

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

КРИВОБОРОДОВ ЕФРЕМ ГЕОРГИЕВИЧ

**УСТОЙЧИВОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКИХ И
ФИЗИЧЕСКИХ АГЕНТОВ**

02.00.04 физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева»

Научный руководитель профессор, д.х.н., член-корр. РАН Тарасова Наталия Павловна

Официальные оппоненты:

Профессор, доктор химических наук

Кустов Леонид Модестович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Доктор химических наук

Пономарев Александр Владимирович

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»

Защита состоится 08 июня, 2021 г. в 15:00

дата, время

на заседании диссертационного совета РХТУ.02.01 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева». (125047, г. Москва, Миусская пл., 9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2021 г

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ.02.01

к.х.н., доцент



Мурашова Н.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время использование ионных жидкостей признается альтернативой использованию традиционных растворителей. Основываясь на современных литературных данных, можно говорить о большом количестве исследований, направленных на изучения аспектов практического применения ионных жидкостей в различных качествах. Ионные жидкости могут быть использованы для создания каталитических систем, они могут выступать в качестве теплоносителей, электролитов в химических источниках тока, применяться для очистки нефтепродуктов. Большинство ионных жидкостей не разрушаются водой при промывке продукта, что обеспечивает возможность их повторного применения. Также предполагается, что с помощью ионных жидкостей можно придать синтезируемому продукту необходимые технологические свойства. Тем не менее, информация о химических и физико-химических свойствах многих ионных жидкостей отсутствует, что делает актуальными исследования, направленные на изучение реакционной способности этих веществ.

Ионные жидкости принято относить к безопасным и инертным реагентам, однако их реакционная способность пока что мало исследована, поэтому актуальным является изучение устойчивости ионных жидкостей в различных реакционных условиях.

В настоящей работе изучены физико-химическая устойчивость ионных жидкостей под воздействием СВЧ и γ -излучения, химическое взаимодействие фосфониевых и имидазолиевых диалкилфосфатсодержащих ионных жидкостей с простыми веществами (на примере взаимодействия диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой).

Цель работы - исследование устойчивости ионных жидкостей под действием СВЧ и γ -излучения и выявление закономерностей процесса взаимодействия диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

- 1) определение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ и γ -излучения;
- 2) определение возможности протекания химической реакции диалкилфосфатсодержащих ионных жидкостей с элементной серой на примере диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия по данным анализа электронной структуры и оптимизации геометрии исходных молекул и исследуемых комплексов с помощью квантово-химических расчетов;
- 3) определение химического состава продукта реакции ионных жидкостей диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой;

4) установление механизма реакции ионных жидкостей диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой.

Научная новизна

Проведено сравнение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием СВЧ-излучения.

Установлено, что фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ-излучения.

Проведено сравнение устойчивости фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием γ -излучения.

Установлено, что фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них γ -излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.

С помощью квантово-химических расчетов установлена возможность диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей вступать во взаимодействие с элементарной серой.

Впервые проведено исследование взаимодействия диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой.

Установлено, что продуктами реакции диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой являются (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия, соответственно.

Установлено, что взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.

Практическая значимость работы

Установлено, что диалкилфосфатсодержащие ионные жидкости способны выступать в качестве нуклеофильных агентов в реакциях с неорганическими циклическими соединениями.

Разработана схема синтеза (фосфоноокси)олигосульфанида 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия без образования побочных продуктов и с использованием безопасных реагентов, характеризующаяся высокой энергоэффективностью.

Установлено на примере формальдегида, что (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ-излучения.

2. Фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них γ -излучения по сравнению с имидазольевыми ионными жидкостями.
3. Диалкилфосфатсодержащие ионные жидкости вступают во взаимодействие с элементарной серой.
4. Продуктами реакции ионных жидкостей диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой являются (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия.
5. Взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.
6. (Фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия способен выступать в качестве инициатора полимеризации формальдегида.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, использованием современных химических и физико-химических методов анализа, а также публикациями в рецензируемых журналах и обсуждением на международных и российских научных конференциях.

Апробация работы

Результаты работы доложены и представлены на 18 международных и всероссийских научных конференциях, среди которых XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 26-30 сентября 2016), 46th World Chemistry Congress IUPAC 2017 (Sao Paolo, 9-14 Jul. 2017), 7th IUPAC International Conference on Green Chemistry (Moscow, 2-5 Oct. 2017), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2018» (Москва, 10-11 апреля 2018), 8th IUPAC International Conference on Green Chemistry (Bangkok, 9-14 Sep. 2018), X Научно-практическая конференция «Образование и наука для устойчивого развития» (Москва, 31 октября - 2 ноября 2018), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) (Moscow, 24-28 Jun. 2019), The 50th IUPAC General Assembly & 47th IUPAC World Chemistry Congress (Paris, 7-12 Jul. 2019), XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 5 статей в зарубежных и отечественных журналах, рекомендованных ВАК (включены в базы Scopus и Web of Science), тезисы 18 докладов на научных конференциях.

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных; планировании, подготовке и проведении экспериментальных исследований; анализе и интерпретации полученных результатов, написании статей, тезисов к конференциям и диссертации. Ряд сложных физико-химических анализов (MALDI-TOF, MC-BP, ^{15}N и ^{17}O ЯМР, HSQC, HMBC, ДСК/ТГА) проводился специалистами ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИПХФ, ИОХ, ИБХФ РАН, ИБМХ РАМН, АО «Композит», автор лично присутствовал при проведении большинства этих анализов и участвовал в обсуждении их результатов.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 109 страницах и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов и списка литературы (126 наименований). Работа содержит 68 рисунков, 13 таблиц и 12 схем.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение

Обоснована актуальность темы диссертационной работы. Определены цель и задачи, отмечена научная новизна исследования, сформулирована практическая значимость работы и степень разработанности темы. Определены объекты исследования и методология исследования, заключающаяся в комплексе современных физико-химических методов исследования и установления состава и строения соединений.

Глава 1. Литературный обзор

Проведен анализ научной и патентной литературы по теме исследования. Приведена краткая информация о применении, физико-химических свойствах и устойчивости фосфониевых, имидазолиевых, диалкилфосфатсодержащих ионных жидкостей (ИЖ). Установлено, что физико-химические свойства и возможности технологического применения ИЖ являются предметом многих исследований, в том числе с использованием СВЧ излучения. Известно о влиянии ионизирующего излучения только на имидазолиевые ИЖ. Описано взаимодействие ионных жидкостей с водой, основаниями и полисахаридами, серосодержащими соединениями. Эта информация представляет определенный интерес для понимания фундаментального свойства ИЖ – способности вступать во взаимодействия с данными классами веществ. Сведения о реакционной способности ИЖ по отношению к простым веществам отсутствуют. Таким образом, главной целью работы стало исследование устойчивости ИЖ по отношению к СВЧ и γ -излучению и элементной сере.

