ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1262–1271

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК: 547-38+544.032.76

ДИКАТИОННЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ С ЛИНКЕРОМ ЭФИРНОЙ ПРИРОДЫ

© 2023 г. В. Г. Красовский[a,*], Г. И. Капустин[a], Л. М. Глухов[a], Е. А. Черникова[a], Л. М. Кустов[a,b]

[a] *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, 119991 Москва, Россия*

[b] *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия*

**e-mail: miyusha@mail.ru*

Поступила в редакцию 07.04.2023 г.
После доработки 07.04.2023 г.
Принята к публикации 11.04.2023 г.

Синтезированы бис(трифторметилсульфонил)имидные дикатионные ионные жидкости с линкером эфирной природы между катионами имидазолия. Изучена их термическая стабильность, измерены температуры плавления, вязкость и летучесть в вакууме. Проведен сравнительный анализ свойств синтезированных ионных жидкостей с линкерами эфирной природы со свойствами ионных жидкостей аналогичной структуры, но с линкерами полиметиленовой природы.

Ключевые слова: дикатионные ионные жидкости, эфирный линкер, замещенный имидазол, летучесть в вакууме, термостойкость, вязкость

DOI: 10.31857/S0044453723090108, **EDN:** XKFZEM

Высокая полярность, незначительная летучесть, высокая термическая стабильность, высокая ионная проводимость, низкая температура плавления и возможность направленного дизайна структур – целый ряд особенностей, обеспечивающих большой интерес к ионным жидкостям [1–3]. Ионные жидкости (ИЖ) считаются уникальными растворителями в органическом синтезе [4], катализе [5], электрохимии [6, 7], разделении металлов [8, 9] и газов [10], переработке биомассы [11], трибологии [12] и устройствах накопления и хранения энергии [13, 14]. Интенсивно ведутся исследования применения ИЖ в медицине, в частности для лабораторной диагностики и доставки лекарственных препаратов [15–17]. В настоящее время ИЖ уже используются для утилизации пластиков [18], переработки хитина [19] и очистки нефти [20–23]. Ионные жидкости нашли свое применение в таких актуальных областях “зеленых” технологий, как утилизация CO_2 [24, 25] и хранение водорода [26, 27]. Из-за огромного числа возможных вариантов сочетаний катионов и анионов ИЖ, интенсивно развивается область направленного дизайна структур ИЖ и прогнозирования их свойств [28–30]. Прогнозируется значительный рост размера рынка ионных жидкостей в ближайшие годы. Ожидается, что к 2030 году доходы мирового рынка ионных жидкостей увеличатся на 7117 миллионов долларов США, а среднегодовой темп роста составит 18.2% в период с 2022 по 2030 год [31].

Дикатионные имидазолиевые ИЖ отличаются от монокатионных ИЖ аналогичной структуры ярко выраженными специфическими свойствами – большей термостойкостью [32, 33] и электрохимической стабильностью [34, 35], меньшей летучестью [36, 37] и токсичностью [38]. Введение в структуру ИЖ второй пары ионов приводит также к увеличению вязкости и повышению температуры плавления/стеклования [39, 40].

Настоящая статья посвящена синтезу и исследованию свойств дикатионных ИЖ с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом (Tf_2N^-) на основе замещенных имидазолов, отличающихся различной способностью их катионов участвовать в межмолекулярных взаимодействиях, и оценке влияния на их свойства алкоксиалкильных (эфирных) линкеров различной длины (рис. 1). Обсуждение свойств дикатионных ИЖ с эфирным линкером проводили, сопоставляя экспериментальные данные для дикатионных ИЖ с эфирными линкерами с данными для ИЖ аналогичного строения, но с полиметиленовыми линкерами.

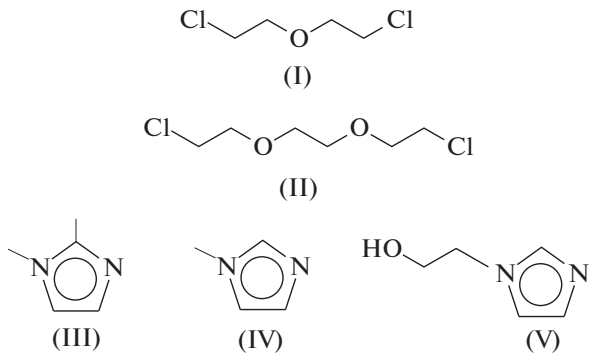


Рис. 1. Производные имидазола и простые дигалогенэфиры, используемые в синтезе ИЖ **1**–**6**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы, приборы и реактивы

^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектры измеряли на ЯМР-спектрометре Bruker AM-300. Термогравиметрический анализ проводили на приборе Derivatograph-C (MOM, Венгрия) в атмосфере аргона при скорости нагревания 10 K мин$^{-1}$ (масса образцов ~20 мг). Температуру стеклования определяли методом ДСК с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC-822e (Меттлер-Толедо, Швейцария) в интервале температур от –100 до 100°C при скорости нагревания образцов 10 K мин$^{-1}$ в атмосфере аргона. ИК-спектры на отражение измеряли на ИК-Фурье спектрометре Nicolet iS50 с встроенной приставкой НПВО (ATR, кристалл – алмаз), на пропускание – на ИК-Фурье спектрометре Nicolet Protégé 460. Условия измерения ИК-спектров: разрешение – 4 см$^{-1}$, число сканирований – 32. Измерение кинематической вязкости проводили с помощью вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0.8 мм. Вискозиметр калибровали при 25°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 (~0.2 г) помещали в кварцевую чашечку, закрепленную на подвижном конце спирали весов. Площадь поверхности жидкости составляла 1.7 см^2. Гильза с образцом помещалась в термостатируемый алюминиевый блок. Растяжение спирали определяли по изменению положения реперов с помощью катетометра КМ-8 с точностью ±0.02 мм. Использованная спираль имела чувствительность 0.3709 мм/мг. Вакуумирование установки осуществлялось при помощи диффузионного насоса. Перед измерениями образцы подвергались осушке до постоянного веса (~15 ч) в вакууме не менее 10^{-4} мм рт. ст. при 100°C непосредственно в установке.

