

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»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск — 2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Шалыгин Антон Сергеевич

Официальные оппоненты:

Федин Матвей Владимирович
доктор физико-математических наук,
профессор РАН, директор Института
«Международный Томографический Центр»
СО РАН

Опарин Роман Дмитриевич
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
ФГБУН Института химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химической кинетики и
горения им. В. В. Воеводского СО РАН

Защита состоится 15 мая 2024 г. в 14:00

на заседании диссертационного совета 24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"18" марта 2024 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета,

к.х.н.

Максим Олегович Казаков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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 H_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , а также и другие углеводороды. 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 его 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. 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. 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 CO_2 . Тем не менее отсутствие систематических исследований, посвящённых описанию взаимодействий 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, включая молекулярные взаимодействия. 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.

Данная 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 квантово-химические расчёты, с явным преобладанием последних.

Несмотря на скрининг многих типов ИЖ на растворимость C_2 углеводородов и развитие методов в описании процессов сорбции газов ионными жидкостями, природа взаимодействий углеводородов и ИЖ остаётся предметом дискуссий.

Таким образом, **цель данной работы** состоит в том, чтобы изучить закономерности взаимодействий C_2 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 ацетиленов с $[C_{2-12}MIM][BF_4]$ ИЖ;

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

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

Научная новизна

Впервые был применён метод ИК-спектроскопии для изучения межмолекулярных взаимодействий C_2 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 размещение в свободном объёме ИЖ. В случае ацетиленов, основной вклад вносит образование водородных связей с анионом ИЖ, при этом неполярные взаимодействия и свободный объём ИЖ, напротив, приводят к уменьшению растворимости ацетиленов. 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 π -комплексобразовании.

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

Рассчитаны термодинамические параметры абсорбции этилена и ацетилен 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

В качестве основного метода для изучения межмолекулярных взаимодействий и характеристики материалов была использована ИК-спектроскопия в режиме НПВО. Кроме того, в качестве дополнительных методов исследования использовали и ЯМР, и УФ-спектроскопию, а также и квантово-химических расчёты.

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 ν_{C-H} колебания абсорбированного ацетилена и основностью ионной жидкости, выраженной параметром Камлета — Тафта β .

Степень достоверности результатов исследований

Достоверность полученных результатов достигается благодаря использованию современного оборудования и отработанной методике эксперимента, а комплексный подход к интерпретации полученных результатов увеличивает корректность выводов. Публикации в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях подтверждают значимость результатов научным сообществом.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках работы по теме диссертации, докладывались автором на международных и всероссийских конференциях:

1. Передовые методы химической визуализации и колебательной спектроскопии для решения актуальных задач в области катализа и химической технологии: Научный семинар, 22–23.06.2021, Новосибирск;

2. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev-2021», 06–10.09.2021, Санкт-Петербург;

3. X International Voevodsky Conference "Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes", 05–09.09.2022, Новосибирск;

4. XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков, 18–20.04.2023, Нижний Новгород.

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 страниц. Диссертация содержит 32 рисунка, 14 таблиц и 19 уравнений. Список цитируемой литературы включает 182 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, поставлены задачи, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость представляемой работы, объекты и методы исследования, применявшиеся в данной работе, и положения, выносимые на защиту.

В Главе 1 приведён литературный обзор по теме работы, состоящей 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. Четвёртый раздел содержит заключение по литературному обзору, на основании которого сформулированы цели и задачи настоящего исследования.

В Главе 2 описаны объекты исследования и используемое оборудование, а также указаны процедуры регистрации и обработки экспериментальных данных. Эта глава представлена пятью разделами. Исследованы следующие серии ионных жидкостей: гомологический ряд тетрафторборат 1-н-алкил-3-метилимидазолия $[C_nMIM][BF_4]$, где $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$; ИЖ на основе 1-н-алкил-3-метилимидазолия $[C_{4/6}MIM][A]$, где $A = PF_6, BF_4, OAc, HSO_4, CH_3OSO_3, C_8H_{17}OSO_3, Cl, Br, I$. Схема приставки для регистрации ИК-спектров НПВО под давлением и при вариации температуры

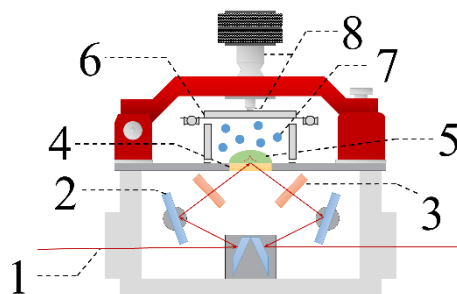


Рисунок 1 — Схема приставки «Golden Gate» с ячейкой высокого давления.

- 1 — ИК-луч;
- 2 — Поворотные зеркала;
- 3 — Фокусирующие линзы;
- 4 — НПВО кристалл (алмаз);
- 5 — Ионная жидкость;
- 6 — Самодельная ячейка высокого давления;
- 7 — Сорбируемый газ.
- 8 — Зажим.

представлена на Рисунке 1. Ячейку высокого давления (б) располагали вокруг алмазного НПВО-кристалла (4), на рабочую поверхность которого наносили ионную жидкость (5) и герметизировали при помощи зажима (8), прикреплённого к рабочей поверхности приставки «Golden Gate».

В Главе 3 изложены основные особенности ИК-спектров этана, этилена и ацетилена и приведены ИК-спектры НПВО углеводородов при соответствующих условиях (температура и давление) жидкого состояния, которые необходимы для анализа ИК-спектров ИЖ под давлением соответствующих газов. Для этана (Рисунок 2а) наибольшее поглощение имеют полосы валентных колебаний, $\nu_{as}CH_3$ и ν_sCH_3 , при 2976 и 2890 cm^{-1} , соответственно. Полосы деформационных колебаний, $\delta_{as}CH_3$ и δ_sCH_3 , при 1464 и 1382 cm^{-1} имеют более слабое поглощение, как и полосы веерного колебания, ρCH_3 , при 822 cm^{-1} . На Рисунке 2б представлен ИК-спектр НПВО этилена, где наибольшее поглощение соответствует полосе внеплоскостных деформационных колебаний, ωCH_2 , в области 943 cm^{-1} . К слабо интенсивным полосам относятся валентные $\nu_{as}CH_2$ и ν_sCH_2 колебания при 3096 и 2987 cm^{-1} , соответственно, а также деформационное колебание δ_sCH_2 при 1436 cm^{-1} . Полоса при 1890 cm^{-1} является обертоном колебания ωCH_2 .