Глава 2. Методическая часть

Объектами исследования являлись:

- Ионная жидкость 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфонат [C₄mim][OTf], 99,9 %, «Merck», Германия.
- Ионная жидкость 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторборат [C₄mim][BF₄], 99,9 %, «Merck», Германия.
- Ионная жидкость 1,3-диметилимидазолия диметилфосфат [Cmim][Me₂PO₄], 99,9 %, «Merck», Германия.
- Ионная жидкость 3-*n*-бутилдодецилфосфония тетрафторборат [Bu₃DdP][BF₄], 99,9 %, «Merck», Германия.
- Ионная жидкость 3-*n*-бутилоктилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [Bu₃OcP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.
- Ионная жидкость 3-*n*-бутилдодецилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [Bu₃DdP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.
- Ионная жидкость 3-*n*-бутилметилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [Bu₃MeP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.
- Ионная жидкость 3-*n*-этилоктилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [Et₃OcP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.
- Ионная жидкость 3-*n*-этилдодецилфосфония бис(трифлуорметил-сульфонил)имид [*n*-[Et₃DdP][NTf₂], 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.
- Ионная жидкость 3-*n*-бутилоктилфосфония тетрафторборат [Bu₃OcP][BF₄] 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.
- Ионная жидкость 3-*n*-бутилметилфосфония диметилфосфат [Bu₃MeP][Me₂PO₄] 98%, Nippon Chemical Industrial Co., Ltd., Япония.

В целях установления степени устойчивости ионных жидкостей под воздействием СВЧ-излучения, исследуемые ИЖ (1 мл) добавляли в 5 мл бензола, после чего запаивали виалу, и подвергали образец СВЧ-излучению (2,45 ГГц) с помощью микроволнового реактора Biotage Initiator+ с заданными температурой (473 К) и давлением (4 бар).

Для определения устойчивости ионных жидкостей под воздействием γ -излучения в стеклянные трубки диаметром 1 мм с помощью дозатора наливали по 0,2 мкл исследуемых ионных жидкостей. Трубки запаивали с двух сторон и облучали γ -квантами Co-60 (средняя энергия 1,25 МэВ) до поглощенной дозы 550 кГр на γ -установке МРХ- γ -100 (ВНИИФТРИ).

Для исследования реакционной способности ИЖ по отношению к сере готовили растворы серы в бензоле, после чего в эквимольном соотношении с серой добавляли ионные жидкости. Продукт взаимодействия ионных жидкостей с серой выделяли с помощью делительной воронки.

Строение выделенных продуктов устанавливали методом УФ-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии (ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) на ядрах ^1H , ^{13}C и ^{31}P , а также на ядрах ^{17}O (ЦКП ИПХФ РАН) и ^{15}N (ИНЭОС им. А. Н. Несмеянова РАН), МС-ВР (ЦКП ИОХ им. Н. Д. Зелинского РАН), Масс-MALDI (ИБХ им. В. Н. Ореховича), ТГА/ДСК (МГУ им. М.В. Ломоносова, АО Композит), ИК-, УФ-спектроскопии (РХТУ им. Д. И. Менделеева).

Возможность раскрытия цикла S_8 в результате нуклеофильной атаки диметилфосфат анионом моделировалась методом Кона-Шэма с обменно-корреляционным функционалом B3LYP в базисах STO-3G, 6-31G* и 6-311G** с использованием программы Firefly (Alex A. Granovsky, Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/) (дата обращения 14.10.2019)). В данной работе приведены оценки, основанные на рассмотрении структуры и энергии супермолекулы, образующейся при сближении взаимодействующих частиц на расстояние 1,717 Å, равное сумме ковалентных радиусов серы и кислорода. Также при анализе использован метод квантово-топологического анализа электронной плотности (теория QTAIMС) для оптимизированных методами B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311G** супермолекул. Использовалась программа Multiwfn (Multiwfn. Codeplex. – URL: <https://multiwfn.codeplex.com/> (дата обращения: 13.11.2019)).

Глава 3. Экспериментальная часть. Устойчивость ионных жидкостей под воздействием СВЧ и γ -излучения

По результатам анализа данных ИК-спектроскопии образцов ИЖ до и после воздействия СВЧ-излучения (табл. 1) можно заключить, что нагрев до 433 К исследуемых ИЖ не приводит к их деградации. Изменений в характере записанных ИК-спектров не обнаружено.

Таблица 1.

Сравнение ИК-спектров исследуемых ИЖ до и после воздействия на них СВЧ-излучения.

Исследуемая ИЖ	СВЧ-нагрев (433 К)	СВЧ-нагрев (433 К)	Изменения в характере полос поглощения в ИК-диапазоне
[C ₄ mim][OTf]	-	+	-
[C ₄ mim][BF ₄]	-	+	-
[Bu ₃ DdP][BF ₄]	-	+	-
[Bu ₃ OcP][BF ₄]	-	+	-
[Bu ₃ OcP][NTf ₂]	-	+	-
[Bu ₃ DdP][NTf ₂]	-	+	-
[Bu ₃ MeP][NTf ₂]	-	+	-
[Et ₃ OcP][NTf ₂]	-	+	-
[Et ₃ DdP][NTf ₂]	-	+	-

После облучения девяти проб с ИЖ γ -квантами (550 кГр) в пробах с имидазолиевыми ИЖ наблюдалось изменение цвета образцов с бесцветного на темно-бурый. В пробах с фосфониевыми ИЖ данного явления не наблюдалось.

По данным ИК-спектроскопии, при сравнении образцов до и после облучения никаких изменений в характере спектров проб обнаружено не было.

При сравнении данных ЯМР на ядрах ^1H тетрафторбората имидазолия до (рис. 1) и после (рис. 2) облучения γ -квантами можно заключить, что никаких изменений в характере сигналов не наблюдается, из чего следует, что радиолизу подвергается крайне малая доля образца, что согласуется с известными литературными данными, в которых выход продуктов радиолиза имидазолиевых ИЖ при облучении их γ -квантами составил не более 1%.