1-Метилимидазол (99%), 1,2-диметилимидазол (98%), N-(2-гидроксиэтил)имидазол, 2,2'-дихлордиэтиловый эфир (99%), 1,2-бис(2-хлорэтокси)этан (97%), бис(трифторметилсульфонил)имид лития (99%) были приобретены у фирм Fluorochem, 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 предварительно были абсолютированы над CaH_2 и перегнаны.

Общая методика синтеза дикатионных ионных жидкостей

Кватернизация замещенных имидазолов симметричными дигалогенэфирами. Кватернизацию алкилзамещенного имидазола дигалогенэфирами (2,2'-дихлордиэтиловый эфир и 1,2-бис(2-хлорэтокси)этан) проводили в ацетонитриле (50%-ный раствор) при стехиометрическом соотношении (2:1) исходных реагентов в течение 72 ч при температуре кипения растворителя. Затем ацетонитрил отогнали в вакууме, а полученный кристаллический осадок хлорида имидазолия промыли толуолом и высушили в вакууме.

Анионный обмен. К полученной на первой стадии соли прибавили 30% водный раствор $LiNTf_2$, взятый с 10% избытком. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч на магнитной мешалке. Полученную ИЖ экстрагировали дихлорметаном, после чего органическую фазу промывали водой до отрицательной реакции промывных вод на хлорид-анион с нитратом серебра. Удаление воды из полученной ИЖ проводили путем азеотропной отгонки абсолютированного дихлорметана (100 мл/1 г ИЖ) в среде аргона. Затем полученные ИЖ сушили в вакууме при 60°C в течение 3 часов.

*Бис(трифторметилсульфонил)имид 2,2'-бис(1,2-диметилимидазолий-3-ил)этилового эфира (**1**).* Выход 93%. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц); δ, м.д.: 2.54 с (6H, CH_3), 3.72 м (4H, OCH_2), 3.76 с (6H, CH_3), 4.29 м (4H, NCH_2), 7.51 м (2H, =CH), 7.59 м (2H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6, 75.47 МГц); δ, м.д.: 9.66, 35.13, 47.81, 68.65, 113.46, 117.80, 122.06, 122.52, 126.41, 145.12. ИК-спектр (ATR, см$^{-1}$): 3186, 3153, 3099, 2964, 2918, 2887, 1593, 1543, 1462, 1417, 1346, 1334, 1225, 1170, 1135, 1099, 1076, 1048, 924, 760, 738, 719, 669, 656, 612, 567. Брутто-формула $C_{18}H_{24}O_9N_6F_{12}S_4$, молекулярная масса 824.66. Вычислено, мас. %: C 26.22, H 2.93, N 10.19, F 27.65, S 15.55. Найдено, мас. %: C 26.11, H 3.01, N 10.10, F 27.67, S 15.51.

*Бис(трифторметилсульфонил)имид 2,2'-бис(1-метилимидазолий-3-ил)этилового эфира (**2**).* Вы-

ход 96%. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц); δ, м.д.: 3.76 м (4H, OCH_2), 3.86 с (6H, CH_3), 4.35 м (4H, NCH_2), 7.64 м (2H, =CH), 7.66 м (2H, =CH), 9.01 с. (2H, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6, 75.47 МГц); δ, м.д.: 36.14, 49.06, 68.46, 113.52, 117.78, 122.05, 123.09, 123.70, 126.31, 137.23. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см$^{-1}$): 3161, 3124, 2968, 2885, 1567, 1453, 1352, 1192, 1136, 1058, 840, 790, 741, 653, 616, 571, 511. Брутто-формула $C_{16}H_{20}O_9N_6F_{12}S_4$, молекулярная масса 796.61. Вычислено, мас. %: C 24.12, H 2.53, N 10.55, F 28.62, S 16.10. Найдено, мас. %: C 24.08, H 2.59, N 10.47, F 28.60, S 16.05.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 2,2′-бис[1-(2-гидроксиэтил)-2-метилимидазолий-3-ил]этилового эфира (3). Выход 83%. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц); δ, м.д.: 3.78 м (8H, OCH_2), 4.23 м (4H, NCH_2), 4.37 м (4H, NCH_2), 5.19 м (2H, OH), 7.64 м (2H, =CH), 7.70 м (2H, =CH), 9.05 с. (2H, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6, 75.47 МГц); δ, м.д.: 49.08, 52.12, 59.66, 68.53, 113.53, 117.79, 122.06, 122.93, 126.32, 137.06. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см$^{-1}$): 3543, 3156, 3119, 2964, 2890, 1567, 1449, 1352, 1198, 1139, 1057, 920, 843, 791, 763, 741, 655, 617, 572, 512. Брутто-формула $C_{18}H_{24}O_{11}N_6F_{12}S_4$, молекулярная масса 856.66. Вычислено, мас. %: C 25.24, H 2.82, N 9.81, F 26.61, S 14.97. Найдено, мас. %: C 25.11, H 2.89, N 9.76, F 26.64, S 14.93.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-бис[2-(1,2-диметилимидазолий-3-ил)этокси]этана (4). Выход 94%. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц); δ, м.д.: 2.67 м (6H, CCH_3), 3.51 с (4H, OCH_2CH_2O), 3.70 м (4H, OCH_2), 3.77 с (6H, NCH_3), 4.30 м (4H, NCH_2), 7.57 м (2H, =CH), 7.61 м (2H, =CH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6, 75.47 МГц); δ, м.д.: 9.73, 35.15, 48.04, 68.90, 70.00, 113.87, 117.80, 121.68, 122.07, 122.65, 126.32, 145.26. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см$^{-1}$): 3188, 3152, 3095, 3031, 2960, 2908, 2879, 1592, 1540, 1519, 1455, 1422, 1352, 1199, 1138, 1056, 928, 831, 790, 741, 669, 617, 571, 512. Брутто-формула $C_{20}H_{28}O_{10}N_6F_{12}S_4$, молекулярная масса 868.72. Вычислено, мас. %: C 27.65, H 3.25, N 9.68, F 26.24, S 14.76. Найдено, мас. %: C 27.55, H 3.32, N 9.61, F 26.21, S 14.73.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-бис[2-(1-метилимидазолий-3-ил)этокси]этана (5). Выход 91%. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц); δ, м.д.: 3.55 с (4H, OCH_2CH_2O), 3.75 м (4H, OCH_2), 3.87 с (6H, NCH_3), 4.34 м (4H, NCH_2), 7.67 м (4H, =CH), 9.05 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6, 75.47 МГц); δ, м.д.: 36.11, 49.21, 68.58, 69.81, 113.53, 117.79, 122.05, 123.06, 123.78, 126.32, 137.20. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см$^{-1}$): 3160, 3123, 2964, 2923, 2880, 1575, 1454, 1430, 1352, 1193, 1137, 928, 833, 790, 762, 741, 704, 653, 617, 571, 511. Брутто-формула $C_{18}H_{24}O_{10}N_6F_{12}S_4$, молекулярная масса 840.66. Вычислено, мас. %: C 25.72, H 2.88, N 10.00, F 27.12, S 15.25. Найдено, мас. %: C 25.63, H 2.98, N 9.65, F 27.10, S 15.27.

