

СТРУКТУРА И СОЛЬВАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Седов И.А., Магсумов Т.И., Саликов Т.М., Соломонов Б.Н.

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский федеральный университет,
420008, Казань, ул. Кремлевская, 18
e-mail: igor_sedov@inbox.ru*

Исследование сольватационных характеристик ионных жидкостей представляет большой интерес для их перспективного применения в промышленных процессах. В последние 10–15 лет интенсивно изучалась термодинамика сольватации различных веществ в широком спектре апротонных ионных жидкостей (АИЖ). В то же время практически отсутствуют данные о термодинамических функциях сольватации в протонных ионных жидкостях (ПИЖ). Наличие сетки водородных связей в молекулярных растворителях всегда приводит к снижению растворимости и увеличению коэффициентов активности малополярных соединений. Поэтому можно бы было предположить, что углеводороды должны иметь значительно более высокие коэффициенты активности в ПИЖ, чем в АИЖ.

Нами впервые показано, что для растворов в таких ПИЖ, как нитраты и тиоцианаты алкиламмония, наблюдается противоположное: коэффициенты активности углеводородов в них гораздо ниже, чем для АИЖ с близкими значениями молярного объема [1]. Этот факт был объяснен структурными особенностями этих ПИЖ – наличием полярных и неполярных доменов. Сольватация углеводородов происходит преимущественно в неполярных доменах, что вызывает рост их растворимости. В то же время существуют ПИЖ, не имеющие доменной структуры, например, нитрат 2-гидроксиэтиламмония. Коэффициенты активности углеводородов в этом растворителе оказались значительно выше, чем в нитратах алкиламмония. С помощью метода молекулярной динамики доказано, что наблюдаемый эффект определяется сравнительно низкими значениями энергий Гиббса образования полости в жидких солях алкиламмония вследствие преимущественного образования полостей в неполярном домене, в то время как для нитрата 2-гидроксиэтиламмония эти значения очень велики.

Таким образом, надмолекулярная структура жидкой фазы ПИЖ определяет их сольватационные характеристики. С другой стороны, термодинамические данные можно использовать как простой индикатор наличия или отсутствия доменной структуры.

Литература

1. Sedov I.A., Magsumov T.I., Salikov T.M., Solomonov B.N. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, 19, 25352.