

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА  
И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 547-38+544.032.76

ДИКАТИОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ  
КАК ТЕПЛОНОСИТЕЛИ В ВАКУУМЕ

© 2022 г. В. Г. Красовский<sup>а,\*</sup>, Г. И. Капустин<sup>а</sup>, Л. М. Глухов<sup>а</sup>, Е. А. Черникова<sup>а</sup>, Л. М. Кустов<sup>а,б</sup>

<sup>а</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

\*e-mail: miyusha@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2021 г.

После доработки 18.11.2021 г.

Принята к публикации 25.11.2021 г.

Синтезированы дикатионные ионные жидкости с полиметиленовым ( $n_C = 5, 9$ ) линкером между катионами имидазолия и бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом. Изучена их термическая стабильность, измерены температуры плавления, вязкость и летучесть в вакууме. Проведена оценка возможности использования полученных ионных жидкостей в качестве теплоносителей в вакууме.

**Ключевые слова:** дикатионные ионные жидкости, полиметиленовый линкер, замещенный имидазол, летучесть в вакууме, термостойкость, вязкость, теплоносители

**DOI:** 10.31857/S0044453722070172

Вот уже более 20 лет не снижается интерес к ионным жидкостям (ИЖ). Количество публикаций на эту тему за последние десять лет увеличилось в 3 раза: с 2000 статей в 2010 г. до 6000 в 2020 г. [1]. По данным SCOPUS, ~10% статей носят прикладной характер [1]. Интерес к ионным жидкостям объясняется их специфическими свойствами. Основная отличительная черта ИЖ, представляющих собой органические соли, – их высокая полярность, и, как следствие, низкое давление насыщенных паров (низкая летучесть). Благодаря этим свойствам ИЖ широко используются в качестве рабочих сред в разных областях науки и техники: в органическом синтезе [2, 3], в синтезе металлических и полимерных наночастиц [4, 5], в катализе [6, 7] и электрохимии [8, 9]. Ионные жидкости успешно применяются в качестве экстрагентов различных классов химических веществ [10, 11], смазочных реагентов [12, 13] и антистатиков [14, 15]. Постоянно появляются новые прикладные области использования ИЖ. Исследуются возможности их применения в процессах деполимеризации при переработке пластиковых отходов, морских водорослей и лигнина [16–18] и осушки промышленных газов [19] и воздуха в системах кондиционирования [20]. Благодаря своим специфическим свойствам, ИЖ находят широкое применение в процессах, основанных на принципах “зеленой химии” [21, 22], и в фармакологии [23, 24]. В последнее время ИЖ успешно используются в качестве поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности

для снижения агрегации асфальтенов и увеличения отдачи нефтяных слоев [25–27], а также для экстракции серосодержащих примесей из нефтепродуктов [28, 29]. Широкие возможности варьирования свойств катионов и анионов позволяют придавать ИЖ не только гидрофобные и гидрофильные свойства, но и контролируемым образом изменять степень их гидрофильности-гидрофобности, используя различные заместители в катионе или различной природы анионы (в том числе фторированные). В общем объеме публикаций, посвященных ионным жидкостям, наблюдается увеличение доли расчетных статей [30, 31] и посвященных практическому применению ИЖ [32, 33]. Накопленный за четверть века материал позволяет прогнозировать свойства ИЖ, определяемые природой и строением катионов и анионов, и значительно расширить области их практического применения.

Широкий рабочий интервал от температуры стеклования/плавления до температуры деструкции, достигающий 450–500°C, и низкая вязкость при комнатной температуре позволяют использовать ИЖ в качестве теплоносителей. Почти 20 лет назад появились первые публикации, в которых была проведена оценка возможности применения ИЖ в качестве классических теплоносителей [34]. Эта проблема актуальна и в настоящее время [35, 36]. В последние годы опубликовано много работ, демонстрирующих возможность использования ИЖ в качестве теплоносителей (или компонента теплоносителя) для отвода тепла в сол-

нечных батареях [37, 38] и холодильных установках [39, 40]. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о более высоких значениях теплопроводности и теплоемкости ионных жидкостей по сравнению с классическими теплоносителями, например, полиолами. Введение в состав ИЖ металлических или металлооксидных наночастиц приводит к значительному улучшению теплоемкости и коэффициента теплопередачи таких ионных наножидкостей [41, 42]. Однако, существуют проблемы значительного увеличения плотности и вязкости таких теплоносителей, а также зависимости стабильности дисперсии наночастиц в ИЖ от температуры. Введение в ИЖ металлосодержащих наночастиц, оказывает отрицательное влияние и на термостойкость теплоносителей. В последние годы появились данные о возможности использования ИЖ в качестве теплоносителей в условиях динамического вакуума, благодаря их низкой летучести даже при высоких температурах [43].

Наличие в составе ИЖ второй ионной пары (дикатионные ИЖ) значительно изменяет весь спектр их свойств. Увеличение межмолекулярного взаимодействия в дикатионных ИЖ приводит к значительному увеличению термостойкости, плотности и вязкости дикатионных ИЖ по сравнению с монокатионными [44, 45]. Дикатионные ИЖ, имеющие в составе гидрофильные и гидрофобные структурные фрагменты, характеризуются более высокой эффективностью снижения поверхностного натяжения, чем аналогичные монокатионные ИЖ [46, 47]. При использовании ИЖ для транспорта лекарственных препаратов дикатионные жидкости оказываются более эффективными, чем монокатионные, в том числе и вследствие меньшей токсичности [48, 49]. Дикатионные ИЖ также характеризуются более высокими значениями теплоемкости по сравнению с монокатионными ИЖ [50].

Солевая природа ионных жидкостей, обуславливающая их высокую полярность, и объемная структура анионов с делокализованным зарядом, приводящая к понижению температуры плавления, лежат в основе специфического феномена — существования жидкости с низкой вязкостью и очень малым давлением насыщенных паров [51, 52]. Это уникальное свойство дает возможность использовать ИЖ в качестве рабочих жидкостей в высоком вакууме.