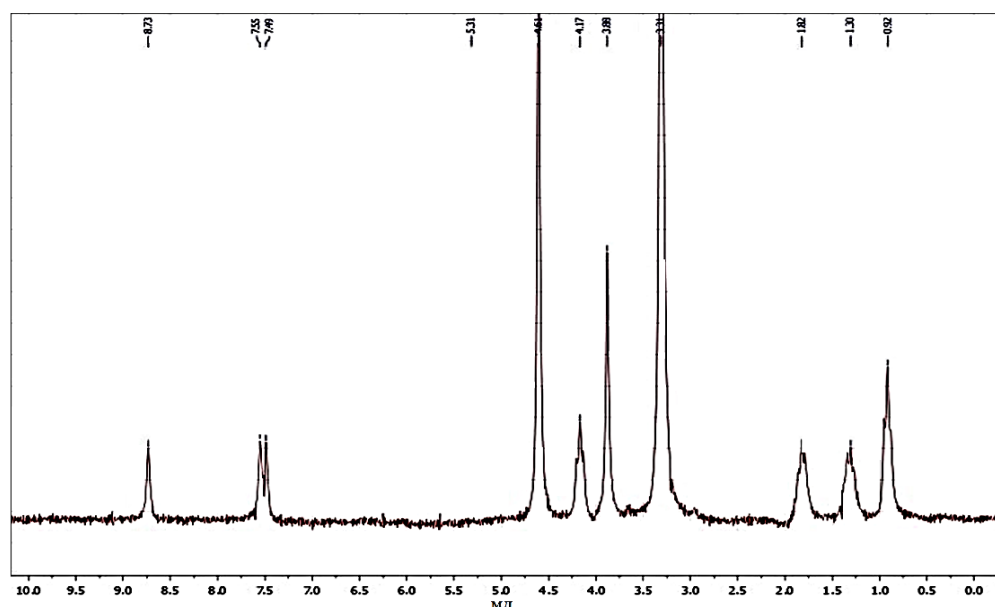


Рис. 1. ЯМР-спектр на ядрах ^1H 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ до облучения γ -квантами.

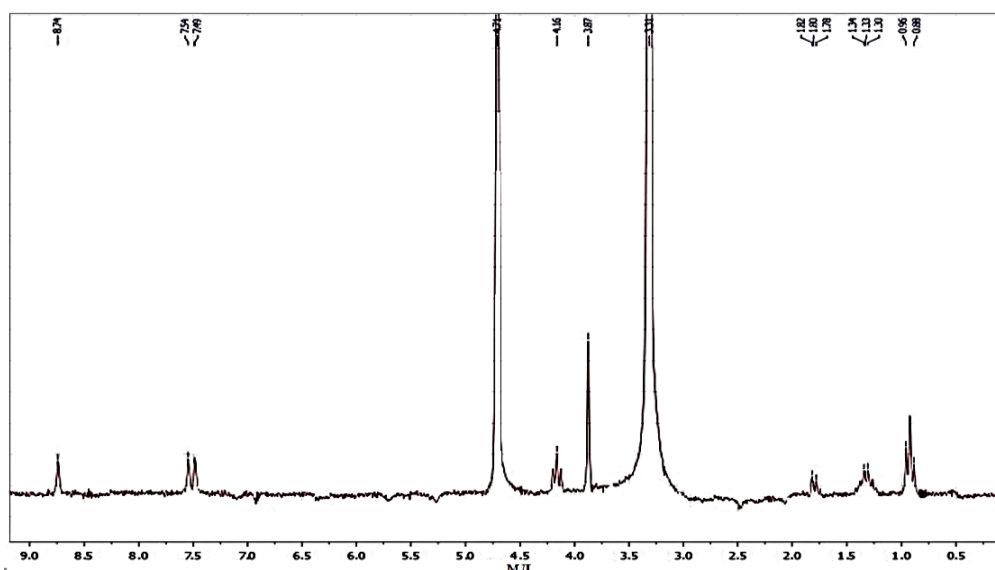


Рис. 2. ЯМР-спектр на ядрах ^1H 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ после облучения γ -квантами.

Сопоставление УФ-спектров исследуемых имидазолиевых ИЖ (рис. 3,4) до и после облучения γ -квантами приводит к выводу о том, что незначительной деструкции (в процентном соотношении к общей массе образца) при облучении γ -квантами (550 кГр) подвергается имидазолиевый катион ИЖ, так как спектры поглощения в УФ-диапазоне двух имидазолиевых ИЖ идентичны, несмотря на различающиеся анионы (BF_4^- и SO_3CF_3^-).

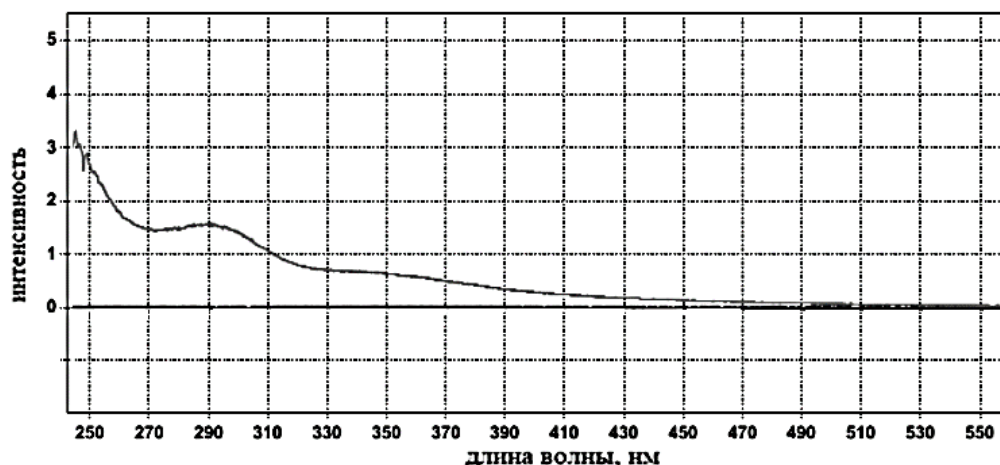


Рис. 3. УФ-спектры 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия тетрафторбората $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ после облучения γ -квантами (550 кГр).

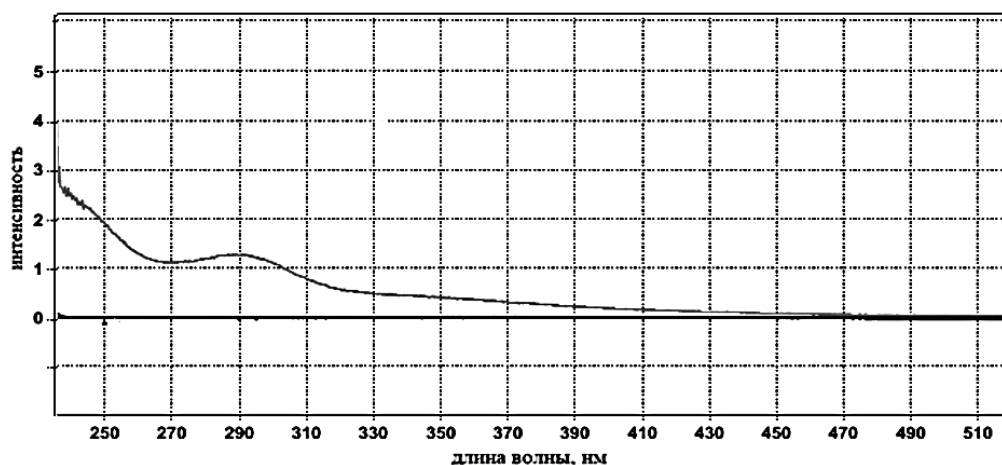


Рис. 4. УФ-спектры 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия трифторметансульфоната $[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$ после облучения γ -квантами (550 кГр).

