Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

на правах рукописи

Ковалев Евгений Павлович

Исследование процессов сорбции и взаимодействия легких углеводородов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме in situ

1.4.4 «Физическая химия»

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: кандидат химических наук Шалыгин Антон Сергеевич

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Ионные жидкости	12
1.2 Растворимость газов в ионных жидкостях	16
1.2.1 Алканы	19
1.2.2 Алкены	21
1.2.3 Алкины	26
1.3 Применение ИК-спектроскопии	27
1.3.1 Изучение ионных жидкостей	30
1.3.2 Взаимодействия, наблюдаемые при абсорбции газов	32
1.3.3 Спектральные характеристики сорбированных углеводородов	34
1.4 Заключение к литературному обзору	38
Глава 2. Экспериментальная часть	
2.1 Материалы	39
2.2 In situ ИК-спектроскопия НПВО с Фурье преобразованием	40
2.2.1 Регистрация спектров	40
2.2.2 Обработка спектров	42
2.3 Показатель преломления	43
2.4 ЯМР и УФ-спектроскопия	44
2.5 Теоретические исследования	44
Глава 3. Спектральные характеристики C ₂ углеводородов	45
Глава 4. Сорбция лёгких углеводородов гомологическим рядом	
ионных жидкостей	49
4.1 Сорбция этана	51
4.2 Сорбция этилена	54
4.3 Сорбция ацетилена	60
4.4 Набухание ионных жидкостей	63

Глава 5. Сорбция ионными жидкостями, содержащими соединения	Ag (I) и
Cu (I)	
5.1 Модифицирование ИЖ соединениями Си	67
5.1 Модифицирование ИЖ соединениями Ад	76
Глава 6. Влияние природы аниона ионной жидкости	
6.1 Сорбция ацетилена	
6.2 Сорбция этилена	
Глава 7. Расчёт термодинамических параметров сорбции	
Выводы	95
Благодарности	97
Список сокращений и условных обозначений	
Список публикаций по теме диссертации	
Список литературы	100
Приложение 1 — Химические реактивы	100
Приложение 2— Добавки Cu (I) в ионных жидкостях	123
Приложение 3 — Десорбция ацетилена	124
Приложение 4 — Рассчитанные ИК-спектры этилена	125

Введение

Разделение смеси схожих по своим свойствам компонентов было и остаётся трудной задачей как в лабораторных, так и в промышленных масштабах химической отрасли. Ярким примером данной проблемы является разделение смеси лёгких углеводородов, получаемой при пиролизе углеводородного сырья. В результате высокотемпературного разложения исходных соединений образуется многокомпонентная смесь, которая содержит большое количество соединений, таких как H₂, CO, CH₄, C₂H₄, а также и другие углеводороды [1]. Важным этапом получения целевого продукта является процесс его очистки.

Этилен и ацетилен имеют большое промышленное значение, но их получение — это сложный процесс. В настоящее время основными методами разделения смеси лёгких углеводородов являются криогенная и экстрактивная дистилляции. При этом криогенная дистилляция — очень энергоёмкий процесс, тогда как для экстрактивной дистилляции существует проблема уноса органического растворителя, что приводит к их потерям и загрязнению окружающей среды. Таким образом, это делает актуальным поиск и разработку «зелёных» экстрагентов с низкой летучестью, высокой стабильностью и растворимостью лёгких углеводородов.

Полагают, что перспективным материалом в данном контексте могут являться ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой, в основном, расплавы органических солей. ИЖ обладают рядом уникальных физико-химических свойств, к которым можно отнести термическую и химическую стабильность, а также чрезвычайно низкое давление насыщенных паров [2, 3, 4]. Однако главная особенность ИЖ заключается в возможности «настройки» свойств самого материала, путём подбора различных сочетаний катионного и анионного фрагментов.

Все это открывает огромные перспективы использования ИЖ во многих отраслях химии, в частности, использование в качестве селективных сорбентов для разделения смесей и хранения газов [5, 6]. Кроме того, при регенерации сорбента

будет отсутствовать проблема уноса сорбента или загрязнение десорбированного газа самой ИЖ.

На сегодняшний день существуют обширные базы данных по растворимости различных газов в ИЖ, особенно по растворимости CO₂. Тем не менее отсутствие систематических исследований, посвящённых описанию взаимодействию между сорбируемым газом и ИЖ, может существенно ограничивать дальнейшее развитие в создании новых материалов, что особенно важно при разработке селективных сорбентов.

ИК-спектроскопия является одним из широко используемых методов для исследования ионных жидкостей [7], включая молекулярные взаимодействия [8]. ИК-спектроскопия в режиме НПВО незаменима для исследования взаимодействия ИЖ и газов. К основным преимуществам режима НПВО можно отнести значительное упрощение работы с сильно поглощающими веществами, поскольку глубина оптического пути при исследовании ИЖ не зависит от количества образца, а определяется параметрами регистрации спектров, показателем преломления материала и условиями эксперимента. Кроме того, есть возможность работать при повышенных давлениях и температурах, а малый объем ячейки позволяет делать оборудование компактным и соблюдать меры безопасности.

Даная работа посвящена исследованию закономерностей взаимодействий газов и ионных жидкостей методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии в режиме in situ.

Степень разработанности темы исследования

В литературе есть большое количество работ и обзоров, посвящённых изучению растворимости различных газов в ИЖ с акцентом на количественные показатели процесса. Попытки улучшить эффективность ИЖ в качестве сорбента опираются в основном на эмпирические наблюдения. В настоящее время для описания процессов абсорбции газов и природу их взаимодействия с фрагментами ИЖ широко используют методы ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также квантовохимические расчёты, с явным преобладанием последних.

Несмотря на скрининг многих типов ИЖ на растворимость C₂ углеводородов и развитие методов в описании процессов сорбции газов ионными жидкостями, природа взаимодействий углеводородов и ИЖ остаётся предметом дискуссий.

Таким образов, цель данной работы состоит в том, чтобы изучить закономерности взаимодействий C₂ углеводородов с ионными жидкостями при абсорбции с помощью НПВО ИК-спектроскопии в режиме in situ. Для достижения поставленной цели выдвинуты следующие задачи:

1. Изучить влияние длины алкильной цепи катиона на межмолекулярные взаимодействия этана, этилена и ацетилена с [C₂₋₁₂MIM][BF₄] ИЖ;

2. Изучить π-комплексообразование этилена ионными жидкостями, содержащими соединения Cu (I) или Ag (I);

3. Изучить влияние природы аниона ионной жидкости на взаимодействия, возникающие при растворении этилена и ацетилена.

Научная новизна

Впервые был применён метод ИК-спектроскопии для изучения межмолекулярных взаимодействий C₂ углеводородов с ионными жидкостями. Работа в режиме НПВО позволила исследовать системы при высоких давлениях углеводородов, в том числе и в условиях сверхкритического этана.

Обнаружено, что в абсорбции газов принимают участие различные типы взаимодействий. Для этана наиболее характерны ван-дер-ваальсовы взаимодействия, а также растворение в свободном объёме ИЖ. В случае ацетилена, основной вклад вносит образование водородных связей с анионом ИЖ, при этом высокая неполярность и свободный объем ИЖ, напротив, приводят к уменьшению растворимости ацетилена. Этилен же занимает промежуточное положение, таким образом, вклад таких характеристик, как неполярность ИЖ и основность аниона, соизмерим и примерно одинаково влияет на сорбцию.

Впервые были получены ИК-спектры НПВО этилена, связанного в π-комплекс, и показано присутствие одновременно трех различных типов взаимодействий этилена при сорбции ИЖ. Также на основании полученных спектроскопических данных продемонстрировано, какая доля этилена участвует в *п*-комплексообразовании.

Полученная корреляция между основностью ИЖ, выраженной параметром Камлета — Тафта (β), и величиной смещения полос валентных С–Н колебаний ацетилена, позволяет использовать ацетилен в качестве молекулы-зонда для охарактеризования основных свойств ИЖ.

Рассчитаны термодинамические параметры абсорбции этилена и ацетилена для некоторых ИЖ с помощью ИК-спектроскопии.

Теоретическая и практическая значимость работы

Исследования, представленные в данной работе, в значительной мере способны повысить понимание закономерностей сорбции углеводородов не только ионными жидкостями, а также молекулярными растворителями и твёрдыми сорбентами. В дальнейшем на основе полученных данных возможно создание высокоселективных материалов для разделения газовых смесей и/или хранения газов.

Методология и методы исследования

B качестве основного метода лля изучения межмолекулярных взаимодействий характеризации материалов была использована ИК-И спектроскопия в режиме НПВО. Обработка и интерпретация полученных данных проводили с использованием программного пакета OPUS 8.2 (Bruker). Кроме того, в качестве дополнительных методов исследования использовали и ЯМР, и УФ-спектроскопию.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния длины алкильной цепи катиона ионной жидкости на основе катиона имидазолия на межмолекулярные взаимодействия с этаном, этиленом и ацетиленом, возникающие при абсорбции газа;

2. Влияние аниона ионной жидкости на формирование π-комплексов этилена при его растворении на основе анализа полосы внеплоскостных деформационных колебаний;

3. Положительная корреляция между смещением полосы vC–H колебания абсорбированного ацетилена и основностью ионной жидкости, выраженной параметров Камлета — Тафта β.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов достигается благодаря использованию современного оборудования и отработанной методике эксперимента, а комплексных подход к интерпретации полученных результатов значительно уменьшает ошибочность суждений. Публикации в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях подтверждают значимость результатов научным сообществом.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, из которых 3 работы — это статьи в российском и международных рецензируемых научных журналах, и 5 тезисов докладов конференций.

Личный вклад автора

Автором самостоятельно были проведены эксперименты по изучению сорбции всех представленных систем. Также были проведены обработка и анализ полученных данных. Автор совместно с научным руководителем участвовал в постановке задач исследования, обсуждении результатов и подготовке материалов к публикации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и списка литературы. Объем диссертации составляет 125 страницы. Диссертация содержит 32 рисунка,

14 таблиц и 19 уравнений. Список цитируемой литературы включает 182 наименования.

Глава 1. Литературный обзор

Получение и переработка лёгких углеводородов — крупное многотоннажное производство, что является важной частью российской и мировой экономики. Разделение и очистка многокомпонентных смесей при их производстве является одним из самых энергоёмких процессов.

Этилен — продукт основного органическое синтеза, применяемый, в частности, в процессах полимеризации, окисления, оксосинтеза и алкилирования [9]. По данным Росстата (Рисунок 1), производство этилена в 2018–2022 гг. неуклонно растёт [10, 11], при этом основным источником его получения является пиролиз жидких дистиллятов нефти или низших насыщенных углеводородов. Одним из самых дорогих этапов в производстве олефина является его очистка от этана. Близкие температуры кипения этана и этилена вынуждают использовать многократную перегонку, проводимую при высоком давлении, до 30 атм, и низкие температуры, до –130 °C [9]. Данных процесс получил название криогенная дистилляция, и на сегодняшний день остаётся основным методом разделения этих лёгких углеводородов.



Рисунок 1 — Производство этилена в России в 2018–2022 гг.

В процессах полимеризации этилена отсутствие ацетилена критически важно, поскольку он может вызвать отравление катализатора Циглера-Натта и, таким образом, серьёзно повлиять на качество конечного продукта [12]. Как следствие, очистка от ацетилена крайне необходима для производства полимеров этилена.

Сам по себе ацетилен — ещё один крайне ценный углеводород, который является химическим сырьём для многих отраслей промышленности. Благодаря высокой реакционной способности ацетилен получил широкое применение в органическом синтезе, особенно, в производстве полимеров, а также в синтезе фармацевтических препаратов и лекарств [13, 14].

К основным методам получения ацетилена относят гидролиз карбида кальция и крекинг. Карбидный метод позволяет получать ацетилен высокой чистоты, однако сам процесс получения карбида кальция также очень энергоёмкий. Пиролиз существенно менее энергозатратен, но выход самого ацетилена невысок, до 15 об. % [1], и требует сложный процесс очистки.

Одним из промышленных способов выделения ацетилена из смеси являются экстракция диметилформамидом (ДМФА) или N-метил-2-пирролидоном, однако данный метод имеет ряд существенных недостатков, связанных с потерями растворителя и невысокой селективностью [15]. Кроме того, транспортировку ацетилена осуществляют в растворенном виде из-за его взрывоопасности. Алкин хорошо растворяется в органических растворителях, из которых особенно удобен для технического использования ацетон. Однако при использовании ацетилена некоторое количество растворителя может уноситься, что снижает чистоту ацетилена и требует в некоторых случаях дополнительный этап очистки газа непосредственно перед его использованием. К тому же требуется и периодическое пополнение самого ацетона. Все это делает актуальным поиск и разработку новых и/или повышение эффективности уже существующих технологий очистки и хранения ацетилена.

Возможным решением перечисленных проблем является использование комплексных подходов к очистке и разделению газов, например, использование

селективных сорбентов или химическое связывание некоторых компонентов. Экономически целесообразно связывание компонента смеси, содержание которого меньше, поскольку это в дальнейшем может снизить затраты на регенерацию и извлечение отделяемого компонента.

Полагают, что эффективными растворителями для хранения или экстракции углеводородов могут оказаться ионные жидкости. Кроме того, данные материалы могут быть использованы в качестве реакционной среды в процессах с участием лёгких углеводородов. Это делает крайне актуальным изучение межмолекулярных взаимодействий, возникающих с участием ионных жидкостей.

Литературный обзор состоит из четырёх разделов. Первый раздел вводит общую информацию по ионным жидкостям (ИЖ), их разновидностям и характеристикам. Второй раздел описывает ключевые аспекты абсорбции лёгких углеводородов ионными жидкостями. Третий раздел посвящён обзору исследований с использованием ИК-спектроскопии.

1.1 Ионные жидкости

Ионная жидкость (ИЖ) — жидкость, полностью состоящая из ионов. Как правило, под ИЖ подразумевают органическую соль с температурой плавления ниже 100 °C, при этом также выделяют отдельную группу ионных жидкостей с температурой плавления ниже 25 °C, известных в англоязычной литературе как «Room-Temperature Ionic Liquids» или «RTIL» [16]. С другой стороны, в широком смысле этого понятия такое разделение играет второстепенную роль, если речь идёт о процессах, протекающих при достаточно высоких температурах.

ИЖ состоит из катионного и анионного фрагментов, типичными примеры которых приведены на Рисунке 2. Катионные фрагменты обычно представлены гетероциклическими соединениями, такими как имидазолий или пиридин, а также алкилфосфоний и алкиламмоний. Варианты анионов значительно шире: используют как органические, так и неорганические анионы.

Ионные жидкости были открыты относительно недавно. По разным источникам первые упоминания в литературе о создании ионной жидкости

датируются 1891 годом, в работе немецких учёных [17] по изучению производных этиламина и виниламина, в которой было дано описание нитрата этаноламмония, $[HOCH_2CH_2NH_3]^+[NO_3]^-$, с температурой плавления 52–55 °C. По другим источникам впервые ИЖ была описана в 1914 году, в работе Вальден П. И. [18], в которой дана характеристика нитрата этиламмония, $[C_2H_5NH_3]^+[NO_3]^-$, с температурой плавления 12 °C. Долгое время создание и изучение ионных жидкостей не привлекали большого внимания исследователей вплоть до 1950-х.



Рисунок 2 — Некоторые катионные и анионные фрагменты ИЖ.

В 1970-х расширяют области применения ионных жидкостей. Нитрат этиламмония используют в качестве сорбента [19] и в качестве неподвижной фазы в газо-жидкостной хроматографии [20]. Появляются работы посвящённые изучению реакций с применением ИЖ, в частности, использование ИЖ в качестве реакционной среды в нуклеофильных реакциях [21] и в каталитическом гидрировании этилена [22]. Также выдвигают предположения об использовании ИЖ в качестве неводных растворителей биохимических систем. Появляется интерес воздействия ИЖ на биологические системы: так в работе [23] изучают антисептические свойства ИЖ и их токсичность. В 1983 году выходит одна из первых обзорных статьёй [24], в которой рассматривают различные ИЖ и их свойства.

Настоящий прорыв в области создания ИЖ произошёл в 1990-х после публикации [25], в которой было описано получение серии имидазолиевых и пиридиниевых ионных жидкостей с тетрафторборатными или ацетатными анионами, с температурой плавления от -45 до 70 °C, причём впервые данные ИЖ были стабильны на воздухе. С этого момента начинается активное изучение ионных жидкостей, в частности, развитие получили методы синтеза и модификации катионных и анионных фрагментов. Так в работах [26, 27] описали получение гидрофобных ИЖ с органическими анионами [Tf₂N][–] и [NfO][–], которые в дальнейшем также получили широко распространение.

На сегодняшний день ионные жидкости привлекают огромный интерес исследователей из-за своих уникальных свойств, к которым можно отнести высокую химическую и термическую стабильность (до 300–400 °C), хорошую растворяющую способностью в отношении как неорганических, так и органических соединений, в том числе биомолекул, например, белков и углеводов. Кроме того, большинство ИЖ обладают высокой электро- и теплопроводностью, а также они не горючи и практически не летучи. Одна из главных особенностей ИЖ — это возможность варьировать структуру, подбирая различные сочетания катионного и анионного фрагментов, а также их модифицирование, например, добавление функциональных групп на фрагменты, различные добавки переходных

металлов; а также использование комбинации различных ионных жидкостей, что позволяет создавать ИЖ с необходимыми свойствами [28]. Все это позволяет рассматривать данные материалы как альтернативу молекулярным растворителям [2, 3, 4].

ИЖ имеют крайне высокий потенциал применения. Ввиду большого разнообразия уже существующих ионов, на данный момент насчитывают более 10¹⁶ теоретических комбинаций ИЖ [29]. Учитывая широкий спектр ИЖ, трудно обобщить их свойства и выявить общие тенденции. Существует обширные базы, например [30, 31], которые включают такие параметры, как плотность, кислотность, полярность, вязкость, давление пара и многое другое. Эти свойства контролируются выбором как катиона, так и аниона, что привело к концепции ИЖ как «настраиваемых» растворителей. На текущий момент около 60 промышленных процессов с использованием ИЖ были коммерциализированы или опробованы [3, 4, 32]. Большое внимание уделяют использованию ИЖ в качестве селективных сорбентов для очистки и разделения газовых смесей [5, 33], в том числе смеси лёгких углеводородов [6, 34].

В отличие от неорганических солей, существующих в виде ионных пар в газовой фазе, ионные жидкости практически нелетучие, а при достаточно сильном нагреве разлагаются. Ионные жидкости более вязки, чем большинство молекулярных растворителей, а их плотность лежит в пределах от 1,1–2,4 г/см³; обычно в диапазоне 1,1–1,3 г/см³ [35].

Присутствие даже небольшого количества примесей, таких как вода, органические растворители, соли и др., оказывает сильное влияние на физикохимические свойства ИЖ, в результате могут существенно изменяться температура плавления, полярность, вязкость и многие другие параметры [36].

Считается, что в «нулевом» приближении выбор катиона обеспечивает такие физические свойства ИЖ, как температура плавления, вязкость и плотность, тогда как анионы контролируют химические свойства и реакционную способность. Например, ИЖ [BMIM][BF₄] (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия) является гидрофильной, а [BMIM][PF₆] (гексафторфосфат 1-бутил-3-

метилимидазолия), наоборот, гидрофобной, однако обе ИЖ гигроскопичные. Гидрофильность ионным жидкостям придают такие анионы, как галогениды $[X]^{-}$, ацетат $[OAc]^{-}$, нитрат $[NO_3]^{-}$, трифторацетат $[CF_3COO]^{-}$ и тетрафторборат $[BF_4]^{-}[37]$.

Немаловажный параметр ионной жидкости — это температура её плавления, однако большинство ионных жидкостей склонно к переохлаждению, что затрудняет измерение этого показателя. Для них также характерен переход в стеклообразное состояние, которое также можно спутать с точкой плавления.

Основные факторы, влияющие на температуру плавления — это размеры ионов, катиона и аниона, и их взаимодействие, например, образование водородных связей, кулоновские взаимодействия и делокализация заряда на ионах. Как правило, низкая симметрия как катиона, так и аниона способствует снижению температуры плавления. Таким образом, чем больше ионы и чем более они ассиметричны, тем ниже температура плавления. Например, для [C_nMIM][PF₆] ИЖ наблюдается снижение температуры плавления с ростом длины алкильной цепи ($T_{nn} \sim 62 \text{ °C}$ для n = 2, $T_{nn} \sim -70 \text{ °C}$ для n = 8), но при переходе к n = 10 происходит резкий скачок температуры плавления ($T_{nn} \sim 34 \text{ °C}$), и с дальнейшим увеличением алкильной цепи катиона увеличивается и гидрофобная область, которая влияет на температуру плавления из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий [39].

1.2 Растворимость газов в ионных жидкостях

Сорбция (поглощение), в общем случае, является следствием молекулярного взаимодействия между сорбентом с молекулами/атомами сорбата, а также между сорбированными молекулами или их фрагментами, а природу взаимодействия определяют электронная структура сорбата и сорбента. Сорбцию разделяют на адсорбцию и абсорбцию в зависимости от типа поглощения. Адсорбция описывает процессы на поверхности раздела фаз, а абсорбция — в её объёме. Абсорбция также является синонимом термина растворение, но включает растворение как в

жидкой, так и твёрдой фазе [40]. В данной работе термин адсорбция будет описывать процессы на поверхности твёрдых материалов, а абсорбция и растворение — для ИЖ, они также будут равнозначны в контексте данной работы.

В зависимости от интенсивности взаимодействий, их природы и характера, возникающих между сорбатом и сорбентом, а также изменениям в структуре участников процесса, обычно выделяют два предельных случая: хемосорбцию и физадсорбцию. Хемосорбция, как правило, сопряжена с химическими реакциями между сорбатом и сорбентом, при которой молекула сорбата способна диссоциировать на отдельные атомы или радикалы. Обычно результатом хемосорбции является потеря индивидуальности сорбата, т.е. десорбция возможна только в виде продуктов реакции. Физадсорбция, как правило, возникает за счёт ван-дер-ваальсовых взаимодействий. При физадсорбции молекулы сорбата сохраняют свою индивидуальность, и они могут быть десорбированы в том же виде. Отметим, что в общем случае многообразие форм взаимодействий приводит к плавному переходу от физадсорбции к хемосорбции. Среди критериев, которые используют для классификации наблюдаемых процессов сорбции, можно выделить: теплоту сорбции (10–40 кДж/моль для физадсорбции и 80–100 кДж/моль для хемосорбции) и зависимость от температуры (физадсорбция обычно происходит при сравнительно низких температурах) [40].

В работе [41] впервые были представлены данные по растворимости CO_2 в [C₄MIM][PF₆] ИЖ в рамках исследования использования сверхкритического CO_2 в качестве экстрагента, поскольку он способен растворяться в ИЖ, но ИЖ не способна растворяться в сверхкритическом CO_2 . Это положило начало масштабному изучению растворимости CO_2 и других газов в ИЖ. Позже также были выдвинуты идеи о возможности использовать ИЖ в качестве селективного сорбента.

На растворяющую способность ИЖ влияют как катионный, так и анионный фрагменты, причём в зависимости от растворяемого вещества вклад от катионного/анионного фрагмента может преобладать. Одноатомные, двухатомные,

неполярные газы или газы с низкой поляризуемостью, как правило, демонстрируют самую низкую растворимость в ионной жидкости [42, 43].

В работах [6, 44, 45] было показано, что с увеличением ненасыщенности гомологическом ряду увеличивается растворяющая углеводорода В его способность в ИЖ в следующем порядке: алканы < алкены < алкины. С другой атомов углерода углеводородной стороны, количество В цепи играет неоднозначную роль в растворяющей способности, которая сильно зависит от типа ИЖ. Например, в случае [ВМІМ][МеНРО₃] пропилен растворяется лучше этилена, но ацетилен несколько лучше, чем метилацетилен (пропин) [46]. Подобные объясняют различными взаимодействий закономерности типами между растворяемым углеводородом и ИЖ.

будет Для систематизации дальнейших рассуждений, В работе использоваться классификация А. В. Киселева [47], широко применяемая в теории физической адсорбции. В данной классификации межмолекулярные взаимодействия, которые не сопровождаются химическими реакциями, условно разделяют на два основных типа: неспецифические И специфические. К неспецифическим взаимодействиям будем относить дисперсионное И электростатическое индукционное взаимодействия, а к специфическим электростатическое ориентационное, донорно-акцепторное кулоновское И взаимодействия, а также водородную связь. Отметим, что ван-дер-ваальсовы взаимодействия — это межмолекулярные взаимодействия, которые не связаны с переносом или обобществлением электронов, что включает дисперсионные, ориентационные и индукционные взаимодействия. Водородная связь — тип взаимодействия, специфического возникающего между атомом водорода, связанного с более электроотрицательным элементом, и атомом, обычно 2 периода, имеющего неподелённую пару электронов. Энергия такого взаимодействия меньше по сравнению с энергией одинарной ионной и химической ковалентной связей, но сильнее обычных сил ван-дер-ваальсовского взаимодействия, благодаря чему возможно образование ассоциатов.

Возвращаясь к абсорбции, в большинстве случаев, когда речь идёт о селективном разделении компонентов газовой смеси углеводородов, увеличение растворимости негативно сказывается на коэффициенте разделения. Таким образом, важной задачей является поиск оптимального сочетания параметров, при которых селективность разделения была бы достаточно высокой, и в то же время растворимость целевого компонента была бы не слишком низкой. Для оценки селективности широкое применение получило использование отношение констант Генри для соответствующих растворяемых газов. Однако, очевидно, что при растворении двух и более газов в одном растворителе их растворимость не является независимой друг от друга, особенно при большой абсорбции.

Абсорбция газов протекает при сравнительно низких температурах, а повышение температуры, как правило, снижает её величину, что справедливо для физической сорбции. Рост давления приводит к увеличению растворимости газов, однако в случае специфических взаимодействий между абсорбатом и ИЖ в области малых давлений могут наблюдаться сложные зависимости.

