

УДК 544.353.3:543.429.23

## СТРУКТУРА ИОННЫХ АССОЦИАТОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ $^1\text{H}$ -ЯМР СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

© 2010 Е. В. Лукинова<sup>1</sup>, Б. А. Мареха<sup>1</sup>, А. В. Туров<sup>2</sup>, О. Н. Калугин<sup>1</sup>

Исследована концентрационная зависимость химических сдвигов сигналов протонов алкильных радикалов в спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР растворов  $\text{R}_4\text{NX}$  ( $\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$ ,  $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$ ) в ацетонитриле в диапазоне концентраций 0.2-2 моль/кг (раствора). Показано, что наиболее чувствительными к изменению концентрации электролита являются сигналы  $\alpha$ -метиленовых атомов водорода, тогда как положение метильных сигналов не зависит от концентрации. Наблюдаемые результаты объяснены образованием в данных системах проникающих ионных пар, в которых анионы ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) располагаются в пустотах структуры многоатомных катионов ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Влияние различных анионов на катионы обсуждено исходя из конфигурации ионных пар, полученных по результатам квантово-химических расчётов.

**Ключевые слова:** ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ,  $^1\text{H}$ -ЯМР, АЦЕТОНИТРИЛ, ПРОНИКАЮЩИЕ ИОННЫЕ ПАРЫ.

### Введение

Неводные растворы электролитов в настоящее время активно используются в разнообразных электрохимических устройствах. В частности, концентрированные растворы солей тетраалкиламмония (ТАА) в ацетонитриле (АН) последние несколько десятилетий служат основой электролитических составляющих суперконденсаторов благодаря своей высокой электрохимической стабильности и высоким значениям электрической проводимости [1-4]. Ранее нами была исследована электропроводность высококонцентрированных растворов солей ТАА в ацетонитриле [5-6]. Установлено, что корректное описание концентрационной зависимости электропроводности этих растворов возможно в рамках квази-кристаллической модели электролитной системы с привлечением понятия об образовании ионных ассоциатов. К сожалению, из кондуктометрического эксперимента невозможно получить информацию о структуре образующихся ионных агрегатов, а следовательно, однозначно доказать сам факт их существования в высококонцентрированных растворах солей ТАА в ацетонитриле.

Для решения поставленной задачи идеальным представляется использование метода ЯМР-спектроскопии, позволяющего напрямую изучать структуру ионных ассоциатов [7]. Исходя из этого, целью данной работы было исследование структуры ионной подсистемы по зависимости химических сдвигов сигналов протонов алкильных радикалов катиона ТАА от концентрации и природы электролита в растворах  $\text{R}_4\text{NX}$  ( $\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$ ,  $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$ ) в АН в диапазоне концентраций 0.1-2.0 моль/кг (раствора).

Ранее растворы  $\text{R}_4\text{NX}$  (преимущественно  $\text{R}=\text{Bu}$ ) были исследованы группой Почапски и другими авторами при помощи передовых методов ЯМР (2D COSY, NOESY, PGSE) в растворителях низкой полярности (хлороформ, тетрагидрофуран, толуол и другие) [8-13]. В условиях, способствующих ионной ассоциации (высокая концентрация электролита, низкая ДП среды), было показано, что в ионных ассоциатах анион проникает в пустоты катиона ТАА как можно ближе к атому азота, что больше всего сказывается на свойствах  $\alpha$ -метиленовых атомов водорода алкильных остатков катиона. Также по результатам измерения коэффициентов самодиффузии было установлено, что кроме контактных ионных пар образуются агрегаты более сложного состава.

В работе [14] были исследованы метанольные растворы ряда солей тетрабутиламмония в широком диапазоне концентраций и было показано, что наиболее концентрационно зависимым является положение резонансного сигнала протонов  $\alpha$ -метиленовых групп катиона  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ , в то время как положение сигнала метильных протонов фактически нечувствительно к изменению

<sup>1</sup> Харьковський національний університет імені В.Н. Каразіна, пл. Свободи 4, Харків 61077, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ул. Владимирская 62А, Киев 01033, Украина

концентрации соли. Также авторы отметили, что при образовании ионных ассоциатов в таком протонном растворителе как метанол, анион теряет лишь часть своей сольватной оболочки и последняя оказывает значительное влияние на взаимодействие катион-анион.