Бис(трифторметилсульфонил)имид 1,2-бис[2-(1-(2-гидроксиэтил)имидазолий-3-ил)этокси]этана (6). Выход ИЖ **6** составил 85%. Спектр ЯМР ^{1}H (ДМСО-d_6, 300.13 МГц); δ, м.д.: 3.55 с (4H, OCH_2CH_2O), 3.76 м (8H, OCH_2), 4.24 м (4H, NCH_2), 4.35 м (4H, NCH_2), 5.18 м (2H, OH), 7.74 м (4H, =CH), 9.07 с (2H, NCHN). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО-d6, 75.47 МГц); δ, м.д.: 49.21, 52.12, 59.68, 68.57, 69.86, 113.52, 117.80, 122.06, 122.90, 126.32, 137.02. ИК-спектр (пленка на стекле KRS-5, см$^{-1}$): 3537, 3155, 3118, 3095, 3022, 2964, 2934, 2886, 1616, 1566, 1469, 1450, 1406, 1352, 1329, 1230, 1196, 1138, 1057, 935, 873, 833, 791, 763, 741, 692, 655, 617, 602, 571, 511. Брутто-формула $C_{20}H_{28}O_{12}N_6F_{12}S_4$, молекулярная масса 900.72. Вычислено, мас. %: C 26.67, H 3.13, N 9.33, F 25.31, S 14.24. Найдено, мас. %: C 26.59, H 3.22, N 9.28, F 25.33, S 14.22.

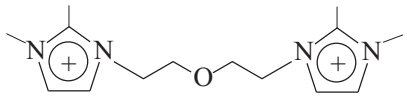
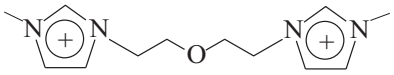
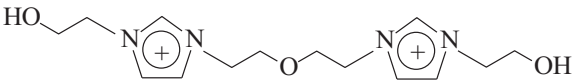
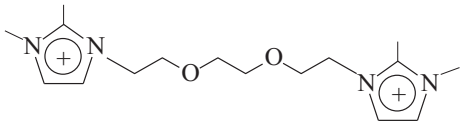
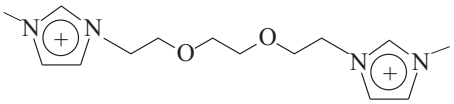
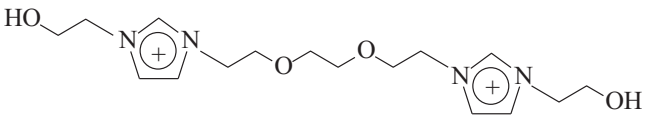
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Выбор объектов исследования обусловлен высокой термостойкостью катионов имидазолия и Tf_2N-анионов [41], а также низкой вязкостью ИЖ с фторированными анионами [39]. Различные заместители в катионах имидазолия приводят к различной способности катионов ИЖ к межмолекулярному взаимодействию. Катионы ИЖ на основе 1-метилимидазола (рис. 1, IV) способны к образованию водородных связей из-за наличия сравнительно подвижного атома водорода в положении 2 катиона имидазолия [42]. Введение в катион имидазолия 2-гидроксиэтильного заместителя (рис. 1, V) приводит к возможности дополнительного межмолекулярного взаимодействия с образованием водородных связей при участии OH-групп. Для катионов на основе 1,2-диметилимидазола (рис. 1, III) не характерно образование водородных связей.

Дикатионные ИЖ **1**–**6** (табл. 1) были синтезированы в две стадии (схема 1). На первом этапе замещенный имидазол кватернизовали дихлоралкановым эфиром в ацетонитриле при кипении реакционной смеси. Затем из полученных дихлоридов путем ионного обмена с бис(трифторметилсульфонил)имидом лития в водном растворе были получены соответствующие гидрофобные дикатионные ИЖ, обладающие низкой растворимостью в воде.

Агрегатное состояние ИЖ. Как уже отмечалось, переход от монокатионных ИЖ к дикатионным ионным жидкостям, т.е. введение в структуру ИЖ второй ионной пары, значительно повышает их склонность к кристаллизации. С целью получения имидазолиевых дикатионных ИЖ, ха-

Таблица 1. Структура дикатионных ИЖ с алкоксиалкильными линкерами

ИЖ	Структура катиона*
1	
2	
3	
4	
5	
6	

* Анион $(CF_3SO_2)_2N^-$.