Важно отметить, что при абсорбции углеводородов смесью ИЖ наблюдается аддитивный эффект каждого растворителя, т.е. отсутствует синергия ИЖ [48].

1.2.1 Алканы

Растворимость предельных углеводородов в ИЖ происходит за счёт слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий (дисперсионных и индукционных) парафина и неполярного фрагмента ИЖ как катиона, так и аниона. При этом для алканов крайне характерно увеличение растворимости с ростом количества атомов углерода в гомологичном ряду [49]. Например, в работе [39] для изученных ИЖ, было обнаружено, что растворимость пропана примерно в 2 раза больше, чем растворимость этана, и в 10 раз выше относительно метана.

Известно, что рост длины алкильной цепи катиона ИЖ приводит к увеличению растворимости алканов, что было показано на ИЖ на основе катиона имидазолия (примерно в 3 раза в ряду $[C_{2-10}MIM][Tf_2N]$ ИЖ), фосфония (примерно в 2 раза для $[P_{4442}][C_nH_{35}COO]$ ИЖ, где n = 5, 11 и 17) и аммония [29, 39, 50, 51]. Полагают, что основной вклад в улучшение абсорбции вносит энтропия растворения, так как энтальпия изменяется незначительно с увеличением длины алкильной цепи [52, 53]. Более того, эта точка зрения подтверждается молекулярным моделированием. Повышение растворимости также может быть связано с наноструктурной организацией ИЖ, вследствие увеличения её неполярности. Стоит отметить, что ИЖ на основе фосфония, как правило, демонстрируют лучшую массовую растворимость углеводородов, чем ИЖ на основе имидазолия, но зачастую обладают большей вязкостью [54].

С другой стороны, существенный вклад в растворение неполярных молекул вносит и свободный объем ИЖ, который является важной её характеристикой [55, 56]. Свободный объем можно определить, как пустоты в межмолекулярном пространстве всего объёма материала, и, следовательно, в нем могут находиться диффундирующие молекулы. Стоит отметить, что доля полостей, образующих свободный объем ИЖ, соизмеримых по размеру с кинетическим диаметром растворяемых молекул газа, таких как CO₂ (например, радиус полостей более 0,15 нм; что превосходит радиус атома кислорода) очень мала [57]. Предполагается, что абсорбция газов приводит к перестроению структуры ИЖ, создавая полости для внедрения молекул сорбата, причём согласно данным молекулярного моделирования большая растворимость газа коррелирует с образованием меньших полостей в ИЖ [58]. Рост длины алкильной цепи катиона приводит к увеличению абсолютного свободного объёма, но практически не влияет на размер полостей, образующих его.

При сравнении растворимости лёгких алканов в стеарате тетра-нбутилфосфония ([P₄₄₄₄][C₁₇H₃₅COO]) и стеарате этил-три-н-бутилфосфония ([P₄₄₄₂][C₁₇H₃₅COO]), было обнаружено, что последнее соединение обладает несколько большей растворяющей способностью, что авторы связывают с асимметрией катиона [P₄₄₄₂]⁺, которая, вероятно, создаёт больший свободный объем [39].

1.2.2 Алкены

Наличие двойной связи существенно увеличивает реакционную способность этилена. В литературе нет однозначного мнения, какие типы взаимодействий являются основными при абсорбции углеводорода. Некоторые исследователи считают [53, 59], что в растворение олефинов вовлечены такие взаимодействия, как водородная связь, ван-дер-ваальсовы и π - π -взаимодействия (нековалентное взаимодействие с участием π-систем). Полагают, что все они являются слабыми и сопоставимыми и оказывают примерно одинаковое влияние на растворимость в ИЖ. Согласно теоретическим расчётам, этилен способен образовывать водородные связи с анионом ИЖ, а потенциальная стабилизация π-π-взаимодействия возможна с катионом ИЖ на основе имидазолия. С другой стороны, ряд исследователей выдвигают сомнения, можно ли считать данное взаимодействие водородной связью. Данные молекулярного моделирования, полученные в работе [60], указывают, что взаимодействие слишком мало, чтобы сделать вывод об этом. Расчёт оптимизированных структур также не даёт однозначного ответа: этилен обладает тенденцией находиться вблизи алкильной цепи катиона, что указывает на значительный вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Тем не менее, все же полагают, что один из основных типов взаимодействия, возникающих в результате абсорбции этилена ИЖ, является взаимодействие между атомом водорода этилена и электроотрицательным атомом аниона, например, F или О. Олефины растворяются лучше в более основных ИЖ [45, 53, 61], где в качестве критерия выбирают константу основности К_b аниона или эмпирический сольватохромный параметр Камлета — Тафта β [62]. Эту величину, а также α и π* параметры, используют, чтобы описать следующие свойства растворителя: быть донором (α) или акцептором (β) водородной связи, и способность стабилизировать заряд/диполь в растворе (π^*). Обычно применяют уравнение (1), где (XYZ) является результатом химического процесса, зависящего от растворителя, отличающегося от эталонного процесса $(XYZ)_0$ в неполярной среде. Параметр δ вносит поправку галогенированные И ароматические растворители. на

Независимые от растворителя коэффициенты a, b, s и d отображают соответствующее влияние вышеупомянутых параметров на исследуемый химический процесс (XYZ). Параметры Камлета — Тафта обычно используют для поиска корреляции свойств растворителя со скоростью реакций, констант равновесия или спектроскопических свойств.

$$(XYZ) = (XYZ)_0 + a \times \alpha + b \times \beta + s \times (\pi^* + d \times \delta).$$
(1)

Обычно для расчёта параметра β применяют УФ-спектроскопию с использованием различных молекул-зондов. Например, в работе [63] предложено уравнение (2), где v_i — волновые числа при максимальном поглощении (см⁻¹) 4нитроанилина, v(1), или N,N-диэтил-4-нитроанилина, v(2). Подбирают такую концентрацию сольватохромного краситель в растворе, чтобы обеспечить поглощение наблюдаемых полос в диапазоне от 0,4 до 2.

$$\beta = \frac{1,035 \times \frac{v(2)}{1000} - \frac{v(1)}{1000} + 2,64}{2,8}.$$
(2)

Для изученных ИЖ увеличение значений параметра β сопровождается и ростом свободного объёма ИЖ, что значительно усложняет интерпретацию о влиянии этих параметров. С другой стороны, кислотность этилена характеризуется $pK_a = 36$, а кислотность ацетилена — $pK_a = 25$, поэтому стоит ожидать существенно меньшее влияние основности ИЖ на сорбцию олефина, чем в случае алкина.

Как и в случае алканов, увеличение боковой цепи катиона и свободного объёма ИЖ приводит к увеличению растворимости олефинов (примерно в 2 раза при сравнении [P₄₄₄₂][HCO₂] и [P₄₄₄₂][C₁₇H₃₅O₂] ИЖ) [48, 53], однако это влияние несколько меньше, чем для советующего алкана. С другой стороны, такие модификации боковой цепи катиона, как двойная связь или бензольное кольцо,

приводят к уменьшению растворимости этилена (до 30 %), что авторы связывают с менее благоприятной энтальпией сольватации [48, 64].

Известно, что некоторые переходные металлы, например, Cu (I) и Ag (I), способны образовывать π -комплексы с алкенами, где олефин с металлом может образовывать единую π -систему. Связь Ме–олефин достаточно прочна, чтобы, например, селективно связывать олефин из газовой смеси, и в то же время достаточна слаба, чтобы полученный комплекс можно было разрушить путём изменения температуры или давления системы [65].

Для описания взаимодействий между олефинами и переходными металлами используют модель Дьюара — Чатта — Дункансона, согласно которой алкен способен отдавать электронную плотность со связывающей π-орбитали между атомами углерода на d-орбиталь металла, что позволяет образовывать σ-связь. В то же время металл отдаёт электроны обратно с другой заполненной, подходящей по симметрии d-орбитали на пустую π^* -разрыхляющую орбиталь алкена, образуя две π -связи в процессе, что называется π -обратным связыванием (донированием). Оба этих явления влекут за собой уменьшение прочности связи углерод-углерод, что приводит к удлинению расстояния С-С и снижению его частоты колебаний [66]. Также отметим, что эффект π -обратного донирования подтверждают данные ЯМРспектроскопии. Например, при адсорбции пропилена на цеолитах ZSM-5, содержащие Ag⁺, авторы наблюдают сдвиг сигналов ¹³С в область сильного поля, связывают с *п*-обратным донированием d-электронов Ag⁺ что ОНИ на разрыхляющие орбитали пропилена [67].

Однако существуют значительные трудности, связанные с использованием соединений Cu (I) или Ag (I) для хемосорбции олефинов. Соединения Ag (I) относительно дорогие, и при этом чувствительны к свету, под действием которого происходит восстановление до металлического серебра. Соли Cu (I) неустойчивы в водных растворах или в молекулярных растворителях и способны окисляться кислородом воздуха или диспропорционировать. Значительно повысить стабильной соединений Cu⁺ можно за счёт выбора подходящего *π*-акцепторного

лиганда, который способен образовывать треугольные или линейные комплексы, например, галогенид-ионы или молекулы аммиака [68].

Согласно данным квантово-химических расчётов и полученных экспериментальных значений [69, 70], медь прочнее связывает этилен, чем серебро, что отражается в большей энтальпии сорбции (6,9 ккал/моль и 8,3 ккал/моль для AgCl и CuCl, соответственно), а также в большем смещении положения полосы vC=C колебаний этилена в π -комплексах (1545 см⁻¹, $\Delta v = -78$ см⁻¹ для Cu⁺ и 1570 см⁻¹, $\Delta v = -53$ см⁻¹ для Ag⁺). Кроме того, расчёты указывают, что изменение длины связи C=C (1,33 Å для исходной молекулы) и угла H–C–H, большее для CuCl, чем для AgCl (C=C 1,347 и 1,348 Å, изменение угла на 2,74 и 2,60 °, соответственно).

Считают, что ИЖ может оказаться подходящим растворителем для стабилизации соединений Cu (I) и Ag (I), которые, в свою очередь, могут в значительной степени повысить селективность ИЖ в разделении смеси парафин/олефин за счёт π -комплексообразования. В этом контексте модифицирование ИЖ Cu (I) должно быть более эффективным и менее дорогостоящим, однако остаётся проблема высокой неустойчивости соединений меди в ИЖ, и, коме того, возможно её окисление [71]. Одним из возможных решений данной проблемы, может быть подбор подходящей ИЖ, например, на основе галогенид-анионов.

В работе [72] было показано влияние добавок солей серебра, таких как $AgNO_3$, $AgBF_4$ и $AgTf_2N$ на абсорбцию пропана и пропилена, а также влияние природы самой ИЖ. Было обнаружено, что с ростом концентрации солей серебра (I) наблюдается увеличение растворимости олефина, кроме случая $AgNO_3$, для которого не зафиксировано существенных изменений при абсорбции пропилена. Авторы выявили линейную зависимость растворимости пропилена от его давления, что характерно для физической адсорбции. Дополнительно были рассчитаны константы равновесия в приближении связывания одной или двух молекул пропилена одним катионом Ag^+ . Полученные данные демонстрируют, что основной вклад преимущественно вносит образование комплекса в стехиометрии

1 : 1, т.е. [Ag(C₃H₆)_{ИЖ}]⁺. К сожалению, в данной работе нет информации о влиянии на сорбцию пропана.

Эффективность разделения этана и этилена с помощью мембран на основе $[C_4MIM][BF_4], [C_2MIM][Et_2PO_4]$ и $[C_2MIM][Me_2PO_4]$ ИЖ, содержащими добавки AgBF₄, была изучена в [73]. Продемонстрировано, что Ag⁺ сольватируется анионом ИЖ, образуя кластеры. Кроме того, было обнаружено смещение полос валентных колебаний Р=О в коротковолновую область, что также может подтверждать взаимодействие Ag⁺ с анионом. Данные ЯМР-спектроскопии показали ослабление взаимодействия между катионом и анионом ИЖ за счёт уменьшения водородного добавления AgBF₄. При связывания после исследовании разделения углеводородов, наблюдалось существенное увеличение растворимости этилена, что авторы связывают с химической абсорбцией за счёт π -комплексообразования, и уменьшение растворимости этана. Авторы также считают, что основная стехиометрия комплексообразования 1:1. Стоит отметить, ЧТО введение модифицирующих добавок приводит к росту вязкости конечного раствора ИЖ, что в случае мембранного разделение негативно сказывается на проницаемости для всех компонентов смеси.

Подобные явления наблюдаются и для соединений Cu (I). В работе [74] были получены мембраны на основе [BMIM][Cl] ИЖ с добавлением CuCl для разделения смеси этан/этилен. Показано, что введение добавок также приводит к увеличению селективности по олефину за счёт существенного увеличения его проницаемости. Авторы полагают, что основной вклад вносит облегчённый транспорт, таким образом, наличие Cu⁺ существенно повышает растворимость этилена. С другой стороны, рост вязкости ИЖ может отрицательно влиять как на проницаемость этана, так и этилена из-за диффузии газов. Кроме того, данные ЯМР спектроскопии демонстрируют, что в случае раствора CuCl в [BMIM][Cl] сигнал протонов этилена смещается в область сильного поля, что может являться результатом уменьшения электронной плотности этилена И, согласно литературным данным, свидетельствует об химическом связывании олефина в π-комплекс.

Влияние добавок CuBr и CuCl на растворимость пропана и пропилена $[C_2MIM][Br]$ и $[C_4MIM][Br]$ ИЖ было исследовано в работе [75]. С ростом концентрации CuX (X = Cl, Br) наблюдали существенное увеличения растворимости пропилена. Авторы полагают, что основной вклад в данное явление вносит его химическое связывание посредством π -комплексообразования с Cu (I), причём CuBr оказывает более сильное влияние, чем CuCl. Химическое связывание также подтверждают ab initio квантово-химические расчёты.

Несмотря на вышеизложенные результаты, крайне актуальной проблемой является детектирование π -комплексов в ИЖ, поскольку для некоторых систем не удаётся объяснить отсутствие ожидаемого увеличения растворимости олефина. Кроме того, невозможно оценить и долю хемосорбированного олефина. Так для водных растворов AgNO₃ доля этилена (моль C₂H₄ / моль Ag⁺), связанного в π -комплекс, достигает 0,6; учитывая крайне малую растворимость этилена в воде. С другой стороны, в случае [C₄MIM][NO₃] ИЖ это же величина достигает 0,044; однако и растворимость самого олефина в ИЖ уже не пренебрежима, что несколько завышает данные значения [76, 77, 78].

1.2.3 Алкины

Большой интерес в изучении реакций с использованием ацетилена, проводимых в ИЖ, которые выступают в качестве растворителя, побуждает к исследованию его взаимодействий при абсорбции.

Кислотные свойства атома водорода в молекуле ацетилена очень невелики относительно обычных минеральных кислот, но достаточны, чтобы под действием сильных оснований, образовывались ацетилениды. Молекулярное моделирование, описанное в работах [60, 79, 80], демонстрирует, что основной тип взаимодействия при абсорбции ацетилена является образование водородной связи с анионом, причём все оптимизированные структуры указывают на то, что ацетилен не связан специфически с катионом, т.е. отсутствует координация С–Н… π -связь. В работах [45, 61] также было показано, что растворимость ацетилена в ИЖ зависит от основности аниона. Как правило, анионы, содержащие атомы кислорода,

демонстрируют лучшую растворимость. Существенное влияние аниона подтверждают и данные ЯМР-спектроскопии [46]: положение сигнала протонов ацетилена обнаружено при 1,92 и 2,02 м. д. в CDCl₃ и CDCl₃ + [C₂MIM][MeHPO₃], соответственно. Для этилена в аналогичных условиях обнаружен сигнал при 5,40 м. д., для которого смещение составило ±0,01 м. д., что находиться в пределах точности измерений.

Стоит отметить, что ИЖ, катионы которых не обладают «кислым» атомом водорода, например, на основе катионов фосфония, значительно эффективнее сорбируют ацетилен, чем на основе имидазолия (pK_a = 21–23 [81]), что авторы связывают как с увеличением свободного объёма, так и с уменьшением взаимодействий между катионом и анионом, таким образом уменьшая конкуренцию ацетилена за связывание с анионом [60, 61, 82].

Обычно для оценки основных свойств ИЖ используют константу основности К_b аниона. Хотя данный параметр является легко определяемым, но все же он оказывается не достаточным для объяснения растворимости ацетилена в ИЖ с одинаковым анионом, но разным катионом. Куда более лучшая корреляция продемонстрирована с использованием эмпирического параметра Камлета — Тафта β, который отражает акцепторную способность водородной связи для ИЖ [80, 83].

1.3 Применение ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия является одним из самых широко используемых методов молекулярной спектроскопии. Анализ ИК-спектров позволяет получить ценную информацию как о самой молекуле, так и о возможных межмолекулярных взаимодействиях. Характеристичность волновых чисел для полос колебаний функциональных групп и некоторых фрагментов молекулы лежит в основе идентификации в аналитических задачах. На характеристические волновые числа оказывает влияние локальное окружение молекулы, например, агрегатное состояние вещества. Обычно межмолекулярные взаимодействия, возникающие в конденсированных фазах, приводят к уменьшению волнового числа

соответствующего колебания, т.е. $v_{ra3} > v_{\pi} > v_{TB}$. Порой даже регистрация очень простых молекулы может давать чрезвычайно сложный спектр. Тем более, однозначно интерпретировать ИК-спектр становится крайне проблематично по мере «усложнения» молекулы. Таким образом, для специфических задач требуется привлечение дополнительных методов исследования.

Спектроскопия в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) получила широкое распространение в ИК-спектроскопии, поскольку данный режим значительно упрощает работу с сильно поглощающими материалами, такими как ИЖ или полимеры. В данном режиме для регистрации спектра не требуется специальная пробоподготовка, например, разбавление образца. Кроме того, в режиме НПВО значительно легче изучать процессы при высоких давлениях или сверхкритических условиях, что несколько затруднительно в режиме на пропускание. Данный режим основан на явлении, при котором электромагнитное излучение проникает на небольшую глубину (несколько мкм) в оптически менее плотную среду при полном внутреннем отражении. Энергию отражённого луча частично поглощает исследуемый материал, который находится в оптическом контакте с этой призмой. Таким образом, можно получить спектр, используя отражённое излучение. Подробная теория режима НПВО детально описана в книге [84]. Стоит отметить, что глубина проникновения — это параметр, зависящий от длины волны излучения и определяется уравнением (3):

$$\frac{d_{e,u}}{\lambda_1} = \frac{n_{21} \times \cos\theta \times (3\sin^2\theta - 2n_{21}^2 + n_{21} \times \sin^2\theta)}{2\pi \times (1 - n_{21}^2) \times [(1 + n_{21}^2) \times \sin^2\theta - n_{21}^2] \times (\sin^2\theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}};$$
(3)

где d_{e,u} — эффективная толщина образца для поляризованного света {мкм}, θ — угол отражения, λ_1 — длина волны в оптически плотной среде {мкм}, n_i — показатель преломления в i-ой среде, n₂₁ — отношение показателей преломления n_2/n_1 . Поэтому при сравнении спектров, полученных в режиме на пропускание и НПВО, положение пиков в спектрах будет совпадать, в отличие от интенсивности полос: в дальней области ИК-спектр НПВО будет несколько интенсивнее.

Набухание полимеров [85] и ИЖ [86] — одна из важнейших характеристик материалов, проявляющаяся при сорбции газов под высоким давлением. Изучение набухания может дать информацию о поведении на молекулярном уровне каждого компонента рассматриваемой смеси [87]. Этот параметр также может позволить сравнить растворимость различных газов в ИЖ, когда непосредственное измерение концентрации абсорбированного газа невозможно, например, при сильном перекрывании полос или при отсутствии информации о молярном коэффициенте экстинкции.

Нельзя не упомянуть и новые возможности, которые открываются с использованием матричного детектора в ИК-спектроскопии. Особенности строения детектора позволяет получать инфракрасный спектр из разных мест плоскости образца, создавая изображения, содержащие химическую информацию с пространственным разрешением. Это также высокопроизводительный метод одновременного исследования многих образцов [88].

способов характеризации некоторых Один из свойств материалов заключается в применении метода спектральных зондов [89, 90]. Основная идея состоит в том, чтобы использовать специальные молекулы-зонды, которые способны к специфическому взаимодействию. Применение этого подхода, позволяет идентифицировать кислотно-основные например, центры на поверхности катализаторов и сорбентов. Положение полос молекул-зондов: СО, NH₃, C₅H₅N, CH₃CN, (CH₃)₂CO и др. — зависит от свойств центров адсорбции, таким образом, по степени смещения и форме полос можно судить о силе взаимодействий [89, 91]. Ацетилен и его производные могут быть использованы для исследования основных центров на цеолитах и различных модифицированных оксидах. При адсорбции ацетилена на различные оксиды [91] величина сдвига полосы валентных колебаний С-Н тем больше, чем более основным является оксид. Более того, v_{as}C-H лучше характеризует слабосвязанные комплексы, в то время как vC≡C — прочно связанные комплексы, поскольку связь C–H удалена от катиона больше и, следовательно, на неё меньше влияет природа центров

адсорбции. Таким образом, по величине сдвига полосы v_{as}C–H можно судить о силе кислотно-основных взаимодействий.

1.3.1 Изучение ионных жидкостей

На возросший интерес к ИЖ, их структуре и свойствам, помогают ответить данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии, совместно с другими методами, такими как ЯМР-спектроскопия и квантово-химические расчёты. Данные методы помогают определить природу межмолекулярных взаимодействий, возникающие между катионом и анионом, а также факторы, влияющие на силу этих взаимодействий [7, 8]. ИК и ЯМР-спектроскопия являются наиболее распространёнными методами для изучения водородной связи. Современное оборудование и методики позволяют рассчитывать теоретические спектры при разных условиях, что значительно упрощает интерпретацию экспериментальных данных и помогает устанавливать пространственную ориентацию фрагментов ИЖ. Стоит упомянуть и аналитическую значимость ИК-спектроскопии, например, при исследовании нанесённых ИЖ на поверхности носителей, которая помогает определить эффективность нанесения и взаимодействия, возникающие между носителем и ИЖ [92, 93]. Кроме того, данный метод используют при изучении термического разложения или окисления ИЖ [71, 94], а также он остаётся одним молекулярных инструментов для определения конформаций И оценке относительной численности конформеров. На основании спектроскопических данных возможен расчёт термодинамических параметров, как для исследуемых процессов, так и для чистых ИЖ [7, 8].

ИК-спектроскопия применялась для изучения внутримолекулярных взаимодействий, возникающих с ростом алкильной цепи катиона в гомологичном ряду ИЖ на основе имидазолия [C₂₋₈MIM][TfO] и [C₂₋₁₂MIM][TFSI] (TFSI — бис(трифторметансульфонил)имид) [95, 96]. Из анализа данных авторы полагают, что длина алкильной цепи не оказывает значительного влияния на взаимодействия между катионным и анионным фрагментами. Кроме того, в спектрах не было обнаружено заметных изменений, которые могли бы указывать на ослабление

водородной связи между ионами или её делокализацию. Однако найденное смещение полос валентных колебаний С–Н насыщенных фрагментов в область меньших волновых чисел с ростом длины алкильной цепи катиона может указывать на их агрегацию в мицеллярноподобные структуры.

Аналитическую значимость ИК-спектроскопии демонстрирует и исследование продуктов термического разложения [BMMIM][NO₃] (нитрат 1бутил-2-метил-3-метилимидазолия) ИЖ [97]. Сравнение зарегистрированных спектров с базой данных позволяет быстро идентифицировать основные продукты реакции. Существенным ограничением является низкая интенсивность полос.

Некоторые свойства ИЖ также могут быть охарактеризованы с помощью спектральных зондов. Локальное окружение ИЖ на основе имидазолия было изучено в работе [98] на основе полос валентных колебаний C≡N бензонитрила, поскольку их положение очень чувствительно к полярности растворителя и его способности образовывать водородные связи. Было показано, что форма и положение полосы vC≡N колебания в случае [C₂₋₁₀MIM][BF₄] ИЖ аналогичны данным, полученным для апротонных растворителей. Авторы полагают, что способность образовывать водородную связь с катионом имидазолия определяется природой акцептора водородной связи, поскольку её образование наблюдают в случае с основным ионным зондом, однако этого не происходит с бензонитрилом. К схожему заключению пришли и авторы в работе [99] при исследовании растворов CD₃CN + ИЖ. Они полагают, что взаимодействие между катионом и анионом ИЖ сильнее, чем между CD₃CN и ионной парой / ионным кластером. Таким образом, CD₃CN не способен внести существенных изменений в систему сильных ионных взаимодействий. На основе спектральных данных также выдвигают предположение, что ИЖ можно рассматривать как растворитель с малой скоростью сольватации, но на форму полосы зонда могут влиять и локальные неоднородности.

Кислотно-основный свойства ИЖ также возможно определить с помощью молекул-зондов. В случае молекулы пиридина наличие полосы около 1450 см⁻¹ указывает на координацию пиридина с кислотными центрами Льюиса, тогда как

полоса около 1540 см⁻¹ указывает на образование ионов пиридиния в результате присутствия кислотных центров Бренстеда [100].

О полярности ИЖ можно судить исходя из положения полосы валентных C=O колебаний, например, ацетона, пентакарбонилжелеза или ДМФА [101]. С увеличением полярности растворителя положение полос смещается в сторону меньших волновых чисел, относительно исходных молекул-зондов. В случае $[C_{2-10}MIM][BF_4]$ и $[C_{2-8}MIM][PF_6]$, их полярность авторы оценивают, как нечто среднее между полярностью хлороформа и метанола. Рост длины алкильной цепи катиона ожидаемо приводит к увеличению неполярности ИЖ, при этом неорганический анион ИЖ не оказывает существенного влияния на её полярность.