Увеличение длины алкильной цепи в имидазолиевом катионе приводит к смещению пика поглощения в УФ-спектре; например, пик поглощения гексильного фрагмента отличается от бутильного на 7 нм. Можно предположить, что радиолитическая трансформация катиона ИЖ связана с отрывом бутильной группы и последующим присоединением её по другому положению имидазолиевого кольца. Об этом свидетельствует отсутствие полосы поглощения с пиком 290 нм в УФ-спектре необлученных образцов по сравнению с образцами, подвергшимися облучению γ -квантами. Данное предположение подтверждается значениями длин волн полос поглощения некоторых имидазолиениевых и имидазолидиниевых структур.

Исходя из полученных данных ИК- и УФ-спектроскопии, можно выдвинуть предположение о трансформации имидазольных катионов исследуемых ИЖ, путем трансфера алкильных групп и водорода с сохранением противоионной части (схема 1). Это предположение подтверждается совпадением значений полос поглощения различных имидазолинов, а также схожестью ионных имидазолинов с полученными продуктами γ -трансформации имидазольных ИЖ по определенным физико-химическим свойствам.

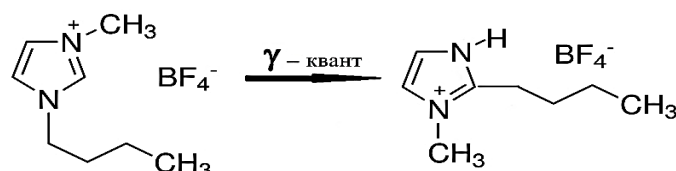


Схема 1. Трансформация катиона 1-*n*-бутил-3-метилимидазолия под воздействием γ -излучения

Таким образом, в результате исследования влияние СВЧ и γ -излучения на фосфониевые и имидазольные ИЖ можно заключить, что данные ИЖ демонстрируют значительную устойчивость под влиянием СВЧ-излучения (433 К) и γ -квантов (до поглощенных доз 550 кГр). Фосфониевые ИЖ более устойчивы при воздействии на них γ -квантов, чем имидазольные ИЖ, в малой степени подвергающиеся в таких условиях γ -радиолизу.

Глава 4. Экспериментальная часть. Взаимодействие ИЖ с элементарной серой

Реакционная способность исследуемых ионных жидкостей по отношению к элементарной сере изучалась с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F (для ИЖ, имеющих фтор в составе аниона) и ^{31}P (для ИЖ, имеющих фосфор в составе катиона и/или аниона).

Полученные данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F (табл. 2) и ^{31}P (табл. 3) свидетельствуют о том, что все исследованные ИЖ не вступают во взаимодействие с элементарной серой в бензольном растворе, за исключением ИЖ, в составе которых присутствует диметилфосфат-анион. Подробное исследование закономерностей данного взаимодействия и определение состава продуктов данных реакций явилось одной из главных задач работы.

Таблица 2.

Характеристики ЯМР спектров на ядрах ^{19}F исследованных ИЖ.

ИЖ	Хим. сдвиг, мд, исходная ИЖ	Хим. сдвиг, мд, ИЖ + $\text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{OTf}]$	-86,7	-86,8
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	-158,3	-158,2
$[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{BF}_4]$	-156,7	-156,9
$[\text{Bu}_3\text{OcP}][\text{BF}_4]$	-156,8	-156,7
$[\text{Bu}_3\text{OcP}][\text{NTf}_2]$	-78,7	-78,9
$[\text{Bu}_3\text{DdP}][\text{NTf}_2]$	-78,5	-78,9
$[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{NTf}_2]$	-78,6	-78,3
$[\text{Et}_3\text{OcP}][\text{NTf}_2]$	-78,2	-78,5
$[\text{Et}_3\text{DdP}][\text{NTf}_2]$	-78,3	-78,4

Таблица 3.

Характеристики ЯМР спектров на ядрах ^{31}P исследованных ИЖ.

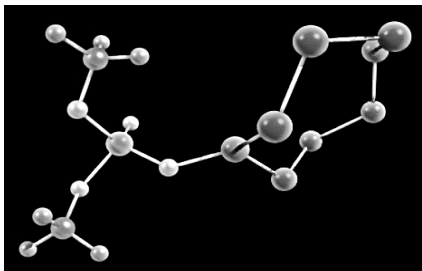
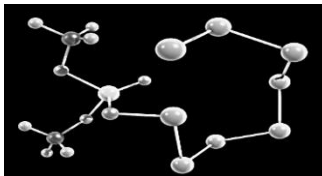
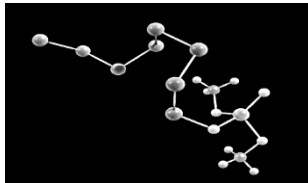
ИЖ	Хим. сдвиг, мд, исходная ИЖ	Хим. сдвиг, мд, ИЖ + $\text{S}_8/\text{C}_6\text{H}_6$
[Cmim][Me ₂ PO ₄]	3,3	2,5
[Bu ₃ DdP][BF ₄]	34,5	33,9
[Bu ₃ OcP][BF ₄]	32,2	32,5
[Bu ₃ OcP][NTf ₂]	33,6	33,8
[Bu ₃ DdP][NTf ₂]	34,1	34,0
[Bu ₃ MeP][NTf ₂]	31,9	31,8
[Et ₃ OcP][NTf ₂]	37,8	37,5
[Et ₃ DdP][NTf ₂]	37,9	37,6
[Bu ₃ MeP][Me ₂ PO ₄]	30,3; 0,9	30,3; 0,4

Глава 5. Обсуждение результатов. Определение возможности взаимодействия 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой с помощью квантово-химических расчетов

Моделирование взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой при помощи квантово-химических расчетов показало, что сближение цикла S_8 и диметилфосфат аниона на расстояние 1,717 Å в приближении B3LYP/STO-3G приводит к раскрытию цикла и достижению энергетического минимума с образованием продукта реакции (табл. 4).

Табл. 4.