Цель данной работы — синтез и исследование свойств дикатионных ИЖ на основе 1-метилимидазола, 1,2-диметилимидазола и 1-(2-гидроксиэтил)имидазола с полиметиленовым линкером ( $n_C = 5$  и 9) и бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом ( $Tf_2N$ ), а также возможности их применения в качестве теплоносителя в условиях вакуума.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Методы, приборы и реактивы*

$^1H$  и  $^{13}C$  ЯМР-спектры измеряли на ЯМР-спектрометре Bruker AM-300. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Derivatograph-C (МОМ, Венгрия) в атмосфере аргона при скорости нагревания  $10\text{ K мин}^{-1}$  (масса образцов  $\sim 20$  мг). Температуру стеклования определяли методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC-822e (Mettler-Toledo, Швейцария) в интервале температур от  $-100$  до  $100^\circ\text{C}$  при скорости нагревания образцов  $10\text{ K мин}^{-1}$  в атмосфере аргона. ИК-спектры измеряли на ИК-фурье-спектрометре Nicolet iS50 со встроенной приставкой НПВО (ATR), кристалл — алмаз. Условия измерения ИК-спектров: разрешение —  $4\text{ см}^{-1}$ , число сканирований — 32. Измерение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0.8 мм. Вискозиметр калибровали при  $25^\circ\text{C}$  с использованием этиленгликоля (Aldrich, 99.8%, содержание воды  $<0.01\%$ ) в качестве эталонной жидкости. Оценку летучести ИЖ в вакууме проводили с использованием кварцевых спиральных весов Мак-Бена. Образец ИЖ ( $\sim 0.2$  г) помещали в кварцевую чашечку, закрепленную на подвижном конце спирали весов. Площадь поверхности жидкости составляла  $1.7\text{ см}^2$ . Гильзу с образцом помещали в термостатируемый алюминиевый блок. Растяжение спирали определяли по изменению положения реперов с помощью катетометра КМ-8 с точностью  $\pm 0.02$  мм. Используемая спираль имела чувствительность  $0.3709\text{ мм/мг}$ . Вакуумирование установки осуществляли при помощи диффузионного насоса. Перед измерениями образцы подвергали сушке до постоянной массы ( $\sim 15$  ч) в вакууме не хуже  $10^{-4}$  мм рт.ст. при  $100^\circ\text{C}$  непосредственно в установке.

1-Метилимидазол (99%), 1,2-диметилимидазол (98%), N-(2-гидроксиэтил)имидазол, 1,5-дибромпентан (98%), 1,9-дибромнонан (97%), бис(трифторметилсульфонил)имид лития (99%) были приобретены у фирм Fluorochem, Alfa Aesar, Acros и Sigma-Aldrich. Производные имидазола предварительно перегоняли в вакууме и сушили азеотропной отгонкой абсолютированного ацетонитрила непосредственно перед синтезом. Все используемые в синтезе органические растворители были предварительно абсолютированы над  $CaH_2$  и перегнаны.

### *Общая методика синтеза дикатионных ионных жидкостей*

*Кватернизация замещенных имидазолов  $\alpha, \omega$ -дибромалканами. Кватернизацию алкилзамещен-*

ного имидазола  $\alpha, \omega$ -дибромалканом проводили в ацетонитриле (50%-ный раствор) при стехиометрическом соотношении (2 : 1) исходных реагентов в течение 72 ч при температуре кипения растворителя. Далее удаляли ацетонитрил в вакууме, а полученный кристаллический осадок бромиды имидазолия промывали толуолом. Основной объем толуола декантировали, а остаток удаляли в вакууме.

**Анионный обмен.** К полученному на первой стадии бромиду замещенного имидазолия приливали 30%-ный водный раствор  $\text{LiNTf}_2$  (10% избытка от стехиометрии). После перемешивания реакционной смеси при комнатной температуре в течение 1.5 ч на магнитной мешалке к ней добавляли дихлорметан в объеме, равном объему воды, для растворения органической фазы. Затем двухфазную смесь переносили в делительную воронку и отмывали от бромиды лития водой до отрицательной реакции промывных вод на бромид-анион с нитратом серебра. Сушили ИЖ азеотропной отгонкой абсолютированного дихлорметана (100 мл/1 г ИЖ) в среде аргона. Далее дихлорметан удаляли отгонкой при атмосферном давлении, а затем в вакууме при 60°C в течение 3 ч.

#### *Бис(трифторметилсульфонил)имид*

**1,5-бис([1',2'-диметилимидазолий-3'-ил]пентана (1)).** Выход ИЖ 1 составил 94%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300.13 МГц);  $\delta$ , м.д.: 1.29 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.75 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.58 с (6H,  $\text{CH}_3$ -C), 3.75 с (6H,  $\text{CH}_3$ -N), 4.10 м (4H,  $\text{CH}_2$ -N), 7.62 м (4H, =CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 75.47 МГц);  $\delta$ , м.д.: 9.54, 22.74, 28.99, 35.10, 47.67, 113.45, 117.80, 121.29, 122.07, 122.79, 126.42, 144.68. ИК-спектр (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3186, 3151, 3092, 3046, 2963, 2935, 2871, 2863, 1591, 1540, 1466, 1423, 1347, 1329, 1174, 1132, 1050, 788, 761, 739, 653, 612, 600, 569, 510, 406. Брутто-формула  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4\text{O}_8$ , молекулярная масса 822.69. Вычислено, мас. %: C 27.74, H 3.19, N 10.21, F 27.71, S 15.59. Найдено, мас. %: C 27.33, H 3.53, N 10.11, F 27.74, S 15.48.

#### *Бис(трифторметилсульфонил)имид*

**1,5-бис([1'-метилимидазолий-3'-ил]пентана (2)).** Выход ИЖ 2 составил 91%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300.13 МГц);  $\delta$ , м.д.: 1.24 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.83 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 с (6H,  $\text{CH}_3$ -N), 4.16 м (4H,  $\text{CH}_2$ -N), 7.69 м (2H, =CH), 7.73 м (2H, =CH), 9.07 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 75.47 МГц);  $\delta$ , м.д.: 22.48, 29.09, 36.14, 48.89, 113.45, 117.80, 122.06, 122.65, 124.05, 126.42, 136.95. ИК-спектр (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3158, 3121, 3092 (плечо), 2962, 2939 (плечо), 2872, 2853 (плечо), 1575, 1458, 1431, 1347, 1329, 1226, 1173, 1132, 1050, 842, 789, 762, 739, 700, 652, 611, 599, 568, 509, 406. Брутто-фор-

мула  $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4\text{O}_8$ , молекулярная масса 794.64. Вычислено, мас. %: C 25.70, H 2.79, N 10.57, F 28.69, S 16.14. Найдено, мас. %: C 25.49, H 3.02, N 10.31, F 28.66, S 16.08.