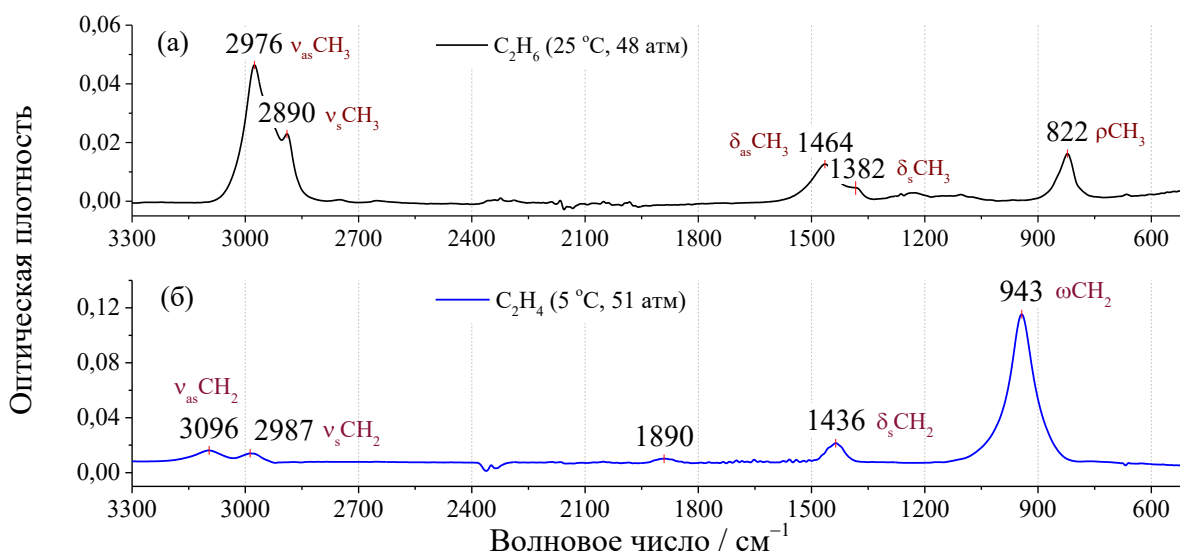


Рисунок 2 — ИК-спектры НПВО жидкого этана (а) и этилена (б).

В Главе 4 описаны результаты исследования сорбции углеводородов ИЖ на основе катиона имидазолия с вариацией длины алкильной цепи катиона, $[C_nMIM][BF_4]$.

Первый раздел посвящён абсорбции этана. Было обнаружено, что при сорбции алкана в ИК-спектрах НПВО ИЖ появляются полосы характерные для этана: широкое плечо в области валентных колебаний С–Н, что можно отнести к $\nu_{as}CH_3$ колебанию, и незначительное увеличение поглощения в областях 1460–1250 и 825–800 cm^{-1} , которое можно отнести к деформационным колебаниям CH_3 группы (Рисунок 3).

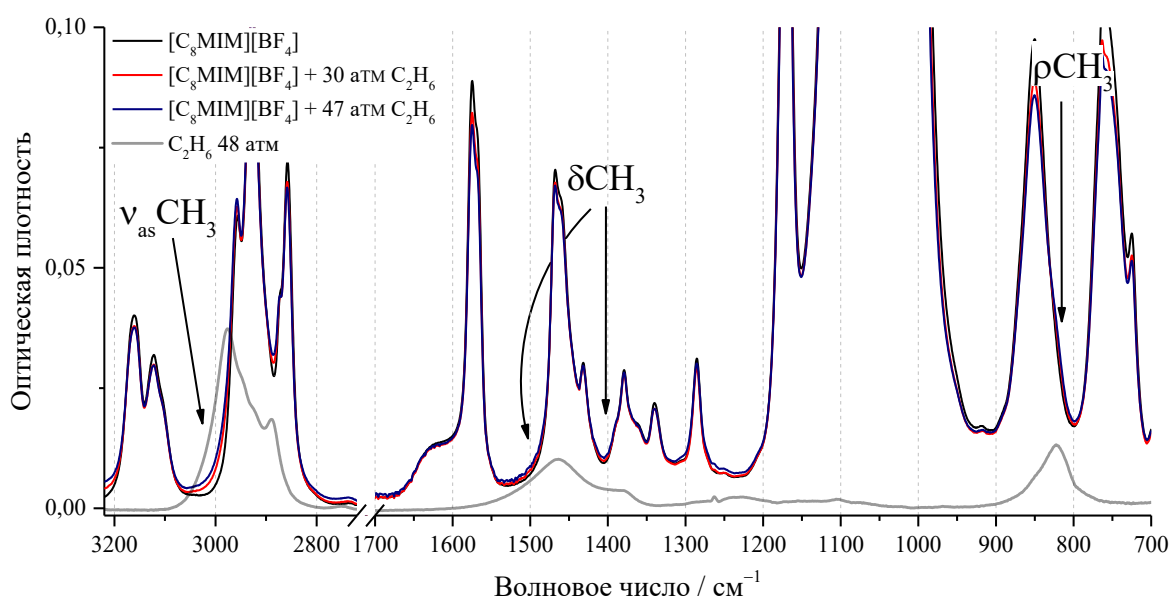


Рисунок 3 — ИК-спектры НПВО $[C_8MIM][BF_4]$ ИЖ при атмосферном давлении и давлении этана 30 и 47 атм, а также спектр этана при 48 атм, при 25 °С. Стрелками отмечены полосы абсорбированного этана.