Результаты оптимизации геометрии ДМФ⁻¹+ S_8 на уровне теории B3LYP/STO-3G, E (a.u.)

«Закрытый» комплекс ДМФ ⁻¹ + S_8 R(S-O)=1.717 Å	комплекс ДМФ ⁻¹ + S_8 «Открытый»	
	E = - 3863.3626668001 R(S-O) = 1.788 Å Δ = -242 кДж/моль	E = -3863.3382637575 R(S-O) = 1.784 Å Δ = -176 кДж/моль
		

Расчеты на уровне B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311G** предсказывают образование супермолекул с расстояниями между реагентами больше первоначально заданного (1,717 Å). Теория QTAИМС для оптимизированных на уровне B3LYP/6-31G* и B3LYP/6-311G** супермолекул указывает на связанное состояние между атомом кислорода диметилфосфат аниона и атомом серы цикла S_8 : между этими атомами существует критическая точка связи (3,-1). Значения электронной плотности (ρ_b) в критической точке связи составляют 0,0425 (B3LYP/6-31G*) и 0,0399 а.е. (B3LYP/6-311G**).

В целом, моделирование взаимодействия элементарной серы с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия на различных уровнях теории показывает, что раскрытие цикла S₈ под воздействием диметилфосфатсодержащего аниона ИЖ как нуклеофильного активатора является возможным. Об этом свидетельствует отрицательная разница в энергии бесконечно удаленных друг от друга реагентов (S₈ и [Cmim][Me₂PO₄]) и структуры в виде супермолекулы [Cmim]⁺[Me₂PO₄]S_n⁻.

Глава 6. Обсуждение результатов. Взаимодействие диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой

Совокупность данных ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P, и O¹⁷ позволяет предположить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона в соответствии со схемой 2.

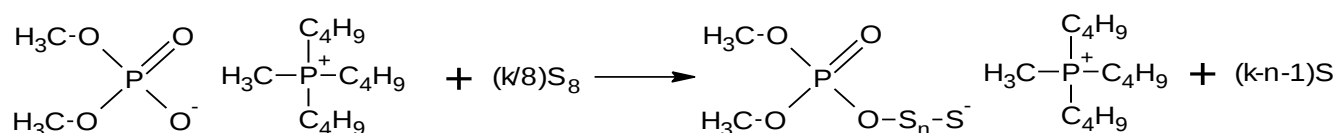


Схема 2. Взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония [Bu₃MeP][Me₂PO₄] с S₈.

Образование цепей, построенных повторением атомов серы, подтверждается данными масс-спектрометрии высокого разрешения (рис. 5) и дериватографического анализа для продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой.

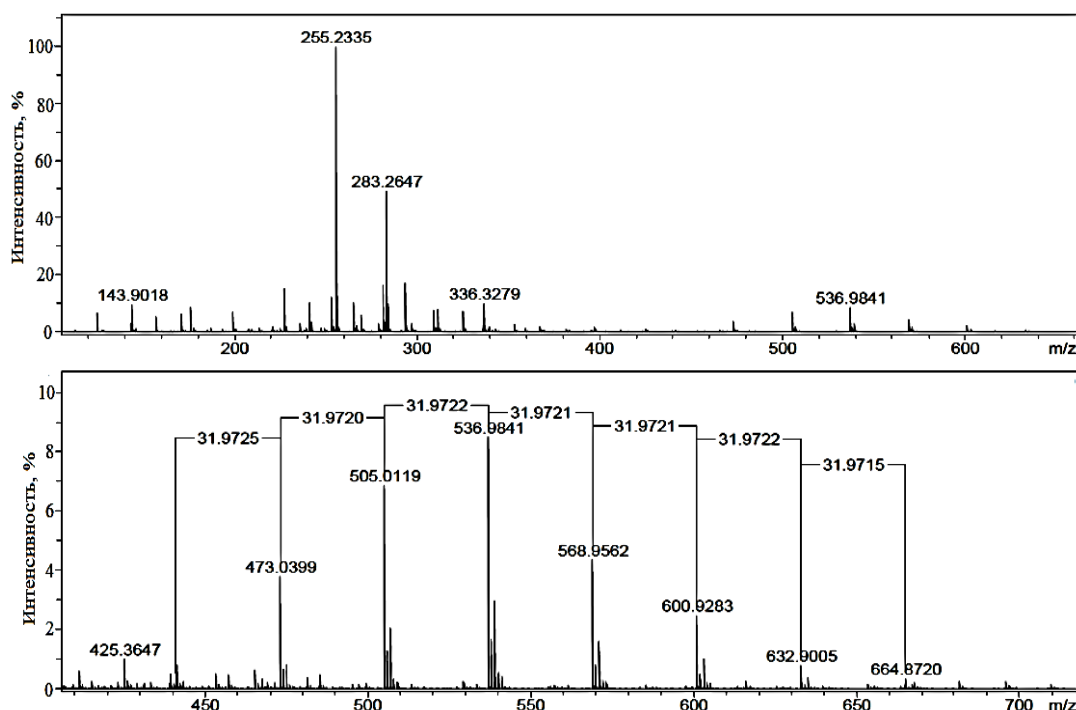


Рис. 5. Масс-спектры продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония [Bu₃MeP][Me₂PO₄] с S₈.

Последовательность сигналов с m/z , отличающихся на 32, явно указывает на наличие протяженных последовательностей атомов серы, тогда как совокупность данных ЯМР спектроскопии свидетельствует об их связи с атомом кислорода диметилфосфат-аниона.

В результате можно заключить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атома кислорода диметилфосфат аниона цикла S_8 . Продуктом данного взаимодействия является (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония (рис. 6).

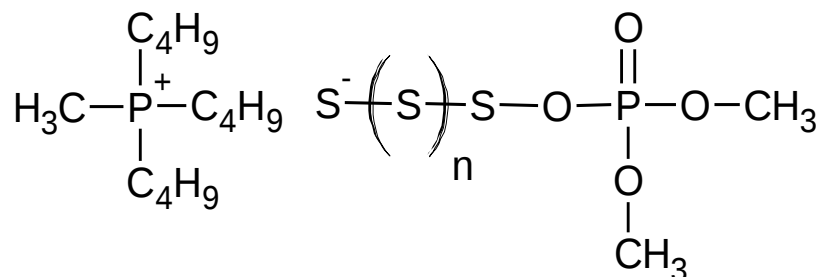


Рис. 6. Продукт реакции диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония $[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ с S_8 - (фосфоноокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония $[\text{Bu}_3\text{MeP}][\text{Me}_2\text{PO}_4\text{S}_n]$.

