

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: ШАГ К
ПОНИМАНИЮ СООТНОШЕНИЙ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО»**

*Ракипов И.Т., Хачатрян А.А., Капанадзе В.Г., Ахмадеев Б.С., Нагриманов Р.Н.,
Варфоломеев М.А.*

*ФГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет,
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.*

e-mail: ilnaz0805@gmail.com

поступила в редакцию 01 ноября 2013 года

Аннотация

Настоящая работа посвящена изучению межмолекулярных взаимодействий ионных жидкостей с различными классами органических соединений. Предложен подход к оценке энтальпий водородных связей ионных жидкостей с протоноакцепторными и протонодонорными растворителями. Показано, что ионные жидкости не способны образовывать водородные связи со слабыми основаниями. Обнаружено, что протоноакцепторные свойства ионных жидкостей существенно зависят от типа аниона.

Ключевые слова: *ионные жидкости (ИЖ), водородная связь, энтальпия растворения.*

Введение. Ионные жидкости представляют собой органические соли, которые в широком диапазоне температур находятся в жидком состоянии. Благодаря своим физико-химическим свойствам ионные жидкости могут в перспективе заменить традиционные летучие органические растворители в различных технологических и биотехнологических процессах [1,2]. Анализ существующей литературы показал, что широкое использование ионных жидкостей в различных областях науки и техники осложняется недостатком знаний об их структуре. Как известно, физико-химические свойства и строение жидкостей определяются межмолекулярными взаимодействиями в их среде [3,4]. Информация о структуре и роли межмолекулярных взаимодействий в ионных жидкостях представляется интересной для направленного синтеза веществ с заданными свойствами. Также не менее важным вопросом является определение термодинамических функций межмолекулярных взаимодействий в их среде [5].

Ранее в работах [6-10] из температурных зависимостей коэффициентов активностей были определены энтальпии растворения органических соединений в ионных жидкостях. Эти данные могут быть использованы для количественной оценки межмолекулярных взаимодействий. Кроме того в литературе проводились исследования свойств и строения растворов ионных жидкостей в органических растворителях. В работе [11] изучен процесс взаимодействия ионных жидкостей с водой, показана возможность образования водородных связей молекул воды, как с катионом, так и с анионом ионной жидкости. В работах [12,13] методами ИК-спектроскопии и квантово-химических расчётов были изучены водородные связи ионных жидкостей с алифатическими спиртами. В работах [14,15] проводили термодинамическое изучение растворов 1-бутил-3-метилимидазолийтетрафторбората [BMIm][BF₄] в органических растворителях. Полученные разными авторами [14,15] значения энтальпий растворения хорошо согласуются между собой. К тому же в работе [15] методами QSPR проанализирован процесс растворения ионной жидкости в растворителях, сделаны попытки оценить вклады межмолекулярного взаимодействия.

В настоящей работе методом калориметрии растворения определены энтальпии растворения ионных жидкостей в протонодонорных и протоноакцепторных растворителях, выделены вклады межмолекулярных взаимодействий в данных системах. Предложен подход к оценке водородных связей ионных жидкостей в органических растворителях.

Экспериментальная часть.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие ионные жидкости: 1-бутил-3-метилимидазолий с анионами тетрафторборат [BMIm][BF₄], тиоцианат [BMIm][SCN], трифторметансульфонат [BMIm][Trif], бис(трифторметилсульфонил)имид [BMIm][(Tf)₂N] и 1-этил-3-метилимидазолий с анионами этилсульфат [EMIm][EtSO₄], дицианамид [EMIm][(CN)₂N].

Все ионные жидкости представляли собой реактивы фирмы «Across Organic», чистота веществ составляла (>97,0 %). Осушку ионных жидкостей проводили при температуре 70°C под вакуумом в инертной атмосфере аргона в течение 8-10 часов по методике [16].

Органические растворители очищались и осушались по стандартным методикам [17]. Чистота веществ контролировалась методом газовой хроматографией на хроматографе Konik 5000 M. Во всех случаях, содержание примесей не превышало 0,03 %. Содержание воды в ионных жидкостях определяли титрованием по методу Карла-Фишера на титраторе C20 Mettler Toledo. Оно не превышало 0,02 %.