Количество сорбированного этана возрастает с увеличением длины алкильной цепи катиона (Рисунок 4), с другой стороны, повышение температуры приводит к уменьшению, а повышение давления к увеличению сорбции, соответственно. Полоса $\nu_{as}CH_3$ этана практически не смещается относительно сконденсированного алкана ($\Delta\nu < 1 cm^{-1}$ при абсорбции $[C_{12}MIM][BF_4]$ ИЖ), что, вероятно, указывает на слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия между абсорбированным этаном и алкильным хвостом катиона ИЖ. Наряду с этим можно наблюдать смещение полос $\nu_{as}CH_2$ колебаний алкильных цепей ИЖ в сторону больших волновых чисел

(до $+3 \text{ см}^{-1}$ для $[\text{C}_{12}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ИЖ), что является индикатором их дезагрегации, вызванной сорбцией этана.

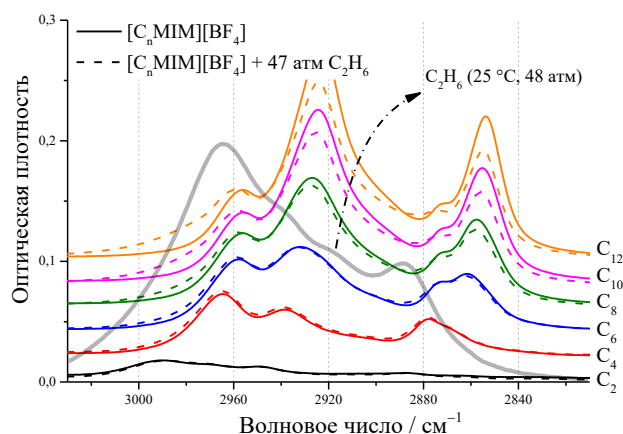


Рисунок 4 — ИК-спектры НПВО $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ИЖ и этана (48 атм) в области валентных колебаний С–Н при 25 °С. Спектры ИЖ представлены при атмосферном давлении и давлении этана 47 атм.

Во втором разделе описано исследование абсорбции этилена. В ИК-спектрах НПВО ИЖ под давлением этилена (Рисунок 5) наблюдали появление полосы, соответствующей ωCH_2 колебанию, в диапазоне $953\text{--}959 \text{ см}^{-1}$ ($\Delta\nu = +3\dots+12 \text{ см}^{-1}$, относительно молекулы в газовой фазе). Повышение температуры и давления приводит к уменьшению и увеличению сорбции этилена,

соответственно (Рисунок 6), причём количество сорбированного этилена увеличивается с ростом длины алкильной цепи катиона. Олефин сильнее взаимодействует с фрагментами ионной жидкости с короткими алкильными цепями, что отражается в смещении полосы ωCH_2 этилена в сторону больших волновых чисел (в ряду от C_{12} до C_2).

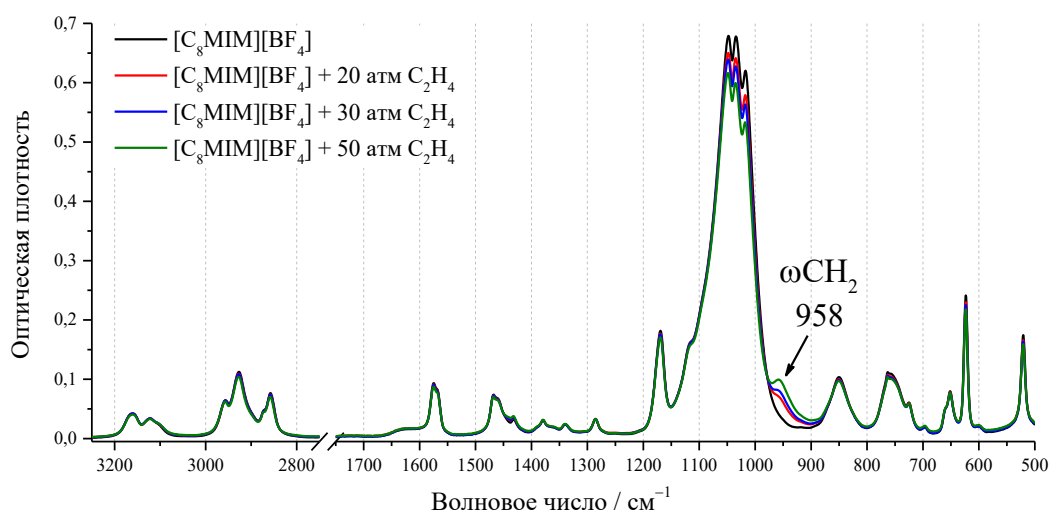


Рисунок 5 — ИК-спектры НПВО $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ИЖ при 25 °С и атмосферном давлении, а также под давлением этилена 20, 30 и 50 атм. Отмечена полоса ωCH_2 колебания абсорбированного этилена.

Кроме того, с ростом длины алкильной цепи катиона ИЖ наблюдается все большее смещение полос С–Н валентных колебаний алкильных групп, что

свидетельствует об их дезагрегации. Используя теоретические расчёты и литературные данные по адсорбции этилена на

металл-органические координационные полимеры, было установлено, что смещение в сторону больших волновых чисел полосы ωCH_2 является следствием взаимодействия атомов водорода этилена и атомом фтора аниона ИЖ. Соответственно, при абсорбции этилена можно наблюдать два типа взаимодействия: водородные связи и ван-дер-ваальсовы взаимодействия.

