

УДК 543.429.23: 544.018.4: 544.275.3

ИЗУЧЕНИЕ МИКРОДИНАМИКИ В 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ ХЛОРИДЕ МЕТОДОМ ^{15}N ЯМР¹*Кашаев Д. В.², Болотин С. Н.³, Бузько В. Ю.⁴, Сухно И. В.⁵*THE ^{15}N NMR INVESTIGATION IN 1-N-BUTYL-3-METHYL-IMIDAZOLIUM CHLORIDE

Kashaev D. V., Bolotin S. N., Buzko V. U., Sukhno I. V.

Nuclear Magnetic-Resonance spectroscopy can provide useful information about intramolecular structure in organic ionic liquids (IL) and is the powerful structural tool in physics and chemistry of liquid state. In this report we performed the first results on INEPT derived ^{15}N NMR study of 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Chloride ([BMIm][Cl]) ionic liquid in the wide temperature range 298–408 K.

Keywords: NMR spectroscopy, 1-Butyl-3-ethyl-Imidazolium Chloride, INEPT, ^{15}N , ionic liquid, relaxation, nuclear magnetic resonance.

Низкотемпературные ионные жидкости, являющиеся низкоплавкими органическими солями, представляют большой интерес, как новейшие материалы и так называемая «зелёная» замена многих распространённых, но токсичных или взрывоопасных растворителей в химической технологии [1]. В связи с этим очевидна необходимость изучения структуры и микродинамики распространённых ионных жидкостей, поскольку литературные данные ограничены и крайне противоречивы.

Изучение структуры 1-бутил-3-метил-имидазолия хлорида ([BMIm][Cl]) проводилось ранее методом рентгеноструктурного анализа [2], дифференциальным термальным анализом [3] и методом ЯМР на ядрах ^{35}Cl и ^{37}Cl составляющих анион [4–6]. На основании данных вышеупомянутых работ сделаны выводы о преобладающей роли $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ водородных связей между хлорид анионом и $\text{C}-\text{H}$ фрагментами катиона 1-бутил-3-метилимидазолия, причем согласно данным рентгеноструктурного анализа [2] в

кристаллическом [BMIm][Cl] имеется 6–7 таких $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ связей с длинами 2,54–2,93 Å.

Тем не менее, очевидно, что анализ микродинамических характеристик катиона 1-бутил-3-метилимидазолия в кристаллическом и жидком [BMIm][Cl] может позволить более широко осветить аспекты микродинамики в [BMIm][Cl]. Для этой цели методом ^{15}N ЯМР с использованием методики ref-INEPT проведено изучение 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида (рис. 1) в широком температурном диапазоне 305–415 K.

1. Экспериментальная часть

Исходный [BMIm][Cl] (Merck KGaA, Darmstadt, 99% purity) высушивался под вакуумом при 80°C в течении суток. Содержание воды в [BMIm][Cl] по данным анализа ^1H спектров ЯМР составляло менее 0,2 %.

ЯМР эксперименты проводились с использованием ЯМР-спектрометра JEOL JNM-ECA 400 на соответствующей частоте 40,54 МГц для ядер ^{15}N в 5 мм ампулах. Регистрация узких сигналов ^{15}N потребовала

¹Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (4.1755.2011, 7.369.2011).

²Кашаев Денис Владимирович, инженер НОЦ ЦКП «ДССН»; e-mail: den_kashaev@mail.ru.

³Болотин Сергей Николаевич, канд. хим. наук, доцент кафедры геоэкологии и природопользования Кубанского государственного университета; e-mail: bolotka@list.ru.

⁴Бузько Владимир Юрьевич, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории молекулярного моделирования химических процессов и соединений РМЦ «Югтехинформ»; e-mail: buzkonmr@mail.ru.

⁵Сухно Игорь Владимирович, канд. хим. наук, заведующий лабораторией молекулярного моделирования химических процессов и соединений РМЦ «Югтехинформ»; e-mail: sukhno_igor@mail.ru.