#### *Бис(трифторметилсульфонил)имид*

**1,5-бис([1'-(2"-гидроксиэтилимидазолий-3'-ил]пентана (3)).** Выход ИЖ 3 составил 83%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300.13 МГц);  $\delta$ , м.д.: 1.25 м (2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.85 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 м (4H,  $\text{NOCH}_2$ ), 4.16 м (8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -N+ $\text{CH}_2\text{CH}_2$ -N), 5.16 м (2H, OH), 7.73 м (4H, =CH), 9.12 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 75.47 МГц);  $\delta$ , м.д.: 22.48, 29.09, 48.90, 52.17, 59.67, 113.46, 117.81, 122.07, 122.52, 123.23, 126.41, 136.74. ИК-спектр (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3535, 3153, 3117, 3097, 2953, 2892, 1565, 1449, 1346, 1328, 1177, 1131, 1049, 943, 843, 790, 763, 740, 653, 610, 599, 509, 406. Брутто-формула  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4\text{O}_8$ , молекулярная масса 854.69. Вычислено, мас. %: C 26.70, H 3.07, N 9.83, F 26.67, S 15.01. Найдено, мас. %: C 26.49, H 3.22, N 9.63, F 26.64, S 14.91.

#### *Бис(трифторметилсульфонил)имид*

**1,9-бис([1',2'-диметилимидазолий-3'-ил]нонана (4)).** Выход ИЖ 4 составил 96%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300.13 МГц);  $\delta$ , м.д.: 1.29 м (10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.71 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.58 с (6H,  $\text{CH}_3$ -C) 3.75 с (6H,  $\text{CH}_3$ -N), 4.10 м (4H,  $\text{CH}_2$ -N), 7.60 м (2H, =CH), 7.62 м (2H, =CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 75.47 МГц);  $\delta$ , м.д.: 9.47, 25.99, 28.84, 29.12, 29.58, 35.03, 47.98, 113.59, 117.81, 121.24, 122.08, 122.72, 126.31, 144.60. ИК-спектр (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3186, 3150, 3092, 3046, 2935, 2862, 1590, 1540, 1467, 1423, 1347, 1329, 1174, 1132, 1051, 788, 762, 739, 653, 612, 599, 569, 510, 406. Брутто-формула  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4\text{O}_8$ , молекулярная масса 878.80. Вычислено, мас. %: C 31.44, H 3.90, N 9.56, F 25.94, S 14.59. Найдено, мас. %: C 31.23, H 4.02, N 9.40, F 25.96, S 14.38.

#### *Бис(трифторметилсульфонил)имид*

**1,9-бис([1'-метилимидазолий-3'-ил]нонана (5)).** Выход ИЖ 5 составил 89%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300.13 МГц);  $\delta$ , м.д.: 1.27 м (10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.78 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.85 с (6H,  $\text{CH}_3$ -N), 4.15 м (4H,  $\text{CH}_2$ -N), 7.68 м (2H, =CH), 7.73 м (2H, =CH), 9.08 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 75.47 МГц);  $\delta$ , м.д.: 25.90, 28.72, 29.02, 29.79, 36.12, 49.26, 113.55, 117.80, 122.07, 122.65, 124.01, 126.33, 136.90. ИК-спектр (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3157, 3121, 3092 (плечо), 2935, 2862, 1573, 1468, 1431, 1347, 1329, 1226, 1175, 1132, 1051, 843, 789, 762, 740, 652, 611, 599, 569, 508, 406. Брутто-формула  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4\text{O}_8$ , молекулярная масса 850.74. Вычислено, мас. %:

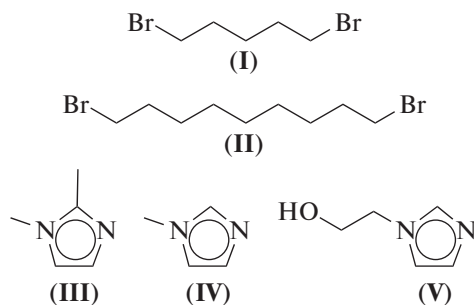


Рис. 1. Производные имидазола и  $\alpha,\omega$ -дибромалканы, используемые в синтезе ИЖ 1–6.

C 29.65, H 3.55, N 9.88, F 26.80, S 15.08. Найдено, мас. %: C 29.50, H 3.72, N 9.66, F 26.77, S 14.84.

#### Бис(трифторметилсульфонил)имид

1,9-бис(1'-(2"-гидроксиэтил)имидазолий-3'-ил)нонана (6). Выход ИЖ 6 составил 87%. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (ДМСО- $d_6$ , 300.13 МГц);  $\delta$ , м.д.: 1.28 м (10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.79 м (4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 м (4H,  $\text{HOCH}_2$ ), 4.20 м (8H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-N} + \text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$ ), 5.16 м (2H, OH), 7.73 м (2H, =CH), 7.75 с (2H, =CH), 9.13 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (ДМСО- $d_6$ , 75.47 МГц);  $\delta$ , м.д.: 25.91, 28.71, 29.04, 29.84, 49.23, 52.14, 59.69, 113.54, 117.80, 122.07, 122.55, 123.20, 126.33, 136.70. ИК-спектр (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3536, 3152, 3116, 3097, 2935, 2862, 1564, 1470, 1449, 1346, 1328, 1226, 1178, 1132, 1050, 943, 872, 843, 790, 763, 740, 653, 611, 599, 569, 509, 429, 406. Брутто-формула  $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{F}_{12}\text{S}_4\text{O}_8$ , молекулярная масса 878.80. Вычислено, мас. %: C 31.44, H 3.90, N 9.56, F 25.94, S 14.59. Найдено, мас. %: C 31.19, H 4.08, N 9.37, F 25.91, S 14.41.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для использования в качестве теплоносителя в вакууме ИЖ должны обладать высокой термической устойчивостью, низкой температурой плавления (стеклования), низкой вязкостью и низкой летучестью. Однако, снижение летучести и увеличение термостойкости дикатионных ИЖ за счет усиления межмолекулярного взаимодействия по сравнению с монокатионными жидкостями приводит одновременно к увеличению их вязкости и повышению температуры плавления. Получение ИЖ, обладающих необходимым для теплоносителей набором свойств, является оптимизационной задачей.

