

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАТИОНОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ В ИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Н.И. Белоцерковец

Тверской государственный университет  
Кафедра физической химии

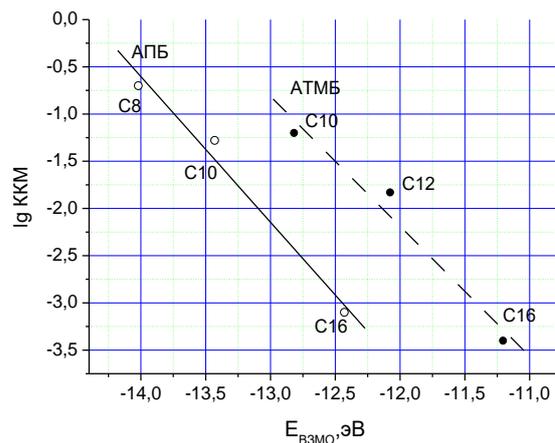
Представлены количественные корреляции между орбитальной энергией граничных орбиталей катионов ионных жидкостей ряда 1-алкилпиридиния и алкилтриметиламмония и мицеллообразованием в их водных растворах.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, 1-алкилпиридиний, алкилтриметиламмоний, граничные орбитали, орбитальная энергия, критическая концентрация мицеллообразования.

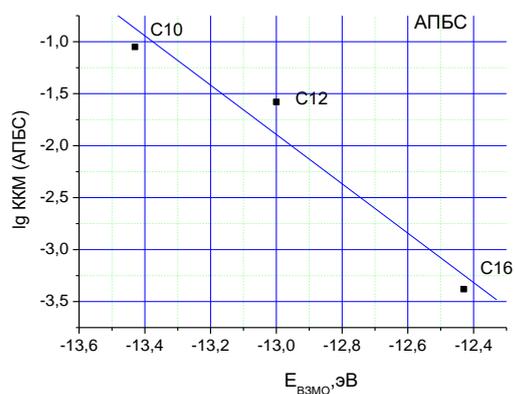
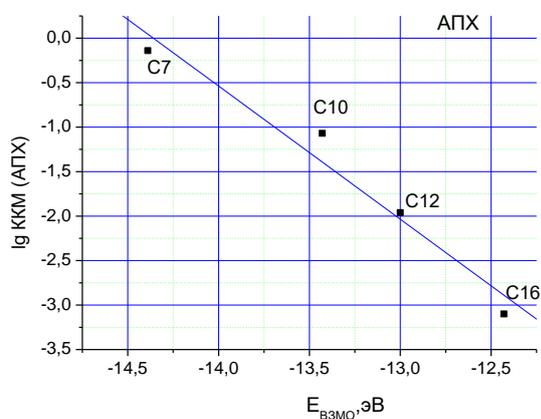
DOI 10.26456/vtchem2019.2.2

Многие ионные жидкости (ИЖ), содержащие в молекуле высшие углеводородные радикалы, обладают поверхностной активностью на границах раздела фаз и способны к специфической ассоциации в растворах с образованием мицелл при достижении определенной критической концентрации (ККМ). На концентрационные пределы существования мицелл в растворах ИЖ влияют многие факторы и, прежде всего, структура катиона и природа аниона.