рактеризующихся низкой температурой плавления, обычно используют объемные анионы с делокализованным зарядом, в частности, используемый в настоящей работе Tf_2N^- анион. В табл. 2 представлены результаты исследования синтезированных ИЖ **1**–**6** методом ДСК. Следует отметить, что из всех исследованных в данной работе ионных жидкостей, только ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола (**1**) является кристаллической при комнатной температуре ($T_{пл}$ = 72°C). ИЖ **2**–**6** представляют собой вязкие жидкости. Это отличие ИЖ **1** объясняется небольшой длиной линкера, а также дополнительными стерическими затруднениями, обусловленными наличием метильной группы в положении 2 катионов имидазолия, препятствующей внутримолекулярному вращению. ИЖ **2**, отличающаяся отсутствием заместителя в положении 2, характеризуется $T_{стекл}$ = –53°C (табл. 2). Несколько большая температура стеклования ИЖ **3** (–48°C) объясняется присутствием в катионе имидазолия заместителя

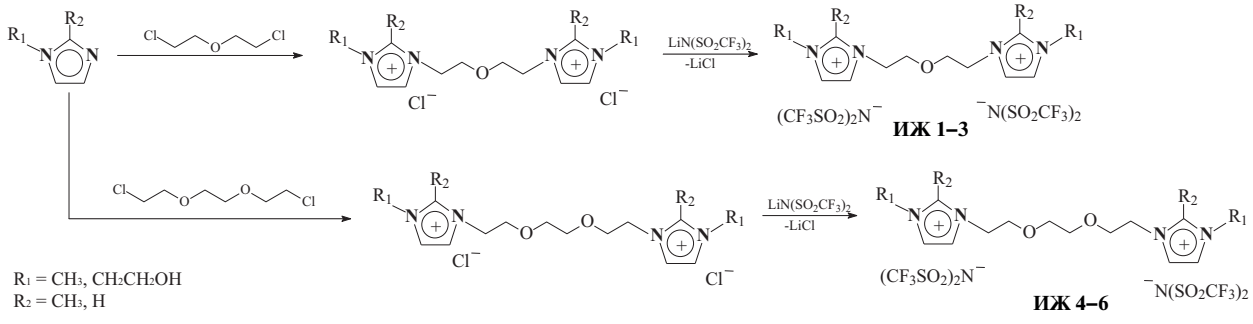


Схема 1. Синтез дикатионных ионных жидкостей с эфирным линкером.

Таблица 2. Теплофизические свойства и вязкость (η) дикатионных жидкостей с алкоксиалкильным линкером

ИЖ	$T_{дестр}$(5%)*, °C	$T_{стекл}$, °C	$\eta_{30°C}$, сСт
1	450	72**	–
2	426	−53	321
3	415	−48	598
4	435	−54	397
5	423	−58	204
6	424	−52	420

* ТГА, аргон.

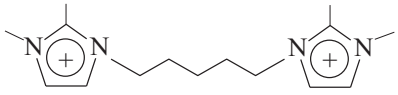
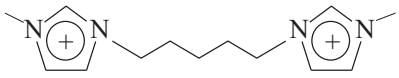
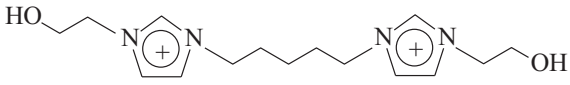
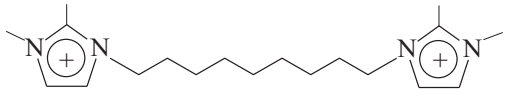
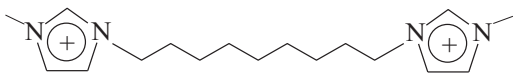
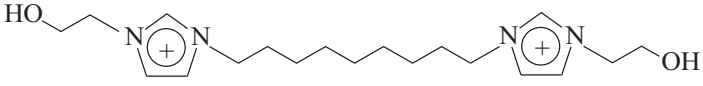
** $T_{пл}$.

с ОН-группой, обуславливающего дополнительные межмолекулярное взаимодействие (образование водородных связей) между катионами ИЖ. Увеличение длины линкера (рис. 1, I и II) приводит к снижению температуры стеклования дикатионных ИЖ. Ионная жидкость **4** на основе 1,2-диметилимидазола теряет способность кристаллизоваться и характеризуется $T_{стекл} = -54$°C. Температура стеклования ИЖ **5** и **6** при переходе к более длинному линкеру снижается на ~5°C (табл. 2).

Данные по температурам стеклования $T_{стекл}$, полученные нами, согласуются с данными, представленными в работе [43]. Для ионных жидкостей, аналогичных по строению ИЖ **2** и **5**, приведены температуры стеклования −49 и −52°C соответственно.

Сопоставление данных для ИЖ с линкером эфирной природы (табл. 2) с данными для дикатионных ИЖ аналогичного строения с полиметиленовыми линкерами (табл. 3 и 4 [44]) показывает, что природа линкера слабо влияет на температуру плавления/стеклования дикатионных ИЖ. Имидазолиевые дикатионные ИЖ, находящиеся при комнатной температуре в жидком агрегатном состоянии (табл. 2 и 4), независимо от природы линкера характеризуются $T_{стекл}$ в интервале от −60 до −45°C. Полученные данные объясняются высокой подвижностью связей C–C и C–O [45]. Однако, $T_{стекл}$ для всех ИЖ с алкоксиалкильным линкером на несколько градусов выше $T_{стекл}$ аналогичных ИЖ с полиметиленовым линкером, хотя потенциальный барьер внутреннего вращения связи C–O в два раза барьера ниже для связи C–C (CH_3–OH – 1.07 ккал/моль, CH_3–CH_3 – 2.9 ккал/моль [45]). Небольшое повышение $T_{стекл}$ для ИЖ с линкером эфирной природы объясняется бóльшей полярностью эфирной связи C–O и возникновением дополнительного относительно слабого межмолекулярного взаимо-

Таблица 3. Структура дикатионных жидкостей с полиметиленовым линкером [44]

ИЖ	Структура катиона*
7	
8	
9	
10	
11	
12	

* Анион $(CF_3SO_2)_2N^-$.