В качестве объектов исследования были выбраны ИЖ с  $\text{Tf}_2\text{N}$ -анионом с различными заместителями в катионах имидазолия (рис. 1). Известно, что подобные ИЖ характеризуются высокой термической устойчивостью и низкой

вязкостью, которую обеспечивает объемный фторсодержащий анион. Наиболее изучены дикатионные ИЖ на основе 1-метилимидазола с полиметиленовыми линкерами различной длины [44, 53]. Поскольку свойства ИЖ определяются их межмолекулярным взаимодействием, основной вклад в которое вносит межионное взаимодействие, природа заместителей в катионе имидазолия оказывает заметное влияние на свойства ИЖ. Катионы на основе 1-метилимидазола, в структуре которого присутствует подвижный атом водорода в положении 2, способны к дополнительному межмолекулярному взаимодействию вследствие образования водородных связей с анионом [54]. 1-(2'-Гидроксиэтил)имидазолий, имеющий еще и полярную OH-группу в алкильном заместителе помимо подвижного водорода, увеличивает межмолекулярное взаимодействие в ИЖ за счет, как минимум, образования водородных связей между гидроксильными группами. 1,2-Диметилимидазол не имеет полярных заместителей, и межмолекулярное взаимодействие в ИЖ на его основе определяется только межионным взаимодействием.

#### Особенности синтеза дикатионных ИЖ

Синтез дикатионных ИЖ проводили в две стадии (Схема 1). На первой стадии проводили реакцию кватернизации замещенных имидазолов 1,5-дибромпентаном или 1,9-дибромнонаном в ацетонитриле. Полученные дибромиды имидазолия – твердые вещества, обладающие высокой растворимостью в воде. На второй стадии для получения ИЖ с  $\text{Tf}_2\text{N}$ -анионом проводили ионный обмен дибромиды диимидазолия с  $\text{LiNTf}_2$  в воде, поскольку ИЖ с фторсодержащим  $\text{Tf}_2\text{N}$ -анионом в ней практически не растворяются. Все процессы хорошо изучены, проходят практически нацело и без образования побочных продуктов.

Результаты исследования свойств синтезированных ИЖ с  $\text{Tf}_2\text{N}$ -анионом представлены в табл. 1.

#### Агрегатное состояние ИЖ

Необходимое условие использования ИЖ в качестве теплоносителя – их жидкое агрегатное состояние в рабочем диапазоне температур, включающем и комнатную температуру. Температура плавления (стеклования) определяет нижний предел рабочего температурного интервала ИЖ-теплоносителя. Переход от монокатионных ИЖ к дикатионным, т.е. введение в структуру ионной жидкости второй ионной пары резко повышает вероятность твердого агрегатного состояния таких соединений. Для снижения температуры плавления дикатионных имидазолиевых ИЖ используют обычно объемные анионы с делокализованным зарядом, в частности, бис(трифтор-

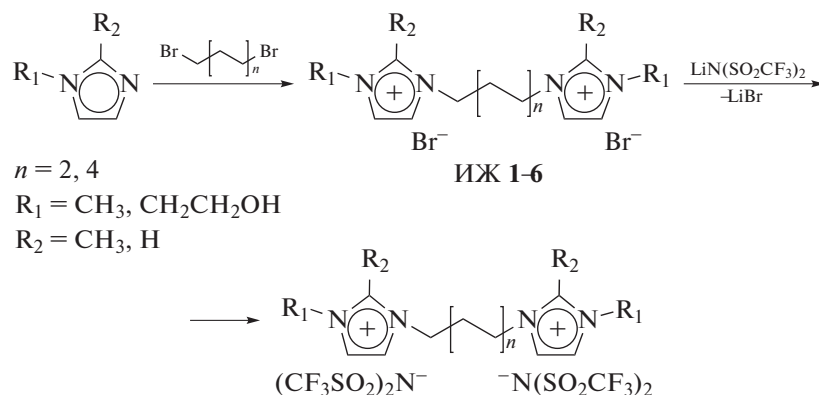


Схема 1. Синтез дикатионных ионных жидкостей.

метилсульфонил)имид-анион [44]. На первом этапе изучения свойств синтезированных ИЖ методом ДСК были определены их температуры плавления (стеклования). Результаты исследования представлены в табл. 1. Из шести полученных ИЖ только одна представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 77°С (ИЖ 1), остальные пять ИЖ при комнатной температуре – вязкие жидкости. Твердое агрегатное состояние ИЖ 1 объясняется присутствием метильных групп в положениях 1 и 2 катиона имидазолия, затрудняющих внутримолекулярное вращение вследствие стерического эффекта. Увеличение длины линкера от C<sub>5</sub> (ИЖ 1) до C<sub>9</sub> (ИЖ 4) препятствует кристаллизации ИЖ, в результате чего ИЖ 4 характеризуется только температурой стеклования –44°С. Присутствие в структуре катиона имидазолия подвижного атома водорода в положении 2, способного к образованию водородных связей с анионом [54], оказывает аналогичное влияние на процесс кристаллизации (ИЖ 1 и 2). Введение в структуру катиона гидроксильной группы не оказывает существенного влияния на температуру стеклования ИЖ. Изменение температуры стеклования на 4–5 К для ИЖ 3 и 6 по

сравнению с ИЖ 2 и 5 соответственно объясняется, по-видимому, взаимодействием гидроксильных групп между собой. Увеличение длины линкера от C<sub>5</sub> до C<sub>9</sub> в структуре ИЖ 2 и 5 снижает температуру стеклования всего на 3 К, т.е. практически также не оказывает влияния. Однако, это различие увеличивается до 12 К в случае ИЖ 3 и 6 с катионами имидазолия без метильной группы в положении 2 и с гидроксильными группами. Объясняется это, скорее всего, снижением межмолекулярного взаимодействия ОН-групп с увеличением длины линкера. Таким образом, удлинение линкера и присутствие в структуре катиона полярных групп, способных к межмолекулярному взаимодействию, препятствует кристаллизации и позволяет получать ИЖ, находящиеся в жидком агрегатном состоянии при комнатной температуре.

