

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И ДИНАМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Н.И. Белоцерковец, А.Д. Гусев

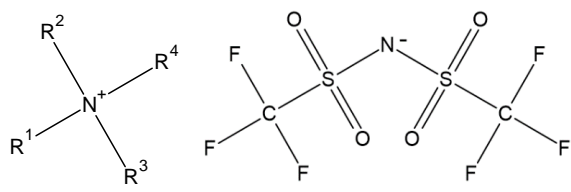
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Исследованы количественные корреляции между структурой и свойствами ионных жидкостей класса бис((трифторметил)сульфонил)имидов тетраалкиламмония. Получены корреляционные уравнения взаимосвязи вязкости и плотности исследованных соединений с топологическим индексом Винера. Показано, что при увеличении индекса Винера вязкость ионных жидкостей возрастает, а плотность снижается. Найденные корреляционные уравнения использованы для прогноза значений вязкости и плотности нескольких соединений данного класса.

Ключевые слова: Ионные жидкости, соли тетраалкиламмония, количественные корреляции «структура-свойство», вязкость, плотность, индекс Винера.

Изучение взаимосвязи между структурой и свойствами ионных жидкостей (ИЖ) является актуальной задачей современной химии. Растворимость, вязкость, плотность являются одними из наиболее важных свойств этих соединений, от которых зависят условия их применения [1].

В настоящей работе исследовано влияние структуры катиона ионных жидкостей класса солей тетраалкиламмония на их вязкость и плотность с использованием методологии количественных соотношений «структура-свойство» QSPR (Quantitative Structure-Property Relationship). В качестве объектов исследования выбраны 20 ионных жидкостей класса бис(трифторметансульфонил)амидов тетраалкиламмония ($R_1R_2R_3R_4N^+TFSI^-$) общей формулы:



где R_1, R_2, R_3, R_4 – углеводородные радикалы различного строения.

В соответствии с методологией QSPR все исследованные соединения были разделены на два набора – тренировочный (табл. 1) и тестовый (табл. 2). Тренировочный набор соединений служит для поиска

корреляционного уравнения взаимосвязи «структура – свойство», тогда как тестовый набор нужен для оценки качества этого уравнения. Экспериментальные значения вязкости и плотности исследованных ионных жидкостей взяты из литературы [2].

Таблица 1
Тренировочный набор соединений $R_1R_2R_3R_4N^+TFSI^-$

№ п/п	Катион $R_1R_2R_3R_4N^+$	Брутто-формула	Индекс Винера W	Вязкость, сП [2]	D_4^{20} г/см ³ [2]
1	Триметил-метоксиметиламмоний	$C_5H_{14}NO$	39,104	50	1,513
2	Триметил-бутиламмоний	$C_7H_{18}N$	76,565	116	1,41
3	Диметил-пропил-бутиламмоний	$C_9H_{22}N$	125,134	170	1,34
4	Триметил-гептиламмоний	$C_{10}H_{24}N$	200,562	153	1,28
5	Триэтил-гексиламмоний	$C_{12}H_{28}N$	268,413	167	1,27
6	Диметил-пропил-бутиламмоний	$C_{14}H_{32}N$	436,695	202	1,25
7	Трибутил-гексиламмоний	$C_{18}H_{40}N$	750,697	373	1,15
8	Трибутил-октиламмоний	$C_{20}H_{44}N$	1057,404	395	1,12
9	Тетрагексиламмоний	$C_{24}H_{52}N$	1670,792	453	1,113
10	Тетрадециламмоний	$C_{40}H_{84}N$	3154,782	521	1,043