Таблица 4. Теплофизические свойства и кинематическая вязкость дикатионных жидкостей с полиметиленовым линкером [44]

ИЖ	$T_{дестр}(5\%)$*, °C	$T_{стекл}$, °C	$\eta_{30°C}$, сСт
7	439	77**	–
8	432	–56	304
9	415	–51	619
10	434	–44	894
11	424	–59	332
12	398	–63	562

* ТГА, аргон.

** $T_{пл}$.

действия, ограничивающего подвижность С–О-связи в ИЖ **2**–**6**.

ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола как с алкоксиалкильными (**1**, табл. 2), так и полиметиленовым линкером (**7**, табл. 4) являются кристаллическими при комнатной температуре, а температуры плавления ИЖ **1** и ИЖ **7** сопоставимы (72 и 77°С соответственно).

Таким образом, природа линкера (в рамках исследованных структур ИЖ) слабо влияет на агрегатное состояние дикатионных ИЖ.

Кинематическая вязкость. Синтезированные дикатионные ИЖ **2**–**6** с алкоксиалкильным линкером представляют собой при комнатной температуре вязкие жидкости (табл. 2). ИЖ на основе 1-метилимидазола ИЖ **2** отличается относительно невысокой вязкостью (321 сСт). Введение в структуру ИЖ гидроксиэтильных групп, способных к образованию водородных связей, приводит к повышению вязкости ИЖ **3** до 598 сСт. Увеличение длины эфирного линкера позволяет получить ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола с вязкостью менее 400 сСт (ИЖ **4**). Увеличение длины линкера снижает вязкость ИЖ на основе 1-метилимидазола в 1.5 раза (до 204 сСт для ИЖ 5) и в 1.4 раза – для ионных жидкостей с гидроксиэтильными группами в катионе (до 420 сСт для ИЖ **6**).

Значения кинематической вязкости дикатионных ИЖ **1**–**6** с линкерами эфирной природы оказываются значительно ниже значений вязкости ИЖ **7**–**12** аналогичной структуры с полиметиленовыми линкерами сопоставимой длины. Полученные данные можно объяснить лишь специфическими свойствами алкоксиалкильных линкеров. Если стеклообразное состояние вещества характеризуется колебаниями отдельных атомов или групп атомов относительно положения равновесия, то вязкость веществ определяется молекулярной или сегментальной подвижностью. Сегментальная подвижность, в свою очередь, зависит от гибкости фрагментов структуры вещества [46]. Для оценки гибкости и подвижности линкеров может выступать такая характеристика полимерных цепей, как сегмент Куна [47]. Для полиэтиленоксида сегмент Куна равен 9.71 Å, а для полиэтилена – 15.4 Å [48]. Сегмент Куна для структурных фрагментов $(CH_2CH_2O)_n$ в 1.5 раза меньше аналогичной характеристики для структурных фрагментов $(CH_2CH_2CH_2)_n$. Данные свидетельствуют о высокой гибкости алкоксиалкильного линкера по сравнению полиметиленовым линкером. Поэтому кинематическая вязкость дикатионных ИЖ **2**–**6** с линкером эфирной природы в 1.5–2.0 раза меньше вязкости ИЖ **8**–**12** аналогичной структуры, но с полиметиленовым линкером (табл. 2 и 4). Известно, что дополнительное межмолекулярное взаимодействие увеличивает вязкость вещества. Присутствие в структуре ИЖ алкоксиалкильных линкеров, атомы кислорода которых могут быть акцепторами водородных связей, должно было бы привести к увеличению их вязкости. Однако, полученные данные о низкой вязкости ИЖ с эфирным линкером свидетельствуют об относительной слабости подобного взаимодействия и его малом влиянии на сегментальную и молекулярную подвижность ИЖ. Увеличение длины эфирного линкера в структуре ИЖ приводит к значительному снижению их вязкости.

На рис. 2 представлены температурные зависимости вязкости дикатионных ИЖ с эфирными и полиметиленовыми линкерами. Характер уменьшения вязкости при повышении температуры для дикатионных ИЖ с алкоксиалкильным линкером аналогичен характеру изменения для дикатионных ИЖ с полиметиленовым линкером. При температурах выше 60°С для линкеров разной природы они практически совпадают. Измеренные зависимости вязкости от температуры хорошо аппроксимируются ($R^2 > 0.99$) уравнением Фогеля–Таммана–Фулчера $\ln \nu = b + a/(T - T_0)$, описывающим температурные зависимости вязкости расплавов стекол [49]. Рассчитанные константы уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера для дикатионных ИЖ с линкерами эфирной природы представлены в табл. 5.

Стоит отметить, что значение динамической вязкости ИЖ **5** (562 сП при 30°С), представленное в работе [43], значительно отличается от измеренного нами значения кинетической вязкости 204 сСт, которое совпадает с динамической вязкостью, измеренной для ИЖ аналогичной структуры авторами работы [50] – 340 сП. Подобные различия объясняются, как правило, разными методами измерения вязкости и различной чистотой исследуемых ИЖ.