#### Термическая стойкость ИЖ

Температура деструкции определяет верхний предел рабочего температурного интервала ИЖ-теплоносителя. Для исследования термостойкости ИЖ использовали термогравиметрический

Таблица 1. Свойства дикатионных ИЖ с полиметиленовым линкером

ИЖ	Структура ИЖ	T <sub>дестр</sub> <sup>*</sup> , °С	T <sub>пл</sub> , °С	Летучесть, мг/(ч см <sup>2</sup> ) при 220°С <sup>***</sup>
1	[MMIm] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	450	77	0.03
2	[MНIm] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	439	–56 <sup>**</sup>	0.11
3	[НОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> НIm] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> (Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	430	–51 <sup>**</sup>	0.05
4	[MMIm] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> (Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	436	–44 <sup>**</sup>	0.05
5	[MНIm] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> (Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	428	–59 <sup>**</sup>	0.19
6	[НОСН <sub>2</sub> СН <sub>2</sub> НIm] <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> (Tf <sub>2</sub> N) <sub>2</sub>	426	–63 <sup>**</sup>	0.03

\* ТГА, аргон.

\*\* T<sub>стекл</sub>, аргон.

\*\*\* вакуум ~ 0.013 Па.

**Таблица 2.** Значения вязкости ( $\eta$ ) при 30°C и параметры уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера для дикатионных ИЖ ( $\ln \nu = b + a/(T - T_0)$ )

ИЖ	$\eta$ , сСт	$a$	$-b$	$T_0$
1	твердое агрегатное состояние при 30°C			
2	304	831.9	1.595	189.3
3	619	895.1	1.737	193.4
4	894	949.1	1.718	191.6
5	332	803.2	1.385	191.3
6	562	956.1	1.861	186.55

анализ (ТГА), широко применяющийся для быстрой оценки термической стабильности различных материалов, в том числе и ИЖ. Синтезированные дикатионные ИЖ характеризуются высокой термостойкостью и, по данным ТГА, имеют температуры разложения ( $T_{\text{дестр}}$ ) в диапазоне 430–450°C (табл. 1). ИЖ на основе катионов имидазола отличаются высокой температурой разложения [55]. Бис(трифторметилсульфонил)имиданион также относится к числу наиболее термически стабильных анионов, используемых для синтеза ИЖ [56]. Наибольшей термостойкостью характеризуется ИЖ 1 на основе 1,2-диметилимидазола, т.е. ИЖ, в катионе которой отсутствуют полярные заместители и подвижный водород в положении 2 катиона имидазолия. Наличие в структуре катиона подвижного атома водорода (ИЖ 2) снижает термическую устойчивость ИЖ 1 на 11 К. Введение в структуру ИЖ дополнительно еще и гидроксильной группы (ИЖ 3) снижает термостойкость ИЖ еще на 9К – до 430°C. Увеличение длины линкера с  $C_5$  до  $C_9$  уменьшает температуру деструкции ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола на 14° (ИЖ 1 и 4). Термостойкость ИЖ, синтезированных на основе 1-метилимидазола, в зависимости от длины линкера аналогично изменяется на 11 К (ИЖ 2 и 5). В случае ИЖ с гидроксильными группами в катионе имидазолия длина линкера практически не влияет на температуру разложения ИЖ, определенную методом ТГА. Таким образом, полученные ИЖ характеризуются высокой термостойкостью, которая снижается на 5–15 К при увеличении в структуре катиона числа метиленовых групп и введении в структуру катиона полярных заместителей.

#### *Кинематическая вязкость дикатионных ионных жидкостей*

ИЖ, предназначенные для использования в качестве теплоносителя, должны иметь низкие значения вязкости для обеспечения эффективной циркуляции в системе теплоотвода. Полученные дикатионные жидкости, не кристаллизующиеся в условиях эксперимента и имеющие

температуры стеклования в области от –40 до –60°C, характеризуются значениями кинематической вязкости от 300 до 900 сСт при 30°C (табл. 2). Наименьшими значениями вязкости ~300 сСт обладают дикатионные ИЖ, синтезированные на основе 1-метилимидазола (табл. 2, ИЖ 2 и 5). Гидроксилсодержащие ИЖ имеют средние значения вязкости ~600 сСт при 30°C (табл. 2, ИЖ 3 и 6). Самыми вязкими оказываются дикатионные ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола. Для ИЖ 4 значение кинематической вязкости при 30°C составляет ~900 сСт, а ИЖ 1 при этой температуре является кристаллической ( $T_{\text{пл}} = 77^\circ\text{C}$ , табл. 1). Высокие значения вязкости ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола, так же как и высокие температуры плавления, объясняются конформационными особенностями тризамещенного катиона имидазолия – дополнительные стерические эффекты, вносимые заместителем в положении 2, затрудняют внутримолекулярное вращение. Введение в структуру катиона гидроксиэтильной группы, способной образовывать водородные связи, приводит к увеличению вязкости ИЖ на 300 сСт (табл. 2, ИЖ 3 и 6). Повышение вязкости ИЖ при введении ОН-групп в структуру катиона наблюдалось и для монокатионных ИЖ, но различие в этом случае составляло ~100 сСт [57]. Увеличение длины полиметиленового линкера в исследованных ИЖ с  $C_5$  до  $C_9$  не оказывает значительного влияния на вязкость дикатионных ИЖ. Изменения составляют 30–50 сСт. Меньшее значение вязкости для ИЖ 6 по сравнению с ИЖ 3 объясняется нелинейной зависимостью вязкости дикатионных ИЖ от длины линкера [53, 58].