Глава 7. Обсуждение результатов. Взаимодействие диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой

Совокупность данных ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , спектров MALDI и масс-спектрометрии указывает на протекание реакции, сопровождающейся присоединением серы по отрицательно заряженному атому кислорода диметилфосфат-аниона исходной ионной жидкости диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия (схема 3).

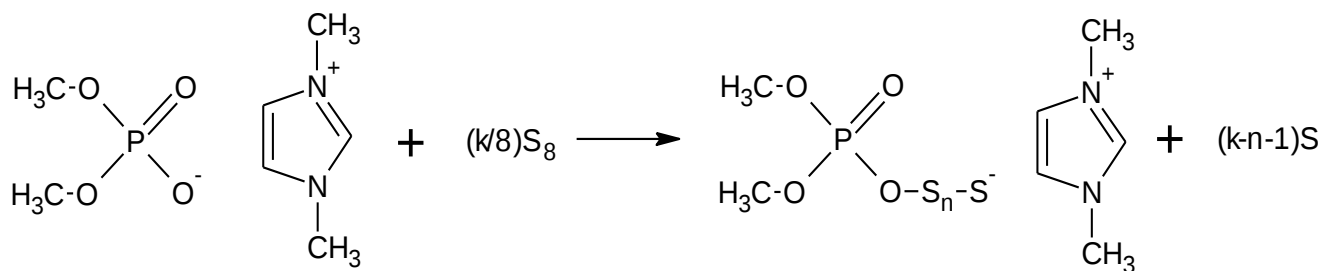


Схема 3. Реакция диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия $[\text{Cmim}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ с S_8 .

Имидазолиевый катион в реакции участия не принимает, так как регистрация двумерного ЯМР ^1H - ^{15}N спектра (рис. 7) продукта реакции, сигналы которого были детектированы инверсным способом (по протонам), показала отсутствие изменений в характере спин-спинового взаимодействия протонов с атомами азота катиона 1,3-диметилимидазолия.

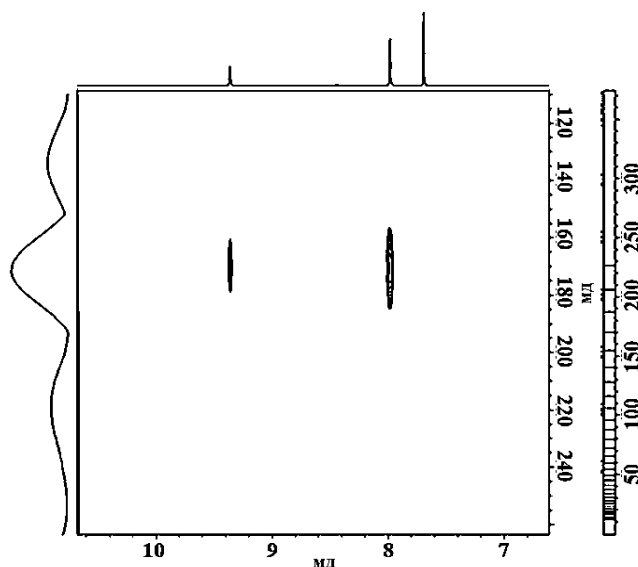


Рис. 7. Двумерный ЯМР ^1H - ^{15}N спектр, детектированный инверсным способом (по протонам), продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия $[\text{Cmim}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ с S_8 .

В результате можно заключить, что взаимодействие диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфат аниона цикла S_8 . Продуктом данного взаимодействия является (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия (рис. 8).

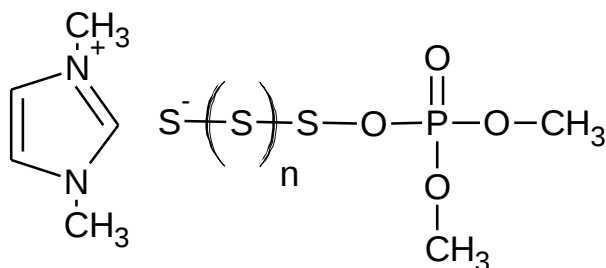


Рис. 8. Продукт реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия $[\text{Cmim}][\text{Me}_2\text{PO}_4]$ с серой - (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия $[\text{Cmim}][\text{Me}_2\text{PO}_4\text{S}_n]$.

Глава 9. Обсуждение результатов. Инициация полимеризации формальдегида (фосфоноокси)олигосульфанидом 1,3-диметилимидазолия

После установление механизма реакции и химического состава продукта взаимодействия исследуемых диметилфосфатсодержащих ИЖ с элементарной серой было выдвинуто предположение о том, что (фосфоноокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать нуклеофильным инициатором полимеризации электрон-дефицитных мономеров, в частности, формальдегида. Для проверки этой гипотезы были осуществлены эксперименты, результаты которых изложены ниже.

Добавление 0,2 мл (фосфоноокси)олигосульфанида 1,3-диметилимидазолия в 1,2 мл

формалина приводило к почти мгновенному образованию белого осадка, при этом реакционная система полностью обесцвечивалась. Установлено, что раствор серы в бензоле, а также диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия неактивны в реакции с формалином. Таким образом, инициатором олигомеризации формальдегида служит продукт взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия и элементарной серы - (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия.

В ЯМР ^{13}C спектре выделенного продукта сигнал с химическим сдвигом 81,82 м.д., согласно данным HSQC (рис. 9), коррелирует только с синглетом 4,59 м.д. в ЯМР ^1H спектре и относится к атому углерода метиленовой группы продукта присоединения одной молекулы формальдегида к $\text{Me}_2\text{PO}_4\text{S}_n^-$. Кроме того, в этом случае наблюдается наименьший химический сдвиг ядер ^1H и ^{13}C по сравнению с другими CH_2 группами, что согласуется с наличием фрагмента $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{O}-$.