Энтальпии растворения были измерены при 298,15 K на псевдо-адиабатическом калориметре [18]. В качестве калориметрической ячейки использовался сосуд Дьюара, объёмом 110 мл, масса навески растворяемых веществ составляла 0,03-0,06 г. Тестирование калориметра проводилось путем измерения энтальпий растворения хлорида калия в воде. Хлористый калий 99,9% чистоты очищали в соответствии с методикой [17]. Измеренное в данной работе значение $\Delta_p H^{KCl/H_2O} = 17,41 \pm 0,04$ кДж/моль (298,15 K, m=0,0278 моль/кг) хорошо согласуется со стандартным значением для этой системы: $\Delta_p H^{KCl/H_2O} = 17,52 \pm 0,01$ кДж/моль (T = 298,15 K, m = 0,02682 моль/кг) [19]. Каждая величина энтальпии растворения получена усреднением результатов 6-8 измерений.

Обсуждение результатов.

В работах [6-10] из температурных соотношений коэффициентов активностей, определены энтальпии растворения органических молекул в ионных жидкостях, таблица 1. Используя энтальпии растворения линейных алканов в ионных жидкостях [6-10], рассчитаны удельные относительные энтальпии образования полости ($\delta_{пол} h^s$) [20] для трех ионных жидкостей [BMIm][BF₄] $5,29 \cdot 10^2$ кДж/см³, [BMIm][Trif] $5,14 \cdot 10^2$ кДж/см³ и [BMIm][NTf] $6,03 \cdot 10^2$ кДж/см³.

Таблица 1. Энтальпии растворения и водородной связи органических веществ в ионных жидкостях: ([BMIm][BF₄] – I, [BMIm][Trif] – II, [BMIm][(Tf)₂N] – III).

Растворяемое вещество	$\Delta H_p^{A/ИЖ}$			$\Delta H_{вз(сн)}^{A/ИЖ}$		
	I	II	III	I	II	III
Ацетонитрил	-0,96±0,06[6]	1,7±0,1[8]	2,4±0,1[10]	-1,0	0,8	1,6
Ацетон	-1,7±0,1[6]	-2,3±0,1[8]	-0,42±0,03[10]	-2,0	-1,7	-0,5
Бензол	-1,07±0,06[7]	-0,66±0,04[9]	1,0±0,1[10]	-0,6	-0,4	1,1
1,4-Диоксан	-0,62±0,04[6]	-2,5±0,2[8]	-1,1±0,1[10]	0,9	-1,9	0,1
м-Ксилол	0,13±0,01[7]	2,0±0,1[9]	-	-0,4	-1,2	-
Тетрагидрофуран	-	-3,9±0,2[8]	-	-	-2,8	-
Толуол	-0,84±0,05[7]	-0,84±0,05[9]	-	-0,9	-1,1	-
Этилацетат	-0,68±0,04[6]	-2,0±0,1[8]	-	-0,2	-1,9	-
Этилбензол	0,97±0,06[7]	0,47±0,03[9]	2,1±0,1[10]	0,9	0,2	1,4
Метанол	8,4±0,5[6]	1,7±0,1[8]	8,8±0,5[10]	-6,6	-13,1	-5,6
Этанол	9,0±0,5[6]	3,7±0,2[8]	9,3±0,6[10]	-7,1	-12,4	-6,7
Пропанол-1	11,3±0,7[6]	4,1±0,2[8]	12,6±0,8[10]	-4,5	-11,8	-3,1
Бутанол-1	11,8±0,7[6]	4,8±0,3[8]	9,8±0,6[10]	-5,6	-12,2	-7,3
Пентанол-1	11,9±0,7[6]	5,1±0,3[8]	9,7±0,6[10]	-6,1	-12,9	-8,4

С помощью уравнения Соломонова [20], рассчитаны энтальпии образования водородных связей органических молекул в ионных жидкостях, таблица 1. Из таблицы 1 обнаружено, что

энтальпии водородных связей протоноакцепторов в ионных жидкостях не превышают ошибку используемого метода (1,5 кДж/моль). Учитывая данный факт, можно предположить, что ионные жидкости, обладают слабыми протонодонорными свойствами и не способны образовывать прочные водородные связи с основаниями средней и слабой силы. Следует отметить, что энтальпии водородных связей алифатических спиртов в 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборате и 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имиде] для всех спиртов оказались близки и существенно менее экзотермичные, чем для 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфоната, таблица 1.

Важным аспектом является оценка межмолекулярных взаимодействий ионных жидкостей в органических растворителях. Для их исследования нами были измерены энтальпии растворения ионных жидкостей в растворителях при разной концентрации, (рисунок 1).