Проведенный литературный поиск показал, что ранее ионная ассоциации в ацетонитрильных растворах ТАА солей методом ЯМР систематически не исследовалась.

### Экспериментальная часть

Исследуемые соли  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ ,  $\text{Et}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  и  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  три раза перекристаллизовывали соответственно из ацетона, этанола, бутанола и бензола, затем сушили под вакуумом при  $55^\circ\text{C}$  до постоянной массы. Растворы готовили весовым методом из дейтерированного ацетонитрила ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ). Приготовление растворов  $\text{Et}_4\text{NBr}$  концентрации выше 0.5 моль/кг (раствора) ограничено растворимостью данного электролита.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  получены на приборе Mercury-400 фирмы Varian (частота 400 МГц) с использованием ТМС в качестве внутреннего стандарта. Применение последнего, для нахождения химических сдвигов, не вносит существенных погрешностей, как показано в работе [14].

### Результаты и их обсуждение

Результаты ЯМР-спектроскопического эксперимента показали, что для всех изученных объектов отчетливо наблюдаются сигналы всех групп неэквивалентных протонов. На рис. 1 приведены примеры спектров растворов  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  различных концентраций. В спектрах растворов солей тетрабутиламмония в порядке увеличения химических сдвигов сигналов присутствуют мультиплеты метильных;  $\gamma$ -,  $\beta$ - и  $\alpha$ -метиленовых протонов катиона (соответственно триплет, секстет, квинтет, триплет). Аналогично, для растворов солей тетраэтиламмония наблюдаются сигналы метильных и метиленовых протонов (триплет и квинтет, соответственно).

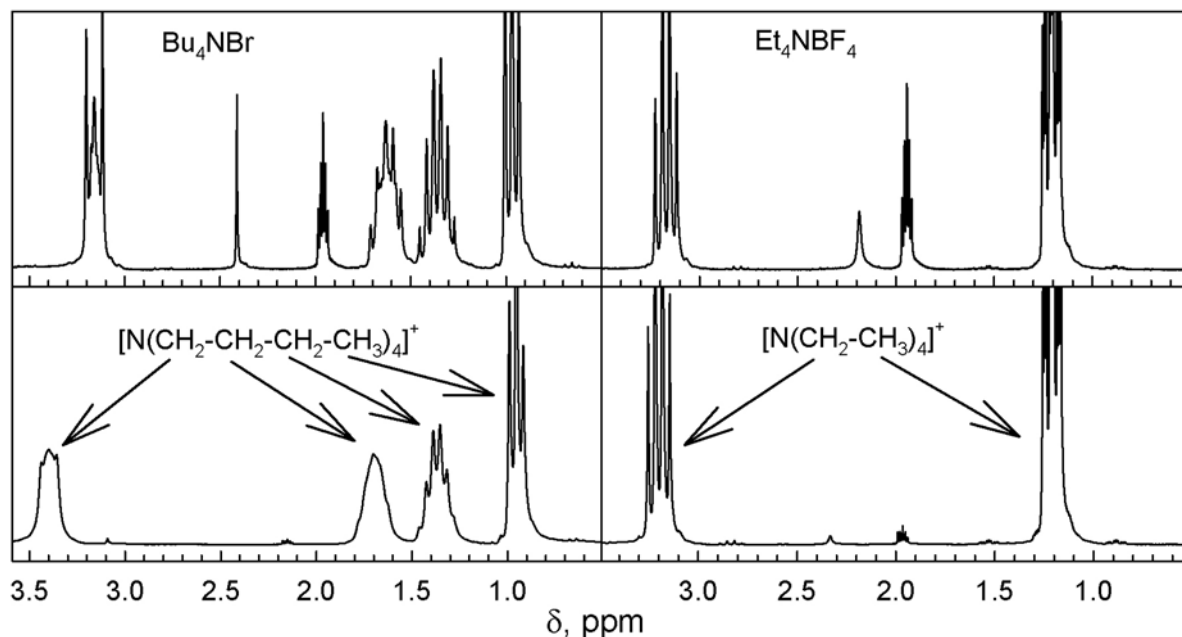


Рис. 1. Общий вид спектров растворов  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  в  $\text{AN-D}_3$  с концентрациями 0.2 моль/кг (раствора) (верхняя панель) и 2 моль/кг (раствора) (нижняя панель).