Аналогичное полученному нами уменьшение значений вязкости с увеличением длины эфирного линкера отмечено в работе [51, 52], хотя на основании данных, представленных в работе [43],

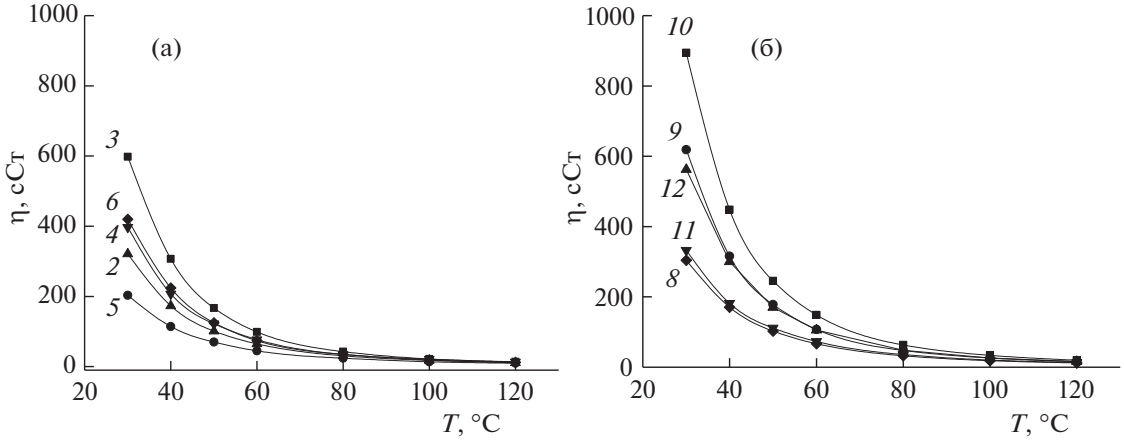


Рис. 2. Температурные зависимости кинематической вязкости ИЖ **2**–**6** с алкоксиалкильным линкером (а) и ИЖ **8**–**12** с полиметиленовыми линкерами (б).

можно говорить об отсутствии подобной зависимости.

Необходимо отметить еще одну особенность вязкостных свойств дикатионных ИЖ, представленных авторами работы [43]. Вязкости дикатионных ИЖ на основе 1-метилимидазола и 1,2-диметилимидазола с одинаковым эфирным линкером характеризуются значениями динамической вязкости 854 и 409 сП соответственно. Подобное различие в значениях вязкости очень трудно объяснить, так как известны экспериментальные данные и теоретические расчеты, показывающие, что вязкость ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола выше вязкости ИЖ аналогичного строения на основе 1-метилимидазола из-за конформационных особенностей 1,2-диметилимидазола [42].

Таким образом, природа линкера значительно влияет на вязкостные свойства дикатионных ИЖ. Введение в структуру линкера атомов кислорода снижает вязкость ИЖ в 1.5–2.0 раза.

Таблица 5. Константы уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера для дикатионных ИЖ с линкером эфирной природы

ИЖ	Константы уравнения Фогеля–Таммана–Фулчера*		
	a	$-b$	T_0
2	832.2	1.731	192.2
3	910.3	1.972	194.6
4	751.1	1.329	200.5
5	584.2	0.893	209.2
6	811.6	1.692	198.4

* $\ln \nu = b + a/T - T_0$.

Термическая стойкость ИЖ. Известно, что катионы имидазолия, как и фторированные анионы, являются наиболее термостойкими структурными фрагментами ионных жидкостей [41]. Синтезированные дикатионные ИЖ **1**–**6** с линкером эфирной природы характеризуются $T_{\text{деструк}}$ (5%) в интервале 415–460°C (табл. 2). Наибольшей термостойкостью обладают ИЖ **1** и **4** на основе 1,2-диметилимидазолия – 450°C и 435°C. Присутствие метильной группы в положении 2 катиона имидазолия приводит к более однородному распределению электронной плотности в катионе имидазолия и к его более симметричной структуре, что приводит к увеличению вязкости, повышению температуры плавления и увеличению термостойкости ИЖ [41]. Снижение температуры термодеструкции ИЖ **2** и **5** на основе 1-метилимидазола на 24°C и 12°C соответственно, объясняется уменьшением стабильности структуры катиона имидазолия из-за наличия подвижного атома водорода в положении 2. Авторы [41] предполагают, что термическая деструкция ИЖ начинается именно с C(2)-H-связи в катионе имидазолия. Присутствие в структуре катиона гидроксиэтильных групп приводит к дальнейшему снижению $T_{\text{деструк}}$ (ИЖ **3**, табл. 2). Влияние длины эфирного линкера на термическую устойчивость ИЖ заметно только для ИЖ на основе 1,2-диметилимидазола. При переходе от короткого эфирного линкера к длинному $T_{\text{деструк}}$ снижается от 450°C для ИЖ **1** до 435°C для ИЖ **4** (табл. 2). Для ИЖ, полученных на основе 1-метилимидазола и 1-(2-гидроксиэтил)имидазола, влияние длины линкера на термостойкость снижается. Сопоставление данных по термической деструкции ИЖ **1**–**6** с эфирными линкерами (табл. 2) с $T_{\text{деструк}}$ дикатионных ИЖ аналогичной структуры, но с полиметиленовыми линкерами (ИЖ **7**–**8**, табл. 4) показывает их практическое совпадение. Прак-

Таблица 6. Вязкость (η) и летучесть (α) дикатионных ИЖ с линкером эфирной природы и полиметиленовым линкером [44]

ИЖ	$\eta_{30°C}$, сСт	$T_{деструк}(5\%)$*, °C	$\alpha_{220°C}$, мг/(ч см^2)*
2	321	426	0.09
5	204	423	0.42
8	304	432	0.11
11	332	424	0.20

* Вакуум ~0.013 Па.

тически одинаковые значения $T_{деструк}$ дикатионных ИЖ с линкерами полиметиленовой и эфирной природы объясняются сопоставимыми значениями энергии C–C- и C–O-связей – 346–347 кДж/моль и 358 кДж/моль соответственно [53, 54]. Отсутствие значительных различий в термической устойчивости ИЖ с линкерами разной природы свидетельствуют о слабом влиянии присутствующих в линкерах атомов кислорода на процесс деструкции.