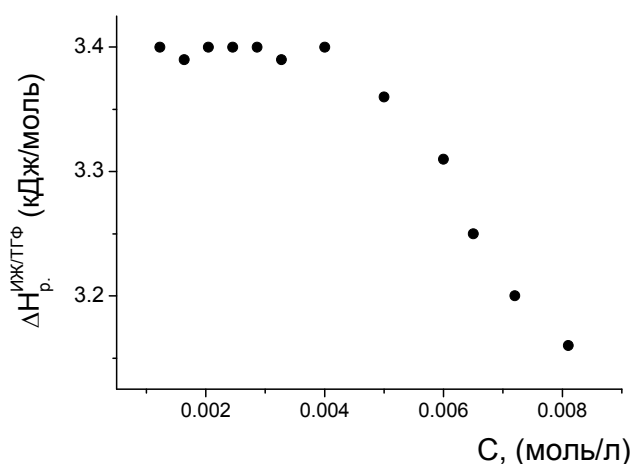


Рисунок 1. – Зависимость энтальпии растворения [BMIm][Trif] в тетрагидрофуране от концентрации.

Обнаружено, что в диапазоне концентраций от 0 до 0,004 моль/л значения энтальпий растворения не меняются, что позволяет сделать вывод о достижении значений предельного разбавления для ионных жидкостей в тетрагидрофуране. Таким образом, показано, что взаимодействия между ионными жидкостями в тетрагидрофуране отсутствуют. Аналогичные исследования были проделаны для всех систем растворимое вещество-растворитель, и во всех случаях определен диапазон концентраций предельного разбавления. Для оценки протоноакцепторных свойств ионных жидкостей в настоящей работе были определены энтальпии растворения в хлороформе (CHCl_3) и тетрагидрофуране (ТГФ), таблица 2. Выбор тетрагидрофурана основан на том что его параметры S_{VW} [20,21] и π -константа [22] равны хлороформу. Данные параметры S_{VW} [20,21] и π -константа [22] отвечают за проявление неспецифических взаимодействий растворителя. В работе было показано, что ионные жидкости обладают очень слабыми протонодонорными свойствами и не способны образовывать водородные связи с протоноакцепторами, таблица 1. Поэтому энтальпии водородных связей ионных жидкостей с протонодонором были определены как разность энтальпий растворения ионных жидкостей в хлороформе и тетрагидрофуране, таблица 2.

Таблица 2. – Энтальпии растворения ионных жидкостей в органических растворителях, энтальпии водородных связей ионных жидкостей с хлороформом, ($T=298,15 \text{ K}$, кДж/моль).

	[BMIm][Trif]	[BMIm][BF ₄]	[BMIm][SCN]	[EMIm][EtSO ₄]	[EMIm][(CN) ₂ N]
$\Delta H_p^{\text{ИЖ/ТГФ}}$	-3,40±0,16	-0,93±0,02	-1,29±0,05	0,78±0,03	-0,30±0,01
$\Delta H_p^{\text{ИЖ/ССl}_3\text{H}}$	-8,83±0,13	-7,00±0,05	-16,95±0,05	-21,49±0,07	-31,19±0,02
$\Delta H_{\text{BC}}^{\text{ИЖ/ССl}_3\text{H}}$	-5,4	-6,1	-15,7	-22,3	-30,9

Из таблицы 2, обнаружено, что энтальпия водородной связи в зависимости от аниона ионной жидкости существенно меняется, что связано с протоноакцепторными свойствами

исследуемых ионных жидкостей. В работе [23] были определены энтальпии водородных связей органических соединений с хлороформом, данные значения были сравнены со значениями ионных жидкостей. Ионные жидкости в зависимости от аниона образуют более прочные межмолекулярные водородные связи с хлороформом, нежели: нитрилы (~6,0 кДж/моль), эфиры (~9-10 кДж/моль), а для 1-этил-3-метилимидазолий дигидрофосфата, прочнее, чем амины (~12-13 кДж/моль).

Заключение. В работе изучены водородные связи ионных жидкостей с протоноакцепторами, протонодонорами и алифатическими спиртами. Показано, что ионные жидкости обладают слабыми протонодонорными свойствами. Энтальпии водородных связей алифатических спиртов близки между собой и не зависят от структуры спиртов. Предложен подход оценки водородных связей ионных жидкостей в растворителях. Обнаружено, что протоноакцепторные свойства ионных жидкостей существенно зависят от типа аниона.

Благодарность. Работа выполнена в рамках «Программы развития деятельности студенческих объединений КФУ на 2012-2013 гг.» (0613/06.13.02292).