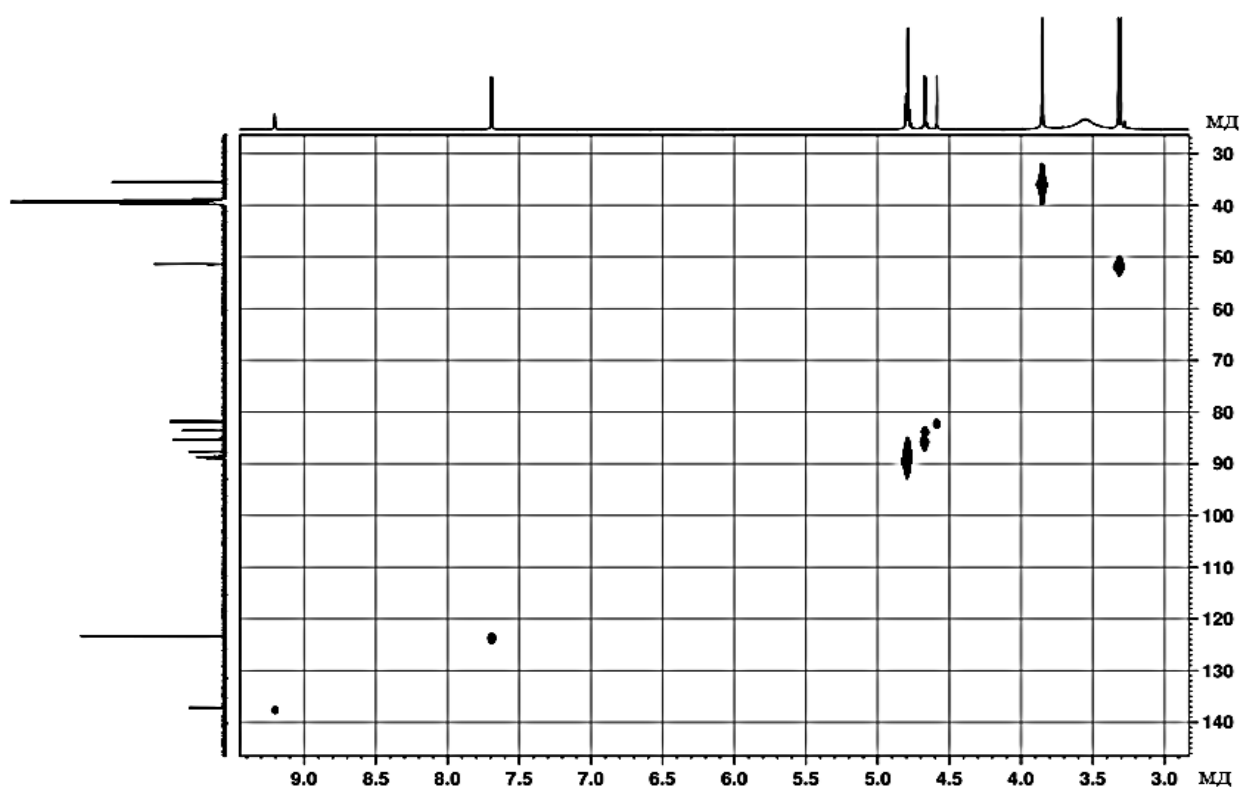


Рис. 9. HSQC-спектр олигомеров формальдегида в растворе DMSO- d_6 .

Серия сигналов с химическими сдвигами от 83,55 м.д. до 88,95 м.д. соответствует атомам углерода метиленовых групп олигооксиметиленовых цепей, что также согласуется с данными HSQC и HMBC.

Совокупность данных ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H , ^{13}C , согласующихся с данными ИК-спектроскопии и ДСК/ТГА, позволила предположить, что полимеризация формальдегида, инициированная (фосфонокси)олигосульфанидом 1,3-диметилимидазолия, протекает по анионному механизму (схема 4).

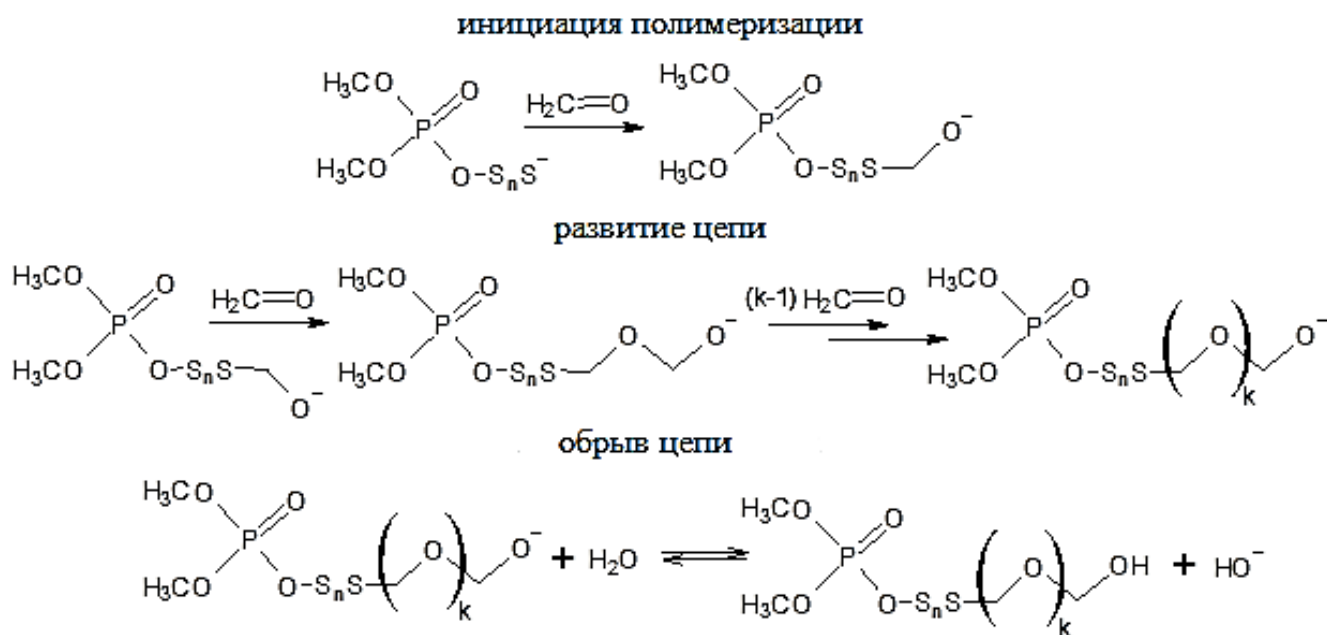


Схема 4. Механизм анионной полимеризации формальдегида, инициированной (фосфонокси)олигосульфанидом 1,3-диметилимидазолия.