1.3.2 Взаимодействия, наблюдаемые при абсорбции газов

Исследование межмолекулярных взаимодействий при абсорбции воды из атмосферы описано в работе [102]. Это также одна из пионерских работ, в которой развивали применение метода ИК-спектроскопии в режиме НПВО. Было показано, что положение и форма полос валентных колебаний молекулы воды крайне чувствительны к природе аниона ИЖ. Полосы валентных колебаний О-Н для молекул в газовой фазе наблюдают при 3756 и 3657 см⁻¹, v3 и v1, соответственно. Они смещаются в сторону меньших волновых чисел при межмолекулярном взаимодействии. Кроме того, полосы валентных колебаний О-Н значительно уширяются за счёт образования водородных связей. Показано, что для некоторых ИЖ, например $[C_4MIM][BF_4]$, вода не образует кластеры и взаимодействует только с анионом ИЖ, вплоть до концентраций 0,8 моль/л. Для [C₄MIM][NO₃] и $[C_4MIM][CF_3CO_2]$ ИЖ наблюдали одну широкую полосу в области 3700–3000 см⁻¹, что указывает на наличие кластеров воды или другие виды водных ассоциатов. При этом прочность связи можно оценить, опираясь на значения смещения полосы валентных колебаний О–Н. Энтальпия образования водородной связи возрастала с увеличением основности аниона, что отражается в увеличении рассчитанной энергии взаимодействий и уширении полосы валентных О-Н колебаний.

В дальнейшем схожее наблюдение получили и в работе [103], в которой молекулу воды использовали как чувствительный ИК-зонд для исследования взаимодействий смеси [C₄MIM][A] ИЖ, межмолекулярных содержащих различный анион. В случае [C₄MIM][PF₆] ИЖ было обнаружено, что спектры содержат две полосы валентных колебаний О–Н при 3672 (v3) и 3595 см⁻¹ (v1), что соответствует «свободной» молекуле воды, тогда как в случае [C₄MIM][Cl] ИЖ наблюдали широкую полосу в области 3550–3250 см⁻¹, что можно определить как наличие водных ассоциатов. Таким образом, на основании формы и положении полос vO-H колебаний возможно оценить относительное количество молекул воды, связанных с различными типами анионов. В смеси [C₄MIM][Cl] и [C₄MIM][PF₆] ИЖ были зарегистрированы комплексы молекул воды с каждым T. e. $Cl^{-}\cdots H - O - H \cdots Cl^{-}$, ИХ комбинацией, анионом, В том числе И [PF₆]⁻···H–O–H···Cl⁻ и [PF₆]⁻···H–O–H···[PF₆]⁻. Авторы пришли к выводу, что исследованные ИЖ образуют однородный раствор.

Большой интерес научного сообщества в изучении сорбции CO и CO₂ нашёл отражение в широком применении ИК-спектроскопии для детального изучения механизма растворения этих газов в ИЖ и полимерах. Высокая интенсивность полос валентных колебаний C=O и их расположение значительно упрощает интерпретацию полученных данных. Использование режима НПВО также позволяет работать со сверхкритическим CO₂.

Химическое связывание CO₂ обычно относят к появлению в спектрах ИЖ полосы около 1650 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям связи C=O карбонильной группы [104, 105]. Как правило, это ИЖ с аминогруппами или суперосновные ИЖ. Физическая абсорбция сопровождается появлением в спектрах полосы в области 2340 см⁻¹ и в области 650 см⁻¹, что соответствует валентным, v_{as} CO, и деформационным, δ_s CO₂, колебаниям [106, 107]. Кроме того, наблюдают расщепление дважды вырожденного деформационного колебания молекулы CO₂ при растворении в ИЖ. Считают, что это является результатом кислотно-основных взаимодействий молекулы CO₂ с анионом, выступающие в роли основания Льюиса. Таким образом, расщепление указывает на изменение геометрии молекулы.

Использование хемосорбции как способ увеличения эффективности извлечения СО [C₆MIM][X], где X = Cl, Br; ионными жидкостями, содержащие соединения CuX, было изучено в работе [108]. На основании данных, полученных с помощью ИК-спектроскопии, авторы считают, что при абсорбции CO образуются частицы [Cu(CO)X₂]⁻ или [Cu(CO)X₃]²⁻ в зависимости от концентрации галогенидов меди в ИЖ. Смещение полосы vCO колебания в область меньших волновых чисел относительно молекулы CO в газовой фазе, как полагают, соответствует карбонильным группам с большей электронной плотностью. Полосу vCO также использовали для оценки количества CO в газовой смеси при исследовании селективности абсорбции: для этого был построен калибровочный график зависимости интегральной интенсивности вращательно-колебательной полосы vCO в диапазоне 2250–1975 см⁻¹ от давления газа.

1.3.3 Спектральные характеристики сорбированных углеводородов

Прежде всего, отметим основные колебания углеводородов, которые используют для характеризации. Детальное описание для этана, этилена и ацетилена будет дано в Главе 3. Основные типы полос для данных соединений — это валентные и деформационные колебания С–Н и С–С связей. Полосы валентных колебаний С–Н связей в СН₃– и –СН₂– фрагментах в ИК-спектрах можно наблюдать в области $3000-2800 \text{ см}^{-1}$, а полосы деформационных колебаний С–С, как правило, не используют. Наличие ненасыщенной связи приводит к появлению полос новых типов колебаний в спектрах: валентных С=С и С=С, а также плоскостных и внеплоскостных деформационных колебаний С–Н. Полосы валентных С–Н колебаний, когда атом углерода участвует в ненасыщенной связи, приводит к синему смещению данной полосы относительно случая насыщенных углеводородов: для алкенов это области $3100-2975 \text{ см}^{-1}$ и $3310-3200 \text{ см}^{-1}$ для алкинов (3289 см⁻¹ в случае ацетилена). Стоит отметить, что колебания, которые не приводят к периодическому изменению дипольного момента молекулы, не будут

проявляться в ИК-спектрах. Таким образом, валентные C=C и C=C для этилена и ацетилена, соответственно, а также их симметрично замещённых производных, не будут активны в ИК-спектрах. Для алкенов валентные C=C колебания проявляются в области 1670–1640 см⁻¹ (1623 см⁻¹ для этилена в спектроскопия комбинационного рассеяния), а внеплоскостные деформационные C–H — в области 1000–650 см⁻¹ (949 см⁻¹ для этилена). Полосу валентных колебаний C=C обычно наблюдают при 2260–2100 см⁻¹ (1974 см⁻¹ для ацетилена в спектроскопия комбинационного рассеяния), а деформационных колебаний C–H в области 700–600 см⁻¹.

Адсорбцию алканов изучают с помощью анализа полос валентных С-Н колебаний. Их физадсорбция сопровождается смещением полос v_{as}C-H колебаний относительно молекулы в газовой фазе ($\Delta v \approx -10 \text{ см}^{-1}$), и появлением ранее ИКнеактивных колебаний v_sC-H [109, 110, 111]. При адсорбции этана на Ga₂O₃ [112] авторы отмечают и появление широкой интенсивной полосы в области 2800–2600 см⁻¹ (максимум при 2737 см⁻¹) и полос при 2895, 2955, и 2991 см⁻¹, что относят к прочносвязанным формам углеводорода. Сильное смещение и высокую интенсивность полосы при 2737 см⁻¹ объясняют сильной поляризацией этана, что все же относят к физадсорбции. Также обнаружено появление полосы при нагревании оксида до 423-473 К (150-200 °С) в области 1950 см⁻¹ для метана и 1969 см⁻¹ для этана, что, как полагают, является полосой колебания гидридов металлов в результате хемосорбции. В случае адсорбции этана на цеолитах Ү, уменьшению давления приводит к снижению интенсивности всех полос vC-H колебаний, что указывает только на физадсорбцию. Интересно отметить, что в ряду NaY-CaY-MgY авторы [110] обнаружили 4, 5 и 6 полос vC-H колебаний сорбированного этана, соответственно. Также было обнаружено 6 полос vC-H колебаний для ZnY цеолита в работе [111]. Взаимодействие с двухвалентными катионами металлов, вероятно, приводит к большему понижению симметрии молекулы сорбированного этана и большей поляризуемости, что и отражается в увеличении количества наблюдаемых полос. Авторы также предполагают, что наблюдаемые ИК-спектры представляют собой суперпозицию спектров этана, адсорбированного на катионах, имеющих разное локальное окружение.

Олефины и алкины способны связываться с металлами, выступая в роли σ - или π -лигандов [113]. Главным критерием прочности комплекса является величина смещения соответствующих полос. При изучении сорбции этилена методом ИК-спектроскопии особое внимание уделают положению полосы C=C валентных колебаний олефинов в области 1650–1450 см⁻¹ [114, 115]. Для этилена полоса C=C ИК-активна только при понижении симметрии, что является результатом взаимодействия (адсорбции) с активным центром [116]. Смещение полос валентных колебаний C=C связи может достигать $\Delta v_{C=C} \sim -150$ см⁻¹ относительно свободного олефина, однако в этом диапазоне могут пересекаться области различные типов связывания, например, π -комплексы, μ - и π -аллильные соединения [117]. С другой стороны, полоса ω CH₂ реже используется для интерпретации сорбированного этилена, хотя сама полоса имеет очень высокую интенсивность, но находится в области, где она часто перекрывается полосами поглощения самого материала [118]. В случае алкинов — смещение полос валентных С–Н и С=C колебаний.

На положение полос влияют электроноакцепторные и электронодонорные свойства координирующего металла [113]. Важно отметить, что из-за широкого спектрального диапазона полос валентных C=C колебаний олефинов корректно сравнивать спектроскопические данные только для металлов одной природы или лигандного окружения, поскольку это существенно влияет на их положение. Другими словами, положение полосы отражает изменение электронной плотности на связях C–H и между ними, а не ослабление связи C=C, тем более в случае сильного взаимодействия олефин-металл [119]. В общем случае, необходимо использовать дополнительные аналитические сигналы, например, данные полос vO–H колебания на поверхности материала. Образование π -комплекса влияет и на положение полосы внеплоскостных деформационных колебаний олефинов в области 1000–900 см⁻¹, приводя к смещению в сторону больших волновых чисел [120]. Так в работах [121, 122, 123, 124] по исследованию взаимодействия этилена с металл-органическими координационными полимерами (МОКП), содержащими ионы Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, показано сильное смещение полосы ω CH₂, с 949 до
970–980 см⁻¹, $\Delta \omega = +31...+21$, что связывают с образованием π -комплекса. Синее смещение полосы ω CH₂ колебания приписывают комбинированному d- π и d- π^* взаимодействию между адсорбированным этиленом и поверхностью катализаторов на основе оксидов металла [125] и МОКП 101-Cr-SO₃Ag [121, 126].

Ацетилен может взаимодействовать посредством образования водородных связей или образования π -координированного комплекса, что приводит к сдвигу полосы антисимметричного валентного колебания С–Н ($\Delta v \approx -28...-40 \text{ см}^{-1}$) в сторону меньших волновых чисел, а полосы антисимметричного деформационного колебания СН к сдвигу в сторону больших волновых чисел ($\Delta v \approx +4...+42 \text{ см}^{-1}$ с учётом расщепления полосы). Кроме того, возможна активация запрещённого по симметрии $vC\equiv C$ колебания (1974 см⁻¹), полоса которой также смещается в красную область ($\Delta v_{C\equiv C} \approx -17...-37 \text{ см}^{-1}$) относительно молекулы в газовой фазе [91, 127, 128].

Сорбция ацетилена на МОКП или оксиды приводит к появлению в спектрах полос ранее запрещённых по симметрии колебаний и их смещению, таких как v_sC-H ($\Delta v \approx -35...-45 \text{ cm}^{-1}$) и $vC\equiv C$ колебаний [91, 127, 129]. Также обнаружено расщепление полосы дважды вырожденного $\delta_{as}C-H$ колебания. Полагают, что ацетилен взаимодействует с Льюисовскими кислотными центрами оксидов и цеолитов, образуя π -комплекс или водородную связь, что, вероятно, приводит к искажению геометрии молекулы. Стоит отметить, что различные типы связывания ацетилена приводят к появлению в спектрах различных групп полос. Как и в случае олефинов, смещение полосы $vC\equiv C$ является свидетельством не только ослабления прочности $C\equiv C$ связи, но и ослабления связи C-H. Данные УФ-спектроскопии также указывают, что в случае МОКП ацетилен связывается по средствам кулоновских взаимодействий с катионом металла.

Отметим, что экспериментальных литературных данных по исследованиям взаимодействий между ацетиленом и ИЖ с использованием ИК-спектроскопии крайне мало, и они носят несистематический характер.

В работах [130, 131] изучали каталитические процессы гидрогалогенирования ацетилена с использованием ИЖ. Для исследования

возможных взаимодействий были получены ИК-спектры системы ИЖ + C_2H_2 . Авторам, к сожалению, не удалось зафиксировать сорбированный ацетилен, что может объясняться высокими температурами регистрации спектров (от 60 до 220 °C). Однако в работах не обнаружено также и существенных изменений в спектрах самих ИЖ, наблюдается лишь небольшой сдвиг (0,5 см⁻¹) полосы валентного колебания имидазолия C–H, который авторы связывают с π - π взаимодействием ацетилен-имидазольное кольцо.

1.4 Заключение к литературному обзору

Обзор литературы демонстрирует большой интерес научного сообщества относительно использования ионных жидкостей. Перспективным считают применение данного функционального материала в качестве селективного сорбента для разделения смеси лёгких углеводородов, а также в качестве реакционной среды в каталитических превращениях C_2 углеводородов. Стоит отметить, что ИЖ могут оказаться востребованы в процессах доочистки газа, в которых эффективность существующих методов разделения вынуждает их использовать многократного, или в процессах, требующих высокой чистоты основного компонента, например, в реакциях полимеризации этилена.

Вариация фрагментов ионной жидкости делает возможным «настройку» основных межмолекулярных взаимодействий между абсорбируемым газом и ИЖ, что теоретически позволяет добиться высокой специфичности. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования, в том числе в режиме in situ, а большинство выводов о межмолекулярных взаимодействиях основаны на косвенных показателях. Продолжаются дискуссии, посвящённые модификации ИЖ с целью увеличения эффективности разделения многокомпонентных смесей. Остаются вопросы, связанные с хемосорбцией этилена ИЖ, содержащие соли Ag (I) и Cu (I), например, оценка их эффективности. Возможности метода in situ ИК-спектроскопии в режиме НПВО могут позволить расширить представление об описанных процессах.

38

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

Полный перечень реактивов и ИЖ указан в Приложении 1. Все ИЖ перед исследованием вакуумировали в течение 5 часов для удаление летучих загрязнений. ИЖ, тетрафторборат 1-н-алкил-3-метилимидазолия с вариацией длины алкильной цепи катиона [C_nMIM][BF₄] (n = 2, 4, 6, 8, 10, 12), были предоставлены Приходько С. А., старшим научным сотрудником отдел тонкого органического синтеза ИК СО РАН. Данный ряд ИЖ был синтезирован по методике описанной в [132].

Модифицирование ИЖ на основе имидазолия соединениями Cu (I) проводили в инертной атмосфере Ar, в перчаточном боксе (ООО «Вилитек»), чтобы избежать возможного окисления меди. Содержание кислорода и воды поддерживалось на уровне 1 и 2 ppm, соответственно. К ИЖ добавляли рассчитанное количество соответствующего галогенида меди и перемешивали до полного растворения. Полученные ИЖ хранились в атмосфере Ar. Для исследования ИЖ, содержащую Cu (I), извлекали из перчаточного бокса, при этом на воздухе они постепенно окисляются. В атмосфере этилена ИЖ была стабильна, что подтверждается отсутствием полосы валентного C=O колебания в полученных спектрах.

Модифицирование ИЖ на основе имидазолия соединениями Ag (I) осуществляли добавлением рассчитанного количества соединения серебра и перемешивали до полного растворения. Хлорид и бромид серебра (I) получали осаждением нитрата серебра, как описано в [133]. Ацетат серебра получали через образование промежуточной соли карбоната серебра, путём осаждения AgNO₃ раствором карбоната натрия, и последующего растворения карбоната серебра в ледяной уксусной кислоте, HOAc.

Этан и этилен были приобретены у ООО «Чистые газы» и использовались без дальнейшей очистки. Ацетилен был приобретён у ООО «ПромГаз» и перед использованием подвергался очистке для удаления следов ацетона. Для этого ацетилен из баллона пропускали через склянки Дрекселя, наполненные раствором гидросульфитом натрия, NaHSO₃, и серной кислотой H₂SO₄ (конц.), соответственно.

2.2 In situ ИК-спектроскопия НПВО с Фурье преобразованием

2.2.1 Регистрация спектров

ИК-спектры НПВО были зарегистрированы с использованием ИК-Фурье спектрометра (Bruker Vertex 70V) с ртутно-кадмиево-теллуровым одноэлементным охлаждаемым детектором, при помощи приставки НПВО («Golden Gate», Specac), оснащённой алмазным кристаллом, при температуре 25-65 °C (±1 °C), со спектральным разрешением 1 см⁻¹ и накоплением 128 сканов, в диапазоне 4000-500 см⁻¹. Самодельную ячейку высокого давления располагали вокруг алмазного НПВО-кристалла, на рабочую поверхность которого помещали ионную жидкость и герметизировали с помощью тефлоновой прокладки (схема Рисунке 3). Ячейку представлена на удерживали зажимом, на месте прикреплённым к приставке «Golden Gate». Углеводороды при высоком давлении (до 60 атм) подавали при помощи ручного насоса (HiP 87-6-5), а контроль давления осуществляли при помощи электронного манометра ЭКМ-2005. Проверка герметичности осуществлялась при помощи мыльной пены. В случае экспериментов с ацетиленом, ячейку продували газом, а его давление поддерживали на уровне атмосферного. Общая схема регистрации спектров представлена на Рисунке 4.



Рисунок 3 — Схема приставки «Golden Gate» с ячейкой высокого давления. 1 — ИК-луч; 2 — Поворотные зеркала; 3 — Фокусирующие линзы; 4 — НПВО кристалл (алмаз); 5 — Ионная жидкость; 6 — Самодельная ячейка высокого давления; 7 — Сорбируемый газ.

Последовательность действий была следующая:

1. Запись базовой линии с ячейкой высокого давления, краны ячейки открыты;

2. Регистрация спектра ИЖ с ячейкой высокого давления, краны ячейки открыты;

 Подача углеводорода, продувка ячейки и контроль конечного давления при помощи электронного манометра. Регистрация спектра ИЖ + C₂H_n, краны ячейки закрыты;

4. Через некоторое время (около 10–15 минут) повторная регистрация спектра ИЖ + C₂H_n; считалось, что равновесие достигнуто, при отсутствии видимых различий в спектрах для 3 последовательных измерений.

Также отметим, что десорбция углеводородов происходит при сбросе давления, при этом в спектрах наблюдается постепенное уменьшение полос абсорбированного газа вплоть до полного их отсутствия (см. Приложение 3). Данный процесс не требует нагрева ИЖ или её вакуумирования. С другой стороны, обнаружено увеличение интенсивности полос валентных и деформационных колебаний О–Н при ожидании десорбции углеводородов, что связаны с

поглощением воды из атмосферы. Для удаления растворенной воды необходимо вакуумирование ИЖ или её нагрев, например, на кристалле НПВО.



Рисунок 4 — Общая схема установки. 1 — Ручной насос HiP 87-6-5; 2 — Манометра ЭКМ-2005; 3 — ИК-Фурье спектрометр Bruker Vertex 70V; 4 — приставка «Golden Gate» с ячейкой высокого давления; 5 — Термоконтроллер; 6 — Персональный компьютер.

Отметим, что во многих случаях при исследовании наблюдается также абсорбция воды ИЖ, которая может поглощаться, например, из атмосферы, или поступать из газовых линий. ИК-спектры НПВО, полученные для этана и этилена, подтверждают отсутствие воды в углеводородах. Специфика регистрации спектров не позволяет оградить ИЖ от абсорбции воды, что в некоторых случаях может оказывать влияние на исследуемые межмолекулярный взаимодействия. Предполагаем, что для этана и этилена этот вклад несущественный.

2.2.2 Обработка спектров

Обработку спектров проводили с использованием программного пакета OPUS 8.2 (Bruker). Вычитание спектров проводили в один или несколько этапов в зависимости от мешающего влияния воды. В первом случае, из каждого спектра ИЖ + C₂H_n вычитали спектр исходной ИЖ, используя ручной подбор множителя в интерактивном модуле пакета OPUS. Основным критерием корректности выполненного вычитания спектров служило получение компенсации эффекта набухания ИЖ. В другом случае, первое вычитание проводили подобно тому, как описано ранее. Потом регистрировали спектр ИЖ + воздух, в котором полученные данные отражали поглощение воды из атмосферы, после чего вычитали исходный спектр ИЖ. После этого, из результата 1 (ИЖ + С₂H_n и ИЖ) вычитали результат 2 (ИЖ + воздух и ИЖ), чтобы получить спектр сорбированного углеводорода.

Далее выполняли корректировку базовой линии и средствами программного пакета OPUS проводили процедуру разложения составных полос методом нахождения минимумов второй производной (метод поиска скрытых пиков). Деконволюция полос производили с помощью метода наименьших квадратов, в котором форму полосы определяли суммой Лоренцевой и Гауссовой функций (доля каждой из форм определяли программно).

Интегральная интенсивность полос определяется в общем виде (4) согласно закону Бугера — Ламберта — Бера [134]:

$$A = \int_{v_1}^{v_2} \varepsilon(v) \times C \times d_{e,u}(v) dv; \qquad (4)$$

где А — интегральное поглощение, є — коэффициент экстинкции $\{n/моль \times mkm\}$, С — концентрация $\{моль/л\}$, v — волновое число $\{cm^{-1}\}$, а $d_{e,u}$ — эффективная толщина образца для поляризованного света $\{mkm\}$, которая в режиме НПВО [135], как было указано в литературном обзоре, определяется уравнением (3).

2.3 Показатель преломления

Для определения показателей преломления ИЖ использовали рефрактометр Аббе NAR-1T SOLID (ATAGO). Образцы выдерживали при постоянной температуре 25–55 °C с использованием термостата.

2.4 ЯМР и УФ-спектроскопия

Спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker Avance-400, используя остаточный CHCl₃ в качестве внутреннего стандарта. Этилен продували через раствор в течение нескольких минут, после чего ампулу закрывали крышкой.

Спектры в УФ и видимой областях регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 200–850 нм с разрешением 1 нм на спектрофотометре Cary 300 (Agilent, США). Каплю ионной жидкости наносили на поверхность кварцевой кюветы и равномерно распределяли.

2.5 Теоретические исследования

Взаимодействие $[C_nMIM][BF_4]$ с этиленом теоретически исследовали методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программы Gaussian 09 [136]. Расчёты предоставил Шубин Александр Аркадьевич, старший научный сотрудник группы теоретической и вычислительной химии твёрдого тела ИХТТМ СО РАН. Они проводились трёхпараметрическим гибридным методом Бекке с использованием корреляционного функционала Ли — Янга — Парра (B3LYP) [137, 138, 139] и базиса Попла 6–311++G(d,p) [140]. Использовалась версия D3 дисперсионной поправки Гримма [141] с демпфированием БеккеДжонсона [142]. Энергии взаимодействия C₂H₄ с ИЖ были скорректированы за ошибку суперпозиции базисного набора с помощью коррекции противовеса Боя и Бернарди [36]. Во всех случаях эта поправка составляла около 0,5 ккал/моль на одну молекулу C₂H₄.

Глава 3. Спектральные характеристики С2 углеводородов

В данной работе будет обсуждаться сорбция этана, этилена и ацетилена сериями ИЖ, поэтому более подробно рассмотрим особенности характерные для ИК-спектров этих углеводородов.

Спектры алканов можно интерпретировать на основании полос 4 колебаний: валентных и деформационных С–Н и С–С. Полоса С–С деформационного колебания располагается в области ниже 500 см⁻¹ и не регистрируется на стандартных приборах. В ИК-спектре НПВО молекулы этана отчётливо видны три группы полос в диапазоне 4000–500 см⁻¹ (Рисунок 5). Для углеводорода наибольшее поглощение имеют полосы v_{as} и v_s , валентные антисимметричные и симметричные, соответственно; колебания связи С–Н при 2976 см⁻¹ (v_{10}) и 2890 см⁻¹ (v_5), соответственно. Стоит отметить, что это наиболее стабильные полосы колебания этана. Полосы деформационных (ножничных) колебаний, δ_{as} и δ_s , при 1464 см⁻¹ (v_{11}) и 1380 см⁻¹ (v_6) имеют более слабое поглощение, как и полосы веерного колебания ρ CH₃ (v_{12}) при 822 см⁻¹ [143, 144]. Полный перечень ИКактивных колебаний для газовой фазы молекулы этана представлен в Таблице 1. Красное смещение (Δ до –10 см⁻¹) полос валентных и ножничных колебаний С–Н для жидкого этана относительно молекулы в газовой фазе свидетельствует о вандер-ваальсовых взаимодействиях при его конденсации.



Рисунок 5 — ИК-спектр НПВО жидкого этана, $T_{kp} = 32$ °C (305 K), $p_{kp} = 48$ атм.

Представление	No v	Тип	ИК	ИК	٨	Комментарий	
группы D _{3d}	JNº, V	колебания	(газ)	(жидк.)	Δ		
a_{1u}	4	τC–C	289	_			
a_{2u}	5	v _s CH ₃ (C–H)	2896	2890	-6		
a_{2u}	6	$\delta_{s}CH_{3}$ (HCH)	1380	1382	-2		
eu	10	v _{as} CH ₃ (C–H)	2985	2976	-9		
e_u	11	$\delta_{as}CH_3$ (HCH)	1469	1464	-5	$^{*}P\Phi (\nu_{4} + \nu_{12})$	
eu	9	ρCH ₃ (CCH)	822	822	0		

Таблица 1 — Колебания молекулы C₂H₆, данные взяты из [145].