Следует отметить тот факт, что с ростом концентрации электролита сигналы протонов "внутренних" атомов водорода катионов ТАА претерпевают сдвиг в "слабое поле". Для наглядности на рис. 2 приведены концентрационные зависимости сигналов  $\alpha$ -метиленовых и метильных протонов. Положение сигнала вычислялось как среднее арифметическое химических сдвигов компонент соответствующего мультиплета. Отчетливо видно, что положение метильных сигналов практически не зависит от концентрации (особенно в случае солей  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ), тогда как наиболее концентрационно чувствительными являются сигналы  $\alpha$ -метиленовых протонов. В свою очередь, концентрационные зависимости положений сигналов  $\beta$ - и  $\gamma$ -метиленовых прото-

нов приблизительно на порядок менее выражены, чем в случае  $\alpha$ -метиленовых, и в данной работе не приводятся.

Концентрационные зависимости положений сигналов  $\alpha$ -метиленовых протонов катионов ТАА свидетельствуют о более значительном взаимодействии катион-анион в случае бромидов. В совокупности с вышеизложенными рассуждениями это позволяет сделать предположение о существовании в данных системах ионных ассоциатов, в которых анионы проникают в пустоты "рыхлой" структуры катионов ТАА так, что оказываются в непосредственной близости к  $\alpha$ -метиленовым атомам водорода. Увеличение концентрации электролита ведёт к увеличению доли ассоциированных ионов, в которых наблюдаются соответствующие эффекты. При этом анион  $\text{Br}^-$  оказывает более выраженное влияние по сравнению с  $\text{BF}_4^-$ , вероятно, благодаря большей поверхностной плотности заряда.

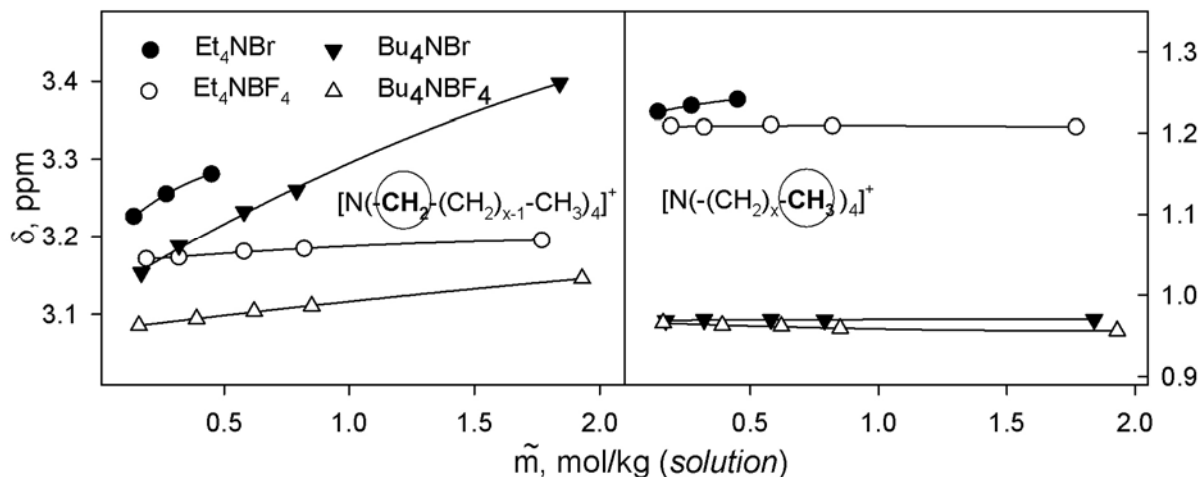


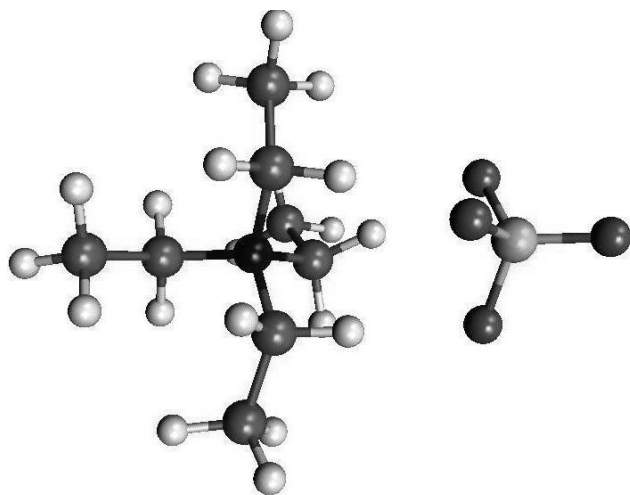
Рис. 2. Концентрационная зависимость положений сигналов  $\alpha$ -метиленовых (слева) и метильных (справа) протонов алкильных остатков катионов ТАА в ацетонитриле.

Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют о существовании в концентрированных растворах солей ТАА в АН ионных ассоциатов, в которых структурно жёсткие анионы ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) проникают в лабильную структуру катионов ТАА. В литературе подобные частицы получили название проникающих ионных пар [15-16].

В данном случае трудно утверждать об ионных парах, как о единственной форме существования ионных ассоциатов, поскольку ни электрохимические методы, ни результаты проведенного ЯМР-спектроскопического эксперимента не дают подобной информации. Кроме того, попытки других авторов [8-12] оценить размер ассоциатов в растворителях низкой полярности по полученным методами ЯМР коэффициентам диффузии позволяют говорить лишь о среднем размере агрегатов в зависимости от концентрации. Также следует иметь в виду различную силу этих электролитов, оценить которую в концентрированных растворах по ходу концентрационных зависимостей или каким-либо другим образом не представляется нам возможным.

Как показали выполненные нами ранее квантово-химические расчеты для трёх из четырёх представляемых в данном исследовании солей ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  и  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ ) [17], расчетные значения химических сдвигов качественно и полуколичественно согласуются с полученными нами экспериментальными значениями. На рис. 3 представлена оптимизированная в вакууме структура ионной пары  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  по результатам квантово-химических расчётов (Gaussian 03 [18]). Значение межионного расстояния (N-B)  $4.02 \text{ \AA}$ , которое практически совпадает с полученным ранее в том же базисе значением для  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  [17] –  $4.04 \text{ \AA}$ , говорит о том, что данная ионная пара также относится к разряду проникающих. Следует также отметить, что, аналогично  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ , анион ориентирован к трём алкильным остаткам катиона ТАА тремя своими атомами фтора, и последние находятся в трансoidalной конформации по отношению к ближайшим метильным группам. Кроме того, как и в нашем предыдущем исследовании [17], из шести ближайших метильных атомов водорода три располагаются несколько ближе к аниону.

Проведенный анализ геометрии  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  совместно с результатами предыдущих исследований позволяет лучше понять упомянутое выше меньшее влияние на свойства  $\alpha$ -метиленовых атомов водорода со стороны аниона  $\text{BF}_4^-$  по сравнению с  $\text{Br}^-$ : атомы фтора находятся в трансoidalной



**Рис. 3.** Оптимизированная структура ионной пары  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  по результатам квантово-химических расчётов на уровне B3LYP/6-31+G(d).

идной конформации по отношению к  $\alpha$ -метиленовым атомам водорода, поэтому оказывают на них менее выраженное влияние.

### Выводы

Проведенное  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопическое исследование растворов  $\text{R}_4\text{NX}$  ( $\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$ ,  $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$ ) в ацетонитриле в диапазоне концентраций 0.2-2 моль/кг (раствора) выявило наиболее выраженную концентрационную зависимость химических сдвигов сигналов для  $\alpha$ -метиленовых протонов алкильных остатков катионов ТАА. В то же время, положение сигналов метильных протонов практически не зависит от концентрации электролита. Установленные закономерности свидетельствуют о существовании в данных электролитных растворах проникающих ионных

пар, в которых анион возмущает структуру катиона ТАА и непосредственно воздействует на  $\alpha$ -метиленовые атомы водорода.

Более выраженное влияние на катион со стороны аниона в случае  $\text{Br}^-$  по сравнению с  $\text{BF}_4^-$  объясняется различием в расположении атомов анионов по отношению к  $\alpha$ -метиленовым атомам водорода катионов ТАА.