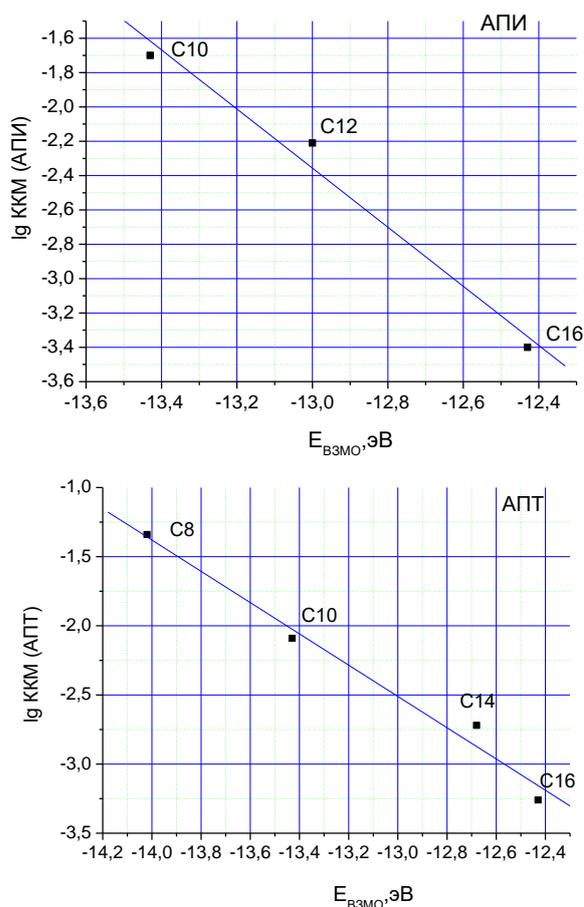
В настоящей работе исследована взаимосвязь между критической концентрацией мицеллообразования и электронной структурой катиона ионных жидкостей гомологических рядов 1-алкилпиридиния и алкилтриметиламмония. На основании проведенных нами неэмпирических квантово-химических расчетов структуры гомологических рядов (от  $C_1$  до  $C_{16}$ ) катионов 1-алкилпиридиния  $R-NC_5H_5^+$  [1] и алкилтриметиламмония  $R-N(CH_3)_3^+$  в едином приближении MP2/6-31G(d,p) определены значения орбитальной энергии высшей занятой молекулярной орбитали ( $E_{взмо}$ ) и низшей свободной молекулярной орбитали ( $E_{нсмо}$ ) катионов ионных жидкостей. В ряду гомологов бромидов 1-алкилпиридиния и бромидов алкилтриметиламмония нами наблюдалась линейная корреляция между энергией  $E_{взмо}$  и логарифмом ККМ в водных растворах исследованных соединений (рис. 1). Линейный вид имеют также аналогичные зависимости для ионных жидкостей с другими анионами - для хлоридов, иодидов, бисульфатов, пара-толуолсульфонатов 1-алкилпиридиния (рис. 2, 3).



Р и с . 1 . Зависимость ККМ бромидов 1-алкилпиридиния (АПБ) и алкилтриметиламмония (АТМБ) в водных растворах при 20°C от орбитальной энергии ВЗМО соответствующих катионов



Р и с . 2 . Зависимость ККМ хлоридов (АПХ) и бисульфатов (АПБС) 1-алкилпиридиния в водных растворах при 20°C от орбитальной энергии ВЗМО соответствующих катионов



Р и с . 3 . Зависимость ККМ иодидов (АПИ) и пара-толуолсульфонатов (АПТ) 1-алкилпиридиния в водных растворах при 20°С от орбитальной энергии ВЗМО соответствующих катионов

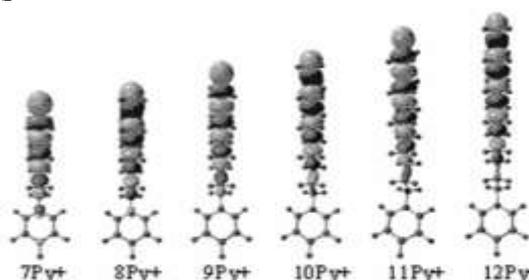
Т а б л и ц а .

Корреляционные уравнения взаимосвязи ККМ и энергии ВЗМО катиона ионной жидкости

Гомологический ряд	Корреляционное уравнение	Коэффициент корреляции (R)
1-Алкилпиридиний хлориды	$\lg KKM = -21,5 - 1,5E_{ВЗМО}$	0.980
1-Алкилпиридиний бромиды	$\lg KKM = -22,2 - 1,5E_{ВЗМО}$	0.990
1-Алкилпиридиний иодиды	$\lg KKM = -4,7 - 1,7E_{ВЗМО}$	0.989
1-Алкилпиридиний бисульфаты	$\lg KKM = -32,8 - 2,4E_{ВЗМО}$	0.975
1-Алкилпиридиний пара-толуолсульфонаты	$\lg KKM = -17,2 - 1,1E_{ВЗМО}$	0.990
1-Алкилтриметиламмоний бромиды	$\lg KKM = -18,7 - 1,4E_{ВЗМО}$	0.981

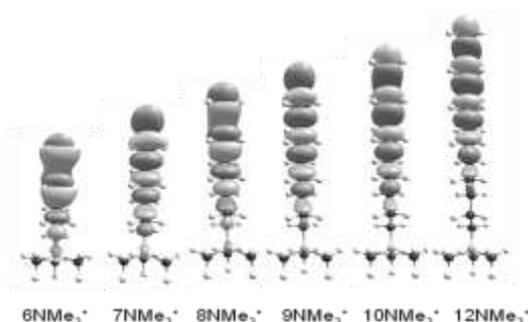
Полученные корреляционные уравнения представлены в таблице.