Третий раздел демонстрирует результаты изучения сорбции ацетилена. Растворение алкина приводит к появлению в спектрах полосы поглощения в области 3230 см^{-1} и широкого плеча при 760 см^{-1} (Рисунок 7), что можно отнести к полосам валентного ($\nu_{\text{as}}\text{C-H}$) и деформационного ($\delta_{\text{as}}\text{CH}$) колебаний, что соответствует 3289 и 730 см^{-1} для молекулы в газовой фазе. Смещение полосы $\nu_{\text{as}}\text{C-H}$ ацетилена (Рисунок 8а) в сторону меньших волновых чисел ($\Delta\nu_{\text{C-H}} = -58\dots-54\text{ см}^{-1}$) указывает на образование водородной связи с анионом ИЖ, при этом неполярные взаимодействия и свободный объем ИЖ не являются ключевыми критериями растворимости ацетилена, напротив, приводят к её уменьшению.

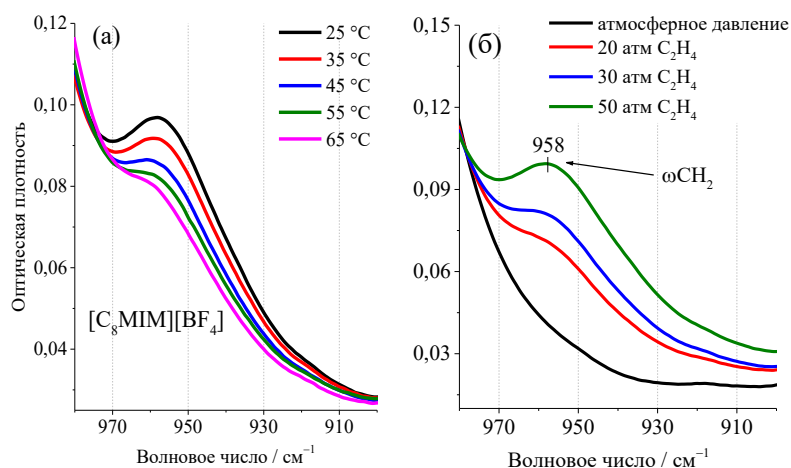


Рисунок 6 — Полосы абсорбированного этилена $[\text{C}_8\text{MIM}][\text{BF}_4]$ ИЖ в области ωCH_2 колебания; (а) — в диапазоне температур $25\text{--}65\text{ °C}$ при $50\text{ атм C}_2\text{H}_4$; (б) — при атмосферном давлении (без этилена) и давлении этилена $20, 30$ и 50 атм при 25 °C .

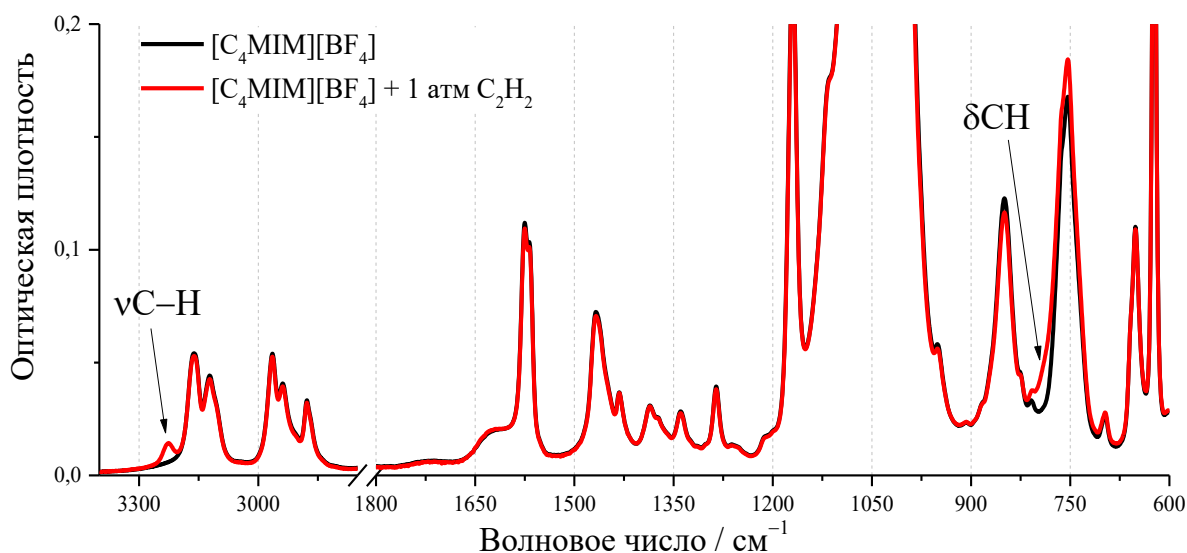


Рисунок 7 — ИК-спектры ИЖ $[C_4MIM][BF_4]$ и $[C_4MIM][BF_4]$ под давлением (1 атм) C_2H_2 при 25 °С.

Кроме того, наблюдается явное расщепление полосы $\delta_{as}CH$ (Рисунок 8б), что, вероятно, вызвано взаимодействием сорбированного ацетилена с ИЖ за счёт образования водородной связи между атомом водорода ацетилена и атомом фтора аниона $[BF_4]^-$ ИЖ, и, как следствием, неэквивалентности данных колебаний, что приводит к снятию вырождения. Максимальные интенсивность и сдвиг полосы $\nu_{as}C-H$ колебания наблюдаются для $[C_4MIM][BF_4]$ ИЖ, для которой набор всех параметров абсорбции, вероятно, оказывается оптимальным.

