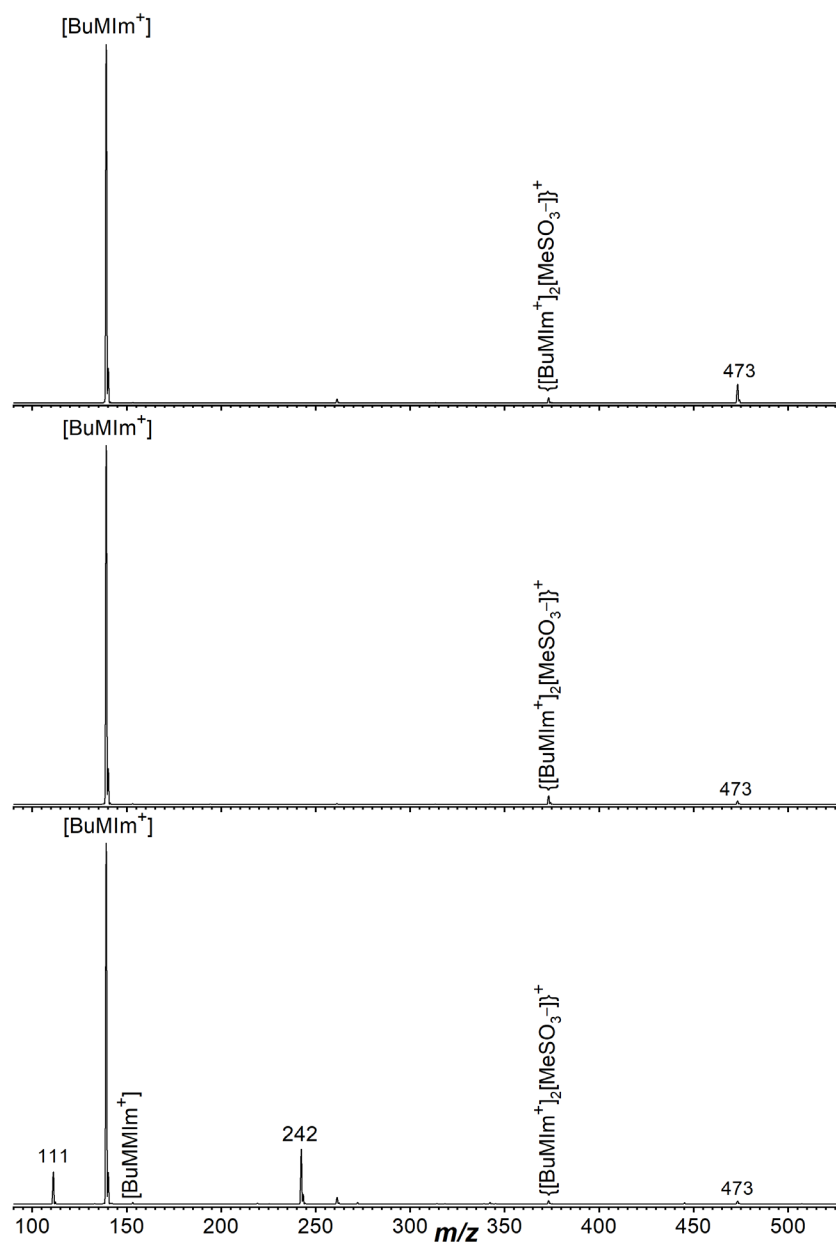


Рисунок И.5. Масс-спектры ХИАД положительных ионов исходного образца $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$ (верх), остатка в ячейке (середина) и конденсата с холодных частей испарителя (низ) после 94-х часового нагревания $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ при 463 К, диапазон масс 90 – 530. Пик с $m/z = 473$ соответствует комплексу $[\text{BuMIm}^+]$ с пластификаторами, присутствующими в подводящих трубках, по которым подаётся газо-жидкостная смесь с область ионизации. Пик с $m/z = 242$ является примесным и не связан с термоллизом/испарением $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] = [\text{Ms}]$.

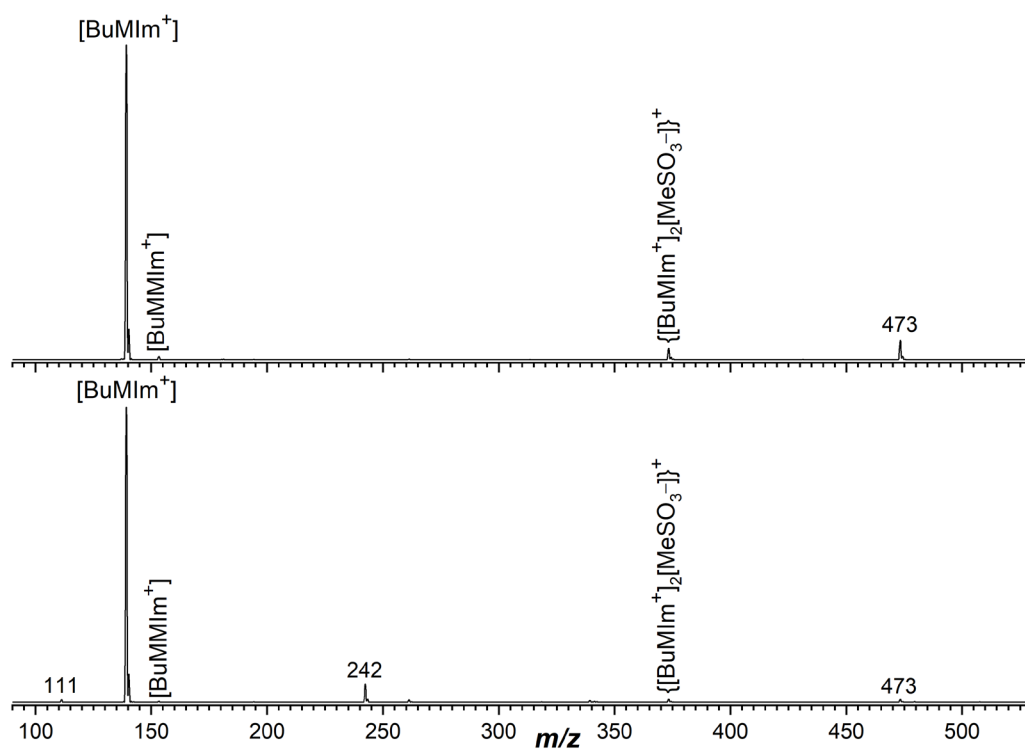


Рисунок И.6. Масс-спектры ХИАД положительных ионов остатка в ячейке (верх) и конденсата с холодных частей испарителя (низ) после 60-ти часового нагревания $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]_{(\text{ж})}$ при 488 К, диапазон масс 90 – 530. Пик с $m/z = 473$ соответствует комплексу $[\text{BuMIm}^+]$ с пластификаторами, присутствующими в подводящих трубках, по которым подаётся газо-жидкостная смесь с область ионизации. Пики с $m/z = 242$ и 111 являются примесными и не связаны с термолизом/испарением $[\text{BuMIm}][\text{Ms}]$, $[\text{CH}_3\text{SO}_3^-] = [\text{Ms}]$.