Таблица 2
Тестовый набор соединений $R_1R_2R_3R_4N^+TFSI^-$

№ п/п	Катион $R_1R_2R_3R_4N^+$	Брутто-формула	Индекс Винера	Вязкость, сП [2]	D_4^{20} г/см ³ [2]
1	Триметилпропиламмоний	$C_6H_{16}N$	41,853	72	1,4402
2	Диметил-этил-пропиламмоний	$C_7H_{18}N$	61,280	83	1,41
3	Диметил-этил-бутиламмоний	$C_8H_{20}N$	90,993	110	1,37
4	Триметил-гексиламмоний	$C_9H_{22}N$	149,563	132	1,33
5	Триметил-октиламмоний	$C_{11}H_{26}N$	262,561	181	1,27
6	Триэтил-гептиламмоний	$C_{13}H_{30}N$	345,554	185	1,26
7	Диизопропил-этил-гептиламмоний	$C_{15}H_{34}N$	620,970	362	1,27
8	Трибутил-гептиламмоний	$C_{19}H_{42}N$	889,122	389	1,17
9	Тетрапентиламмоний	$C_{20}H_{44}N$	994,240	430	1,163
10	Тетраоктиламмоний	$C_{32}H_{68}N$	2341,491	501	1,063

В качестве дескриптора структуры был выбран топологический индекс Винера $W(G)$, часто используемый для корреляций с физико-химическими параметрами органических соединений. Поскольку анион во всех исследованных соединениях одинаковый, расчет индекса Винера

выполнен без учета аниона. С учетом вклада гетероатома и ненасыщенных связей в молекуле исследуемых веществ индекс Винера определялся нами как полусумма элементов матрицы расстояний для вершинно- и реберно-взвешенного молекулярного графа по следующей формуле [3, с. 262-263]:

$$W(G)=1/2\sum d_{ij}+\sum d_{ii}.$$

Диагональные d_{ii} и недиагональные d_{ij} элементы матрицы расстояний рассчитывали по формулам:

$$d_{ii} = 1 - 6/z_i ;$$

$$\text{и } d_{ij} = \sum 1/b * 36/z_i z_j$$

где z_i и z_j — числа всех электронов атомов i и j , соединенных данной связью; b - величина, характеризующая порядок (кратность) связи.

Корреляционные уравнения взаимосвязи между выбранным дескриптором структуры и исследуемыми свойствами веществ (рисунок) были найдены графическим способом с использованием тренировочного набора исследуемых соединений (табл. 1) с помощью программы Origin. Выбор корреляционного уравнения основывался на оценке стандартной ошибки расчетных параметров и коэффициента детерминации (R^2) различных вариантов математических моделей.

Зависимость вязкости исследованных ионных жидкостей от их индекса Винера аппроксимируется экспоненциальным уравнением вида:

$$\eta = 526 * \exp(-\exp(-0,0018 * (W - 327))), R^2 = 0,956.$$

В случае плотности корреляционное уравнение имеет степенной вид:

$$d_4^{20} = 2,02 * W^{-0,08}, R^2 = 0,983.$$

При увеличении индекса Винера вязкость исследованных бис((трифторметил)сульфонил)имидов тетраалкиламмония возрастает, а плотность снижается.