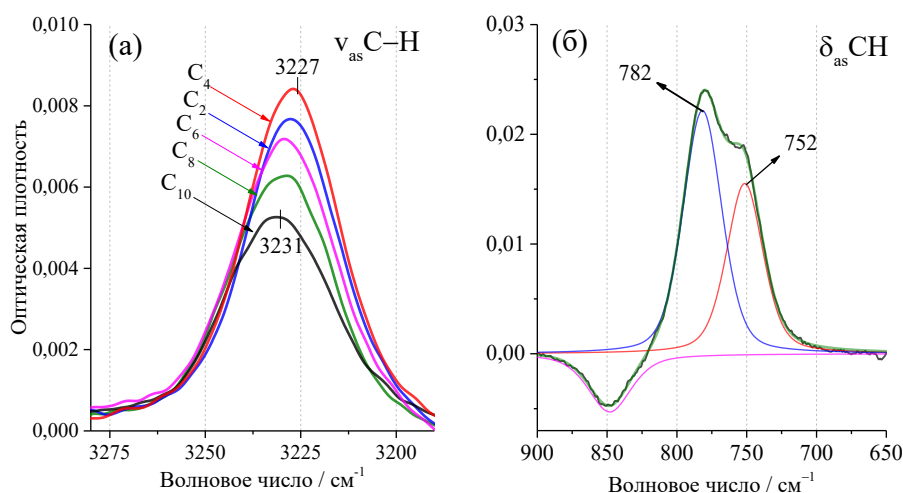


Рисунок 8 — Разностные спектры сорбированного ацетилена $[C_{2-10}MIM][BF_4]$ ИЖ при 25 °С; (а) — область $\nu_{as}C-H$ колебаний; (б) — область $\delta_{as}CH$ колебаний для $[C_4MIM][BF_4]$ ИЖ. Разностные спектры были получены вычитанием спектра ИЖ из соответствующего спектра ИЖ под давлением ацетилена.

В четвёртом разделе дано сравнение набухания ИЖ для C_2 углеводородов. В общем случае набухание (S) определяется как отношение изменения объёма ΔV , которое занимает материал после набухания, к его первоначальному объёму V (1). Набухание пропорционально отношению первоначальной концентрации C_0 и концентрации после набухания C , которые можно рассчитать, используя закон Бугера — Ламберта — Бера (2), где A — интегральное поглощение $\{см^{-1}\}$, ε — коэффициент экстинкции $\{л \times моль^{-1} \times см^{-2}\}$, C — концентрация $\{моль/л\}$, ν — волновое число $\{см^{-1}\}$, а $d_{e,u}$ — эффективная толщина образца для поляризованного света $\{см\}$.

$$S = \frac{\Delta V}{V} = \frac{V + \Delta V}{V} - 1 = \frac{C_0}{C} - 1 = \frac{A_0}{A} - 1; \quad (1)$$

$$A = \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon(\nu) \times C \times d_{e,u}(\nu) d\nu. \quad (2)$$

Расчёт набухания ИЖ осуществляли при сравнении интегрального поглощения полосы ИЖ 1200–1050 $см^{-1}$, записанной до (A_0) и под давлением углеводорода (A), предполагая, что коэффициент экстинкции и эффективная толщина образца не изменяется для ИЖ при сорбции газа.

Сравнение величин набухания ИЖ (Рисунок 9) показывает, что для $[C_2MIM][BF_4]$ набухание при сорбции C_2H_2 и C_2H_4 оказывается примерно одинаковым, учитывая малое давление ацетилена, всего 1 атм. С ростом длины

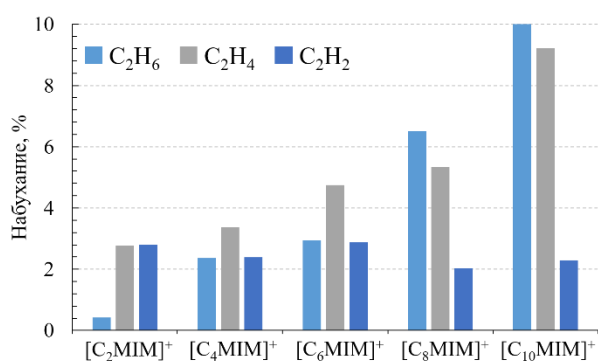


Рисунок 9 — Набухание $[C_{2-10}MIM][BF_4]$ ИЖ при сорбции этана, этилена и ацетилена при 25 °С; давление этана и этилена — 30 атм, давление ацетилена — 1 атм.

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.

Из сравнения данных о набухании $[C_{2-10}MIM][BF_4]$ ИЖ можно сделать некоторые выводы о взаимодействии газов и ионов в ИЖ. C_2H_2 сорбируется ионными жидкостями за счёт взаимодействия с анионом ИЖ, а увеличение длины алкильной цепи не оказывает существенного влияния. Этилен взаимодействует с анионом ИЖ значительно меньше, чем C_2H_2 , но сильнее, чем C_2H_6 . Этан, возможно, сорбируется ИЖ за счёт свободного объёма, образованного алкильными группами.

В Главе 5 уделено внимание исследованию взаимодействий этилена с модифицированными ИЖ соединениями Cu^+ и Ag^+ , которые используют для повышения эффективности абсорбции этилена за счёт π -комплексобразования. **Первый раздел** посвящён добавкам Cu^+ , при введении которых не удаётся зафиксировать значительных спектроскопических изменений для полосы ω_{CH_2} колебания сорбированного этилена, что может свидетельствовать об отсутствии образования π -комплекса. До конца раздела дано описание стабильности Cu^+ в ИЖ, а также и возможных причинах наблюдаемого явления.

Во втором разделе приведены результаты исследования сорбции этилена ИЖ, модифицированными соединениями Ag^+ . На разностном ИК-спектре НПВО ИЖ с $AgNO_3$ под давлением этилена появляется новая полоса в области ω_{CH_2} колебания (Рисунок 10а). Деконволюция полосы, полученная для разностного спектра $[C_4MIM][PF_6]$ и $[C_4MIM][PF_6] + 20$ атм C_2H_4 , выявила 2 компонента: при 942 и 962 cm^{-1} (Рисунок 10б). Полосу при 942 cm^{-1} ($\Delta\nu = -7$ cm^{-1} , относительно молекулы в газовой фазе) можно отнести к этилену, абсорбция которого связана с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с катионом ИЖ. Полоса при 962 cm^{-1} ($\Delta\nu = +13$ cm^{-1}) относится к водородосвязанному этилену. При добавлении $AgNO_3$ в спектре (Рисунок 10в) удаётся обнаружить дополнительную полосу при 992 cm^{-1} ($\Delta\nu = +43$ cm^{-1}), возникшую в результате образования π -комплекса, причём две оставшиеся полосы остаются практически неизменными. Это может

указывать на то, что одновременно в растворе присутствует три типа взаимодействия этилена с ИЖ.