Температурные зависимости кинематической вязкости дикатионных ИЖ 2–6, представленные на рис. 2, хорошо аппроксимируются ( $R^2 > 0.99$ ) уравнением Фогеля–Таммана–Фулчера (табл. 2), описывающим температурные зависимости вязкости расплавов [59].

#### *Летучесть дикатионных ионных жидкостей*

Один из главных критериев оценки возможности использования ИЖ в качестве теплоносителей в вакууме – минимальная величина их испаряемости при высоких температурах (летучесть). Длительное время считалось, что ИЖ совершенно не летучи, но для них, как и для всех жидкостей, характерно определенное значение давления насыщенных паров (очень низкое, оценивается величинами ~  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  Па при 25°C [60]).

Низкая летучесть ИЖ определяется сильным (кулоновским) межмолекулярным взаимодействием. Увеличение числа ионных пар в структуре ИЖ значительно снижает летучесть. Введение полярных заместителей (ОН-групп, например) в катион приводит к возникновению дополнитель-

ного межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к уменьшению летучести ИЖ [57, 61, 62].

Классическим методом оценки летучести жидкостей, в том числе и ИЖ, служит метод Кнудсена, позволяющий определять давление их насыщенных паров [63, 64]. Однако, подобные измерения для дикатионных ИЖ часто проводятся на пределе чувствительности метода. В литературе имеется значительное количество работ, посвященных измерению летучести ИЖ более доступным термогравиметрическим методом (ТГА) [65, 66]. Термогравиметрические измерения летучести, проводимые в среде инертного газа (азот, аргон) или на воздухе, часто осложняются процессами термической или термоокислительной деструкции ИЖ, протекающими одновременно с испарением исследуемой жидкости. В последнее время появились статьи, посвященные исследованию летучести ИЖ более чувствительными методами – с применением кварцевых микровесов (QCM) [51, 67] и калориметрией, основанной на регистрации изменения теплоемкости капли ИЖ в результате испарения [68]. В нашей работе динамическая характеристика летучести (скорость испарения ИЖ с единицы поверхности) для синтезированных ИЖ измерялась гравиметрическим методом с помощью весов Мак-Бена, предназначенных для исследования адсорбционных и абсорбционных процессов. Чувствительность применяемых микровесов позволяет зафиксировать снижение массы навески ИЖ при заданной температуре в условиях заданного вакуума [43, 69].

Монокатионные ИЖ с  $Tf_2N$ -анионом и неполярными алкильными заместителями в катионе имидазолия характеризуются летучестью  $\sim 12$ – $30 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$ . Присутствие в катионе гидроксильных заместителей снижает летучесть монокатионных  $Tf_2N$ -ИЖ в 4–6 раз в зависимости от длины алкильного заместителя (до  $2$ – $8 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$ ) [57]. Введение в структуру ИЖ второй ионной пары снижает летучесть на два порядка – до  $0.03 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$  для дикатионной ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола (табл. 1, ИЖ 1). Замена 1,2-диметилимидазола на 1-метилимидазол, имеющий подвижный атом водорода в положении 2, приводит к увеличению летучести ИЖ почти на порядок – до  $0.1$ – $0.2 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$  (табл. 1, ИЖ 2 и 5). Это объясняется, по-видимому, образованием водородной связи между атомом водорода в положении 2 катиона имидазолия и  $Tf_2N$ -анионом [54], что приводит к снижению кулоновского взаимодействия между ионами ИЖ. Уменьшение межмолекулярного взаимодействия и объясняет увеличение летучести. Присутствие в катионе ИЖ наряду с подвижным атомом водорода еще и ОН-группы (ИЖ 3 и 6) компенсирует этот эффект дополнительным межмолекулярным взаимодействием между ОН-группами. Величины летуче-

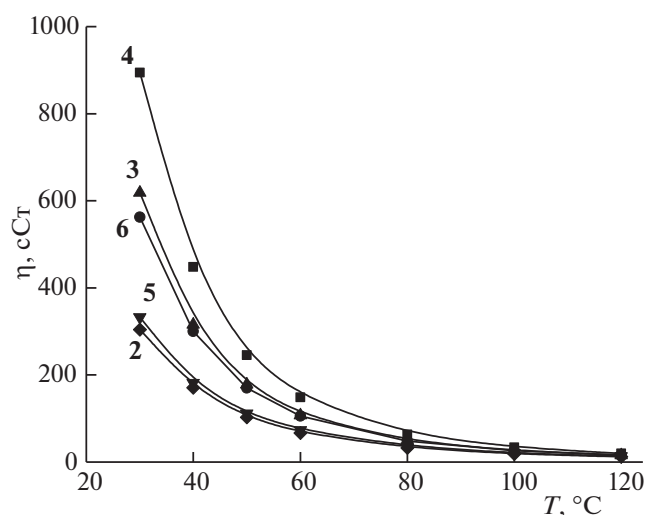


Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости ИЖ 2–6.

сти ИЖ с гидроксильными группами практически совпадают со значениями для ИЖ 1 ( $0.03$ – $0.05 \text{ мг ч}^{-1} \text{ см}^{-2}$ ). Влияние длины полиметиленового линкера на летучесть заметно только для ИЖ с незамещенным положением 2 в катионе имидазолия – ИЖ 2 и 5. Подобное увеличение летучести можно объяснить снижением кулоновского взаимодействия в ИЖ из-за увеличения расстояния между катионными центрами и/или увеличением вклада процессов термической деструкции в наблюдаемое в эксперименте изменение массы при близкой скорости конгруэнтного испарения. Таким образом, на летучесть дикатионных ИЖ оказывает влияние как длина линкера, так и природа заместителей в катионе.

Таким образом, исследование свойств бис(трифторметилсульфонил)имидных дикатионных ИЖ на основе имидазола с заместителями различной природы и различной длины линкера между катионными центрами показало, что природа заместителя в катионе значительно влияет на весь комплекс свойств ИЖ. Длина линкера оказывает меньшее влияние на свойства дикатионных ИЖ. Введение в структуру ИЖ полярных заместителей заметно снижает их термическую устойчивость (от  $450$  до  $430^\circ\text{C}$ ) и способность к кристаллизации и оказывает разнонаправленное влияние на их вязкость и летучесть в вакууме. При практически одинаковой термической устойчивости ( $>400^\circ\text{C}$ ) моно- и дикатионных ИЖ летучесть дикатионных ИЖ оказывается на два порядка ниже летучести структурно близких монокатионных ИЖ. Снижение летучести дикатионных ИЖ при наличии полярных заместителей в катионе имидазола может быть связано со снижением их термической устойчивости при одинаковой скорости конгруэнтного испарения.