Смещение ∆ рассчитывалось, как разница между положением полосы этана, полученного в режиме НПВО, и положением полосы в газовой фазе. *РФ — Резонанс Ферми с комбицировании и тоном указании и в скобках

*РФ — Резонанс Ферми с комбинированным тоном, указанным в скобках.

В ИК-спектрах алкенов к характеристическим полосам можно отнести 3 основных колебания: валентные колебания С–Н и С=С, а также внеплоскостные деформационные колебания, ω CH₂. На Рисунке 6 представлен ИК-спектр НПВО этилена, где наибольшее поглощение соответствует полосе внеплоскостных деформационных колебаний в области 943 см⁻¹ (v₇). К слабо интенсивным полосам относятся валентные v_{as}CH₂ (v₉) и v_sCH₂ (v₁₁) колебания при 3096 см⁻¹ и 2987 см⁻¹, соответственно, а также деформационное колебание ρ CH₂ (v₁₀) при 1436 см⁻¹. Полоса при 1890 см⁻¹ является обертоном колебания ω CH₂ [146, 147]. Данные по колебаниям молекулы этилена для газовой фазы представлены в Таблице 2. Отметим, что полоса колебания рСH₂ имеет крайне низкую интенсивность. Как и в смещение $(\Delta до -10 \text{ см}^{-1})$ полос случае этана. красное валентных И деформационных С-Н колебаний жидкого этилена свидетельствует о ван-дервзаимодействиях при преимущественно ваальсовых его конденсации, дисперсионных.



Таблица 2 — Колебания молекулы C₂H₄ в газовой фазе, данные взяты из [145].

Представление группы D _{2h}	№, v	Тип колебания	ИК (газ)	ИК (жидк.)	Δ	Комментарий
a_{1g}	2	vC=C	1623*	_	_	$P\Phi(2v_{10})^{**}$
b_{1u}	7	ωCH_2	949	943	-6	
b_{2u}	9	v _{as} CH ₂ (C–H)	3106	3096	-10	
b_{2u}	10	$ ho CH_2$ (CCH)	826	_	_	
b_{3u}	11	v _s CH ₂ (C–H)	2989	2987	-2	
$\mathbf{b}_{3\mathbf{u}}$	12	$\delta_{s}CH_{2}(HCH)$	1444	1436	-8	

Смещение Δ рассчитывалось, как разница между положением полосы этилена, полученного в режиме НПВО, и положением полосы в газовой фазе.

*1623 — колебание неактивное в ИК;

**РФ — Резонанс Ферми с комбинированным тоном, указанным в скобках.

К характеристическим полосам алкинов можно отнести 3 типа колебаний: валентные С–Н и С=С колебания, а также деформационное С–Н. Газообразный C_2H_2 имеет следующие ИК-активные колебания в исследуемой области спектра 4000–500 см⁻¹: v_{as} С–Н (v_3) при 3287 см⁻¹, дважды вырожденный δ_{as} СН (v_5) при 730 см⁻¹, широкая и интенсивная полоса, а также наблюдается полоса малой интенсивности, состоящую из мод $v_4 + v_5$ вблизи 1400 см⁻¹ [148]. Полоса v_{as} С–Н колебания для ацетилена появляется в области, в которой сильное поглощение также имеют полосы ОН групп, что может существенно затруднять её детектирование. Полный перечень ИК-активных колебаний для газовой фазы молекулы ацетилена представлен в Таблице 3.

Таблица 3 — Колебания молекулы C₂H₂ в газовой фазе, данные взяты из [145].

Представление группы $D_{\infty h}$	№, v	Тип колебания	ИК	Комментарий
$\sigma_{\rm g}$ +	2	vC≡C	1974^{*}	
$\sigma_{ m u}+$	3	$v_{as}C-H$	3289	$P\Phi (v_2+v_4+v_5)^{**}$
π_{u}	5	$\delta_{as}CH$ (CCH)	730	
4				

*1974 — колебание неактивное в ИК;

**РФ — Резонанс Ферми с комбинированным тоном, указанным в скобках.

Глава 4. Сорбция лёгких углеводородов гомологическим рядом ионных жидкостей

Группу [C_nMIM][BF₄] ИЖ с вариацией длины алкильной цепи катиона широко используют как модельный ряд для оценки растворимости различных газов в ИЖ, при этом анион [BF₄]⁻ считают нейтральным.

Структурная формула [C₆MIM][BF₄] ИЖ представлена на Рисунке 7. Детальный анализ ИК-спектров, а также отнесение полос на основе математических расчётов, представлены в работах [149, 150, 151]. Более подробно обсудим лишь некоторые аспекты, поскольку часть из них будет характерна для всех ИЖ на основе катиона имидазолия.



Рисунок 7 — Структура [C₆MIM][BF₄] ИЖ.

Область групповых частот представлена валентными С–Н колебаниями, причём полосы колебаний, которые относиться к имидазоилевому кольцу, т. е. колебания Н–С (2,4,5), расположены в области 3200–3050 см⁻¹, а полосы валентных колебаний алкильных цепей расположены в области 3000–2800 см⁻¹ (Рисунок 8). По мере увеличения длины алкильной цепи катиона, в первую очередь, в спектрах наблюдается увеличение интегральной интенсивности полосы характерной для валентных колебаний метиленовой группы, CH₂. Кроме того, происходит смещение полос vC–H колебания как имидазоилевого кольца, так и алкильных цепей в сторону меньших волновых чисел. Сходные закономерности для [C_nMIM][Tf₂N], [C_nMIM][TfO] ИЖ и ИЖ на основе N-алкилпиридиния показаны в работах [95, 96, 152]. Предполагают, что данное смещение полос вызвано агрегацией соответствующих фрагментов [153, 154]. В работах [155, 156] было показано, что именно атомы водорода при C (2,4,5) принимают основное участие в образовании водородных связей с анионом, причём форма и положение полос валентных C–H колебаний в области 3200–3000 см⁻¹ являются индикатором силы взаимодействия между атомами водорода и анионом. Наибольший вклад в системе водородных связей вносит атом водорода при C (2), что также подтверждают данные ЯМР исследования. Таким образом, на основании данных в области 3200–3050 см⁻¹ можно судить о силе взаимодействия между катионом на основе имидазолия и анионом, а в области 3000–2800 см⁻¹ о возможных взаимодействиях с алкильной цепью катиона.

Основные различия в спектрах гомологического ряда ИЖ в области отпечатков пальцев, а именно увеличение интенсивности полос в области 1450 см⁻¹ и общее уменьшение оптической плотности для других полос, обусловлены увеличением длины алкильной цепи и появлением полос, связанных с деформационными скелетными колебаниями групп CH₂. Кроме того, можно наблюдать изменение положения и соотношения пиков полос для области валентных колебаний В–F в диапазоне 1150–900 см⁻¹.

Отметим, что данная группа ИЖ содержит незначительное количество воды, которую можно идентифицировать по полосам v3 и v1, соответствующим асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи O–H. Максимальная интенсивность поглощение полосы v3 воды составляла 0,006 для [C₆MIM][BF₄]. Таким образом, рассчитанная концентрация воды не превышает 0,5 моль/л, где значения молярного коэффициенты поглощения (ϵ) — 100 л×моль⁻¹×см⁻¹ [102], и длина оптического пути (1) — 1,1 мкм на основе уравнения (3). При абсорбции лёгких углеводородов существенного изменения количества воды не наблюдали.

Материалы главы опубликованы в работах [157, 158].

50



Рисунок 8 — ИК-спектры НПВО [C₄MIM][BF₄], [C₈MIM][BF₄] и [C₁₂MIM][BF₄] ИЖ при 25 °С и атмосферном давлении. Зелёная штриховка — область валентных С–Н колебаний имидазоилевого кольца, красная штриховка область валентных С–Н колебаний алкильных цепей, серая штриховка область валентных BF₄ колебаний.

4.1 Сорбция этана

Для изучения взаимодействий при сорбции между этаном и гомологическим рядом $[C_{2-12}MIM][BF_4]$ ИЖ были зарегистрированы спектры при вариации давления этана: 20, 30 и 47 атм; и температуры сорбции: от 25 до 65 °C. В качестве примера, на Рисунке 9 показаны ИК-спектры НПВО $[C_8MIM][BF_4]$ ИЖ при различных давлениях C_2H_6 .

При абсорбции в спектрах наблюдали появление широкого плеча в области валентных колебаний С–Н в диапазоне от 3050 до 2950 см⁻¹, а также небольшое увеличение оптической плотности в диапазоне от 2895 до 2875 см⁻¹. Также удаётся зафиксировать незначительное увеличение поглощения и в областях 1460–1250 см⁻¹ и 825–800 см⁻¹, которые можно отнести к деформационным колебаниям CH₃. Важно отметить, что наблюдается уменьшение поглощения полос, которые относятся к самой ИЖ, что связано с её набуханием, вызванным сорбцией этана. Аналогичная картина характерна для всех ионных жидкостей данной серии.



Рисунок 9 — ИК-спектры НПВО [C₈MIM][BF₄] ИЖ при 25 °С и атмосферном давлении, а также давлении этана 30 и 47 атм (а). Штрихованной областью выделены диапазоны, соответствующие появлению полос колебаний сорбированного этана в ИЖ (б).

Из-за перекрытия полос поглощения ИЖ и этана чрезвычайно трудно оценить количество сорбированного углеводорода. Можно только отметить, что с увеличением длины алкильной цепи катиона поглощение полос валентных С–Н колебаний этана также увеличивается (Рисунок 10). Кроме того, отчётливо видно, что поглощение полос С–Н валентных колебаний самой ИЖ уменьшается с увеличением длины алкильной цепи. Эти изменения в спектрах [С_nMIM][BF₄] ИЖ вызваны увеличением сорбции углеводорода, и количество сорбированного этана возрастает с увеличением длины алкильной цепи катиона. Повышение температуры и давления приводит к уменьшению и увеличению сорбции, соответственно.

Полоса $v_{as}CH_3$ практически не смещается относительно сконденсированного алкана ($\Delta v < 1 \text{ сm}^{-1}$ для [C₁₂MIM][BF4] ИЖ). Подобные наблюдения могут указывать, что при абсорбции ($\Delta v \approx -10 \text{ сm}^{-1}$) взаимодействия этана схоже с взаимодействиями, возникающими при его конденсации, т.е. на слабые ван-дерваальсовы взаимодействия между сорбированным этаном и алкильным хвостом катиона ИЖ. При этом столь небольшие изменения волнового числа также могут говорить, что этан, вероятно, сорбируется ИЖ благодаря свободному объёму, образованному алкильными группами. Как отмечалось ранее, объем полостей, образующих свободный объем меньше, чем размеры молекул изучаемых углеводородов, однако с ростом n в [C_nMIM][BF4] ИЖ он увеличивается только за счёт алкильных заместителей, поскольку объёмы, принадлежащие областям анионов и имидазольных колец катионов практически не зависят от n согласно расчётам [57]. Так как растворение любого газа приводит к формированию полостей в ИЖ, а вблизи алкильных хвостов локальная плотность меньше, чем области анионов и кольца, то это может способствовать внедрению молекул этана.

При исследовании сорбции этана в спектрах самих ИЖ удаётся обнаружить небольшое смещение полос (до $+3 \text{ см}^{-1}$) в сторону больших волновых чисел для vCH₂ колебаний алкильной цепи катиона и для vBF₄ колебаний аниона ИЖ, причём больших сдвиг наблюдается для более длинной цепи катиона. Подобные изменения могут быть результатом дезагрегации, вызванной взаимодействием между ИЖ и

этаном [96, 154]. Стоит отметить, что положение полос для колебаний vBF₄ не изменяется в случае [C₂₋₄MIM][BF₄], что может быть связано с небольшим количеством сорбированного этана.



Рисунок 10 — ИК-спектры НПВО [С_nМІМ][ВF₄] ИЖ в области валентных колебаний С–Н при 25 °С. Спектры при атмосферном давлении и давлении этана 47 атм, штрихованная область демонстрирует полосы сорбированного этана.

4.2 Сорбция этилена

На Рисунке 11 показаны ИК-спектры НПВО [C₈MIM][BF₄] ИЖ при атмосферном давлении и давлении C₂H₄ 20, 30 и 50 атм. При сорбции наблюдается появление полосы, соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям CH₂ групп, в диапазоне 953–959 см⁻¹ ($\Delta \omega = +3...+12$ см⁻¹, относительно молекулы в газовой фазе), причём полоса смещается в сторону меньших волновых чисел с ростом давления (Таблица 4). Как и в случае этана, при сорбции этилена наблюдается снижение интенсивности собственных полос ИЖ, связанное с набуханием ИЖ, что вызвано сорбцией газа. Повышение температуры и давления

также приводит к уменьшению и увеличению сорбции этилена, соответственно (Рисунок 12 и Рисунок 13).



Рисунок 11 — ИК-спектры НПВО [C₈MIM][BF₄] ИЖ при 25 °С и атмосферном давлении, а также давлении этилена 20, 30 и 50 атм.

Таблица 4 — Положения полосы ω CH₂ при абсорбции [C₂₋₁₂MIM][BF₄] ИЖ при давлениях 20, 30 и 50 атм при 25 °C и их смещение относительно молекулы в газовой (данные из [145]) или конденсированной (Рисунок 6) фазах.

р, атм		20			30			50	
ИЖ		$\Delta_{{\scriptscriptstyle \Gamma} a {\scriptscriptstyle 3}}$	$\Delta_{ m жидк.}$		$\Delta_{ ext{ra3}}$	$\Delta_{ m жидк.}$		$\Delta_{{\scriptscriptstyle \Gamma} {a}{\scriptscriptstyle 3}}$	$\Delta_{{ m жидк.}}$
$[C_2MIM][BF_4]$	961	+12	+18	960	+11	+17	960	+11	+17
$[C_4MIM][BF_4]$	959	+10	+16	958	+9	+15	958	+9	+15
$[C_6MIM][BF_4]$	955	+6	+12	955	+6	+12	955	+6	+12
$[C_8MIM][BF_4]$	954	+5	+11	954	+5	+11	954	+5	+11
$[C_{10}MIM][BF_4]$	955	+6	+12	954	+5	+11	953	+4	+10
$[C_{12}MIM][BF_4]$	954	+5	+11	953	+4	+10	952	+3	+9



Рисунок 12 — Полосы абсорбированного этилена [C₈MIM][BF₄] ИЖ в области ωCH₂ колебания в диапазоне температур 25–65 °C при 50 атм.



Рисунок 13 — Изотермы адсорбции этилена ИЖ при температуре 25 °C (Интегральное поглощение полос этилена при абсорбции [C₂₋₁₂MIM][BF₄] ИЖ после вычитания спектров при 25 °C в диапазоне давлений 20–50 атм C₂H₄).

На Рисунке 14 показаны ИК-спектры НПВО сорбированного этилена $[C_nMIM][BF_4]$ ИЖ при различных давлениях углеводорода, демонстрирующие, как положение полосы внеплоскостного деформационного колебания CH₂ сорбированного этилена зависит от длины алкильной цепи катиона ИЖ и давления газа. Видно, что с увеличением длины алкильной цепи и ростом давления этилена уменьшается смещение полосы относительно значений, полученных для жидкого этилена. Синее смещение ($\Delta \omega = +4...+10$ см⁻¹) полосы ω CH₂ указывает на взаимодействие ИЖ с сорбированным газом, причём количество сорбированного этилена увеличивается с ростом длины алкильной цепи катиона (Рисунок 13).



Рисунок 14 — ИК-спектры НПВО полосы ωСН₂ колебания этилена, сорбированного [C_nMIM][BF₄] ИЖ, полученные при температуре 25 °С и давления этилена от 20 до 50 атм. Положение максимума полос определяли после вычитания спектров.

Уменьшение смещения полосы внеплоскостного деформационного колебания при увеличении давления этилена, вероятно, связано с сорбцией так называемого «свободного» этилена. Можно предположить, что повышение давления приводит к встраиванию «свободных» молекул олефина, которые, вероятно, находятся в свободном объёме ИЖ [55] или в неполярных участках алкильных цепей [159], поскольку, как сказано выше, с ростом давления полоса

смещается в сторону меньших волновых чисел. В результате сорбции этилена/этана ИЖ наблюдается дезагрегация алкильных цепей, которая увеличивается с ростом длины цепи. Соответственно, при сорбции этилена ионными жидкостями с короткими алкильными цепями (C₂–C₄) олефин сильнее взаимодействует с фрагментами (анион или гетероцикл) ионной жидкости и, следовательно, сдвиг полосы больше. Для ИЖ с длинными алкильными цепями (C₁₀–C₁₂) большая доля этилена, вероятно, находится в «свободной форме» и меньше взаимодействует с фрагментами ИЖ.

Для изучения возможных взаимодействий этилена с ИЖ были проведены теоретические расчёты методом теории функционала плотности (DFT), предоставленные Шубиным А. А., в результате которых были произведена оценка энергии взаимодействия этилена с ИЖ. В качестве модельной была выбрана [C₁₀MIM][BF₄] ИЖ из-за большой растворимости углеводорода. Была проведена серия расчётов по оптимизации структуры ионных пар ИЖ и оценке энергии взаимодействия одной или двух молекул C₂H₄ с одной ионной парой. Также были рассчитаны ИК-спектры всех моделируемых систем.

Из-за слабого взаимодействия этилена с ионной жидкостью и лабильности ионной пары [C_{10} MIM][BF₄] расчёты выявили несколько локальных минимумов, соответствующих оптимизированным структурам, различающихся по энергии не более чем на 2 ккал/моль. Две типичные оптимизированные структуры показаны на Рисунке 15. Расстояния H_{газ}...F между C₂H₄ и анионом находятся в диапазоне 2,278–2,393 Å, что указывает на возможность образования водородной связи, поскольку расстояние H_{газ}...F меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов ($r_w = 1,20$ Å и $r_w = 1,47$ Å для H и F, соответственно [160]). Отметим, что в научном сообществе продолжается дискуссия о природе данного взаимодействия, но для простоты в обсуждении будем использовать термин «водородная связь». Возможно участие сразу двух атомов водорода во взаимодействии между этиленом и анионом [BF₄]⁻. В расчётах наблюдается следующая устойчивая тенденция: в случае образования только одной водородной связи между C₂H₄ и анионом [BF₄]⁻ (Рисунок 15а) наблюдается смещение полосы деформационных колебаний молекулы C₂H₄ в сторону меньших волновых чисел по сравнению с этиленом в газовой фазе (см. Приложение 4). При этом сами эти колебания C₂H₄ в значительной степени искажаются и теряют свою индивидуальность, поскольку в нормальных модах колебаний в значительной степени участвуют смещения атомов аниона [BF₄]⁻. С другой стороны, при образовании двух водородных связей (по одной на каждую группу CH₂) между C₂H₄ и анионом [BF₄]⁻ (Рисунок 15б) положение полосы ωCH_2 смещается в сторону больших волновых чисел, а колебания молекулы C₂H₄ явно сохраняют свою индивидуальность. Очень важно отметить, что в последнем случае (структуры с образованием двух водородных связей) относительная ИК-интенсивность ωCH_2 колебаний оказывается в 3-4 раза выше, чем для структур с одной водородной связью (см. Приложение 4). Учитывая, что все рассмотренные структуры близки по энергии, можно предположить, что все они в той или иной пропорции присутствуют в исследуемых образцах. Однако в экспериментальных ИК-спектрах преимущественно проявятся только те из этих структур, для которых характерно смещение полосы ωCH₂ в сторону больших волновых чисел. Обобщая сказанное выше, можно предположить, что при сорбции этилена ионными жидкостями два атома Н молекулы этилена могут одновременно взаимодействовать с анионом. Стоит отметить, что атом Н при С (2) катиона имидазолия конкурирует с молекулой газа за образование водородной связи с анионом; тем не менее водородная связь между молекулой газа и анионом все ещё может образоваться.



Рисунок 15 — Оптимизированные структуры, показывающие взаимодействие [C₁₀MIM][BF₄] ИЖ с этиленом: (a) — ΔH^o₂₉₈ = -3,1 ккал/моль, (б) — ΔH^o₂₉₈ = -3,4 ккал/моль. На рисунках также показаны расстояния (в Å) между некоторыми атомами.

Литературные данные квантово-химического расчёта и молекулярнодинамического моделирования [59] демонстрируют, что водородная связь, взаимодействие неподелённой пары (lp)– π в комплексе C₂H₄–анионы и π - π -взаимодействие в комплексе C₂H₄–катион являются слабыми и сопоставимыми, и все они влияют на растворимость этилена в ИЖ. Вероятно, в этом случае разные значения волновых чисел полосы ω CH₂ колебания свидетельствуют о разном вкладе каждого типа взаимодействия при сорбции этилена ИЖ.

4.3 Сорбция ацетилена

Были получены ИК-спектры НПВО [C_nMIM][BF₄] (n = 2, 4, 6, 8, 10) ИЖ при атмосферном давлении ацетилена в диапазоне температур 25–55 °С. При сорбции наблюдается появление двух дополнительных полос поглощения в области 3230 и 760 см⁻¹, которые относятся к валентным и деформационным колебаниям С–H, соответственно (Рисунок 16). С ростом температуры интенсивность полос ацетилена уменьшается, что свидетельствует об уменьшении количества растворенного ацетилена, и, как следствие, об экзотермичности растворения (Рисунок 17). Также стоит отметить снижение интенсивности собственных

60

поглощения ИЖ, которое вызвано её набуханием при абсорбции ацетилена. Подобный эффект наблюдается для всех изученных ИЖ. Подчеркнём, что растворимость ацетилена значительно превосходит растворимость этилена и этана, учитывая его небольшое давление при абсорбции [46].



Рисунок 16 — ИК-спектры НПВО [C₄MIM][BF₄] и [C₄MIM][BF₄] + C₂H₂ при 25 °C.



Рисунок 17 — Полоса абсорбированного ацетилена после вычитания спектров в области v_{as}C–H колебаний для [C₄MIM][BF₄] ИЖ в интервале 25–55 °C.

При сорбции зафиксировано смещение полосы $v_{as}C-H$ колебания ацетилена в сторону меньших волновых чисел ($\Delta v_{C-H} = -58...-54 \text{ сm}^{-1}$), и, наоборот, смещение в синюю область полосы $\delta_{as}CH$ колебаний относительно молекулы в газовой фазе. Крайне любопытным оказалось, что увеличение длины алкильной цепи катиона не приводит к росту количества сорбированного ацетилена. В данном случае стоит говорить об обратной нелинейной тенденции (Рисунок 18а), причём максимум сорбции наблюдается для [C₄MIM][BF₄]. Данное явление также отражается и в положении максимума полосы $v_{as}C-H$, которое смещается в синюю область в ряду [C₄₋₁₀MIM][BF₄] на 4 см⁻¹. Отметим, что не удалось обнаружить хоть скольконибудь значительного смещения собственных полос ИЖ при сорбции ацетилена. Обнаружен лишь синий сдвиг полосы для $v_{as}BF_4$ в области 1050–1010 см⁻¹, но не более, чем 1 см⁻¹.



Рисунок 18 — Полосы колебаний сорбированного ацетилена после вычитания спектров при 25 °C; (а) регион ν_{as}C–H для [C₂₋₁₀MIM][BF₄] ИЖ; (б) регион δ_{as}CH колебаний для [C₄MIM][BF₄] ИЖ.

Кроме того, наблюдается явное расщепление полосы δ_{as}CH (Рисунок 18б), что, вероятно, вызвано взаимодействием сорбированного ацетилена с ИЖ за счёт образования водородной связи между атомом водорода ацетилена и атомом фтора аниона [BF₄]⁻ ИЖ, и, как следствием, неэквивалентности данных колебаний, что

приводит к снятию вырождения. Подобный эффект также наблюдался и для CO_2 , сорбированного ИЖ и полимерами [107, 161]. К сожалению, для большинства ИЖ в этой области также имеются полосы самой ИЖ, что в некоторых случаях существенно затрудняет анализ. В ряду C_{4-10} наблюдается уменьшение величины расщепления полосы δ_{as} CH колебаний, что отражается в сближении компонент составных полос, указывая на ослабление взаимодействий при сорбции.

Вышесказанное может свидетельствовать, что неполярные взаимодействия и свободный объем ИЖ не являются ключевыми критериями растворимости ацетилена в ИЖ, напротив, приводят к её уменьшению, причём для [C₄MIM][BF₄] ИЖ набор всех параметров, вероятно, оказывается оптимальным.

4.4 Набухание ионных жидкостей

Сравнение набухания ИЖ при сорбции газов под давлением может дать информацию о взаимодействиях между молекулами газа и фрагментами ИЖ. В общем случае набухание (S) определяется как отношение изменения объёма ΔV , которое занимает материал после набухания, к его первоначальному объёму V (5). Следовательно, набухание пропорционально отношению первоначальной концентрации C₀ и концентрации после набухания C [87]. Расчёт набухания ИЖ осуществляли при сравнении интегральной интенсивности выбранных полос из спектров образца, записанных до (A₀) и под давлением углеводорода (A). Сравнение производили, интегрируя полосу ИЖ 1200–1050 см⁻¹, поскольку данная полоса имеет умеренную интенсивность, и в данном регионе отсутствуют полосы сорбированных углеводородов.

$$\mathbf{S} = \frac{\Delta \mathbf{V}}{\mathbf{V}} = \frac{\mathbf{V} + \Delta \mathbf{V}}{\mathbf{V}} - 1 = \frac{\mathbf{C}_0}{\mathbf{C}} - 1.$$
(5)

Интегральная интенсивность определяется в общем виде (4) согласно закону Бугера — Ламберта — Бера.

Предполагая, что є, коэффициент экстинкции, не изменяется для ИЖ при сорбции газа, тогда уравнение (5) можно преобразовать как:

$$S = \frac{A_0}{A} \times \frac{d_{e,u}}{d_{e,u}^0} - 1.$$
 (6)

Поскольку набухание отражает абсорбцию всех веществ ИЖ, в том числе и CO₂ и H₂O из воздуха, точный расчёт d_{e,u}, вероятно, в данном контексте будет излишне точным. Таким образом, предполагая, что эффективная толщина образца для поляризованного света меняется несущественно при сорбции, из уравнения (6) можем определить набухание ИЖ при сорбции углеводородов.