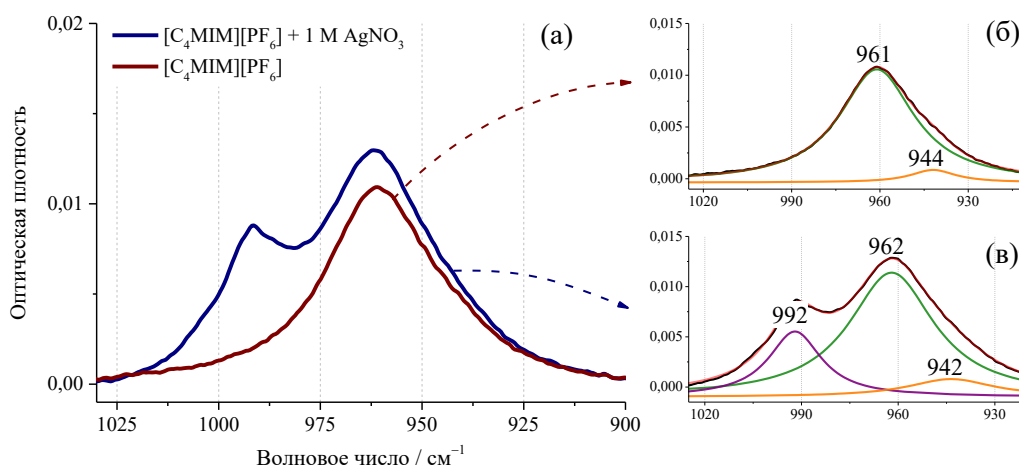


Рисунок 10 — (а) Разностные ИК-спектры НПВО сорбированного этилена ИЖ и ИЖ с AgNO₃ при давлении этилена 20 атм в области 1030–900 см⁻¹, (б) — деконволюция полосы, полученная для разностного спектра [C₄MIM][PF₆] и [C₄MIM][PF₆] + 20 атм C₂H₄, (в) — деконволюция полосы, полученная для разностного спектра [C₄MIM][PF₆] с 1 М AgNO₃ и [C₄MIM][PF₆] с 1 М AgNO₃ + 20 атм C₂H₄.

На формирование комплекса существенное влияние оказывает анион ИЖ, что в некоторых случаях приводит к блокировке центров связывания серебра. В Таблице 1 приведены экспериментальные данные положения полосы ω CH₂ сорбированного этилена различными ИЖ (концентрация солей серебра составляет 1 М). Смещение полосы в область около 980 см⁻¹ может указывать на связывание этилена ионами серебра.

Таблица 1 — Положение полосы внеплоскостных деформационных колебаний (ω CH₂) сорбированного этилена (20 атм и 25 °С) ИЖ, где AgX — соединение серебра, в котором X обозначает анион представленной ИЖ.

ИЖ	Соединение серебра		
	–	AgNO ₃	AgX
[C ₄ MIM][PF ₆]	962	992/962	–
[C ₄ MIM][BF ₄]	959	982/965	–
[C ₄ MIM][OAc]	956	956	957
[C ₄ MIM][HSO ₄]	963	961	–
[C ₄ MIM][C ₈ H ₁₇ OSO ₃]	947 (шир.)	972/954	–
[C ₆ MIM][Cl]	957	–	957
[C ₆ MIM][Br]	956	956	956

В Главе 6 показано влияние основности ИЖ на сорбцию этилена и ацетилена. **Первый раздел** демонстрирует наличие положительной корреляции между смещением полосы $\nu_{as}C-H$ колебания ацетилена и параметром основности Камлета — Тафта β (Рисунок 11). Показано, что рост основности ИЖ приводит к увеличению количества сорбированного алкина и большему смещению полосы $\nu_{as}C-H$ в сторону меньших волновых чисел. Кроме того, для некоторых ИЖ удается зафиксировать появление полосы в области 1950 см^{-1} , которая, наиболее вероятно, относится к $\nu C\equiv C$ колебанию сорбированного ацетилена, что может являться результатом понижения симметрии молекулы, вызванного взаимодействием ацетилена с ИЖ.