Установленная нами высокая термостойкость дикатионных ИЖ **1**–**6** (>400° даже для OH-содержащих ИЖ) отмечена также в работах [43, 51].

Таким образом, природа линкера (в условиях эксперимента) практически не влияет на термическую устойчивость дикатионных ИЖ.

Летучесть. Низкая летучесть ИЖ определяется сильным (кулоновским) взаимодействием между катионами и анионами, входящими в состав ИЖ. Увеличение числа ионных пар в структуре ИЖ до двух снижает летучесть на два порядка [44, 55]. Введение полярных заместителей (например, OH-групп) в структуру катиона приводит к возникновению дополнительного межмолекулярного взаимодействия и, как следствие, к уменьшению летучести ИЖ [55, 56]. В данной 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 дикатионных ИЖ при заданной температуре в условиях динамического вакуума (~10^{-4} Торр) [57].

В табл. 6 представлены данные по летучести наиболее перспективных в прикладном плане дикатионных ИЖ, характеризующихся низкой вязкостью. К ним относятся ИЖ на основе 1-метилимидазола. И, хотя уменьшение вязкости свидетельствует о снижении межмолекулярного взаимодействия и приводит к повышению летучести, ИЖ **2** и **5**, характеризуются низкой летучестью – <0.5 мг/(см^2 ч). Увеличение длины линкера приводит к уменьшению вязкости и увеличению летучести ИЖ в 1.5 раза – от 0.09 мг/(ч см^2) для ИЖ **2** до 0.42 мг/(ч см^2) для ИЖ **5** (табл. 6). Увеличение длины полиметиленового линкера повышает летучесть ИЖ на основе 1-метилимидазола (ИЖ **8** и **11**, табл. 6) почти в 2 раза, но приводит к увеличению вязкости на 10%. Подобные различия в свойствах дикатионных ИЖ с линкерами разной природы объясняются различной подвижностью (гибкостью) структурных фрагментов линкера. Стоит отметить, что температура термодеструкции дикатионных ИЖ на основе 1-метилимидазола, для которых оценена летучесть, практически не изменяется (табл. 6), поэтому, если термическая деструкция и вносит вклад в летучесть ИЖ, то величина ее незначительна.

Таким образом, природа линкера влияет на летучесть ИЖ. С увеличением длины эфирного линкера значительно уменьшается вязкость и увеличивается летучесть ИЖ.

ВЫВОДЫ

Синтезирован ряд дикатионных ИЖ с линкерами эфирной природы разной длины на основе замещенных имидазолов, характеризующихся различной способностью к межмолекулярному взаимодействию, и исследованы их термофизические, реологические свойства и летучесть. Ионные жидкости с линкером эфирной природы отличаются от ИЖ аналогичной структуры, но полиметиленовым линкером более низкой вязкостью и повышенной летучестью. Природа линкера практически не влияет на $T_{стекл}$ и $T_{деструк}$ данных ИЖ. Увеличение длины эфирного линкера приводит к более выраженному проявлению названных специфических свойств дикатионных ИЖ на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kaur G., Kumar H., Singla M.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 351. P. 118556. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118556
2. *Pei Y., Zhang Y., Ma J. et al.* // Materials Today Nano. 2022. V. 17. 100159. https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100159
3. *Ivanov M.Yu., Surovtsev N.V., Fedin M.V.* // Успехи химии. 2022. Т. 91. RCR5031
4. *Tomar P., Jain D.* // J. Adv. Sci. Res. 2022. V. 13. P. 1. https://doi.org/10.55218/JASR.202213601
5. *Kazemi M., Shiri L.* // J. Synth. Chem. 2022. V. 1. P. 1. https://doi.org/10.22034/jsc.2022.149201
6. *Tiago G.A.O., Matias I.A.S., Ribeiro A.P. C. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. 5812. https://doi.org/10.3390/molecules25245812