В результате проведенных исследований получены имидазолиевые дикатионные ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом, обладающие оптимальным набором свойств для использования в качестве теплоносителей в вакууме: рабочим температурным интервалом  $\sim 490^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{стекл}} \sim (-55 - T_{\text{дестр}}) \sim 435^\circ\text{C}$ ), вязкостью 300–330 сСт при  $30^\circ\text{C}$  и летучестью 0.1–0.2 мг ч<sup>-1</sup>см<sup>-2</sup>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Padinhattath S.P., Chenthamara B., Gardas R.L.* // Acta Innovations. 2021. № 38. P. 62 (<https://doi.org/>) <https://doi.org/10.32933/ActaInnovations.38.6>
2. *Poonam G., Singh R.* Applications of Ionic Liquids in Organic Synthesis. In book: Applications of Nanotechnology for Green Synthesis. Inamuddin, Abdullah M. Asiri Editors. Switzerland AG Springer Nature. Switzerland 2020. P. 41–62. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-44176-0>
3. *Itoh T.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 10567. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00158>
4. Chemistry Open. 2021. V. 10. № 2. P. 56–304. Special Issue: Material Synthesis in Ionic Liquids (<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/toc/21911363/2021/10/2>).
5. *Montalban M.G., Carissimi G., Lozano-Pérez A.A. et al.* Biopolymeric Nanoparticle Synthesis in Ionic Liquids. In book: Recent Advances in Ionic Liquids. Mohammed Muzibur Rahman Editor. IntechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.78766> <https://www.intechopen.com/chapters/62097>.
6. *Verma K., Sharma A., Badru R.* // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2021. V. 4. 100060. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100060>
7. *Brzeczek-Szafran A., Wicławik J., Barteczko N. et al.* // Green Chem. 2021. V. 23. P. 4421. <https://doi.org/10.1039/d1gc00515d>
8. *Watanabe M., Thomas M.L., Zhang S. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 7190. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00504>
9. *Yang Q., Zhang Z., Sun X.-G. et al.* // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. P. 2020. <https://doi.org/10.1039/C7CS00464H>
10. *Ventura S.P.M., Silva F.A., Quental M.V. et al.* // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 6984. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00550>
11. *Guo J., Tucker Z.D., Wang Y. et al.* // Nature Comm. 2021. V. 12. P. 437. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20706-y>
12. *Guo H., Victoria P.I.* Ionic Liquids as High-Performance Lubricants and Lubricant Additives. In book: Ionic Liquids – Thermophysical Properties and Application. IntechOpen. 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96428>. <https://www.intechopen.com/online-first/75516>
13. *Cai M., Yu Q., Liu W., Zhou F.* // Chem. Soc. Rev. 2020. V. 49. P. 7753. <https://doi.org/10.1039/d0cs00126k>
14. *Ren J., Zheng L., Wang Y. et al.* // Colloids and Surfaces A. 2018. V. 556. P. 239. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.038>
15. *Tsurumaki A., Iwata T., Tokuda M. et al.* // Electrochim. Acta. 2019. V. 308. P. 115. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.031>
16. *Chauhan A.K., Srivastava S.K., Singh S.* Chapter “Lignin Depolymerization Strategy and Role of Ionic Liquids”. In book: Bioenergy Research: Integrative Solution for Existing Roadblock. Editors M. Srivastava, N. Srivastava, R. Singh. 2020 Springer Nature. Switzerland AG. P. 157–173. [https://doi.org/10.1007/978-981-16-1888-8\\_8](https://doi.org/10.1007/978-981-16-1888-8_8)
17. *Kamimura A., Shiramatsu Y., Kawamoto T.* // Green Energy & Environmen. 2019. V. 4. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.002>
18. *Weldemhret T.G., Banares A.B., Ramos K.R.M. et al.* // Renewable Energy. 2020. V. 152. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.01.054>
19. *Yu G., Dai C., Wu B. et al.* // Green Energy & Environment. 2021. V. 6. P. 350–362. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.10.022>
20. *Oladosu T.L., Baheta A.T., Oumer A.N.* // Int. J. Energy Res. 2021. V. 45. P. 8420. <https://doi.org/10.1002/er.6482>
21. *Ren F., Wang J., Xie F. et al.* // Green Chem. 2020. V. 22. P. 2162. <https://doi.org/10.1039/c9gc03738a>
22. *Zhao L., Liu H., Du Y. et al.* // New J. Chem. 2020. V. 44. 15410. <https://doi.org/10.1039/d0nj01478h>
23. *Pedro S.N., R. Freire C.S., Silvestre A.J.D., Freire M.G.* // Encyclopedia. 2021. V. 1. P. 324. <https://doi.org/10.3390/encyclopedia1020027>
24. *Silva A.T., Teixeira C., Marques E.F. et al.* // ChemMedChem. 2021. V. 16. P. 1 (doi.org/) <https://doi.org/10.1002/cmde.202100215>
25. *El-Hefnawy M.E., Atta A.M., El-Newehy M., Ismail A.I.* // J. Materials Research and Technology. 2020. V. 9. P. 14682. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.10.038>
26. *Rena Y., Zhaib Y., Wub L. et al.* // Colloids and Surfaces A. 2021. V. 609. P. 125678. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125678>
27. *Nandwani S.K., Malek N.I., Chakraborty M., Gupta S.* // Energy Fuels. 2020. V. 34. P. 6544. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00343>
28. *Butt H.S., Lethesh K.C., Fiksdah A.* // Separation and Purification Technology. 2020. V. 248. P. 116959. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116959>
29. *Liu H., Xu H., Hua M. et al.* // Fuel. 2020. V. 260. P. 116200. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116200>
30. *Bouarab A.F., Harvey J.-P., Robelin C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 733. <https://doi.org/10.1039/D0CP005787H>
31. *Lin Y.-J., Hossain N., Chen C.-C.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 329. P. 115524. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115524>