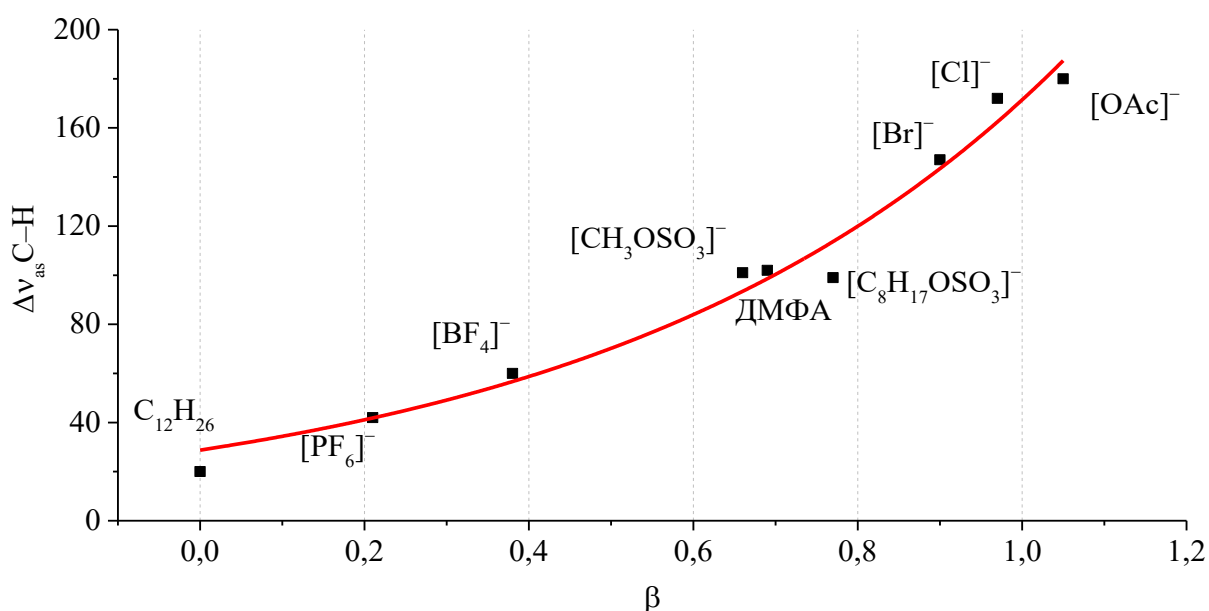


Рисунок 11 — График зависимости $\Delta\nu_{as}C-H$ от основности растворителя (β), красная линия — фитирующая функция $y = a \times e^{bx}$.

Во втором разделе обсуждается влияние основности ИЖ на сорбцию этилена. Увеличение параметра Камлета — Тафта β оказывается не столь существенным фактором, как это было в случае ацетилена. Обнаружено отсутствие корреляции положения полосы ωCH_2 и основности ИЖ. Деконволюция полос указывает, что при сорбции этилена вклад различных типов взаимодействий (ван-дер-ваальсовы взаимодействия и водородное связывание) соизмерим.

В Главе 7 приведены расчёты термодинамических параметров сорбции для ацетилена и этилена. Было предложено, что растворение газа можно описать равновесный процессом:



Тогда константа равновесия K_p определяется как:

$$K_p = \frac{[C_2H_x \bullet ИЖ]}{p_{C_2H_x} \times [ИЖ]}, \quad (4)$$

где $[C_2H_x \bullet ИЖ]$ — концентрация абсорбированного углеводорода, $p_{C_2H_x}$ — давление газа, $[ИЖ]$ — концентрация ИЖ.

Используя уравнение изобары Вант — Гоффа (5), в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ были определены энтальпия реакции $\Delta_r H^\circ$, а также энтропия $\Delta_r S^\circ$ 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 °С.

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{RT^2}. \quad (5)$$

Концентрацию $[C_2H_x \bullet ИЖ]$ определяли, интегрируя полосу $\nu_{as} C-H$ или ω_{CH_2} для ацетилена и этилена, соответственно, согласно закону Бугера — Ламберта — Бера (2); в режиме НПВО $d_{e,u}$ определяется уравнением (6), где θ — угол отражения, λ_1 — длина волны в оптически плотной среде {см}, n_i — показатель преломления в i -ой среде, n_{21} — отношение показателей преломления n_2/n_1 . Нормировку $d_{e,u}$ на 1 мкм (l в уравнении (9) после преобразования) осуществляли при помощи встроенной функции программного пакета OPUS. Для этого были определены показатели преломления ИЖ с учётом изменения температуры при помощи рефрактометра и угол отражения приставки НПВО.

$$\frac{d_{e,u}}{\lambda_1} = \frac{n_{21} \times \cos \theta \times (3 \sin^2 \theta - 2n_{21}^2 + n_{21} \times \sin^2 \theta)}{2\pi \times (1 - n_{21}^2) \times [(1 + n_{21}^2) \times \sin^2 \theta - n_{21}^2] \times (\sin^2 \theta - n_{21}^2)^{\frac{1}{2}}}. \quad (6)$$

Будем считать, что концентрация $[\text{ИЖ}] = [\text{ИЖ}]_0$, так как набухание ИЖ не столь существенно, $p_{\text{C}_2\text{H}_x}$ являются постоянными во всех измерениях. Тогда после преобразования уравнения (4) и (5) получаем:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const}; \quad (7)$$

$$\ln K_p = \frac{\Delta_r S^\circ}{R} \times \ln T + \text{const}; \quad (8)$$

$$\ln K_p = \ln \frac{A}{l \times \varepsilon} - \ln(p_{\text{C}_2\text{H}_x} \times [\text{ИЖ}]_0) = \ln A - \ln(l \times \varepsilon \times p_{\text{C}_2\text{H}_x} \times [\text{ИЖ}]_0) = \ln A + \text{const}. \quad (9)$$

где const не зависит от температуры.

На Рисунке 12 представлены полученные экспериментальные значения после обработки спектров абсорбции ацетилена, а в Таблице 2 и Таблице 3 перечислены рассчитанные термодинамические параметры для ацетилена и этилена, соответственно.