На Рисунке 19 представлена диаграмма, в которой показано, как изменяется набухание ИЖ при вариации длины алкильной цепи катионы при сорбции этана, этилена и ацетилена. Сравнение величин уменьшения оптической плотности (т.е. набухания S) ИЖ показывает, что для [C₂MIM][BF4] набухание при абсорбции C_2H_2 и C_2H_4 оказывается примерно одинаковым, учитывая малое давление ацетилена, всего 1 атм. С ростом длины алкильной цепи катиона набухание для C_2H_4 и C_2H_6 увеличивается значительно и оказывается сопоставимым по величине, в пределах 2%, принимая во внимания допущения, сделанные при расчёте. Для ацетилена полученные значения близки для всего гомологического ряда.

Следовательно, из сравнения данных о набухании $[C_{2-10}MIM][BF_4]$ можно сделать некоторые выводы о взаимодействии газов и ионов в ИЖ. C_2H_2 сорбируется ионными жидкостями за счёт взаимодействия с анионом ИЖ, а увеличением длины алкильной цепи не оказывает существенного влияния. C_2H_4 взаимодействует с анионом ИЖ значительно меньше, чем C_2H_2 (данные по этилену предоставлены при давлении 30 атм), но сильнее, чем C_2H_6 . Однако этан, возможно, сорбируется ИЖ только за счёт свободного объёма, образованного алкильными группами.



Глава 5. Сорбция ионными жидкостями, содержащими соединения Ag (I) и Cu (I)

В настоящий момент проводят обширные исследования по выбору высокоселективных систем ИЖ + Ме, где Ме — это Cu⁺ или Ag⁺, для извлечения этилена методом хемосорбции. В данной главе обсуждается влияние добавок солей металлов 11 группы на сорбцию этилена как ионными жидкостями на основе имидазолия, так и другими растворителями, например, водой или этиленгликолем. Поскольку данная группа ИЖ содержит различные гидрофильные анионы, более подробно остановимся на спектральных изменениях, связанных с этим.

Увеличение основности, обусловленная наличием анионов, таких как Cl⁻, Br⁻, I⁻, OAc⁻, HSO₄⁻; приводит к значительному красному смещению полос vC–H колебаний имидазолиевого кольца относительно [C_nMIM][BF₄] ИЖ (Рисунок 20), что говорит о более сильном взаимодействии катиона и аниона посредством водородных связей. Для полос vC–H колебаний CH₂ и CH₃ алкильных фрагментов в области групповых частот можно отметить общее увеличение интенсивности, что, вероятно, связанно как с большим показателем преломления ИЖ, так и с перекрыванием полос vC–H колебаний имидазоля и алкильных фрагментов [156]. В форме или положении соответствующих полос существенных различий не обнаружено.

Изменяется форма и положение полос vO–H колебаний в области 3700–3100 см⁻¹, которые относятся к растворенной в ИЖ воде (Рисунок 20, синяя штриховка). Как отмечалось ранее, в работе [103] предполагают, что появление широкой полосы является результатом как образование водородных связей с анионом ИЖ, так наличием кластеров воды или водных ассоциатов. Стоит подчеркнуть, что данные ИЖ очень гигроскопичны и быстро поглощают воду из атмосферы. Считается, что вода может выступать в качестве молекулы-зонда для описание основной силы аниона ИЖ [102, 103, 162]. В полученных спектрах наблюдаются v_3 и v_1 колебания воды (3600–3200 см⁻¹), антисимметричные и симметричные, соответственно, которые образуют широкую полосу в случае

гидрофильных анионов, что указывает на «связывание» молекул воды. В спектрах обнаружено смещение полосы валентных О–Н колебаний в сторону меньших волновых чисел относительно [C_nMIM][BF₄], что свидетельствует об увеличении силы взаимодействия с анионом: А…H–O.



Рисунок 20 — ИК-спектры НПВО [C₆MIM][Cl] и [C₆MIM][BF₄] ИЖ при атмосферном давлении и 25 °C. Зелёная штриховка — область валентных С–Н колебаний имидазоилевого кольца, синяя штриховка — область валентных О–Н колебаний воды.

5.1 Модифицирование ИЖ соединениями Си

Природа аниона или лиганда существенно влияет на относительную устойчивость ионов Cu⁺ и Cu²⁺. Из-за высокой теплоты гидратации Cu²⁺ (≈ 2100 и ≈ 580 кДж×моль⁻¹ для Cu²⁺ и Cu⁺, соответственно [163]) ион Cu²⁺ оказывается значительно более устойчивым в водных растворах, чем соединения Cu⁺. Кроме того, стоит отметить и возможность окисления ИЖ соединениями Cu²⁺, как отмечалась ранее [71]. Таким образом, работа с Cu (I) требует сухой бескислородной атмосферы.

Изучение хемосорбции этилена проводили на основе галогенидов 1-гексил-3-метилимидазолия, [C₆MIM][X], где X = Cl, Br, I. В качестве источника Cu (I) были выбраны соответствующие галогениды CuX. Были получены серии ионных жидкостей, в которых мольное отношение ИЖ : CuX составляет 2 : 1 и 1 : 1, и обозначенные далее по тексту как [C₆MIM][Cu_{0,5}X_{1,5}] и [C₆MIM][CuX₂], соответственно. В случае CuCl и CuBr, полученный раствор приобретают отличную от исходной ИЖ окраску, при этом исходные галогениды меди бесцветны (см. Приложение 2). Подобные изменения могут свидетельствовать об образовании анионного кластера [Cu_nX_m]^{n-m} [74, 108]. Кроме того, существенно возрастает вязкость полученных ИЖ, что впоследствии приводит к увеличению времени достижения равновесия при сорбции.

На Рисунке 21а представлены ИК-спектры НПВО сорбции этилена серией ИЖ с хлорид анионом. При сорбции в спектрах наблюдается появление полосы в области 955–958 см⁻¹ ($\Delta \omega = +3...+8$ см⁻¹), которая относится к внеплоскостным деформационным колебаниям этилена. Для данных ИЖ полоса этилена отчётливо видна и не перекрывается колебаниями самой ИЖ, как это было в случае [C_nMIM][BF₄]. Также отметим, что полоса ω CH₂ колебаний смещается в синюю область ($\Delta = +3$ см⁻¹) относительно [C₆MIM][BF₄], что может указывать на большее взаимодействие с анионом ИЖ.

К сожалению, в спектрах не удаётся обнаружить существенных различий ни в форме, ни в положении полосы сорбированного этилена в зависимости от присутствия галогенидов меди (I) для всех изученных серий. В качестве примера на Рисунке 216 представлен регион ω CH₂ колебаний для растворов [C₆MIM][Cl] ИЖ. Можно лишь отметить, что в случае [C₆MIM][CuCl₂] ИЖ интегральная интенсивность полосы сорбированного этилена несколько больше, чем для других ИЖ данной серии. Однако это наблюдение является результатом увеличения показателя преломления модифицированных ИЖ (Таблица 5), что приводит к росту эффективной толщины образца для поляризованного света d_{е,и} и, как следствие, увеличению интегральной интенсивности. После корректировки, интегральная интенсивность полосы ω CH₂ в случае модифицированных ИЖ и вовсе оказывается меньше, чем в случае исходных ИЖ. Однако, на основании спектральных данных, наиболее вероятно, что при сорбции этилена сериями медьсодержащих ИЖ сохраняются основные типы взаимодействий ИЖ и этилена, при этом образование π-комплексов не обнаружено.



Рисунок 21 — ИК-спектры НПВО [C₆MIM][Cl], [C₆MIM][Cu_{0,5}Cl_{1,5}] и [C₆MIM][CuCl₂] ИЖ при атмосферном давлении и давлении этилена 20 атм при 25 °C; (а) — валентные и деформационные С–Н колебания имидазоилевого кольца выделены зелёной штриховкой, полоса внеплоскостных деформационных колебаний этилена — фиолетовой; (б) — спектры в области 1050–900 см⁻¹ и полосы ωCH₂, полученные после вычитания.

ИЖ	n	d ⁹⁵⁷ , мкм
$[C_6MIM][C1]$	1,515	5,32
$[C_6MIM][Cu_{0,5}Cl_{1,5}]$	1,528	5,61
$[C_6MIM][CuCl_2]$	1,530	5,66
[C ₆ MIM][Br]	1,533	5,74
$[C_6MIM][Cu_{0,5}Br_{1,5}]$	1,559	6,48
$[C_6MIM][CuBr_2]$	1,566	6,71
$[C_6MIM][I]$	1,561	6,54
$[C_6MIM][Cu_{0,5}I_{1,5}]$	1,611	8,65
$[C_6MIM][CuI_2]$	1,619	8,71

Таблица 5 — Данные показателя преломления при 25 °С для ИЖ и эффективная толщина образца для поляризованного света $d_{e,u}^{957}$ в области 957 см⁻¹.

С другой стороны, нельзя не отметить, что влияние CuX наблюдается в области собственных колебаний самой ИЖ. Основные изменения связаны с положением и формой полос валентных и деформационных колебаний С-Н, которые относятся к имидазолиевому кольцу (на Рисунке 21а зелёная штриховка). При увеличении концентрации CuCl полосы vC-H смещаются в синюю область, что указывает на уменьшение специфических взаимодействий между катионом и анионом ИЖ. Это, вероятно, обусловлено образованием анионного комплекса [Cu_nCl_m]^{n-m}. Подобная картина наблюдается и для ИЖ на основе Br и I, однако смещение не столь значительно. Также обнаружено синее смещение полосы vC=C колебаний имидазолия, что, вероятно, связано с образованием π-комплекса с Cu (I). Это точка зрения согласуется с расчётами, показанными в работе [164]. В оптимизированной структуре [C₂MIM][CuCl₂] анион расположен параллельно плоскости кольца, и перенос заряда от [CuCl₂] к пятичленному циклу может происходить. Авторы также указали возможность образования водородной связи между катионом и анионом в $[C_2MIM][CuCl_2]$ ИЖ. Различия также обнаружены и в спектральном регионе полос растворенной в ИЖ воды: наблюдается синее смещение полос vO-H колебаний, что также свидетельствует об уменьшении силы водородного связывания с анионом. Отметим, что модифицирование ИЖ CuX заметно снижает абсорбцию воды, что может быть также связано с образованием анионного комплекса $[Cu_nCl_m]^{n-m}$. Считают, что гидрофильность ИЖ придают именно анионы, поэтому в данном случае можно предположить, что связывание галогенид-анионов препятствует их взаимодействую с молекулами воды, т. е. не происходит образование водных ассоциатов, но при этом соединения CuX образуют ионные ассоциаты с ИЖ.

Схожие наблюдения были получены в работе [66], где авторы использовали ИК-спектроскопию, чтобы обнаружить π -комплексы в растворах, содержащие CuCl, анилин и этилен. К сожалению, авторам не удалось обнаружить полосы сорбированного этилена, а также не удалось зафиксировать существенных изменений в ИК-спектрах, которые могли бы указывать на образование π -комплекса меди с этиленом. Лишь небольшое смещение N–H деформационного колебания анилина могут косвенно подтверждать слабую координацию атома азота анилина, однако авторы не исключают вероятность ошибки, которая может возникнуть в результате обработки спектров. Тем не менее в этой же [66] и в работе [74] были получены данные ЯМР-спектроскопии, которые могут демонстрировать образование π -комплексов этилена.

По аналогии были зарегистрированы ЯМР спектры растворов $[C_6MIM][CuBr_2] + CDCl_3 + C_2H_4$ И $[C_6MIM][Br] + CDCl_3 + C_2H_4.$ Полученные данные представлены на Рисунке 22. Отметим, что CuBr не растворим в хлороформе в отсутствии ИЖ. К сожалению, даже незначительное окисление меди на воздухе приводит к неоднородности магнитного поля, в результате чего не получилось зарегистрировать спектры удовлетворительного качества. И хотя удаётся обнаружить сигналы протонов сорбированного этилена (Рисунок 22а, фиолетовая штриховка), в случае добавок меди их положение не соответствует положению, описанным в литературе [66, 74] (Рисунок 226, зелёная штриховка). Можно лишь предположить, что сигналы протонов этилена, связанного в π -комплекс, если они вообще есть, очень уширены и не могут быть обнаружены в полученных спектрах.

71



 $[C_6MIM][CuBr_2] + CDCl_3 + C_2H_4$ и $[C_6MIM][Br] + CDCl_3 + C_2H_4$ растворов с концентрацией 0,1 моль/л; (б) — область 5–4 м. д.; спектры регистрировали при комнатной температуре.

Возможное объяснение отсутствия хемосорбции этилена может состоять и в окислении Cu (I). Теоретически, единственным стабильном галогенидом меди может являться CuI, поскольку иодид ионы восстанавливают Cu (II) до Cu (I), поэтому стабилизация CuI₂ крайне затруднительна [165]. Тем не менее все серии медьсодержащих ИЖ оказываются неустойчивыми на воздухе, причём
в ряду Cl–Br–I их стабильность увеличивается. Визуально происходит потемнение модифицированной ИЖ, а затем выпадение темно-зелёного осадка.

В [71] было изучено окисление ИЖ, вызванное галогенидами меди (I). Авторы предложили реакции (7) и (8) окисления ИЖ, в которых сначала медь окисляется кислородом воздуха, а затем происходит окисление катиона 1-метил-3этилимидазолия до 1-метил-3-этил-2-имидазолона. Кроме того, подобную реакцию окисления катиона описывают в работе [166], где окислителем выступает супероксид $O_2^{\bullet-}$.

$$4Cu^{+} + O_{2} \rightarrow 4Cu^{2+} + 2O^{2-}$$
(7)

На Рисунке 23 представлен ИК-спектр НПВО [C₆MIM][Cu_{0,5}I_{1,5}] ИЖ, зарегистрированный сразу после приготовления, и спектр ИЖ после 5 дней пребывания на воздухе. В спектрах появляется интенсивная полоса в области 1672 см⁻¹, а также полосы в области 1490, 1235 и 666 см⁻¹. Что интересно, интенсивность и форма полос vC–H колебаний в области 3000–2800 см⁻¹ не изменяется, но в то же время для области 3200–3000 см⁻¹ наблюдали уменьшение интенсивности полос. Это может говорить о том, что в окислении участвуют только С–H связи имидазолиевого кольца, не затрагивая при этом алкильные хвосты. Положение и высокая интенсивность полосы при 1672 см⁻¹ соответствует валентным C=O колебаниям, что указывает на реакцию, предложенную в [71]. Также данные анализа газовой хромато-масс-спектрометрии окисленной [C₆MIM][Cu_{0,5}I_{1,5}] ИЖ показывают наличие фрагмента с молекулярной массой 182 а. е. м., что может соответствовать 1-метил-3-гексил-2-имидазолона.



Рисунок 23 — ИК-спектр НПВО исходной и окисленной [C₆MIM][Cu_{0,5}I_{1,5}] ИЖ.

Одним из способов детектирования Cu (II) является УФ-спектроскопия. Для оценки присутствия Cu (II), образующегося в результате окисления, были зарегистрированы УФ-спектры (Рисунок 24). В спектре [C₆MIM][CuBr₂] ИЖ наблюдается поглощение λ_{max} при 534 нм, что соответствует [CuBr₄]^{2–} [167]. Согласно закону Бугера — Ламберта — Бера (9):

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon} \times \mathbf{I} \times \mathbf{C},\tag{9}$$

где $\varepsilon_{534} = 891 \text{ M}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ и в предположении l = 10 мкм (оценка толщины слоя ИЖ при его распределении между стенками кварцевых кювет), концентрация Cu (II) была оценена как 0,035 M; составляя ~ 0,7 % от общего количества Cu, что свидетельствует о минимальном окислении CuBr.



На основании полученных данных, можно предположить, что при растворении галогенидов меди, уравнение (10), образуется комплекс вида $[CuL_i]^{1-i}$, где L — лиганд, например, анион ИЖ. В условиях высокой концентрации анионов (~ 5 M) сильное взаимодействие Cu⁺/X⁻ ограничивает образование π -комплекса. Это находит отражение в значениях полных констант комплексообразования (11) для комплексов меди (I) с галогенид-ионами и этиленом (Таблица 6). С учётом невысокой концентрации растворенного этилена, не происходит замещение лиганда, представленного анионом, на этилен.

$$Cu^{+} + iL^{-} \rightleftharpoons [CuL_{i}]^{1-i}; \qquad (10)$$

$$\beta_{i} = \frac{[CuL_{i}^{l-1}]}{[Cu^{+}][L^{-}]^{i}}.$$
(11)

Лиганд	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	lgβ ₃
Cl	?	5,35	5,63
Br^{-}	?	5,92	—
Ī	?	8,85	_

Таблица 6 — Полные константы устойчивости комплексных ионов [168].

<u>С2H4</u> 3,69 – – – *данные представлены для равновесия $Cu^{+}_{aq} + (C_2H_4)_{aq} \leftrightarrows (CuC_2H_4)^{+}_{aq}$ в 1% растворе H₂SO₄ [169].

Таким образом, методом ИК-спектроскопии в режиме НПВО не удалось обнаружить хемосорбцию этилена ИЖ, содержащими Cu (I). По данным спектрального анализа введение галогенидов меди (I) негативно сказывается на сорбции углеводорода, что приводит к уменьшению количества растворяемого этилена, а также приводит к окислению ИЖ на воздухе.

5.1 Модифицирование ИЖ соединениями Ад

Высокая стабильность соединений Ag (I) значительно упрощает исследование π -комплексов с олефинами. В литературе подробно описана абсорбция этилена водным раствором нитрата серебра [114, 117], поэтому для создания спектрального базиса, на основании которого можно будет судить о различных взаимодействиях этилена с растворителем, были получены ИК-спектры сорбированного этилена в неполярных и полярных растворителях, таких как додекан, вода и этиленгликоль. В данном разделе будут обсуждаться [C_{4/6}MIM][A] ИЖ, где А — PF₆, BF₄, OAc, HSO₄, C₈H₁₇OSO₃, Cl и Br.

При сорбции этилена водой (Рисунок 25) в спектрах наблюдается очень слабая широкая полоса при 962 см⁻¹. При сорбции этилена 1 М водным раствором AgNO₃ обнаружено существенное смещение полосы ω CH₂ в сторону больших волновых чисел до 988 см⁻¹ ($\Delta \omega = +39$ см⁻¹ относительно молекулы в газовой фазе), что связано с образованием π -комплекса, так как величина волнового числа для ω CH₂ аналогична значению, указанному в работах [121, 122, 123, 124]. Кроме того, существенно увеличивается интегральная интенсивность полосы этилена, что

свидетельствует об увеличении количества растворенного олефина. Отметим, что ионы серебра в водных растворах представлены преимущественно аквакомплексами [Ag(H₂O)₂]⁺[163].



Рисунок 25 — ИК-спектры НПВО в области ωCH₂ колебаний этилена; (а) — спектры для воды и водного раствора AgNO₃ (1 M) при атмосферном давлении и давлении этилена 20 атм; (б) — спектры, полученные после вычитания.

При сорбции этилена додеканом в спектре появляется интенсивная полоса при 947 см⁻¹ характерная для ω CH₂, небольшое смещение которой ($\Delta \omega = -2 \text{ см}^{-1}$) относительно чистого этилена (949 см⁻¹ для молекулы в газовой фазе) отражает слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия (Рисунок 26). В случае этиленгликоля (ЭГ), можно говорить о некотором промежуточном случае между сорбцией водой и додеканом. При сорбции ЭГ обнаружена полоса при 956 см⁻¹ (Рисунок 27), положение которой находиться в интервале, полученным для додекана и воды, и, поскольку кислотность воды и ЭГ примерно одинаковы (pK_a 15,7 и 15,1; соответственно), основное различие при сорбции этилена заключается в неполярных взаимодействиях, что и приводит к смещению полосы ω CH₂ в сторону меньших волновых чисел. При сорбции этилена 1 М раствором AgNO₃ в этиленгликоле также наблюдается смещение полосы ω CH₂ в сторону больших волновых чисел до 983 см⁻¹ ($\Delta \omega = +40$ см⁻¹), что также связано с образованием π -комплекса.



Рисунок 26 — ИК-спектр НПВО додекана при атмосферном и давлении этилена при 25 °C.



Рисунок 27 — ИК-спектр НПВО этиленгликоля и раствора AgNO₃ (1 M) при атмосферном и давлении этилена при 25 °C.

Далее, исследовали спектральные характеристики этилена, сорбированного растворами AgNO₃ в серии ИЖ. В Таблице 7 приведены экспериментальные данные положения полосы ω CH₂ сорбированного этилена различными ИЖ и растворами AgNO₃ + ИЖ, а также включены и другие растворители (концентрация солей серебра составляет 1 М). Смещение полосы в область около 980 см⁻¹ может указывать на связывание этилена ионами серебра. Для некоторых растворов AgNO₃ + ИЖ не удаётся зафиксировать смещение полосы ω CH₂. Стоит отметить, что при сорбции этилена водным раствором аммиака также не удаётся обнаружить π -комплекс.

Таблица 7 — Положение полосы внеплоскостных деформационных колебаний сорбированного этилена (20 атм и 25 °C) различными растворителями, где AgX — соединение серебра, в котором X обозначает анион представленной ИЖ и Cl для водный растворов.

	~	~				
Deemoonuter	Соединение сереора					
гастворитель	—	AgNO ₃	AgX			
H ₂ O	962 (оч. сл.)	988	_			
NH _{3 aq}	962 (оч. сл.)	964	962			
$C_2H_4(OH)_2$	956	983	_			
н-С ₁₂ Н ₂₆ (додекан)	947	_	_			
$[C_4MIM][PF_6]$	962	992/962	_			
$[C_4MIM][BF_4]$	959	982/965	_			
[C ₄ MIM][OAc]	956	956	957			
[C ₄ MIM][HSO ₄]	963	961	_			
$[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$	947 (шир.)	972/954	_			
$[C_6MIM][C1]$	957	_	957			
$[C_6MIM][Br]$	956	956	956			

В качестве примера, на Рисунке 28 приведены ИК-спектры НПВО сорбированного этилена, для которого удаётся зафиксировать образование комплекса. Деконволюция полосы, полученная после вычитания спектров для $[C_4MIM][PF_6]$ ИЖ, выявила 2 компоненты: при 942 и 962 см⁻¹. Полосу при 942 см⁻¹ ($\Delta \omega = -7$ см⁻¹) можно отнести к этилену, абсорбция которого связана с ван-дерваальсовыми взаимодействиями с катионом ИЖ. Полоса при 962 см⁻¹

 $(\Delta \omega = +13 \text{ см}^{-1})$ относиться к водородносвязанному этилену. При добавлении AgNO₃ в спектре удаётся обнаружить дополнительную полосу при 992 см⁻¹ $(\Delta \omega = +43 \text{ см}^{-1})$, возникшую в результате образования π -комплекса, причём две оставшиеся полосы остаются практически неизменными. Это показывает, что одновременно в растворе присутствует три типа взаимодействия ИЖ с этиленом.



Рисунок 28 — (а) ИК-спектры НПВО сорбированного этилена в [C₄MIM][PF₆] ИЖ и ИЖ + AgNO₃ при атмосферном давлении и давлении этилена 20 атм; (б) — спектры после вычитания в области 1030–900 см⁻¹.

Анализ спектральных линий позволяет оценить эффективность хемосорбции этилена катионами серебра, предполагая неизменность молярного коэффициента экстинкции этилена при различных типах его взаимодействия. Как отмечалось ранее, добавки нитрата серебра не оказывают существенного влияния на форму и положение спектральных линий этилена, обнаруженных для случая чистой ИЖ. На Рисунке 29 показаны рассчитанные значения интегральной интенсивности, которые демонстрируют рост абсорбции этилена на 22 % относительно исходной ИЖ. Тем не менее основной вклад в растворимость этилена все же вносит водородное связывание. Также отметим, что увеличение концентрации солей серебра в ИЖ приводит к росту общей растворимости этилена, но практически не влияет на растворимость в расчёте на моль Ag⁺ [170].





Отсутствие образования π -комплекса для некоторых растворов ИЖ, вероятно, имеет ту же природу, что и в случае Cu (I). При растворении соединений Ag (I) образуется комплекс (12) вида $[AgL_i]^{1-i}$. Высокое сродство катиона серебра к таким лигандам, как аммиак и галогенид-анионы, по-видимому, приводит к сильному взаимодействию Ag^+/L^- , что ограничивает образование комплекса серебра с олефинами. Это также находит отражение в значениях (Таблица 8) констант устойчивости комплексов (13).

$$Ag^{+} + iL \rightleftharpoons [AgL_{i}]^{1-i}; \qquad (12)$$

$$\beta_{i} = \frac{[AgL_{i}^{1-i}]}{[Ag^{+}][L^{-}]^{i}}.$$
(13)

Лиганд	$lg\beta_1$	$lg\beta_2$	$lg\beta_3$	$lg\beta_4$
Cl	5,7	5,21	5,59	5,9
Br	4,38	8,53	8,7	8,78
Ī	6,58	11,74	13,68	—
OAc	0,74	_	_	_
NH ₃	3,32	7,22	_	_
C_2H_4	1,35	_	_	_

Таблица 8 — Полные константы устойчивости комплексных ионов [163].

Влияние взаимодействия Ag^+/L^- отмечали и для водных растворов $AgNO_3$ в обзоре [65]. Для сильно концентрированных растворов (4–10 M) обнаружено снижение растворимости этилена в расчёте на моль Ag^+ . Авторы объясняют данное явление сольватацией катиона серебра и сильным взаимодействие с NO_3^- . Существенные изменения оказывали добавки тетрафтороборной кислоты или её солей, поскольку в растворе бор представляет собой сильно гидратированный катион, конкурирующий с ионами Ag (I) за сольватационную воду. Эта конкуренция снижает гидратацию ионов серебра, освобождая их для образования комплексов с олефинами. Стоит отметить, что анион тетрафторбората является слабо координирующим, поэтому водные растворы тетрафторбората серебра. Попытки введения свободных протонов как сильно гидратированных частиц во многих случаях оказываются безрезультатными, поскольку анион, введённый с

протоном, связывается с катионом серебра, сводя на нет любое увеличение активности серебра [171].