7. *Zheng Y., Wang D., Kaushik S. et al.* // EnergyChem. 2022. V. 4. 100075. https://doi.org/10.1016/j.enchem.2022.100075
8. *Yudaev P.A., Chistyakov E.M.* // ChemEngineering. 2022. V. 6. P. 6. https://doi.org/10.3390/chemengineering6010006
9. *Mahanty B., Mohapatra P K.* // Separation Science and Technology. 2022. V. 57. P. 2792. https://doi.org/10.1080/01496395.2022.2038204
10. *Friess K., Izak P., Karaszova M. et al.* // Membranes. 2021. V. 11. P. 97. https://doi.org/10.3390/membranes11020097
11. *Ocreto J.B., Chen W.-H., Rollon A.P. et al.* // Chem. Eng. J. 2022. V. 445. 136733. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136733
12. *Ali M.K.A., Abdelkareem M.A.A., Chowdary K. et al.* // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology. 2023. V. 237. P. 3. https://doi.org/10.1177/13506501221091133
13. *Piper S.L., Kar M., MacFarlane D.R. et al.* // Green Chem. 2022. V. 24. P. 102. https://doi.org/10.1039/D1GC03420K
14. *Li D.-D., Ji X.-Y., Chen M. et al.* // J. Electrochem. 2022. V. 28. 2219002. https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2219002
15. *Verissimo N.V., Vicente F.A., de Oliveira R.C. et al.* // Biotechnology Advances. 2022. V. 61. 108055. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.108055
16. *Lu B., Liu T., Wanga H. et al.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 351. 118643. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118643
17. *Ali K., Moshikur R., Goto M. et al.* // Pharmaceutical Research. 2022. V. 39. P. 2335. https://doi.org/10.1007/s11095-022-03322-x
18. *Kamimura A., Kawamoto T., Fujii K.* // Chem. Rec. 2023. e202200269. https://doi.org/10.1002/tcr.202200269
19. *Kadokawa J.* // Mater. Adv. 2022. V. 3. P. 3355. https://doi.org/10.1039/d2ma00101b
20. *Ben Salah H., Nancarrow P., Al-Othman A.* // Fuel. 2021. V. 302. 121195. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121195
21. *Lal B., Qasim A., Shariff A. M.* Ionic Liquids Usage in Oil and Gas Industry. Chapter in book: Ionic Liquids in Flow Assurance. Springer Briefs in Petroleum Geoscience & Engineering. Springer, Cham. 2021. 71 p. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63753-8_1
22. *Dong H., Wu Z., Li X., Guo X. et al.* // Energy Fuels. 2022. V. 36. P. 6831. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01021
23. *Kharazi M., Saien J., Asadabadi S.* // Topics in Current Chemistry. 2022. V. 380. 5. https://doi.org/10.1007/s41061-021-00362-6
24. *Zhang R., Ke Q., Zhang Z. et al.* // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. 11401. https://doi.org/10.3390/ijms231911401
25. *Zhao H., Baker G.A.* // Green Chemistry Letters and Reviews. 2023. V. 16. 2149280. https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2149280
26. *Mishra D.K., Hussain R., Pugazhenthi G. et al.* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2022. V. 10. P. 6157. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00561
27. *Bilgiç G.* Investigation of Boron-Based Ionic Liquids for Energy Applications. Chapter in book: Characteristics and Applications of Boron. 2022. 26 p. https://doi.org/10.5772/intechopen.105970
28. *Paduszynski K., Kłebowski K., Krolikowska M.* // J. Mol. Liq. 2021. V. 344. 117631. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117631
29. *Rehman A., Zaini D.B., Lal B.* // Process Safety Progress. 2022. V. 41. P. S141. https://doi.org/10.1002/prs.12349
30. *Bodo E.* // J. Phys. Chem. B. 2022. V. 126. P. 3. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c09476
31. Ionic Liquid Market Size – Global Industry, Share, Analysis, Trends and Forecast 2022–2030 (https://www.acumenresearchandconsulting.com/ionic-liquid-market)
32. *Bender C.R., Kuhn B.L., Farias C.A.A. et al.* // J. Braz. Chem. Soc. 2019. V. 30. P. 2199. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190114
33. *Xu C., Cheng Z.* // Processes. 2021. V. 9. P. 337. https://doi.org/10.3390/pr9020337
34. *Chakraborty M., Barik S., Mahapatra A. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2021. V. 125. P. 13015. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.1c07442
35. *Cai S., Tao C., Yao T. et al.* // Pet. PetroChem. Eng. J. 2021. V. 5. 00028. https://doi.org/10.23880/ppej-16000288
36. *Chen Y., Han X., Liu Z. et al.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 366. 120336. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120336
37. *Lovelock K.R.J., Deyko A., Corfield J.-A. et al.* // ChemPhysChem. 2009. V. 10. P. 337. https://doi.org/10.1002/cphc.200800690
38. *Montalbana M.G., Villoraa G., Licence P.* // Ecotoxicology and Environmental Safety. 2018. V. 150. P. 129. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.073
39. *Shirota H., Mandai T., Fukazawa H. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2011. V. 56. P. 2453. https://doi.org/10.1021/je2000183
40. *Majhi D., Seth S., Sarkar M.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. 7844. https://doi.org/10.1039/c7cp08630j
41. *Cao Y., Mu T.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. P. 8651. https://doi.org/10.1021/ie5009597
42. *Haddad B., Kiefer J., Brahim H. et al.* // Appl. Sci. 2018. V. 8. 1043. https://doi.org/10.3390/app8071043
43. *Jin C., Ye C., Phillips B.S. et al.* // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1529. https://doi.org/10.1039/B517888F
44. *Красовский В.Г., Капустин Г.И., Глухов Л.М. др.* // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. С. 1031. https://doi.org/10.1134/S0036024422070172
45. *Lowe J.P.* Barriers to Internal Rotation about Single Bonds. Chapter in book: Progress in Physical Organic Chemistry. V. 6 (P. 1.) Edited by A. Streitwieser, Jr. R.

W. Taft. John Wiley & Sons, Inc. 1968. https://doi.org/10.1002/9780470171851.ch1

46. *Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. С. 845. https://doi.org/10.1134/S0036024419060207
47. *Flory P.J.* Statistical Mechanics of Chain Molecules, Wiley: New York 1969, 432 p. (ISBN 0-470-26495-0); reissued 1989 (ISBN 1-56990-019-1)
48. *Everaers R., Karimi-Varzaneh H.A., Fleck F. et al.* // Macromolecules. 2020. V. 53. P. 1901. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02428
49. Solution Chemistry Research Progress. Ed. D.V. Bostrelli, New York: Nova Science, 2011. 187 p.
50. *Huang H.-C., Yen Y.-C., Chang J.-C. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 19160. https://doi.org/10.1039/C6TA08203C
51. *Zhang L., Zhang Z., Sun Y. et al.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 16335. https://doi.org/10.1021/ie4022682
52. *Mei X., Yue Z., Ma Q. et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 272. P. 1001. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.085
53. Web Site Wired Chemist (https://www.wired-chemist.com/chemistry/data/bond_energies_lengths.html)
54. University of Texas. General Chemistry. Data and Tables. (https://gchem.cm.utexas.edu/data/section2.php?target=bond-energies-table4.php)
55. *Красовский В.Г., Черникова Е.А., Глухов Л.М. и др.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. С. 1851.
56. *Красовский В.Г., Черникова Е.А., Глухов Л.М. и др.* // Изв. Академии наук. Сер. Хим. 2018. Т. 67. С. 1621. https://doi.org/10.1007/s11172-018-2268-3
57. *Krasovskiy V.G., Kapustin G.I., Gorbatsevich O.B. et al.* // Molecules. 2020. V. 25. 2949. https://doi.org/10.3390/molecules25122949