Список литературы

- 1) Zhang L., Xian M., He Y., Li L., Yang J., Yu S., Xu X. A bronsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. // *Bioresour Technol.* 2009. V.100. P.4368-4373.
- 2) Cull S.G., Holbrey S.D., Vargas-Mora V., Seddon K.R., Lye G.J. Room temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations// *Biotechnol. Bioeng.* 2000. V.69. P.227-233.
- 3) Steiner Th. The hydrogen bond in the solid state // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. V.41. P.48-76.
- 4) Jeffrey G.A. *An Introduction to Hydrogen Bonding.* Oxford: Oxford University Press. 1997.
- 5) Leininger N.F., Clontz R., Gainer J.L., Kirwan D.J, *Clean Solvents: Alternative Media for Chemical Reactions and Processing.* Washington: ACS. 2002. P.208-223.
- 6) Zhou Q., Wang L.-S., Wu J.-S., Li M.-Y. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Polar Solutes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography // *J. Chem. Eng.* 2007. V.52. P.131-134.
- 7) Zhou Q., Wang L.-S. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Using Gas-Liquid Chromatography // *J. Chem. Eng.* 2006. V.51. P.1698-1701.
- 8) Ge M.-L., Wang L.-S. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Polar Solutes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Using Gas-Liquid Chromatography // *J. Chem. Eng.* 2008. V.53. P.846-849.
- 9) Ge M.-L., Wang L.-S., Li M.-Y., Wu J.-S. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Alkanes, Alkenes, and Alkyl Benzenes in 1-Butyl-3-methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate Using Gas-Liquid Chromatography // *J. Chem. Eng.* 2007. V.52. P.2257-2260.
- 10) Heintz A., Casa's L. M., Nesterov I. A., Emel'yanenko V. N., Verevkin S. P. Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids. 5. Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alcohols, Esters, and Aldehydes in 1-Methyl-3-butyl-imidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl) Imide Using Gas-Liquid Chromatography // *J. Chem. Eng.* 2005. V.50. P.1510-1514.
- 11) Mele A., Tran C.D., Lacerda S.H. The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: The role of C-H...O and C-H...F interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V.42. P.4364.
- 12) Fumino K., Wulf A., Ludwig R. Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V.49. P.6582-6584.
- 13) Kddermann T., Wertz C., Heintz A., Ludwig R. The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V.45. P.3697-3702.

- 14) Kiselev V.D., Kashaeva H.A., Shakirova I.I. Solvent Effect on the Enthalpy of Solution and Partial Molar Volume of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate // *J Solution Chem.* 2012. V.41. P.1375-1387.
- 15) Reis M., Leitaño R.E., Martins M. Enthalpies of Solution of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate in 15 Solvent at 298,15 K // *J. Chem. Eng.* 2010. V.55. P.616-620.
- 16) Anthony J.L., Maginn E.J., Brennecke J.F. Solution Thermodynamics of Imidazolium-Based Ionic Liquids and Water // *J. Phys. Chem.* 2001. V.105. P.10942-10949.
- 17) Perrin D.D., Armarego W.L.F., Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Pergamon Press. 1980.
- 18) Zaitseva K.V, Varfolomeev M.A., Novikov V.B., Solomonov B.N. Enthalpy of cooperative hydrogen bonding in complexes of tertiary amines with aliphatic alcohols: Calorimetric study // *J. Chem. Thermodyn.* 2011. V.43. P.1083-1090.
- 19) Rychle R., Pekarek V. The use of potassium chloride and tris(hydroxymethyl)aminomethane as standard substances for solution calorimetry // *J. Chem. Thermodynamics.* 1977. V.9. P.391-396.
- 20) Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Mileshko N.M. A new method for the extraction of specific interaction enthalpy from the enthalpy of solvation // *J. Phys. Org. Chem.* 2005. V.18. P.49-61.
- 21) Solomonov B.N., Varfolomeev M.A., Novikov V.B. A new method for the determination of cooperative hydrogen bonding enthalpy of proton acceptors with associated species of alcohols // *J. Phys. Org. Chem.* 2006. V.19. P.263-268.
- 22) Kamlet M.J., Abboud J.L., Taft R.W. The solvatochromic comparison method. 6. The π scale of solvent polarities // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V.99. P.6027-6038.
- 23) Solomonov B.N., Novikov V.B., Varfolomeev M.A., Klimovitskii A.E. Calorimetric determination of hydrogen-bonding enthalpy for neat aliphatic alcohols // *J. Phys. Org. Chem.* 2005. V.18. P.1132-1137.