Выводы

1. Установлено, что фосфониевые и имидазолиевые ионные жидкости обладают высокой степенью устойчивости при воздействии на них СВЧ-излучения.
2. Установлено, что фосфониевые ионные жидкости более устойчивы при воздействии на них гамма-излучения по сравнению с имидазолиевыми ионными жидкостями.
3. С помощью квантово-химических расчетов установлена возможность диметилфосфатсодержащих ионных жидкостей вступать во взаимодействие с элементарной серой.
4. Установлено, что продуктами реакции диметилфосфата 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой являются (фосфонокси)олигосульфанид 3-*n*-бутилметилфосфония и (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия, соответственно.
5. Показано, что взаимодействие 3-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой протекает по механизму нуклеофильной атаки атомом кислорода диметилфосфатсодержащего аниона ионной жидкости по циклу серы.
6. На примере формальдегида обнаружено, что (фосфонокси)олигосульфанид 1,3-диметилимидазолия может выступать в качестве инициатора полимеризации электронодефицитных мономеров.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях:

Статьи в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science:

1. Тарасова Н.П., Занин А.А., Соболев П.С., **Кривобородов Е.Г.** Воздействие СВЧ-излучения на растворы элементарной серы в присутствии ионных жидкостей // Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 5. С. 561-563.
2. Тарасова Н.П., Межуев Я. О., Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.** О взаимодействии ионных жидкостей с серой // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 2. С. 167-171.
3. **Кривобородов Е. Г.**, Занин А. А., Новикова Е. П., Межуев Я. О. Окисление диэтилдисульфида кислородом воздуха в присутствии диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия // Известия Академии наук. Серия химическая. 2020. № 5. С. 986-989.
4. Tarasova N.P., **Krivoborodov E.G.**, Egorova A.N., Zanim A.A., Glukhov L.M., Toropygin I.Y., Mezhuev Y.O. Reaction of 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry. 2020. Vol. 92. I. 8. P. 1297-1304.
5. Tarasova N.P., **Krivoborodov E.G.**, Zanim A.A., Mezhuev Y.O. Ionic liquids: green solvents and reactive compounds? Reaction of tri-n - butylmethylphosphonium dimethylphosphate with elemental sulfur // Pure and Applied Chemistry. 2021. Vol. 93. I. 1. P. 29-37.

Тезисы докладов на конференциях:

1. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Микроволновая трансформация элементарной серы в присутствии ионных жидкостей // Сборник Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2016» / Под ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. М: МАКС Пресс, тезисы, 2016
2. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М., Занин А.А. Идентификация продуктов микроволновой трансформации элементарной серы методом ЯМР-спектроскопии // Сборник материалов конференции Образование и наука для устойчивого развития: научно-практическая конференция и школа молодых ученых и студентов. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 19-21 апреля 2016, с. 18-21
3. Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Идентификация продуктов микроволновой трансформации элементарной серы методом ЯМР-спектроскопии // Сборник тезисов докладов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург, том 5, тезисы, 2016, с. 192-192
4. Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Исследование устойчивости ионных жидкостей в присутствии элементарной серы под воздействием микроволнового излучения // Сборник Образование и наука для устойчивого развития. IX Международная научно-практическая конференция и школа молодых учёных и студентов: Материалы конференции. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, том 1, тезисы, 2017, с. 10-13

5. Tarasova N.P., Zanin A.A., Sobolev P.S., **Krivoborodov E.G.** Elemental Sulfur and Ionic Liquids Under Different Types of Radiation // Сборник 46-th IUPAC World Chemistry Congress. IUPAC São Paulo, Brazil, тезисы, 2017, с. 668-668
6. Тарасова Н.П., Занин А.А., **Кривобородов Е.Г.**, Шеленкова Е.П. Очистка нефти и нефтепродуктов от серы с использованием ионных жидкостей // Сборник Образование и наука для устойчивого развития. X научно-практическая конференция. Материалы конференции. Часть I. Проблемы окружающей среды и зеленая химия для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2018, с. 17-21
7. **Кривобородов Е.Г.**, Нечаева В.М. Исследование химической устойчивости ионных жидкостей с помощью метода О-17 ЯМР-спектроскопии // Сборник Материалы IX научной конференции молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы - 2018". М: Издательство «Перо», тезисы, 2018, с. 643-643
8. Zanin A.A., **Krivoborodov E.G.**, Nechaeva V.M. Chemical Stability of Ionic Liquids Under Certain Conditions // Сборник VII Международная конференция ИЮПАК по зеленой химии. Материалы конференции. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2018, с. 47-48
9. **Кривобородов Е.Г.**, Шеленкова Е.П. Реакционная способность ионных жидкостей по отношению к элементной сере // Сборник Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019», секция "Химия", М: Издательство «Перо», тезисы, 2019, с. 460-460
10. Немеш И.И., **Кривобородов Е.Г.** Исследование взаимодействия ионных жидкостей с комплексами переходных металлов // Сборник XI научно-практическая конференция Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции, серия Образование и наука для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2019, с. 19-23
11. Джамолидинова Н.Ш., **Кривобородов Е.Г.** Исследование взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементной серой методом ЯМР-спектроскопии // Сборник XI научно-практическая конференция Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции, серия Образование и наука для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2019, с. 15-19
12. Шеленкова Е.П., **Кривобородов Е.Г.** Использование диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия в качестве демеркаптанизирующего агента // Сборник XI научно-практическая конференция Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции, серия Образование и наука для устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2019, с. 30-34
13. Шеленкова Е.П., **Кривобородов Е.Г.** Зеленая химия для устойчивого развития: ионные жидкости // Сборник материалов 12-ой международной молодежной школы-конференции

«Меридиан» Глобальные процессы и их региональные аспекты. М: ИГ РАН, тезисы, 2019, с. 138-142

14. **Кривобородов Е.Г.**, Тарасова Н.П., Межуев Я.О., Занин А.А., Шеленкова Е.П. The reaction dimethylphosphate 1,3-dimethylimidazolium with sulfur // Сборник 5th Euchems Inorganic Chemistry Conference. М: ИОНХ РАН, тезисы, 2019, с. 159-160

15. **Krivoborodov E.G.**, Tarasova N.P., Zanin A.A., Mezhuiev Y.O. Low-temperature oligomerization S₈ in the medium of dimethylphosphate-containing ionic liquids // Сборник XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book 2a. Chemistry and technology of materials: Abstracts, Санкт-Петербург, том 2, тезисы, 2019, с. 252-252

16. Бармина А.И., **Кривобородов Е.Г.** Устойчивость фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием гамма-излучения // Сборник XII научно-практическая конференция Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции, серия Зеленая химия и социально-экономические аспекты устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2020, с. 11-15

17. Новикова Е.П., **Кривобородов Е.Г.**, Занин А.А., Межуев Я.О. Устойчивость фосфониевых и имидазолиевых ионных жидкостей под воздействием гамма-излучения // Сборник XII научно-практическая конференция Образование и наука для устойчивого развития. Материалы конференции, серия Зеленая химия и социально-экономические аспекты устойчивого развития. М: РХТУ им. Д. И. Менделеева, тезисы, 2020, с. 55-59

18. Tarasova N.P., **Krivoborodov E.G.**, Zanin A.A., Mezhuiev Y.O. New initiating system for the polymerization of formaldehyde based on ionic liquid and elemental sulfur // Сборник Global Virtual Conference on Polymers in Biomaterials. Yuktan Technologies Pte Ltd, Singapore, тезисы, 2020, с. 7-