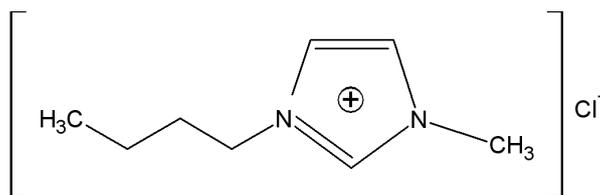
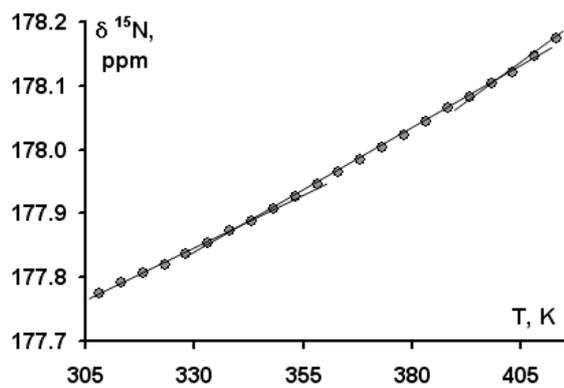
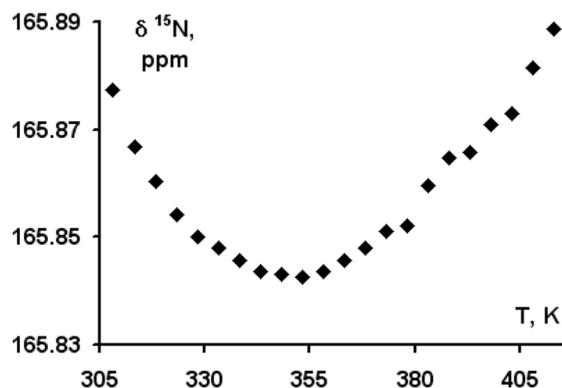


Рис. 1. Структурная формула [BMIm][Cl]

Рис. 2. Химический сдвиг ЯМР сигнала ^{15}N для имидазольного азота, связанного с $-\text{CH}_3$ в [BMIm][Cl]Рис. 3. Химический сдвиг ЯМР сигнала ^{15}N для имидазольного азота, связанного с $-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ в [BMIm][Cl]

использования методики рефокусированного INEPT с переносом поляризации от ядер ^1H на ^{15}N . Число накопленных сигналов ^{15}N ЯМР составляло порядка 2000. ЯМР эксперименты были проведены в диапазоне температур 298–415 К. Точность установления и поддержания температуры в ампуле ЯМР составляла $\pm 0,5$ К. Значения химических сдвигов ЯМР ^{15}N определялись в шкале ЯМР относительно NH_3 , сигнал которого принят за ноль.

Скорости магнитной спин-спиновой релаксации R_2^* ядер ^{15}N определялись из полуширины сигналов в спектрах ЯМР. Оцененная точность полученных значений R_2^* составляет 3%.

2. Обсуждение результатов

Отметим, что от 298 К до точки фазового перехода [BMIm][Cl] сигналы ядер ^{15}N катиона 1-бутил-3-метилимидазолия не наблюдаются. При температурах от 308 К и выше наблюдалось появление двух различных ^{15}N ЯМР сигналов катиона [BMIm] $^+$.

Характер температурных зависимостей химических сдвигов обоих сигналов ^{15}N ядер азота, входящих в катион [BMIm] $^+$ представлены на рис. 2–3.

На рис. 2 наблюдается три отдельных области прямолинейной температурной зависимости химических сдвигов сигналов ^{15}N ядер имидазольного азота, связанного с бутильной группой $(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ в [BMIm][Cl], лежащие в соответствующих температурных диапазонах 308–343 К, 343–393 К и 394–408 К. Причём, изменение наклона температурной кривой химического сдвига ^{15}N ядер имидазольного азота в районе 338–343 К отражает изменение структурной сетки ионной жидкости [BMIm][Cl] при её плавлении.