Подводя итог, стоит сказать, что впервые были получены ИК-спектры этилена в π -комплексах с ионами серебра в растворе ИЖ. Показано, что положение полосы ω CH₂ характеризует тип взаимодействия этилена, где диапазон 942–947 см⁻¹ ($\Delta \omega \approx -7...-2$ см⁻¹) можно отнести к слабым ван-дер-вальсовым взаимодействиям, 950–965 см⁻¹ ($\Delta \omega \approx +1...+15$ см⁻¹) к водородносвязанному этилену и 970–995 см⁻¹ ($\Delta \omega \approx +21...+46$ см⁻¹) к π -комплексу. На формирование комплекса существенное влияние оказывает анион ИЖ, что в некоторых случаях приводит к блокировке центров связывания серебра. Это открывает возможность использования этилена в качестве ИК-чувствительной молекулы-зонда для характеристики взаимодействия и возможно определения термодинамических параметров сорбции этилена ионными жидкостями.

Материалы главы опубликованы в работе [172].

Глава 6. Влияние природы аниона ионной жидкости

Как отмечалось ранее, предполагают, что существенное влияние на химические свойства ИЖ оказывает именно анион. Также литературные данные указывают, что в ряду алкены → алкины значительно возрастает вклад кулоновских взаимодействий, которые являются доминирующими в случае последнего. Кроме того, взаимодействие между катионом и анионом ИЖ можно рассматривать как конкурирующие при сорбции углеводородов. Таким образом, в данной главе будут рассмотрено влияние природы аниона ИЖ на абсорбцию этилена и ацетилена.

6.1 Сорбция ацетилена

Методом ИК-спектроскопии НПВО были измерены спектральные характеристики ацетилена, сорбированного в ИЖ с различными анионами. Стоит отметить, что большинство исследуемых ИЖ очень гигроскопично, что приводит к конкурентной сорбции воды и, безусловно, может влиять на вклад различных видов взаимодействия ацетилена с ИЖ и на положение полос самой ИЖ.

В качестве примера на Рисунке 30 показаны ИК-спектры НПВО сорбированного ацетилена додеканом и [C₆MIM][Br] ИЖ, полученные после процедуры вычитания. Отчётливо заметно сильное смещение и изменение формы полос валентных и деформационных колебаний С–Н, что, безусловно, отражает различные взаимодействия при абсорбции ацетилена.



В Таблице 9 представлены экспериментальные данные положение полос сорбированного ацетилена для различных растворителей. Как и в случае $[C_nMIM][BF_4]$ ИЖ, полоса $v_{as}C$ –Н смещается в красную область, а полоса $\delta_{as}CH$ смещается в синюю область, при этом величина смещения сильно зависит от природы аниона ИЖ. Для некоторых ИЖ удаётся зафиксировать появление полосы в области 1950 см⁻¹, которая, наиболее вероятно, относиться к vC=C колебанию сорбированного ацетилена. Таким образом, это может является результатом понижения симметрии молекулы, вызванного взаимодействием ацетилена с ИЖ.

Величина смещения $\Delta v_{as}C$ –H, в целом, коррелирует с интегральной интенсивностью данной полосы, что отражает вклад кислотно-основных взаимодействий в растворение ацетилена ИЖ. Так же важно отметить и расщепление полосы δ_{as} CH, которое практически отсутствует для додекана, но явно выражено для остальных растворителей. При этом, как и $\Delta v_{as}C$ –H, для более основных ИЖ наблюдается большее значение $\Delta \delta_{as}$ CH.

Doorpopure		v _{as} C–H,	$\Delta v_{as}C-H$,	δ _{as} CH,	$\Delta \delta_{as} CH$,	vC≡C,	$\Delta v C \equiv C$
		cm^{-1}	$\mathbf{C}\mathbf{M}^{-1}$	cm^{-1}	cm^{-1}	$c m^{-1}$, см ⁻¹
$\left[C_4 MIM\right]^+$	$[BF_4]^-$	3227	-60	752	+23	_	
				782	+53		
	$[PF_6]^-$	3245	-42	746	+17	_	
				766	+37		
	[OAc]	3105	-182	766*	+37	1947	-27
				828*	+99		
	[CH ₃ OSO ₃]	3189	-98	757*	+28	_	
				793*	+64		
	$[C_8H_{17}OSO_3]^-$	3188	-99	757	+28	1956	-18
				796	+67		
	[HSO ₄]	3186	-101	753*	+24	—	
				785*	+56		
$[C_6MIM]^+$	[I]	3165	-122	757	+28	1952	-22
				785	+56		
	[Br]	3140	-147	763	+34	1951	-23
				798	+69		
	[C1] ⁻	3115	-172	771	+42	1947	-27
				813	+84		
ДМФА		3182	-105	771	+42	_	
				800	+71		
$C_{12}H_{26}$		3267	-20	730	+1	_	
				733	+4		

Таблица 9 — Положение полос сорбированного ацетилена в растворителе.

Смещение Δ рассчитывалось, как разница между положением полосы ацетилена, сорбированного в растворителе, и положением полосы газообразного ацетилена, где $v_{as}C-H - 3287$ см⁻¹, $\delta_{as}CH - 729$ см⁻¹, $vC \equiv C - 1974$ см⁻¹ для газообразного ацетилена. Неточное измерение помечены *.

Для ИЖ с $[OAc]^-$, $[I]^-$, $[Br]^-$ и $[C1]^-$ анионами значение $\Delta v_{as}C$ –Н оказывается больше, чем для ДМФА, что может свидетельствовать о более сильном взаимодействии, и как следствие, о перспективности данных ИЖ в качестве альтернативы молекулярному растворителю.

К сожалению, для большинства ИЖ невозможно однозначно сказать, с чем связано смещение полос, которые относятся к самой ИЖ, поскольку происходит

также конкурентная сорбция воды. Отметим, что для гидрофобной [C₄MIM][PF₆] зафиксировано незначительное синее смещение в области 815 см⁻¹ полосы $v_{as}PF_6$ на 1 см⁻¹.

При сравнении значения параметра β и смещение полосы $v_{as}C$ –Н (Таблица 10), можно заметить, что чем больше значение β , тем больше красный сдвиг для полосы, характеризующей $v_{as}C$ –Н колебание сорбированного ацетилена. Нужно учитывать, что сама величина β определяется экспериментально на основании органических молекул-зондов при помощи УФ-спектроскопии, и в зависимости от молекулы-зонда и чистоты самого образца величина β может изменяться. На Рисунке 31 построена зависимость величины смещения и параметра основности растворителя β .

Таблица	10 —	Значения	параметра	βи	смещение	полосы	$v_{as}C-H$	ацетилена	при
сорбции.									

Растворитель	Δv_{as} С–H, см ⁻¹	β	Ссылка
$C_{12}H_{26}$	-20	0	[173]
$[C_4MIM][PF_6]$	-42	0,21	[63]
$[C_4MIM][BF_4]$	-60	0,38	[174]
[C ₄ MIM][CH ₃ OSO ₃]	-101	0,66	[174]
ДМФА	-102	0,69	[173]
$[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$	-99	0,77	[63]
$[C_6MIM][Br]$	-147	0,9	[175]
$[C_6MIM][Cl]$	-172	0,97	[175]
[C ₄ MIM][OAc]	-180	1,05	[175]

Как отмечалось ранее, при адсорбции ацетилена на поверхности оксидов было обнаружено, что чем более основным является оксид, тем сильнее значение смещения полосы $\Delta v_{as}C-H$ [91]. В данном случае можно говорить о схожем наблюдении. При этом, хочется подчеркнуть, что даже для додекана, обладающего нулевым значением параметра β и взаимодействующим по средствам ван-дерваальсовых взаимодействий, можно наблюдать смещение полосы $v_{as}C-H$. Тем не менее показана возможность использовать ацетилен в качестве молекулы-зонда для определения основности ИЖ.



Рисунок 31 — График зависимости Δv_{as} С–Н от основности растворителя (β), красная линия — фитирующая функция у = a × e^{bx}.

Материалы главы опубликованы в работе [157].

6.2 Сорбция этилена

К сожалению, низкая интенсивность полосы vC–H колебаний этилена не позволяет её использовать для его идентификации. В то же время полосу ω CH₂ зачастую перекрывают полосы, которые принадлежат к самой ИЖ, что в некоторых случаях делает невозможным процедуру деконволюции. Кроме того, как показано в 5 главе, данная полоса отражает различные виды взаимодействий, что существенно усложняет интерпретацию.

В Таблице 11 представлены значения волнового числа полосы внеплоскостных деформационных колебаний этилена, сорбированного ИЖ. Полученные данные указывают на отсутствие взаимосвязи положения полосы ω CH₂ и основности ИЖ. Подобные наблюдения были описаны в работе [45], где авторы сравнивали растворимость этилена и константу основности аниона, полученную для водных растворов. Как отмечалось при обсуждении теоретических

расчётов, тип взаимодействия этилена с анионом существенно влияет на положение и интенсивность полос ωCH_2 .

Что удивительно, для некоторых ИЖ, например $[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$, смещение полосы ωCH_2 аналогично смещению, полученному для додекана. С другой стороны, для ИЖ с малым значением параметра β, [C₄MIM][PF₆], обнаружено сильное синее смещение. Однако, применив процедуру деконволюции полос, было обнаружено, что отношение интегральной интенсивности полос поглощения в области ванд-дер-ваальсовых взаимодействий (942–947 см⁻¹) к поглощению в области водородносвязанного этилена (950-965 см⁻¹) для $[C_4MIM][PF_6]$ и $[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$ ИЖ составляет 4:96 и 76:24, соответственно. Таким образом, можно предположить, что происходит перераспределение вклада различных типов взаимодействий при абсорбции этилена, что можно наглядно проследить В ряду $[C_4MIM][HSO_4] \rightarrow$ $[C_4MIM][CH_3OSO_3] \rightarrow [C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3].$ Увеличение основности оказывается не столь существенным фактором, как это было в случае ацетилена, поэтому рост алкильного хвоста аниона приводит к росту количества этилена, растворяемого за счёт неполярных взаимодействий. Это ещё раз подтверждает, что при сорбции этилена вклад различных типов взаимодействий соизмерим. Также отметим, что в обсуждаемом ряду наблюдается рост интегральной интенсивности полосы ωCH_2 .

Таблица 11 — Значения параметра β и смещение полосы ω CH₂ сорбированного этилена при 25 °C и давлении 10 атм.

Растворитель	ωCH_2 , см ⁻¹	$\Delta \omega CH_2$, см ⁻¹	β	Ссылка
$C_{12}H_{26}$	947	-2	0	[173]
$[C_4MIM][PF_6]$	962	+13	0,21	[63]
$[C_4MIM][BF_4]$	957	+8	0,38	[174]
[C ₄ MIM][HSO ₄]	965	+16	~ 0,6	[176]
[C ₄ MIM][CH ₃ OSO ₃]	956	+7	0,66	[174]
$[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$	947	-2	0,77	[63]
$[C_6MIM][Br]$	956	+7	0,9	[175]
$[C_6MIM][C1]$	957	+8	0,97	[175]
[C ₄ MIM][OAc]	955	+6	1,05	[175]

Смещение Δ рассчитывалось, как разница между положением полосы этилена, сорбированного в растворителе, и положением полосы олефина в газовой фазе, где $\omega CH_2 - 949 \text{ см}^{-1}$.

Глава 7. Расчёт термодинамических параметров сорбции

Определение термодинамических параметров — важная задача в описании различных процессов. Для некоторых ИЖ полоса v_{as}C–H абсорбированного ацетилена не перекрывается полосами ИЖ, а также отсутствует мешающее влияние воды; поэтому можно оценить термодинамические параметры сорбции. Будем предполагать, что абсорбцию ацетилена можно описать следующим уравнением:

$$C_2H_2 + ИЖ \not\geq C_2H_2 \bullet ИЖ.$$

(14)

Тогда константа равновесия К_р определяется как:

$$K_{p} = \frac{[C_{2}H_{2} \bullet IIK]}{p_{C_{2}H_{2}} \times [IIK]}.$$
(15)

Используя уравнение изобары Вант-Гоффа (16), в спрямляющих координатах $\ln K_p = f(1/T)$ сможем определить энтальпию реакции $\Delta_r H^\circ$, а также энтропию $\Delta_r S^\circ$ в координатах $\ln K_p = f(\ln T)$ в предположении, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры на интервале 25–55 °C.

$$\frac{\partial \ln K_{p}}{\partial T} = \frac{\Delta_{r} H^{\circ}(T)}{RT^{2}}.$$
(16)

Основная трудность заключается в расчёте K_p . Концентрацию $C_2H_2 \cdot U \mathcal{K}$ будем определять, интегрируя полосу $v_{as}C-H$, согласно закону Бугера — Ламберта — Бера (4). Поправка $d_{e,u}$ (далее *l* после корректировки) учитывалась при помощи встроенной функции программного пакета OPUS. Для этого были определены показатели преломления И \mathcal{K} с учётом изменения температуры при помощи рефрактометра и угол падения ($\theta = 47,6^\circ$), как описано в [87]. Данные представлены в Таблице 12.

Т, °С ИЖ	25	35	45	55
$[C_2MIM][BF_4]$	1,4113	1,4086	1,4069	1,4048
$[C_4MIM][BF_4]$	1,4212	1,4191	1,4168	1,4149
$[C_6MIM][BF_4]$	1,4278	1,4256	1,4232	1,4210
$[C_8MIM][BF_4]$	1,4315	1,4299	1,4269	1,4248
$[C_{10}MIM][BF_4]$	1,4365	1,4340	1,4313	1,4293
$[C_4MIM][PF_6]$	1,4096	1,4077	1,4052	1,4028
$[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$	1,4681	1,4561	1,4621	1,4589
ДМФА	1,4285	1,4230	1,4195	_

Таблица 12 — Показатель преломления [C₂₋₁₀MIM][BF₄], [C₄MIM][PF₆] ИЖ в зависимости от температуры.

Будем считать, что концентрация [ИЖ] = [ИЖ]₀, так как набухание ИЖ не столь существенно, $p_{C_2H_2} = 1$ атм и являются постоянными во всех измерениях. Тогда после преобразования уравнения (15) и (16) получаем:

$$\ln K_{p} = -\frac{\Delta_{r} H^{\circ}}{RT} + \text{const}; \qquad (17)$$

$$\ln K_{p} = \frac{\Delta_{r} S^{\circ}}{R} \times \ln T + \text{const}; \qquad (18)$$

$$\ln K_{p} = \ln \frac{A}{l \times \varepsilon} + \ln \frac{1}{p_{C_{2}H_{2}} \times [IL]_{0}} = \ln A + \text{ const.}$$
(19)

На Рисунке 32 представлены полученные экспериментальные значения после обработки спектров, а в Таблице 13 перечислены рассчитанные термодинамические параметры.



Рисунок 32 — Зависимость Вант-Гоффа для взаимодействия C_2H_2 с [$C_{2-10}MIM$][BF₄] и [C_4MIM][PF₆].

Все ИЖ демонстрируют отрицательную энтальпию, что указывает на экзотермичность процесса, о чем так же свидетельствуют данные, полученные при помощи ИК-спектроскопии. В целом, полученные значения энтальпии сорбции ацетилена оказались близкими для представленных ИЖ и лежат в диапазоне значений, характерных для ван-дер-ваальсовых сил, указывая на физабсорбцию. С другой стороны, значения энтропии отличаются существеннее, демонстрируя больший вклад энтропийного фактора в процесс сорбции. Можно отметить, что для [C₄MIM][BF₄] получено наибольшее значение энтальпии и энтропии среди изученных ИЖ гомологического ряда [C_nMIM][BF₄].

Термодинамические параметры были рассчитаны также для ДМФА и $[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$ ИЖ, поскольку другие ИЖ являются очень гидрофильными. Рассчитанные значения заметно отличаются от ИЖ гомологического ряда, что также отражается в большем смещении полосы $v_{as}C$ –H. Наибольшие значения энтальпии и энтропии среди всех перечисленных растворителей имеет ДМФА, демонстрирующий наилучшую растворимость ацетилена. Следует отметить, что для ИЖ с анионами [OAc]⁻, [I]⁻, [Br]⁻ и [Cl]⁻, для которых обнаружено большее

смещение полосы v_{as}C–H, можно было бы ожидать большее значение энтальпии и энтропии.

	$\Delta_{\rm r} {\rm H}^{\circ}$ (1)	кДж/моль)	$\Delta_{ m r} { m S}^{\circ}$ (Дж/моль $ imes { m K}$)		
ИЖ	Dra poboro	Лит. данные		Эта	Лит. да	нные
	Jia paobia			работа		
$[C_2MIM][BF_4]$	-15 ± 1	-18,0 ^a	[80]	-49 ± 3	$-83,6^{a}$	[80]
$[C_4MIM][BF_4]$	-19 ± 2	-18,9 ^a	[80]	-61 ± 6	$-83,6^{a}$	[80]
$[C_6MIM][BF_4]$	-15 ± 1			-48 ± 2		
$[C_8MIM][BF_4]$	-18 ± 2			-56 ± 7		
$[C_{10}MIM][BF_4]$	-15 ± 2			-49 ± 6		
$[C_4MIM][PF_6]$	-17 ± 1	-16,2ª	[80]	-54 ± 3	-77,4ª	[80]
$[C_4MIM][C_8H_{17}OSO_3]$	-20 ± 2	-20,9 ^{a, b}	[80]	-63 ± 7	-87,1 ^{a, b}	[80]
ДМФА	-24 ± 2	-21 ± 1	[177]	-78 ± 4	-88°	[177]

Таблица 13 — Термодинамические параметры сорбции ацетилена ИЖ.

а — данные, рассчитанные для 308,1 К (30 °С); b — данные для [C₄MIM][C₂H₅OSO₃], с — данные, рассчитанные для 298 К (25 °С)

Хотя значения энтальпии достаточно хорошо согласуются, энтропия существенно отличается от описанной в литературе. Это может быть следствием применения иного подхода к расчёту термодинамических параметров. Например, значения, рассчитанные при изучении сорбции CO₂ на [C₄MIM][BF₄] с помощью [178. 179. 180], различными метолами находятся В диапазоне -44...+84 Дж×моль⁻¹×К⁻¹. В случае растворимости ацетилена в спиртах и кетонах [181] рассчитанные термодинамические параметры иногда сильно зависят от обоснованность температуры, что может снизить вышеизложенного предположения и привести к неточности.

Подобные рассуждения применили и для случая сорбции этилена. Расчёт производили для экспериментов, проводимых при 20 атм олефина. В Таблице 14 представлены рассчитанные термодинамические параметры сорбции этилена для серии ИЖ. Полученные значения находятся примерно в том же диапазоне, что были рассчитаны для этилена при сорбции другими ИЖ в работах [61, 64, 182].

IA.A.	$\Delta_{ m r} { m H}^{\circ}$ (кДж/моль)	$\Delta_{ m r} { m S}^{\circ}$ (Дж/моль $ imes { m K}$)		
Y1/K	Эта работа	Лит. данные	Эта работа	Лит. данные	
$[C_2MIM][BF_4]$	$-8,5 \pm 0,5$		-27 ± 2		
$[C_4MIM][BF_4]$	-11 ± 2		-34 ± 6		
$[C_6MIM][BF_4]$	-8 ± 1		-26 ± 5		
$[C_8MIM][BF_4]$	-9 ± 2		-28 ± 6		
$[C_{10}MIM][BF_4]$	$-15,9 \pm 0,1$		$-50,9\pm0,5$		
$[C_4MIM][PF_6]$	$-8,4 \pm 0,4$	$-8,2\pm0,9$ [43]	-27 ± 1	$-27,2\pm2,9$ [43]	

Таблица 14 — Термодинамические параметры сорбции этилена ИЖ.

Энтропия и энтальпия сорбции олефина оказываются ощутимо меньше, чем в случае ацетилена для $[C_{2-8}MIM][BF_4]$ и $[C_4MIM][PF_6]$, однако для $[C_{10}MIM][BF_4]$ они соизмеримы. Это может быть результатом существенного изменения структуры самой ИЖ, что также отражается в резком изменении температуры плавления [38]. Подобный скачок отражается и в значениях набухания для $[C_{10}MIM][BF_4]$ ИЖ.

Выводы

1. Впервые методом ИК-спектроскопии в режиме НПВО была изучена абсорбция лёгких углеводородов ионными жидкостями на основе катиона имидазолия при высоких давлениях, в условиях, приближенных к промышленным.

2. При сорбции этана гомологичным рядом $[C_{2-12}MIM][BF_4]$ ИЖ спектроскопические данные указывают, что алкан растворяется за счёт слабых вандер-ваальсовых взаимодействий ($\Delta v \approx -10 \text{ см}^{-1}$), и, вероятно, он локализован в свободном объёме ИЖ, образованный алкильными хвостами катиона имидазолия.

3. Соизмеримый вклад в абсорбцию этилена вносят неполярные взаимодействия ($\Delta \omega \approx -7...-2 \text{ см}^{-1}$) и взаимодействия атома водорода олефина с электроотрицательным атомом аниона ИЖ ($\Delta \omega \approx +1...+15 \text{ см}^{-1}$), при этом не наблюдается явной корреляции между основностью ИЖ и спектральными характеристиками олефина. При увеличении давления возрастает доля сорбированного этилена за счёт внедрения молекул в свободный объем ИЖ.

4. Впервые показано с помощью ИК-спектроскопии химическое связывание этилена в π -комплекс с соединениями Ag⁺, что приводит к появлению дополнительной полосы ($\Delta \omega \approx +21...+46 \text{ см}^{-1}$) в ИК-спектрах НПВО. На формирование π -комплекса существенное влияние оказывает анион ИЖ, что в некоторых случаях может препятствовать связыванию этилена вследствие сильных кулоновских взаимодействий с комплексообразующим металлом. Данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии, позволяют количественно оценивать различные типы связывания олефина при сорбции ИЖ.

5. Показано, что абсорбция ацетилена преимущественно является результатом образования водородной связи между атомом водорода алкина и анионом ИЖ ($\Delta v < -42 \text{ cm}^{-1}$), что в некоторых случаях приводит к снижению симметрии молекулы и появлению в спектрах полосы ранее запрещённого валентного С=С колебания, и к снятию вырождения внеплоскостного СН колебания. Обнаружена корреляция между спектральными характеристиками сорбированного ацетилена и основностью ИЖ, выраженной параметром

Камлета — Тафта β, что позволяет использовать ацетилен в качестве ИК чувствительной молекулы-зонда.

6. На основе ИК-спектров были рассчитаны термодинамические параметры для сорбции этилена и ацетилена некоторыми ИЖ. Полученные данные демонстрируют, что существенный вклад в растворение углеводородов вносит энтропийный фактор.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю к. х. н. Шалыгину Антону Сергеевичу за неоценимый вклад при выполнении данной работы. Автор выражает особую благодарность профессору Казаряну Сергею Гургеновичу за ценный опыт и участие в обсуждении, д.х.н. Мартьянову Олегу Николаевичу за постоянную помощь при выполнении данной работы, к.х.н. Кожевникову Ивану Вячеславовичу за ценные советы и подготовку к к.х.н. Шубину Александру Аркадьевичу проведению экспериментов, за расчётов обсуждение выполнение квантово-химических полученных И результатов. Автор также выражает благодарность к.х.н. Сошникову Игорю Евгеньевичу за помощь в проведении экспериментов методом ЯМРспектроскопии и в анализе полученных данных, интерпретации спектральной информации. Автор выражает отдельную благодарность к. х. н. Приходько Сергею Александровичу и д.х.н. Адонину Николаю Юрьевичу за предоставление образцов ИЖ и д.х.н. Тимофеевой Марии Николаевне за предоставления ацетилена.

Автор благодарит сотрудников НТК исследования процессов в средах повышенной плотности и Лаборатории колебательной спектроскопии и химической визуализации за помощь и оказанную поддержку.

Список сокращений и условных обозначений

- [BMIM]⁺ катион 1-бутил-3-метилимидазолия;
- [C_nMIM]⁺ катион 1-н-алкил-3-метилимидазолия;
- [C_nMMIM]⁺ катион 1-н-алкил-2-метил-3-метилимидазолия;
- $[P_{4442}]^+$ катион этил-три-н-бутилфосфония;
- [P_{nnnn}]⁺ катион тетра-н-алкилфосфония;
- [Tf₂N]⁻ бис(трифторметилсульфонил)имид анион;
- [TfO][–] трифторметансульфонат анион;
- [X][–] галогенид анион: Cl, Br или I;
- as антисимметричное колебание;
- Ррт миллионная доля;
- s симметричное колебание;
- δ деформационное колебание;
- δ_s плоскостное деформационное или ножничное колебание;
- v валентное колебание;
- ρ плоскостное деформационное или маятниковое колебание;
- **τ** плоскостное деформационное или крутильное колебание;
- ω внеплоскостное деформационное или веерное колебание;
- ДМФА диметилформамид;
- ИЖ ионная жидкость;
- ИКС инфракрасная спектроскопия;
- МОКП металл-органические координационные полимеры;
- НПВО нарушенное полное внутреннее отражение;
- ЭГ этиленгликоль;
- ЯМР ядерный магнитный резонанс.

Список публикаций по теме диссертации

1. Kovalev E. P., Prikhod'ko S. A., Shalygin A. S., Martyanov O. N. Spectral characteristics of ethylene sorbed by silver-containing ionic liquids studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy // Mendeleev Communications. $-2023. - V. 33. - N_{2} 3. - P. 425-427.$

2. Kovalev E. P., Shalygin A. S., Prikhod'ko S. A., Adonin N. Y., Martyanov O. N. Correlation between absorbed acetylene spectral characteristic and nature of ionic liquids studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – V. 392. – P. 123509.