### Литература

- Marcus Y.J. *Solution Chem.* 2008. Vol. 37. No. 8. P. 1071-1098.
- Waldvogel S.R., Malkowsky I.M., Griesbach U., et al. *Electrochemistry Communications.* 2009 Vol. 11. No. 6. P. 1237-1241.
- Shukla A.K., Sampath S., Vijaymohan K. *Current science.* 2000. Vol. 79, No. 12. P. 1656-1651.
- Беляков А.И. *Электрохимическая энергетика.* 2006. Т. 6. № 3. С. 146-149.
- Лукинова Е.В., Калугин О.Н. *Вестник Харьковского национального университета.* 2009. №870. Химия. Вып. 17 (40). С. 178-184.
- Лукинова Е.В., Калугин О.Н., Новикова А.Ю. *Вестник Харьковского национального университета.* 2005. №648. Химия. Вып. 17 (35). С. 177-180.
- Marcus Y., Hefter G. *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, No. 11. P. 4585-4621.
- Hofstetter C, Pochapsky T.C. *Magn. Reson. Chem.* 2000. Vol. 38. Issue 2. P. 90-94.
- Pochapsky S.S., Mo H., Pochapsky T.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995. Issue 24. P. 2513-2514.
- Mo H., Wang A., Stone Wilkinson P., Pochapsky T.C. *J. Am. Chem. Soc.* 1997. Vol. 119. Issue 48. P. 11666-11673.
- Pochapsky T.C., Wang A.-P., Stone P.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993. Vol 115. Issue 24. P. 11084-11091.
- Pochapsky T.C., Stone P.M. *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. Issue 18. P. 6714-6715.
- Fernandez I., Martinez-Viviente E., Pregosin P.S. *Inorg. Chem.* 2005. Vol. 44. Issue 15. P. 5509-5513.
- Krell M., Symons M.C.R., Barthel J. *J Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1987. Vol. 83. Issue 11. P. 3419-3427.
- Boche G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992. Vol. 31. No. 6. P. 731-732.
- Reichardt C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry.* 3<sup>rd</sup>, Updated and Enlarged Edition. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2003. 653 pages.

17. Мареха Б.А., Лукинова Е.В., Калугин О.Н. Вестник Харьковского национального университета. 2009. №870. Химия. Вып. 17 (40). С. 88-94.
18. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

*Поступила в редакцию 14 марта 2010 г.*

О. В. Лукинова, Б. А. Мареха, О. В. Туров, О. М. Калугин. Структура ионных ассоциатов у концентрованих розчинах солей тетраалкіламонію в ацетонітрилі за результатами  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопічного експерименту.

Досліджено концентраційну залежність хімічних зсувів сигналів протонів алкільних радикалів у спектрах  $^1\text{H}$ -ЯМР розчинів  $\text{R}_4\text{NX}$  ( $\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$ ,  $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$ ) в ацетонітрилі в діапазоні концентрацій 0.2-2 моль/кг (розчину). Показано, що найбільш чутливими до зміни концентрації електроліту є сигнали  $\alpha$ -метиленових атомів Гідрогену, тоді як положення метильних сигналів не залежить від концентрації. Одержані результати можна пояснити утворенням в даних системах проникнутих іонних пар, в яких аніони ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) розташовуються в пустотах структури багатоатомного катіону ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). Вплив різних аніонів на катіони обговорено на підставі оптимальних конфігурацій іонних пар, отриманих за результатами квантово-хімічних розрахунків.

**Ключові слова:** ТЕТРААЛКІЛАМОНІЄВІ СОЛІ,  $^1\text{H}$ -ЯМР, АЦЕТОНІТРИЛ, ПРОНИКАЮЧІ ІОННІ ПАРИ.

E. V. Lukinova, B. A. Marekha, A. V. Turov, O. N. Kalugin. Structure of ionic associates in concentrated solutions of tetraalkylammonium salts in acetonitrile revealed by  $^1\text{H}$ -NMR spectroscopic experiment.

A concentration dependence of chemical shifts of signals of alkyl protons in  $^1\text{H}$ -NMR spectra for  $\text{R}_4\text{NX}$  ( $\text{R}=\{\text{Et}, \text{Bu}\}$ ,  $\text{X}=\{\text{Br}, \text{BF}_4\}$ ) acetonitrile solutions in the concentration range 0.2-2 mol/kg (of solution) was investigated. It has been shown, that  $\alpha$ -methylene hydrogen signals are the most sensitive to electrolyte concentration change, while the position of methyl signals is almost insensitive. Observed results are explained by the formation of penetrated ion pairs in these systems where anion ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Br}^-$ ) occupy an empty space in the structure of multiatom cations ( $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ). The influence of different anions on cations is discussed on the basis of ion pairs configurations obtained by means of quantum-chemical calculations.

**Keywords:** TETRAALKYLAMMONIUM SALTS,  $^1\text{H}$ -NMR, ACETONITRILE, PENETRATED ION PAIRS.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).