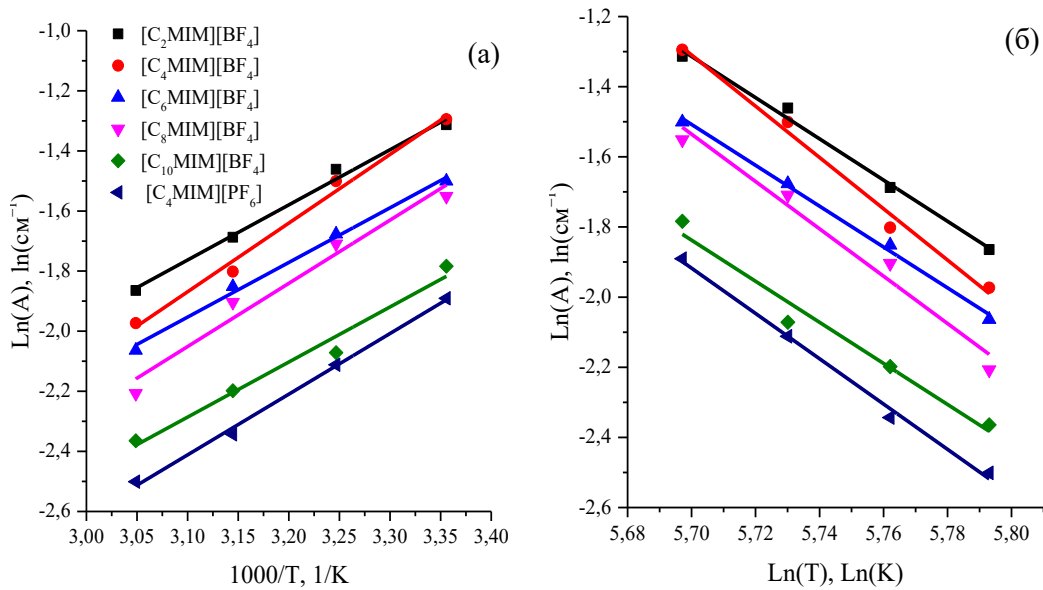


Рисунок 12 — Зависимость Вант — Гоффа для взаимодействия C_2H_2 с $[\text{C}_{2-10}\text{MIM}][\text{BF}_4]$ и $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{PF}_6]$, (а) — расчёт $\Delta_r H^\circ$, (б) — расчёт $\Delta_r S^\circ$.

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 углеводородов оказались близкими для представленных ИЖ и лежат в диапазоне значений, характерных для ван-дер-ваальсовых сил, указывая на физабсорбцию (Таблица 2 и Таблица 3). С другой стороны, значения энтропии отличаются существенно, демонстрируя большой вклад энтропийного фактора в процесс сорбции. К существенным ограничениям данной процедуры стоит отнести влияние присутствия воды, что делает невозможным расчёт для некоторых ИЖ.

Таблица 2 — Термодинамические параметры сорбции ацетилена ИЖ (1 атм).

ИЖ	$\Delta_r H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_r S^\circ$ (Дж/моль×К)
[C ₂ MIM][BF ₄]	-15 ± 1	-49 ± 3
[C ₄ MIM][BF ₄]	-19 ± 2	-61 ± 6
[C ₆ MIM][BF ₄]	-15 ± 1	-48 ± 2
[C ₈ MIM][BF ₄]	-18 ± 2	-56 ± 7
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	-15 ± 2	-49 ± 6
[C ₄ MIM][PF ₆]	-17 ± 1	-54 ± 3
[C ₄ MIM][C ₈ H ₁₇ OSO ₃]	-20 ± 2	-63 ± 7
ДМФА	-24 ± 2	-78 ± 4

Наибольшие значения энтальпии и энтропии при сорбции ацетилена среди всех перечисленных растворителей имеет ДМФА, демонстрирующий наилучшую растворимость газа. Следует отметить, что для ИЖ с анионами [OAc]⁻, [I]⁻, [Br]⁻ и [Cl]⁻, для которых обнаружено большее смещение полосы $\nu_{as}C-H$, можно было бы ожидать большее значение энтальпии и энтропии.

Таблица 3 — Термодинамические параметры сорбции этилена ИЖ (20 атм).

ИЖ	$\Delta_r H^\circ$ (кДж/моль)	$\Delta_r S^\circ$ (Дж/моль×К)
[C ₂ MIM][BF ₄]	-8,5 ± 0,5	-27 ± 2
[C ₄ MIM][BF ₄]	-11 ± 2	-34 ± 6
[C ₆ MIM][BF ₄]	-8 ± 1	-26 ± 5
[C ₈ MIM][BF ₄]	-9 ± 2	-28 ± 6
[C ₁₀ MIM][BF ₄]	-15,9 ± 0,1	-50,9 ± 0,5
[C ₄ MIM][PF ₆]	-8,4 ± 0,4	-27 ± 1

Энтропия и энтальпия сорбции олефина оказываются ощутимо меньше, чем в случае ацетилена для [C₂₋₈MIM][BF₄] и [C₄MIM][PF₆], однако для [C₁₀MIM][BF₄] они соизмеримы. Это может быть результатом существенного изменения структуры самой ИЖ, что также отражается в резком изменении температуры плавления. Подобный скачок отражается и в значениях набухания для [C₁₀MIM][BF₄] ИЖ.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И 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 гомологическим рядом $[C_{2-12}MIM][BF_4]$ ИЖ спектроскопические данные указывают, что алкан растворяется за счёт слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий ($\Delta\nu \approx -10 \text{ см}^{-1}$), и, вероятно, он локализован в свободном объёме ИЖ, образованном алкильными хвостами катиона имидазолия.

3. Соизмеримый вклад в абсорбцию этилена вносят неполярные взаимодействия ($\Delta\nu \approx -7 \dots -2 \text{ см}^{-1}$) и взаимодействия атома водорода олефина с электроотрицательным атомом аниона ИЖ ($\Delta\nu \approx +1 \dots +15 \text{ см}^{-1}$), 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 ($\Delta\nu \approx +21 \dots +46 \text{ см}^{-1}$) 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 ацетиленов преимущественно является результатом образования водородной связи между атомом водорода алкина и анионом ИЖ ($\Delta\nu < -42 \text{ см}^{-1}$), что в некоторых случаях приводит к снижению симметрии молекулы ацетиленов и появлению в спектрах полосы ранее

запрещённого валентного $C\equiv C$ колебания, и к снятию вырождения внеплоскостного CH колебания. Обнаружена корреляция между спектральными характеристиками сорбированного ацетилен 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 ацетилен некоторыми ИЖ. Полученные данные демонстрируют, что существенный вклад в растворение углеводородов вносит энтропийный фактор.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. 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.

2. 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. – № 3. – P. 425-427.

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 $[C_nMIM][BF_4]$ ionic liquids at high pressure studied by in situ ATR-FTIR spectroscopy // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 348. – P. 118082.

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 проведению экспериментов, к.х.н. Шубину Александру Аркадьевичу за выполнение квантово-химических расчётов и обсуждение полученных результатов. Автор также выражает благодарность к.х.н. Сошникову Игорю Евгеньевичу за помощь в проведении экспериментов методом ЯМР-спектроскопии 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, а также 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.

КОВАЛЕВ Евгений Павлович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ МЕТОДОМ НПВО
ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ В РЕЖИМЕ IN SITU**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 05.03.2024. Заказ № 019. Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>