Как было показано нами ранее [1], основной вклад в структуру ВЗМО высших гомологов (C7-C16) катионов 1-алкилпиридиния вносят *p*-орбитали атомов углерода удаленных от атома азота метиленовых групп углеводородного заместителя и *s*-орбиталь атома концевой метильной группы (рис. 4).



Р и с . 4 . Изоповерхность ВЗМО катионов 1-алкилпиридиния ( $n\text{Py}^+$ ) в зависимости от длины ( $n$ ) углеводородного радикала

Состав ВЗМО гомологов алкилтриметиламмония также определяется вкладом *p*-орбиталей атомов углерода и *s*-орбиталей атомов водорода концевой метильной и соседних с ней метиленовых групп углеводородного радикала (рис. 5).



Р и с . 5 . Изоповерхность ВЗМО катионов алкилтриметиламмония ( $n\text{-NMe}_3^+$ ) в зависимости от длины ( $n$ ) углеводородного радикала

С позиций термодинамического подхода главной движущей силой мицеллообразования является энергия Гиббса переноса гидрофобного радикала молекулы поверхностно-активного вещества из воды в углеводородное ядро мицеллы [2]. В пределах гомологического ряда величина этой энергии линейно зависит от длины углеводородного

радикала. Полученные результаты подтверждают определяющую роль гидрофобного радикала в межмолекулярных взаимодействиях при мицеллообразовании в водных растворах исследованных солей и указывают на зависимость критической концентрации мицеллообразования от электростатических свойств катиона ионной жидкости.

Квантово-химические расчеты всех изученных изолированных структур катионов в основном состоянии в вакууме проводились с помощью программного комплекса Firefly (PC GAMESS) версия 7.1.G в рамках теории возмущения Мёллера-Плессе второго порядка в валентно-расщепленном базисе 6-31G, расширенном поляризационными d-функциями для неводородных атомов и p-функциями для атомов водорода (приближение MP2/6-31G(d,p)). Соответствие найденных геометрических параметров локальному минимуму на поверхности потенциальной энергии подтверждалось расчетом частот гармонических колебаний на том же вычислительном уровне и отсутствием мнимых частот. Визуализация результатов расчетов проводилась с помощью программы Chemcraft.

Все 1-алкилпиридиниевые соли синтезированы автором по методике [3], их критические концентрации мицеллообразования (ККМ) в водных растворах определены нами по изотермам поверхностного натяжения, измеренного стандартным методом максимального давления в пузырьках при 20°C. Значения ККМ для 1-алкилтриметиламмоний бромидов взяты из работы [4].

#### Список литературы

1. Белоцерковец Н.И., Никольский В.М. // Журн. структурной химии, 2014. Т. 55, № 2, С. 230–236. – URL: <http://chemistry.tversu.ru/employees/214>
2. Смирнова Н.А.// Успехи химии, 2005. Т. 74. Вып. 2. С. 138–154.
3. Белоцерковец Н.И. Синтез поверхностно-активных азотсодержащих четвертичных солей на основе доступного сырья / Поверхностно-активные вещества: Синтез, свойства, применение: Сб. научн. тр. – Тверь, Твер. гос. ун-т, 2001. С. 15–22. – URL: <http://chemistry.tversu.ru/employees/214>
4. Поверхностно-активные вещества: Справочник / Абрамзон А.А. , Бочаров В.В., Гаевой Г.М. и др.; Л.: Химия, 1979. 376 с.

**INFLUENCE OF ELECTRONIC STRUCTURE OF CATIONS  
OF IONIC LIQUIDS ON MICELLE FORMATION  
IN THEIR AQUEOUS SOLUTIONS**

**N. I. Belotserkovets**

Tver State University, Tver

The quantitative correlations between the orbital energy of the frontier orbitals of the cations of ionic liquids of the 1-alkylpyridinium and alkyltrimethylammonium series and the micelle formation in their aqueous solutions are presented.

**Keywords:** *ionic liquids, 1-alkylpyridinium, alkyltrimethylammonium, frontier orbitals, orbital energy, micelle formation.*

*Об авторах:*

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: [belotserkovets.ni@tversu.ru](mailto:belotserkovets.ni@tversu.ru)

Поступила в редакцию 15 мая 2019 года.