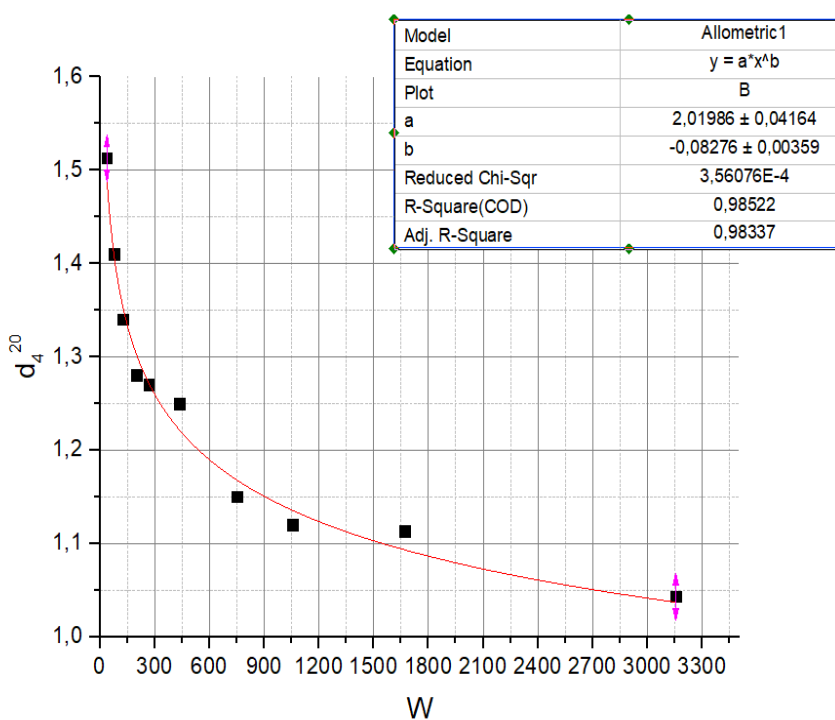
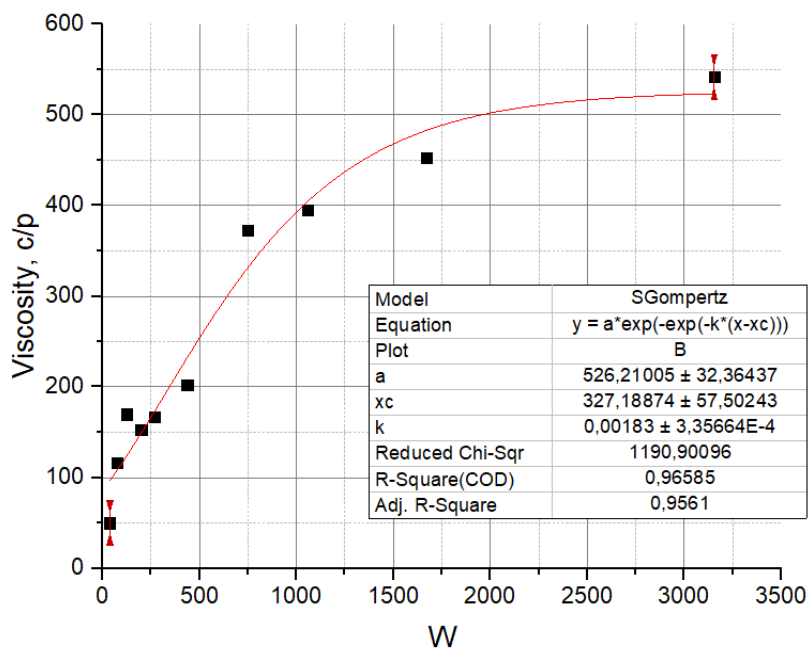


Рисунок. Графический вид корреляционных уравнений взаимосвязи вязкости и плотности с индексом Винера бис(трифторметансульфонил)амидов тетраалкиламмония

Проверку найденных корреляционных уравнений проводили на тестовом наборе ионных жидкостей путем расчета значений вязкости и плотности по этим уравнениям. Результаты расчета в сравнении с экспериментальными значениями исследуемых свойств представлены в табл. 3. Средние относительные погрешности расчетов составили 2,1 % в случае плотности и 11.8 % в случае вязкости.

Таблица 3
 Рассчитанные и экспериментальные [2] значения вязкости и плотности соединений $R_1R_2R_3R_4N^+TFSI^-$ тестового набора

№ п/п	Катион $R_1R_2R_3R_4N^+$	Вязкость, сП		Плотность d_4^{20} , г/см ³	
		Расчет	Лит. [2]	Расчет	Лит. [2]
1	Триметилпропиламмоний	99	72	1,499	1,4402
2	Диметил-этил-пропиламмоний	105	83	1,453	1,41
3	Диметил-этил-бутиламмоний	114	110	1,408	1,37
4	Триметил-гексиламмоний	133	132	1,353	1,33
5	Триметил-октиламмоний	171	181	1,294	1,27
6	Триэтил-гептиламмоний	200	185	1,266	1,26
7	Диизопропил-этил-гептиламмоний	292	362	1,208	1,27
8	Трибутил-гептиламмоний	366	389	1,173	1,17
9	Тетрапентиламмоний	389	430	1,163	1,163
10	Тетраоктиламмоний	512	501	1,086	1,063