3. Kovalev E. P., Shalygin A. S., Shubin A. A., Kozhevnikov I. V., Prikhod'ko S. A., Adonin N. Y., Kazarian S. G., Martyanov O. N. Interactions of C_2H_6 and C_2H_4 with the homologous series [C_nMIM][BF₄] ionic liquids at high pressure studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 348. – P. 118082.

Список литературы

 Trotuş, I.-T. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited / I.-T. Trotuş, T. Zimmermann, F. Schüth // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – № 3. – P. 1761-1782.

Singh, S. K. Ionic liquids synthesis and applications: An overview / S. K.
 Singh, A. W. Savoy // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 297. – P. 112038.

Plechkova, N. V. Applications of ionic liquids in the chemical industry / N.
 V. Plechkova, K. R. Seddon // Chemical Society Reviews. – 2008. – Vol. 37. – № 1. –
 P. 123-150.

4. Greer, A. J. Industrial Applications of Ionic Liquids / A. J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 21. – P. 5207.

 Friess, K. A Review on Ionic Liquid Gas Separation Membranes / K. Friess,
 P. Izák, M. Kárászová, M. Pasichnyk, M. Lanč, D. Nikolaeva, P. Luis, J. C. Jansen // Membranes. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 97.

6. Moura, L. Gaseous Hydrocarbon Separations Using Functionalized Ionic Liquids / L. Moura, C. C. Santini, M. F. Costa Gomes // Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles. – 2016. – Vol. 71. – № 2. – P. 23.

7. Paschoal, V. H. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids / V. H. Paschoal,
L. F. O. O. Faria, M. C. C. C. Ribeiro // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 10.
– P. 7053-7112.

Fumino, K. Probing molecular interaction in ionic liquids by low frequency spectroscopy: Coulomb energy, hydrogen bonding and dispersion forces / K. Fumino, S. Reimann, R. Ludwig // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – № 40. – P. 21903-21929.

Клименко, А. П. Получение этилена из нефти и газа / А. П. Клименко ;
 ред. Т. А. Быстрова, П. И. Лукьянов. – Москва : Гостоптехиздат, 1962. – 236 с. – Текст : электронный.

10. Федеральная служба государственной статистики (Росстат). Промышленное производство. Производство основных видов продукции в

натуральном выражении (годовые данные) : официальный сайт. – Москва. – URL: https://rosstat.gov.ru/enterprise_industrial (дата обращения: 09.08.2023). – Текст : электронный.

11. Федеральная служба государственной статистики (Росстат). Промышленное производство в России, 2021 : статистический сборник : официальное издание / ред. С. Н. Егоренко. – Москва : Росстат, 2021. – 305 с. – Текст : электронный.

12. Huang, W. Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts / W. Huang, J. Mccormick, R. Lobo, J. Chen // Journal of Catalysis. $-2007. - Vol. 246. - N_{\rm O} 1. - P. 40-51.$

Voronin, V. V. Acetylene in Organic Synthesis: Recent Progress and New Uses / V. V. Voronin, M. S. Ledovskaya, A. S. Bogachenkov, K. S. Rodygin, V. P. Ananikov // Molecules. – 2018. – Vol. 23. – № 10. – P. 2442.

Bedenko, S. P. Modern Processes for Petrochemistry Based on Acetylene (A Review) / S. P. Bedenko, K. I. Dement'ev, A. L. Maximov // Petroleum Chemistry. – 2022. – Vol. 62. – № 9. – P. 989-1026.

15. Weissermel, K. Acetylene / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – Text : electronic.
// Industrial Organic Chemistry / K. Weissermel, H.-J. Arpe. – Fourth, Completele
Revised Edition. – New York : VCH Publishers, 2003. – ISBN 3-527-30578-5. – Chapter
4. – P. 91-98.

16. Kar, M. Ionic Liquids – Further Progress on the Fundamental Issues / M. Kar, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane // Australian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 72. – N_{2} 2. – P. 3.

17. Gabriel, S. Ueber einige Abkömmlinge des Aethylamins / S. Gabriel //
Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1891. – Vol. 24. – № 1. – P. 11101121.

18. Walden, P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts / P. Walden // Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.
– 1914. – № 8. – P. 405–422.

19. Evans, D. F. Thermodynamics of solution of nonpolar gases in a fused salt.

Hydrophobic bonding behavior in a nonaqueous system / D. F. Evans, S.-H. Chen, G. W. Schriver, E. M. Arnett // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – Vol. 103. – N_{2} 2. – P. 481-482.

20. Pacholec, F. Molten organic salt phase for gas-liquid chromatography / F.
Pacholec, H. T. Butler, C. F. Poole // Analytical Chemistry. – 1982. – Vol. 54. – № 12. –
P. 1938-1941.

21. Ford, W. T. Nucleophilic reactivities of halide ions in molten triethyl-nhexylboride / W. T. Ford, R. J. Hauri, S. G. Smith // Journal of the American Chemical Society. -1974. - Vol. 96. - No 13. - P. 4316-4318.

22. Parshall, G. W. Catalysis in molten salt media / G. W. Parshall // Journal of the American Chemical Society. – 1972. – Vol. 94. – № 25. – P. 8716-8719.

23. Rosenthal, K. S. Triethyl-n-Hexylammonium Triethyl-n-Hexylboride: a New Antimicrobial Showing Activity Against Candida albicans and Gram-Positive Bacteria / K. S. Rosenthal, D. R. Storm, W. T. Ford // Antimicrobial Agents and Chemotherapy. – 1975. – Vol. 8. – N_{2} 4. – P. 510-512.

24. Hussey, C. L. Room-temperature molten salt systems / C. L. Hussey // Advances in Molten Salt Chemistry. – 1983. – Vol. 5. – P. 185-230.

25. Wilkes, J. S. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids / J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1992. – № 13. – P. 965.

26. Sun, J. Synthesis and properties of ambient temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion / J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth // Ionics. – 1997. – Vol. $3. - N_{\odot} 5-6. - P. 356-362.$

27. Bonĥte, P. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten
Salts / P. Bonĥte, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel //
Inorganic Chemistry. – 1996. – Vol. 35. – № 5. – P. 1168-1178.

28. Hayes, R. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids / R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin // Chemical Reviews. – 2015. – Vol. 115. – № 13. – P. 6357-6426.

29. Kurnia, K. A. A comprehensive study on the impact of chemical structures of ionic liquids on the solubility of ethane / K. A. Kurnia, P. Matheswaran, C. J. How,

M. H. Noh, Y. Kusumawati // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – № 26. – P. 11155-11163.

30. Zhang, S. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation / S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2006. – Vol. 35. – № 4. – P. 1475-1517.

31. Marcus, Y. Ionic Liquid Properties: From Molten Salts to RTILs / Y. Marcus. – New York : Springer International Publishing, 2016. – 244 P. – ISBN 978-3-319-30313-0. – Text : electronic.

32. Werner, S. Ionic liquids in chemical engineering. / S. Werner, M. Haumann,
P. Wasserscheid // Annual review of chemical and biomolecular engineering. – 2010. –
Vol. 1. – P. 203-230.

33. Althuluth, M. Natural gas purification using supported ionic liquid membrane / M. Althuluth, J. P. Overbeek, H. J. van Wees, L. F. Zubeir, W. G. Haije, A. Berrouk, C. J. Peters, M. C. Kroon // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 484. – P. 80-86.

34. Huang, Y. Separation of light hydrocarbons with ionic liquids: A review / Y. Huang, Y. Zhang, H. Xing // Chinese Journal of Chemical Engineering. -2019. - Vol. 27. $- N_{\odot} 6. - P. 1374-1382.$

35. Welton, P. Ionic Liquids in Synthesis / P. Welton; Eds. T. Wasserscheid, T. Welton. – Weinheim : Wiley-VCH, 2002. – 364 p. – ISBN 3-527-60070-1. – Text : electronic.

36. Sastry, N. V. Densities, excess molar and partial molar volumes for water + 1-butyl- or, 1-hexyl- or, 1-octyl-3-methylimidazolium halide room temperature ionic liquids at T = (298.15 and 308.15) K / N. V. Sastry, N. M. Vaghela, P. M. Macwan // Journal of Molecular Liquids. – 2013. – Vol. 180. – P. 12-18.

37. Wasserscheid, P. Ionic Liquids—New "Solutions" for Transition Metal Catalysis / P. Wasserscheid, W. Keim // Angewandte Chemie. – 2000. – Vol. 39. – № 21. – P. 3772-3789.

38. López-Martin, I. Anion and Cation Effects on Imidazolium Salt Melting Points: A Descriptor Modelling Study / I. López-Martin, E. Burello, P. N. Davey, K. R. Seddon, G. Rothenberg // ChemPhysChem. – 2007. – Vol. 8. – № 5. – P. 690-695.

39. Zhang, Y. Long-Chain Carboxylate Ionic Liquids Combining High Solubility and Low Viscosity for Light Hydrocarbon Separations / Y. Zhang, X. Zhao, Q. Yang, Z. Zhang, Q. Ren, H. Xing // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – Vol. 56. – № 25. – P. 7336-7344.

40. Фенелонов, В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов : монография / В. Б. Фенелонов ; отв. ред. В. Н. Пармон ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т катализа им. Г. К. Борескова. – 2-е изд., испр. и доп. – Новосибирск : СО РАН, 2004. – 442 с. – ISBN 5-7692-0647-0. – Текст : непосредственный.

41. Blanchard, L. A. Green processing using ionic liquids and CO_2 / L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke // Nature. – 1999. – Vol. 399. – N_{2} 6731. – P. 28-29.

42. Lei, Z. Gas Solubility in Ionic Liquids / Z. Lei, C. Dai, B. Chen // Chemical Reviews. -2014. - Vol. 114. - No 2. - P. 1289-1326.

43. Anthony, J. L. Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids / J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke // The Journal of Physical Chemistry B. -2005. - Vol. 109. - No 13. - P. 6366-6374.

44. Anthony, J. L. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate / J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – N_{2} 29. – P. 7315-7320.

45. Palgunadi, J. Ionic liquids for acetylene and ethylene separation: Material selection and solubility investigation / J. Palgunadi, H. S. Kim, J. M. Lee, S. Jung // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. – 2010. – Vol. 49. – N_{2} 2. – P. 192-198.

46. Lee, J. M. Selective removal of acetylenes from olefin mixtures through specific physicochemical interactions of ionic liquids with acetylenes / J. M. Lee, J. Palgunadi, J. H. Kim, S. Jung, Y. Choi, M. Cheong, H. S. Kim // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – N_{2} 8. – P. 1812-1816.

47. Киселев, А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии : учеб. пособие для хим., биолог, и химико-технолог. спец. вузов. / А. В. Киселев. – Москва : Высшая школа, 1986. – 360 с. – Текст : непосредственный.

48. Mokrushin, V. Ionic liquids for Propene-Propane separation / V. Mokrushin,
D. Assenbaum, N. Paape, D. Gerhard, L. Mokrushina, P. Wasserscheid, W. Arlt, H.
Kistenmacher, S. Neuendorf, V. Göke // Chemical Engineering and Technology. – 2010.
– Vol. 33. – № 1. – P. 63-73.

49. Mota-Martinez, M. T. High pressure phase equilibria of binary mixtures of light hydrocarbons in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate / M. T. Mota-Martinez, M. Althuluth, A. Berrouk, M. C. Kroon, C. J. Peters // Fluid Phase Equilibria. – 2014. – Vol. 362. – P. 96-101.

50. Costa Gomes, M. F. Using ethane and butane as probes to the molecular structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide ionic liquids / M. F. Costa Gomes, L. Pison, A. S. Pensado, A. A. H. Pádua // Faraday Discussions. – 2012. – Vol. 154. – P. 41-52.

51. Nath, D. Effect of cation on the solubility of ethane in three bis(fluorosulfonyl)imide ([FSI]) based low viscosity ionic liquids / D. Nath, K. Z. Sumon,
A. Tagiuri, A. Henni // Fluid Phase Equilibria. – 2017. – Vol. 454. – P. 78-90.

52. Moura, L. Imidazolium-based ionic liquids with cyano groups for the selective absorption of ethane and ethylene / L. Moura, W. Darwich, C. C. Santini, M. F. Costa Gomes // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 280. – P. 755-762.

53. Huang, Y. Carboxylate Ionic Liquids with Large Free Volume and Strong Hydrogen Bonding Basicity for Efficient Separation of Butadiene and n-Butene / Y. Huang, T. Ke, Y. Ke, Q. Ren, Q. Yang, H. Xing // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – N_{0} 40. – P. 13519-13527.

54. Liu, X. High Solubilities for Methane, Ethane, Ethylene, and Propane in Trimethyloctylphosphonium Bis(2,4,4-trimethylpentyl) Phosphinate ($[P_{8111}][TMPP]$) / X. Liu, E. Ruiz, W. Afzal, V. Ferro, J. Palomar, J. M. Prausnitz // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – No 1. – P. 363-368.

55. Shannon, M. S. Free Volume as the Basis of Gas Solubility and Selectivity in Imidazolium-Based Ionic Liquids / M. S. Shannon, J. M. Tedstone, S. P. O. Danielsen, M. S. Hindman, A. C. Irvin, J. E. Bara // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2012. – Vol. 51. – № 15. – P. 5565-5576.

56. Wenny, M. B. Understanding Relationships between Free Volume and Oxygen Absorption in Ionic Liquids / M. B. Wenny, N. Molinari, A. H. Slavney, S. Thapa, B. Lee, B. Kozinsky, J. A. Mason // The Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Vol. 126. – № 6. – P. 1268-1274.

57. Shelepova, E. A. Investigation of the intermolecular voids at the dissolution of CO₂ in ionic liquids / E. A. Shelepova, N. N. Medvedev // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 349. – P. 118127.

58. Shelepova, E. A. Connection between empty volume and solubility of light gases in $[C_nMIM][NTf_2]$ ionic liquids / E. A. Shelepova, N. N. Medvedev // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 368. – P. 120740.

59. Zhao, X. Differential solubility of ethylene and acetylene in roomtemperature ionic liquids: A theoretical study / X. Zhao, H. Xing, Q. Yang, R. Li, B. Su, Z. Bao, Y. Yang, Q. Ren // Journal of Physical Chemistry B. – 2012. – Vol. 116. – № 13. – P. 3944-3953.

60. Xing, H. Molecular dynamics simulation study on the absorption of ethylene and acetylene in ionic liquids / H. Xing, X. Zhao, Q. Yang, B. Su, Z. Bao, Y. Yang, Q. Ren // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – № 26. – P. 9308-9316.

61. Zhao, X. Design and screening of ionic liquids for C_2H_2/C_2H_4 separation by COSMO-RS and experiments / X. Zhao, Q. Yang, D. Xu, Z. Bao, Y. Zhang, B. Su, Q. Ren, H. Xing // AIChE Journal. – 2015. – Vol. 61. – No 6. – P. 2016-2027.

62. Kamlet, M. J. Linear solvation energy relationships. 23. A comprehensive collection of the solvatochromic parameters, π^* , α, and β, and some methods for simplifying the generalized solvatochromic equation / M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft // The Journal of Organic Chemistry. – 1983. – Vol. 48. – $N_{\rm P}$ 17. – P. 2877-2887.

63. Jeličić, A. Prediction of the Ionic Liquid Influence on Propagation Rate Coefficients in Methyl Methacrylate Radical Polymerizations Based on Kamlet–Taft Solvatochromic Parameters / A. Jeličić, N. García, H.-G. Löhmannsröben, S. Beuermann // Macromolecules. – 2009. – Vol. 42. – № 22. – P. 8801-8808.

64. Moura, L. Effect of Unsaturation on the Absorption of Ethane and Ethylene in Imidazolium-Based Ionic Liquids / L. Moura, M. Mishra, V. Bernales, P. Fuentealba, A. A. H. Padua, C. C. Santini, M. F. Costa Gomes // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Vol. 117. – № 24. – P. 7416-7425.

65. Safarik, D. J. Olefin/Paraffin Separations by Reactive Absorption: A Review
/ D. J. Safarik, R. B. Eldridge // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1998. –
Vol. 37. – № 7. – P. 2571-2581.

66. Chen, J. A study of Cu(I)-ethylene complexation for olefin-paraffin separation / J. Chen, R. B. Eldridge, E. L. Rosen, C. W. Bielawski // AIChE Journal. – 2011. – Vol. 57. – № 3. – P. 630-644.

67. Lashchinskaya, Z. N. Effect of Silver Cations on Propene Aromatization on H-ZSM-5 Zeolite Investigated by ¹³C MAS NMR and FTIR Spectroscopy / Z. N. Lashchinskaya, A. A. Gabrienko, I. P. Prosvirin, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov // ACS Catalysis. – 2023. – Vol. 13. – \mathbb{N} 15. – P. 10248-10260.

68. Smith, D. R. Coper 1995 / D. R. Smith // Coordination Chemistry Reviews. – 1997. – Vol. 164. – P. 575-666.

69. Huang, H. Y. Comparison of π -Complexations of Ethylene and Carbon Monoxide with Cu⁺ and Ag⁺ / H. Y. Huang, J. Padin, R. T. Yang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1999. – Vol. 38. – No 7. – P. 2720-2725.

70. Свердлов, Л. М. Колебательные спектры многоатомных молекул / Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. – Москва : Наука, 1970. – 559 с. – Текст : непосредственный.

71. Bolkan, S. A. Room-Temperature Fused Salts Based on Copper(I) Chloride1-Methyl-3-ethylimidazolium Chloride Mixtures. 2. Reactions with Dioxygen / S. A.
Bolkan, J. T. Yoke // Inorganic Chemistry. – 1986. – Vol. 25. – № 20. – P. 3587-3590.

72. Fallanza, M. Propylene and Propane Solubility in Imidazolium, Pyridinium,

and Tetralkylammonium Based Ionic Liquids Containing a Silver Salt / M. Fallanza, A. Ortiz, D. Gorri, I. Ortiz // Journal of Chemical & Engineering Data. -2013. -Vol. 58. $-N^{\circ} 8$. -P. 2147-2153.

73. Dou, H. Supported ionic liquid membranes with high carrier efficiency via strong hydrogen-bond basicity for the sustainable and effective olefin/paraffin separation
/ H. Dou, B. Jiang, M. Xu, J. Zhou, Y. Sun, L. Zhang // Chemical Engineering Science.
- 2019. – Vol. 193. – P. 27-37.

74. Sun, Y. A Novel Copper(I)-Based Supported Ionic Liquid Membrane with High Permeability for Ethylene/Ethane Separation / Y. Sun, H. Bi, H. Dou, H. Yang, Z. Huang, B. Wang, R. Deng, L. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – $2017. - Vol. 56. - N_{2} 3. - P. 741-749.$

75. Yu, G. Functional solution composed of Cu(I) salt and ionic liquids to separate propylene from propane / G. Yu, L. Deng, A. A. Abdeltawab, S. S. Al-Deyab, X. Chen, J. Zhang // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – N_{2} 34. – P. 13430-13435.

76. Crookes, J. V. Competitive interactions in the complexing of ethylene with silver(I) salt solutions / J. V. Crookes, A. A. Woolf // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1973. – N_{2} 12. – P. 1241.

77. Mortaheb, H. R. Absorption of ethylene from ethylene-ethane gaseous mixture by AgNO₃ solution in a semi-continuous process / H. R. Mortaheb, M. Mafi, A. Zolfaghari, B. Mokhtarani, N. Khodapanah, F. Ghaemmaghami // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2009. – Vol. 87. – N_{2} 6. – P. 957-964.

78. Cho, I. H. Solubility of Ethylene in Aqueous Silver Nitrate / I. H. Cho, H. K.
Yasuda, T. R. Marrero // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1995. – Vol. 40. – № 1. – P. 107-111.

79. Santiago, R. Acetylene absorption by ionic liquids: A multiscale analysis based on molecular and process simulation / R. Santiago, J. Bedia, D. Moreno, C. Moya, J. de Riva, M. Larriba, J. Palomar // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 204. – P. 38-48.

80. Palgunadi, J. Correlation between Hydrogen Bond Basicity and Acetylene
Solubility in Room Temperature Ionic Liquids / J. Palgunadi, S. Y. Hong, J. K. Lee, H. Lee, S. D. Lee, M. Cheong, H. S. Kim // The Journal of Physical Chemistry B. -2011. - Vol. 115. $- N_{2} 5. - P. 1067-1074.$

81. Amyes, T. L. Formation and Stability of N-Heterocyclic Carbenes in Water: The Carbon Acid pKa of Imidazolium Cations in Aqueous Solution / T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth // Journal of the American Chemical Society. - 2004. - Vol. 126. - № 13. - P. 4366-4374.

82. Xu, D. Enhancing the basicity of ionic liquids by tuning the cation-anion interaction strength and via the anion-tethered strategy / D. Xu, Q. Yang, B. Su, Z. Bao, Q. Ren, H. Xing // Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 118. – \mathbb{N} 4. – P. 1071-1079.

83. Weiß, N. The physical significance of the Kamlet–Taft π^* parameter of ionic liquids / N. Weiß, C. H. Schmidt, G. Thielemann, E. Heid, C. Schröder, S. Spange // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – No 2. – P. 1616-1626.

84. Харрик, Н. Спектроскопия внутреннего отражения = Internal Reflection
Spectroscopy : пер. с англ. / Н. Харрик ; ред. В. А. Никитин. – Москва : Мир, 1970.
– 335 с. – Текст : непосредственный.

85. Flichy, N. M. B. An ATR–IR Study of Poly (Dimethylsiloxane) under High-Pressure Carbon Dioxide: Simultaneous Measurement of Sorption and Swelling / N. M. B. Flichy, S. G. Kazarian, C. J. Lawrence, B. J. Briscoe // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – \mathbb{N} 4. – P. 754-759.

86. Sakellarios N. I. In Situ IR Spectroscopic Study of the CO₂-Induced Swelling of Ionic Liquid Media / N. I. Sakellarios, S. G. Kazarian. – Text : electronic // Ionic Liquids IIIA: Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities: Properties and Structure / eds. R. D. Rogers, K. R. Seddon. – Washington : American Chemical Society, 2005. – ISBN 978-0841238930. – P. 89-101.

87. Ewing, A. V. How Do Intermolecular Interactions Affect Swelling of Polyketones with a Differing Number of Carbonyl Groups? An In Situ ATR-FTIR Spectroscopic Study of CO₂ Sorption in Polymers / A. V. Ewing, A. A. Gabrienko, S. V. Semikolenov, K. A. Dubkov, S. G. Kazarian // The Journal of Physical Chemistry C. –

2015. – Vol. 119. – № 1. – P. 431-440.

88. Kazarian, S. G. Micro- and Macro-Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopic Imaging / S. G. Kazarian, K. L. A. Chan // Applied Spectroscopy. $-2010. - Vol. 64. - N_{2} 5. - P. 135A-152A.$

89. Knözinger, H. IR spectroscopy of small and weakly interacting molecular probes for acidic and basic zeolites / H. Knözinger, S. Huber // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1998. – Vol. 94. – № 15. – P. 2047-2059.

90. Paukshtis, E. A. Study of the Acid–Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy / E. A. Paukshtis, E. N. Yurchenko // Russian Chemical Reviews. – 1983. – Vol. 52. – № 3. – P. 242-258.

91. Ivanov, A. V. A DRIFT spectroscopic study of acetylene adsorbed on metal oxides / A. V. Ivanov, A. E. Koklin, E. B. Uvarova, L. M. Kustov // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2003. – Vol. 5. – № 20. – P. 4718-4723.

92. Kang, S. W. Control of ionic interactions in silver salt-polymer complexes with ionic liquids: Implications for facilitated olefin transport / S. W. Kang, K. Char, J. H. Kim, C. K. Kim, Y. S. Kang // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18. – № 7. – P. 1789-1794.

93. Ying, W. Graphene oxide nanoslit-confined AgBF₄/ionic liquid for efficiently separating olefin from paraffin / W. Ying, X. Peng // Nanotechnology. – 2020. – Vol. 31. – N_{2} 8. – P. 085703.

94. Knorr, M. Reactivity of Ionic Liquids: Studies on Thermal Decomposition Behavior of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate / M. Knorr, M. Icker, A. Efimova, P. Schmidt // Thermochimica Acta. – 2020. – Vol. 694. – P. 178786.

95. Kiefer, J. Influence of the alkyl chain on the vibrational structure and interionic interactions in 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquids / J. Kiefer, M. Stuckenholz, B. Rathke // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 255. – P. 413-418.

96. Garaga, M. N. Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3methylimidazolium ionic liquids on inter-molecular interactions and rotational dynamics: A combined vibrational and NMR spectroscopic study / M. N. Garaga, M. Nayeri, A. Martinelli // Journal of Molecular Liquids. - 2015. - Vol. 210. - P. 169-177.

97. Meng, J. Thermal hazard and decomposition kinetics of 1-butyl-2,3dimethylimidazolium nitrate via TGA/DSC and FTIR / J. Meng, Y. Pan, Z. Ran, Y. Li, J. Jiang, Q. Wang, J. Jiang // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2021. – Vol. 72. – P. 104562.

98. Zhang, S. Benzonitrile as a Probe of Local Environment in Ionic Liquids / S.
Zhang, Y. Zhang, X. Ma, L. Lu, Y. He, Y. Deng // The Journal of Physical Chemistry B.
- 2013. - Vol. 117. - № 9. - P. 2764-2772.

99. Zheng, Y.-Z. The structure and interaction properties of two task-specific ionic liquids and acetonitrile mixtures: A combined FTIR and DFT study / Y.-Z. Zheng, Y. Zhou, G. Deng, R. Guo, D.-F. Chen // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – Vol. 226. – P. 117641.