32. *Nasirpoura N., Mohammadpourfarda M., Heris S.Z.* // Chem. Eng. Research and Design. 2020. V. 160. P. 264. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.06.006>
33. *Greer A.J., Jacquemin J., Hardacre C.* // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 5207. <https://doi.org/10.3390/molecules25215207>
34. *Van Valkenburg M.E., Vaughn R.L., Williams M., Wilkes J.S.* // *Thermochimica Acta*. 2005. V. 425. P. 181. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.11.013>
35. *Nancarrow P., Mohammed H.* // *ChemBioEng Rev.* 2017. V. 4. P. 1. <https://doi.org/10.1002/cben.201600021>
36. *Meikandan M., Kumar P.G., Sundarraj M., Yogaraj D.* // *Int. J. Ambient Energy*. 2020. V. 41. P. 911. <https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1492449>
37. *Chao L., Niu T., Gu H. et al.* // *Research*. 2020. V. 2020., 2616345. <https://doi.org/10.34133/2020/2616345>
38. *Meikandan M., Kumar P.G., Sundarraj M., Yogaraj D.* // *Int. J. Ambient Energy*. 2018. V. 39. P. 1. <https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1492449>
39. *Ariyadi H.M., Giannetti N., Yamaguchi S., Saito K.* Comparative Analysis of Ionic Liquids as Sorptive Media for Absorption Cooling Systems. ICR 2019 – 25th IIR International Congress of Refrigeration. Editor V. Minea. In: book Refrigeration Science and Technology. V. 2019–August. P. 1335–1342. International Institute of Refrigeration 2019. <https://doi.org/10.18462/iir.icr.2019.1033>
40. *Becker T.M., Wang M., Kabra A. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 5442. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00442>
41. *Tomida D.* Thermal Conductivity of Ionic Liquids. Chapter 2 in book edited by A. Shahzad “Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies”. IntechOpen. 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.76559>
42. *Minea A.A., Murshed S.M.S.* // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 1039 (<https://doi.org/10.3390/nano11041039>)
43. *Krasovskiy V.G., Kapustin G.I., Gorbatsevich O.B. et al.* // *Molecules*. 2020. V. 25. P. 2949. <https://doi.org/10.3390/molecules25122949>
44. *Shirota H., Mandai T., Fukazawa H., Kato T.* // *J. Chem. Eng. Data*. 2011. V. 56. P. 2453. <https://doi.org/10.1021/jc2000183>
45. *Zhang H., Liu J., Li M., Yang B.* // *J. Mol. Liquids*. 2018. V. 269. P. 738. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.037>
46. *Baltazar Q.Q., Chandawalla J., Sawyer K., Anderson J.L.* // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Eng. Asp.* 2007. V. 302. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.02.012>
47. *Kumar H., Kaur G.* // *Frontiers in Chemistry*. 2021. V. 9. P. 667941. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.667941>
48. *Agostinho D.A.S., Jesus A.R., Silva A.B.P. et al.* // *J. Pharm. Sci.* 2021. V. 110. P. 2489. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2021.01.014>
49. *Perez S.A., Montalban M.G., Carissimi G. et al.* // *J. of Hazardous Mater.* 2020. V. 385. P. 121513. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121513>
50. *Kuhn B.L., Osmari B.F., Heinen T.M. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 308. P. 112983. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112983>
51. *Zaitsau D.H., Ludwig R., Verevkin S.P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021. V. 23. P. 7398. <https://doi.org/10.1039/d0cp05439a>
52. *Ingenmey J., von Domaros M., Perlt E. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2018. V. 148. P. 193822. <https://doi.org/10.1063/1.5010791>
53. *Xuzhao Y., Jun W., Yun F.* // *Progress in Chemistry*. 2016. V. 28. P. 269. <https://doi.org/10.7536/PC150904>
54. *Haddad B., Kiefer J., Brahim H. et al.* // *Appl. Sci.* 2018. V. 8. P. 1043. <https://doi.org/10.3390/app8071043>
55. *Cao Y., Mu T.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. V. 53. P. 8651. <https://doi.org/10.1021/ie5009597>
56. *Ramenskaya L., Grishina E.P., Kudryakova N.* // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 272. P. 759. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.005>
57. *Красовский В.Г., Черникова Е.А., Глухов Л.М. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. С. 1851. <https://doi.org/10.1134/S0036024418120245>
58. *Mandai T., Imanari M., Nishikawa K.* // *Chem. Phys. Lett.* 2012. V. 543. P. 72. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.06.026>
59. *Solution Chemistry Research Progress*. Ed. D.V. Bostrelli. New York: Nova Science, 2011.
60. *Bier M., Dietrich S.* // *Mol. Phys.* 2010. V. 108. P. 211. <https://doi.org/10.1080/00268971003604609>
61. *Krasovskiy V.G., Chernikova E.A., Glukhov L.M. et al.* // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. P. 605. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.022>
62. *Armstrong J.P., Hurst C., Jones R.G. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 982. <https://doi.org/10.1039/b615137j>
63. *Chilingarov N.S., Medvedev A.A., Deyko G.S. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016, V. 657. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.05.015>
64. *Rocha M.A.A., Coutinho J.A.P., Santos L.M.N.B.F.* // *J. Chem. Phys.* 2014. V. 141. P. 134502. <https://doi.org/10.1063/1.4896704>
65. *Maton C., De Vos N., Stevens C.V.* // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 5963. <https://doi.org/10.1039/c3cs60071h>
66. *Liu L., Zhao Y., Wu J. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2021. V. 323. P. 115007. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115007>
67. *Zaitsau D.H., Verevkin S.P.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2021. V. 647. P. 547. <https://doi.org/10.1002/zaac.202000473>
68. *Ahrenberg M., Beck M., Neise C.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 21381. <https://doi.org/10.1039/c6cp01948j>
69. *Krasovskiy V.G., Kapustin G.I., Glukhov L.M. et al.* // *Mendeleev Commun.*, 2020. V. 30. P. 114. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.01.038>