Средняя взвешенная абсолютная процентная ошибка прогнозирования (WAPE), рассчитанная по формуле [4]:

$$WAPE = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Phi_i - \Pi_i|}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \Phi_i} = \frac{\sum_{i=1}^n |\Phi_i - \Pi_i|}{\sum_{i=1}^n \Phi_i}$$

где Φ - экспериментальное значение, Π - рассчитанное значение, составила 9% в случае вязкости и 2% в случае плотности, что указывает на высокую точность прогноза (91-98%) исследованных свойств бис(трифторметансульфонил)амидов тетраалкиламмония с использованием найденных корреляционных уравнений и позволяет теоретически прогнозировать значения вязкости и плотности соединений

данного ряда в случае недоступности экспериментальных данных. Например, к таким соединениям можно отнести бис((трифторметил)сульфонил)имиды с катионами тетраметиламмония, N,N,N-триметил-N-пентиламмония, N,N,N-триметил-N-фениламмония, N,N,N-триметил-N-циклопентен-2-иламмония, N,N-диметил-N-циклобутил-N-циклопентен-2-иламмония. Для этих пяти соединений нами рассчитаны индексы Винера и с применением найденных корреляционных уравнений сделан прогноз значений вязкости и плотности (табл. 4).

Таблица 4

Прогнозируемые значения вязкости и плотности бис((трифторметил)сульфонил)имидов тетраалкиламмония

№ п/п	Катион $R_1R_2R_3R_4N^+$	Индекс Винера	Прогноз	
			Вязкость, сП	D_4^{20} г/см ³
1	Тетраметиламмоний	18,855	91	1,64
2	Триметилпентиламмоний	97,851	116	1,40
3	Триметилфениламмоний	89,060	113	1,41
4	Триметилциклопентен-2-иламмоний	73,351	108	1,43
5	Диметилциклобутилциклопентен-2-иламмоний	168,814	139	1,34

Результаты данной работы могут быть полезными для более глубокого понимания взаимосвязи между строением и свойствами ионных жидкостей класса тетраалкиламмония и прогнозирования их свойств.

Список литературы

1. Zhang, S., Zhang, X., Lu, X., & Han, B. (). Density and viscosity of ionic liquids: a review// Journal of Molecular Liquids, 2012. V.168. P. 42-60.
2. Ning Sun, X.P. Zhang, Xingmei Lu. Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation// Journal of Physical and Chemical Reference Data · December 2006. - DOI: 10.1063/1.2204959.
3. Химические приложения топологии и теории графов. – Пер. с англ.; по ред. Кинга. – М.: Мир, 1987 г. – 560 с.
4. Средняя абсолютная ошибка в процентах. – Электронный ресурс: https://hmog.ru/wiki/Mean_absolute_percentage_error

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии, химико-технологический факультет, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»; e-mail: n-belotserkovets@mail.ru

ГУСЕВ Алексей Дмитриевич – специалист, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»; e-mail:
Ololoshka228111@mail.ru

**STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN
THE STRUCTURE AND DYNAMIC PROPERTIES
OF IONIC LIQUIDS**

N.I. Belotserkovets, A.D. Gusev

Tver State University, Tver

Quantitative correlations between the structure and properties of ionic liquids of the class of tetraalkylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imides have been studied. Correlation equations for the relationship between the viscosity and density of the studied compounds and the Wiener topological index were obtained. It has been shown that with an increase in the Wiener index, the viscosity of ionic liquids increases and the density decreases. The found correlation equations were used to predict the viscosity and density values of several compounds of this class.

Keywords: *Ionic liquids, tetraalkylammonium salts, quantitative structure-property correlations, viscosity, density, Wiener index.*

Дата поступления в редакцию: 17.11.2023.
Дата принятия в печать: 01.12.2023.