100. Yang, Y. Determination of the Lewis acidity of ionic liquids by means of an IR spectroscopic probe / Y. Yang, Y. Kou // Chemical Communications. $-2004. - Vol. 4. - N_{\rm D} 2. - P. 226.$

101. Tao, G. H. Comparison of polarities of room-temperature ionic liquids using
FT-IR spectroscopic probes / G. H. Tao, M. Zou, X. H. Wang, Z. Y. Chen, D. G. Evans,
Y. Kou // Australian Journal of Chemistry. – 2005. – Vol. 58. – № 5. – P. 327-331.

102. Cammarata, L. Molecular states of water in room temperature ionic liquids /
L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton // Physical Chemistry Chemical
Physics. – 2001. – Vol. 3. – № 23. – P. 5192-5200.

103. Andanson, J. M. Binary ionic liquids with a common cation: Insight into nanoscopic mixing by infrared spectroscopy / J. M. Andanson, M. J. Beier, A. Baiker // Journal of Physical Chemistry Letters. $-2011. - Vol. 2. - N \ge 23. - P. 2959-2964.$

104. Huang, Y. Absorption and thermodynamic properties of CO_2 by amidocontaining anion-functionalized ionic liquids / Y. Huang, G. Cui, H. Wang, Z. Li, J. Wang // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9. – No 4. – P. 1882-1888.

105. Wang, C. Equimolar CO₂ capture by imidazolium-based ionic liquids and superbase systems / C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai // Green Chemistry. – 2010.
– Vol. 12. – № 11. – P. 2019.

106. Kazarian, S. G. Combining ionic liquids and supercritical fluids: In situ ATR-IR study of CO₂ dissolved in two ionic liquids at high pressures / S. G. Kazarian, B. J. Briscoe, T. Welton // Chemical Communications. – 2000. – № 20. – P. 2047-2048.

107. Shalygin, A. S. Interactions of CO_2 with the homologous series of C_nMIMBF_4 ionic liquids studied in situ ATR-FTIR spectroscopy: spectral characteristics, thermodynamic parameters and their correlation / A. S. Shalygin, N. S. Nesterov, S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, O. N. Martyanov, S. G. Kazarian // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 315. – P. 113694.

108. Repper, S. E. Infrared spectroscopic study of absorption and separation of CO using copper(I)-containing ionic liquids / S. E. Repper, A. Haynes, E. J. Ditzel, G. J. Sunley // Dalton Transactions. $-2017. - Vol. 46. - N_{\odot} 9. - P. 2821-2828.$

109. Kazansky, V. B. DRIFT study of molecular and dissociative adsorption of light paraffins by HZSM-5 zeolite modified with zinc ions: methane adsorption / V. B. Kazansky, A. I. Serykh, E. A. Pidko // Journal of Catalysis. -2004. - Vol. 225. - N $_{2}$. - P. 369-373.

110. Subbotina, I. R. Integral Absorption Coefficients of C–H Stretching Bands in IR Spectra of Ethane Adsorbed by Cationic Forms of Y Zeolite / I. R. Subbotina, V. B. Kazansky, J. Kröhnert, F. C. Jentoft // The Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 113. – N_{2} 5. – P. 839-844.

111. Pidko, E. A. IR Spectra of Ethane Adsorbed on the Hydrogen, Sodium, and Zinc Forms of a Y-Type Zeolite: Interpretation Using ab initio Quantum Chemical Calculations / E. A. Pidko, V. B. Kazanskii // Kinetics and Catalysis. – 2005. – Vol. 46. – N_{2} 3. – P. 407-413.

112. Kazansky, V. B. Unusual Infrared Spectrum of Ethane Adsorbed by Gallium
Oxide / V. B. Kazansky, I. R. Subbotina, A. A. Pronin, R. Schlögl, F. C. Jentoft // The
Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – № 15. – P. 7975-7978.

113. Pettit, L. D. The stability and structures of olefin and acetylene complexes of transition metals / L. D. Pettit, D. S. Barnes. – Text : electronic // π Complexes of Transition Metals. Part of the book series: Topics in Current Chemistry / K. N. Houk, C. A. Hunter, M. J. Krische, J.-M. Lehn, S. V. Ley, M. Olivucci, J. Thiem, M. Venturi, P.

Vogel, C. Wong, H. N. C. Wong, H. Yamamoto. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2006. – ISBN 978-3-540-37115-1. – P. 85-139.

114. Sunderrajan, S. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Olefin Complexation by Silver Salts in Solution / S. Sunderrajan, B. D. Freeman, C. K. Hall // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1999. – Vol. 38. – № 10. – P. 4051-4059.

115. Lewandos, G. S. Silver(I) trifluoromethanesulfonate π -complexes of olefins and alkynes. Stability and structure / G. S. Lewandos, D. K. Gregston, F. R. Nelson // Journal of Organometallic Chemistry. – 1976. – Vol. 118. – No 3. – P. 363-374.

116. Groppo, E. FTIR Investigation of the H₂, N₂, and C₂H₄ Molecular Complexes Formed on the Cr(II) Sites in the Phillips Catalyst: a Preliminary Step in the understanding of a Complex System / E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Damin, A. Zecchina // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – N $^{\circ}$ 31. – P. 15024-15031.

117. Quinn, H. W. Olefin Complexes of the Transition Metals / H. W. Quinn,
J. H. Tsai // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. – 1970. – Vol. 12. –
P. 217-373.

118. Lamberti, C. Probing the surfaces of heterogeneous catalysts by in situ IR spectroscopy / C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo, S. Bordiga // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – № 12. – P. 4951.

119. Burgina, E. B. Vibrational spectroscopy in the study of the structure of ethylene and propylene complexes with metal cations on the surface of heterogeneous catalysts / E. B. Burgina, E. N. Yurchenko // Journal of Molecular Structure. – 1984. – Vol. 116. – No 1-2. – P. 17-27.

120. Quinn, H. W. Coordination compounds of olefins with anhydrous silver salts: II. An infrared and nuclear magnetic resonance investigation of silver tetrafluoroborate - olefin complexes / H. W. Quinn, J. S. McIntyre, D. J. Peterson // Canadian Journal of Chemistry. – 1965. – Vol. 43. – $N_{\rm P}$ 10. – P. 2896-2910.

121. Li, B. Introduction of π -Complexation into Porous Aromatic Framework for Highly Selective Adsorption of Ethylene over Ethane / B. Li, Y. Zhang, R. Krishna, K.

Yao, Y. Han, Z. Wu, D. Ma, Z. Shi, T. Pham, B. Space, J. Liu, P. K. Thallapally, J. Liu,
M. Chrzanowski, S. Ma // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136.
– № 24. – P. 8654-8660.

122. Pnevskaya, A. Y. Experimental and Theoretical Investigation of Ethylene and 1-MCP Binding Sites in HKUST-1 Metal–Organic Framework / A. Y. Pnevskaya, A. L. Bugaev, A. A. Tereshchenko, A. V. Soldatov // The Journal of Physical Chemistry C. - 2021. - Vol. 125. - N = 40. - P. 22295-22300.

123. Kishida, K. DRIFT and Theoretical Studies of Ethylene/Ethane Separation on Flexible and Microporous [Cu₂(2,3-pyrazinedicarboxylate)₂(pyrazine)]_n / K. Kishida, Y. Watanabe, S. Horike, Y. Watanabe, Y. Okumura, Y. Hijikata, S. Sakaki, S. Kitagawa // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – № 17. – P. 2747-2752.

124. Chavan, S. Response of CPO-27-Ni towards CO, N₂ and C₂H₄ / S. Chavan, F. Bonino, J. G. Vitillo, E. Groppo, C. Lamberti, P. D. C. Dietzel, A. Zecchina, S. Bordiga // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – Vol. 11. – No 42. – P. 9811.

125. Busca, G. Chemistry of olefins at metal oxide surfaces: a tool for surface science investigation of oxide catalysts / G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, V. Sanchez Escribano // Materials Chemistry and Physics. – 1991. – Vol. 29. – № 1-4. – P. 175-189.

126. Zhang, Y. Highly selective adsorption of ethylene over ethane in a MOF featuring the combination of open metal site and π -complexation / Y. Zhang, B. Li, R. Krishna, Z. Wu, D. Ma, Z. Shi, T. Pham, K. Forrest, B. Space, S. Ma // Chemical Communications. – 2015. – Vol. 51. – No 13. – P. 2714-2717.

127. Chavan, S. M. Acetylene adsorption on CPO-27-M metal-organic frameworks (M=Fe, Co and Ni) / S. M. Chavan, G. C. Shearer, E. Bloch, S. Bordiga // ChemPhysChem. -2012. - Vol. 13. - No 2. - P. 445-448.

128. Bordiga, S. Acetylene, methylacetylene and ethylacetylene polymerization on H-ZSM5: a spectroscopic study / S. Bordiga, G. Ricchiardi, G. Spoto, D. Scarano, L. Carnelli, A. Zecchina, C. O. Areán // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. – Vol. 89. – N_{2} 11. – P. 1843-1855.

129. Datka, J. The activation of acetylene by Cu⁺ ions in zeolites studied by IR

spectroscopy / J. Datka, E. Kukulska-Zając, W. Kobyzewa // Catalysis Today. – 2005. – Vol. 101. – № 2. – P. 123-129.

130. Li, X. Novel nonmetal catalyst of supported tetraphenylphosphonium bromide for acetylene hydrochlorination / X. Li, Y. Nian, S. Shang, H. Zhang, J. Zhang, Y. Han, W. Li // Catalysis Science & Technology. – 2019. – Vol. 9. – № 1. – P. 188-198.

131. Zhou, X. Mechanistic study on metal-free acetylene hydrochlorination catalyzed by imidazolium-based ionic liquids / X. Zhou, S. Xu, Y. Liu, S. Cao // Molecular Catalysis. – 2018. – Vol. 461. – P. 73-79.

132. Bakulina, O. D. Nanocage formation and structural anomalies in imidazolium ionic liquid glasses governed by alkyl chains of cations / O. D. Bakulina, M. Y. Ivanov, S. A. Prikhod'ko, S. Pylaeva, I. V. Zaytseva, N. V. Surovtsev, N. Y. Adonin, M. V. Fedin // Nanoscale. – 2020. – Vol. 12. – № 38. – P. 19982-19991.

133. Коростелев, П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии : Справочник / П. Коростелев. – Москва : Металлургия, 1985. – 320 с.
 – Текст : электронный.

134. Бабушкин, А. А. Методы спектрального анализа : Учебник для университетов / А. А. Бабушкин, П. А. Бажулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прокофьев, А. Р. Стриганов ; под ред. В. Л. Левшина. – Москва : Издательство Московского университета, 1962. – 508 с. – ISBN 978-5-4458-5337-4. – Текст : электронный.

135. Harrick, N. J. Effective Thickness of Bulk Materials and of Thin Films for Internal Reflection Spectroscopy / N. J. Harrick, F. K. du Pré // Applied Optics. – 1966.
– Vol. 5. – № 11. – P. 1739-1743.

136. Gaussian 09 : Revision D.01 : [program] / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.

Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox. – Wallingford, CT : Gaussian Inc., 2013. – Software : electronic.

137. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A. D. Becke // The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98. – № 7. – P. 5648-5652.

138. Stephens, P. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields / P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch // The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – Vol. 98. – № 45. – P. 11623-11627.

139. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R. G. Parr // Physical Review B. – 1988. – Vol. 37. – \mathbb{N} 2. – P. 785-789.

140. Krishnan, R. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions / R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – Vol. 72. – N_{2} 1. – P. 650-654.

141. Grimme, S. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132. – N_{2} 15. – P. 154104.

142. Grimme, S. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory / S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk // Journal of Computational Chemistry. $-2011. - Vol. 32. - N_{2} 7. - P. 1456-1465.$

143. Schriver, A. One possible origin of ethanol in interstellar medium: Photochemistry of mixed $CO_2-C_2H_6$ films at 11K. A FTIR study / A. Schriver, L. Schriver-Mazzuoli, P. Ehrenfreund, L. D'Hendecourt // Chemical Physics. – 2007. – Vol. 334. – No 1-3. – P. 128-137. 144. Kim, Y. S. Laboratory studies on the irradiation of solid ethane analog ices and implications to titan's chemistry / Y. S. Kim, C. J. Bennett, L. H. Chen, K. O'Brien, R. I. Kaiser // Astrophysical Journal. – 2010. – Vol. 711. – № 2. – P. 744-756.

145. Shimanouchi, T. Tables of Molecular Vibrational Frequencies Consolidated Volume I / T. Shimanouchi ; eds. P. J. Linstrom, W. G. Mallard. – Washington, DC : National Bureau of Standards, 1972. – 160 p. – Text : electronic.

146. Comeford, J. J. Infrared spectra of solid hydrocarbons at very low temperatures / J. J. Comeford, J. H. Gould // Journal of Molecular Spectroscopy. -1961. - Vol. 5. - No 1-6. - P. 474-481.

147. Abplanalp, M. J. Implications for Extraterrestrial Hydrocarbon Chemistry: Analysis of Ethylene (C_2H_4) and D_4 -Ethylene (C_2D_4) Ices Exposed to Ionizing Radiation via Combined Infrared Spectroscopy and Reflectron Time-of-flight Mass Spectrometry / M. J. Abplanalp, R. I. Kaiser // The Astrophysical Journal. – 2017. – Vol. 836. – No 2. – P. 195.

148. Bell, E. E. The infra-red spectrum of acetylene / E. E. Bell, H. H. Nielsen // The Journal of Chemical Physics. – 1950. – Vol. 18. – N_{2} 10. – P. 1382-1394.

149. Heimer, N. E. Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids / N. E. Heimer, R. E. Del Sesto, Z. Meng, J. S. Wilkes, W. R. Carper // Journal of Molecular Liquids. – 2006. – Vol. 124. – № 1-3. – P. 84-95.

150. Jeon, Y. Structures of Ionic Liquids with Different Anions Studied by Infrared Vibration Spectroscopy / Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Moon, Y. Ouchi, D. Kim // The Journal of Physical Chemistry B. -2008. - Vol. 112. $- N_{2}$ 15. - P. 4735-4740.

151. Katsyuba, S. A. Application of Density Functional Theory and Vibrational Spectroscopy Toward the Rational Design of Ionic Liquids / S. A. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidiš, P. J. Dyson // The Journal of Physical Chemistry A. – 2007. – Vol. 111. – N_{2} 2. – P. 352-370.

152. Potangale, M. Effect of anion and alkyl chain length on the structure and interactions of N-alkyl pyridinium ionic liquids / M. Potangale, A. Das, S. Kapoor, S. Tiwari // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 240. – P. 694-707.

153. D'Angelo, M. Self-association of monohydric alcohols in water: Compressibility and infrared absorption measurements / M. D'Angelo, G. Onori, A. Santucci // The Journal of Chemical Physics. – 1994. – Vol. 100. – N_{2} 4. – P. 3107-3113.

154. Iimori, T. Local Structure at the Air/Liquid Interface of Room-Temperature
Ionic Liquids Probed by Infrared–Visible Sum Frequency Generation Vibrational
Spectroscopy: 1-Alkyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborates / T. Iimori, T. Iwahashi,
K. Kanai, K. Seki, J. Sung, D. Kim, H. Hamaguchi, Y. Ouchi // The Journal of Physical
Chemistry B. – 2007. – Vol. 111. – № 18. – P. 4860-4866.

155. Shukla, M. Theoretical and spectroscopic studies of 1-butyl-3methylimidazolium iodide room temperature ionic liquid: Its differences with chloride and bromide derivatives / M. Shukla, N. Srivastava, S. Saha // Journal of Molecular Structure. – 2010. – Vol. 975. – N_{2} 1-3. – P. 349-356.

156. Cha, S. Structures of ionic liquid–water mixtures investigated by IR and NMR spectroscopy / S. Cha, M. Ao, W. Sung, B. Moon, B. Ahlström, P. Johansson, Y. Ouchi, D. Kim // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – Vol. 16. – N_{20} 20. – P. 9591-9601.

157. Kovalev, E. P. Correlation between absorbed acetylene spectral characteristic and nature of ionic liquids studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy / E. P. Kovalev, A. S. Shalygin, S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, O. N. Martyanov // Journal of Molecular Liquids. – 2023. – Vol. 392. – P. 123509.

158. Kovalev, E. P. Interactions of C_2H_6 and C_2H_4 with the homologous series $[C_nMIM][BF_4]$ ionic liquids at high pressure studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy / E. P. Kovalev, A. S. Shalygin, A. A. Shubin, I. V. Kozhevnikov, S. A. Prikhod'ko, N. Y. Adonin, S. G. Kazarian, O. N. Martyanov // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 348. – P. 118082.

159. Canongia Lopes, J. N. Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids / J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – № 34. – P. 16816-16818.

160. Bondi, A. Van der Waals Volumes and Radii / A. Bondi // The Journal of Physical Chemistry. – 1964. – Vol. 68. – № 3. – P. 441-451.

161. Meredith, J. C. Quantitative Equilibrium Constants between CO_2 and Lewis Bases from FTIR Spectroscopy / J. C. Meredith, K. P. Johnston, J. M. Seminario, S. G. Kazarian, C. A. Eckert // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – N 26. – P. 10837-10848.

Bieske, E. J. High-Resolution Spectroscopy of Cluster Ions / E. J. Bieske, O.
Dopfer // Chemical Reviews. – 2000. – Vol. 100. – № 11. – P. 3963-3998.

163. Пятницкий, И. В. Аналитическая химия серебра. Серия:
«Аналитическая химия элементов» : моногафия / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан ;
Ордена Ленина институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского.
– Москва : Наука, 1975. – 264 с. – Текст : электронный.

164. Luä, R. Ab Initio Calculation of Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Chlorocuprate (I) / R. Luä, H. Tangbo, Z. Cao // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2007. – Vol. 16. – \mathbb{N} 1. – P. 70-77.

165. Гринвуд, Н. Химия элементов. В 2 т. [Т.] 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо ; пер. с англ. В. А. Михайлов [и др.]. – Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – ISBN 978-5-94774-372-2 (в пер.). – 670 с. – Текст : электронный

166. AlNashef, I. M. A novel method for the synthesis of 2-imidazolones / I. M. AlNashef, M. A. Hashim, F. S. Mjalli, M. Q. A. A. Ali, M. Hayyan // Tetrahedron Letters. $-2010. - Vol. 51. - N_{2} 15. - P. 1976-1978.$

167. Olshin, P. K. The electronic spectra and the structures of the individual copper(II) chloride and bromide complexes in acetonitrile according to steady-state absorption spectroscopy and DFT/TD-DFT calculations / P. K. Olshin, O. S. Myasnikova, M. V. Kashina, A. O. Gorbunov, N. A. Bogachev, V. O. Kompanets, S. V. Chekalin, S. A. Pulkin, V. A. Kochemirovsky, M. Y. Skripkin, A. S. Mereshchenko // Chemical Physics. – 2018. – Vol. 503. – P. 14-19.

168. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая Химия. Учебник для студ. высш.
учебн. заведений. В 3 т. Т. 3. Химия переходных элементов. Кн. 2 / под ред.
Ю. Д. Третьякова; [А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов].
– Москва : «Академия», 2007. – 400 с. ISBN 5-7695-2533-9. – Текст : электронный.

169. Bauer, H. Cu Organocopper Compounds. Gmelin Handbook of Inorganic

and Organometallic Chemistry. / H. Bauer, J. Faust, R. Froböse, J. Füssel ; eds. J. Faust, J. Füsse. – 8th edition. – Heidelberg : Springer Berlin, 1986 – 273 p. – ISBN 978-3-662-06439-9. – Text : electronic.

170. Mortaheb, H. R. Experimental kinetic analysis of ethylene absorption in ionic liquid [Bmim]NO₃ with dissolved AgNO₃ by a semi-continuous process / H. R. Mortaheb, M. Mafi, B. Mokhtarani, A. Sharifi, M. Mirzaei, N. Khodapanah, F. Ghaemmaghami // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 158. – \mathbb{N} 3. – P. 384-392.

171. Ren, M. Synergistic Effect of Silver-Based Ionic Liquid for Ethylene/Ethane
Separation / M. Ren, W. Liu, D. Li, B. Wang, H. Dong, Y. Yang, C. Pan, X. Zhang, Y.
Qiu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62. – № 22. –
P. 8893-8901.

172. Kovalev, E. P. Spectral characteristics of ethylene sorbed by silvercontaining ionic liquids studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy / E. P. Kovalev, S. A. Prikhod'ko, A. S. Shalygin, O. N. Martyanov // Mendeleev Communications. – 2023. – Vol. 33. – \mathbb{N}_{2} 3. – P. 425-427.

173. Spange, S. A solvatochromic dye for probing significantly the dipolarity/polarizability of HBD (hydrogen bond donating) environments / S. Spange, R. Sens, Y. Zimmermann, A. Seifert, I. Roth, S. Anders, K. Hofmann // New Journal of Chemistry. -2003. - Vol. 27. - N = 3. - P. 520-524.

174. Ab Rani, M. A. Understanding the polarity of ionic liquids / M. A. Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N. H. Hassan, J. P. Hallett, P. A. Hunt, H. Niedermeyer, J. M. Perez-Arlandis, M. Schrems, T. Welton, R. Wilding // Physical Chemistry Chemical Physics. $-2011. - Vol. 13. - N_{2} 37. - P. 16831.$

175. Mudring, A.-V. Optical Spectroscopy and Ionic Liquids / A.-V. Mudring // Peptide-Based Materials. – 2009. – Vol. 310. – P. 285-310.

176. Shukla, S. K. Do anions influence the polarity of protic ionic liquids? / S. K. Shukla, N. D. Khupse, A. Kumar // Physical Chemistry Chemical Physics. -2012. - Vol. 14. $- N_{2} 8$. - P. 2754.

177. Mu, Y. Prediction of solubility of acetylene in organic solvents over a wide

range of temperature and pressure / Y. Mu, L. Yan, B. Chu, S. Zhong, J. Fan, Y. Cheng // Chemical Engineering Science. – 2023. – Vol. 276. – P. 118824.

178. Cadena, C. Why Is CO₂ So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids? /
C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn //
Journal of the American Chemical Society. – 2004. – Vol. 126. – № 16. – P. 5300-5308.

179. Hou, Y. Experimental Measurement of the Solubility and Diffusivity of CO_2 in Room-Temperature Ionic Liquids Using a Transient Thin-Liquid-Film Method / Y. Hou, R. E. Baltus // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 46. – N_2 24. – P. 8166-8175.

180. Jacquemin, J. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283K and 343K and at pressures close to atmospheric / J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer // The Journal of Chemical Thermodynamics. -2006. - Vol. 38. - No 4. - P. 490-502.

181. Huang, X. Solubility of Acetylene in Alcohols and Ketones / X. Huang, S. Li // Journal of Chemical & Engineering Data. -2018. - Vol. 63. - N 6. - P. 2127-2134.

182. Galán Sánchez, L. M. Potential of silver-based room-temperature ionic liquids for ethylene/ethane separation / L. M. Galán Sánchez, G. W. Meindersma, A. B. Haan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48. – № 23. – P. 10650-10656.

N⁰	Название	Обозначение	Производитель	CAS
1	1-бутил-3- метилимидазолия ацетат	[C ₄ MIM][OAc]	Tokyo Chemical Industry	284049-75-8
2	Гидросульфат 1- бутил-3- метилимидазолия	[C ₄ MIM][HSO ₄]	Tokyo Chemical Industry	262297-13-2
3	1-гексил-3- метилимидазолия бромид	[C ₆ MIM][Br]	Tokyo Chemical Industry	85100-78-3
4	1-гексил-3- метилимидазолия йодид	[C ₆ MIM][I]	Sigma Aldrich	178631-05-5
5	1-гексил-3- метилимидазолия хлорид	[C ₆ MIM][C1]	Sigma Aldrich	171058-17-6
6	Октилсульфат 1- бутил-3- метилимидазолия	[C ₄ MIM][C ₈ H ₁₇ OSO ₃]	Alfa Aesar	445473-58-5
7	1-бутил-3- метилимидазолия метилсульфат	[C ₄ MIM][CH ₃ OSO ₃]	Alfa Aesar	401788-98-5
10	1-бутил-3- метилимидазолия гексафторфосфат	[C ₄ MIM][PF ₆]	Sigma Aldrich	174501-64-5
11	1-метилимидазол	$C_4H_6N_2$	Acros Organics	616-47-7
12	Тетрафторборат натрия	NaBF ₄	Acros Organics	13755-29-8
15	1-этил-3- метилимидазолия хлорид	[C ₂ MIM][Cl]	Acros Organics	65039-09-0
16	1-хлорбутан	C_4H_9Cl	Acros Organics	109-69-3
17	1-хлоргексан	C ₆ H ₁₃ Cl	Acros Organics	544-10-5
18	1-хлороктан	C ₈ H ₁₇ Cl	Acros Organics	111-85-3
19	1-хлордекан	$C_{10}H_{21}Cl$	Acros Organics	1002-69-3
22	Диметилформамид	(CH ₃) ₂ NCH	Acros Organics	68-12-2
23	Додекан	$C_{12}H_{26}$	Реахим	112-40-3

Приложение 1 — Химические реактивы



Приложение 2 — Добавки Cu (I) в ионных жидкостях

ИЖ (1) — [C₆MIM][Br]; (2) — [C₆MIM][Cl]; (a) — [C₆MIM][Cu_{0,5}Br_{1,5}]; (b) — [C₆MIM][CuBr₂]; (c) — [C₆MIM][Cu_{0,5}Cl_{1,5}]; (d) — [C₆MIM][CuCl₂].



Приложение 3 — Десорбция ацетилена

(а) — ИК-спектры НПВО [C₆MIM][Br]: исходная ИЖ, в атмосфере ацетилена и после сброса давления; (б) — ИК-спектры НПВО [C₆MIM][Br] ИЖ, полученные после вычитания.





Теоретические ИК-спектры оптимизированных структур этилена (1) и [C₁₀MIM][BF₄] ИЖ с этиленом (комплекс а и б на Рисунке 15, 2 и 3, соответственно). Указано значение волнового числа ωCH₂ колебания этилена.