При повышении температуры для изотопа азота ^{15}N , связанного с бутильным фрагментом, на температурной зависимости химического сдвига (рис. 3) наблюдается ярко выраженный перегиб. Такой характер поведения кривой объясняется динамическими движениями, связанными с вращением бутильного радикала и различными конформационными формами катиона 1-бутил-3-метилимидазолия [2].

Рассчитанные величины энергии активации молекулярных движений в твёрдом [BMIm][Cl], порожденных процессом спин-спиновой ядерной магнитной релаксации для азота связанного с метильным и бутильным радикалом составляют $39,6 \pm 4,0$ кДж/моль и $35,6 \pm 3,8$ кДж/моль соответственно. Такие

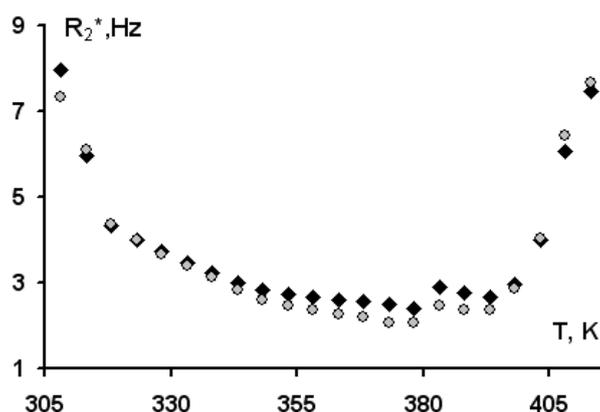


Рис. 4. Скорость спин-спиновой ядерной магнитной релаксации для имидазольных ядер изотопа азота ^{15}N в 1-бутил-3-метилимидазолия хлориде (\diamond — азот связанный с метильным радикалом; \circ — азот, связанный с бутильным радикалом)

высокие значения энергий активации скорее всего обусловлены наличием разветвлённой сетки межмолекулярных водородных связей $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ типа, что подтверждается литературными данными рентгеноструктурного анализа [2], свидетельствующими о наличии 6-7 $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ связей с длинами 2,54–2,93 Å в кристаллическом $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$.

Таким образом, на основании данных метода ^{15}N ЯМР можно сделать вывод о том, что наличие развитой сетки $\text{Cl} \cdots \text{H}-\text{C}$ связей управляет структурой и динамикой в твердом и жидком $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$, причем с ростом температуры степень связанности жидком $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ резко уменьшается.

Литература

1. Han X., Armstrong D.W. Ionic Liquids in Separations // Acc. Chem. Res. 2007. Vol. 40. P. 1079–1086.
2. Holbrey J.D., Reichert W.M., Nieuwenhuysen M., Johnston S., Seddon K.R., Rogers R.D. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization // Chem. Commun. 2003. No. 14. P. 1636–1637.
3. Yamamuro O., Minamimoto Y., Inamura Y., Hayashi S., Hamaguchi H. Heat capacity and glass transition of an ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride // Chemical Physics Letters. 2006. Vol. 423. P. 371–375.
4. Gordon P.G., Brouwer D.H., Ripmeester J.A. ^{35}Cl Solid-State NMR of Halide Ionic Liquids at Ultrahigh Fields // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112. No. 49. P. 12527–12529.
5. Remsing R.C., Wildin J.L., Rapp A.L., Moyna G. Hydrogen Bonds in Ionic Liquids Revisited: $^{35}/^{37}\text{Cl}$ NMR Studies of Deuterium Isotope Effects in 1-n-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride // J. Phys. Chem. B, 2007. Vol. 111. No. 40. P. 11619–11621.
6. Кашаев Д.В., Бузько В.Ю., Сухно И.В. Изучение динамики в 1-н-бутил-3-метилимидазолия хлориде методом ^{35}Cl ЯМР // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 12. С. 111–113.

Ключевые слова: ядерный магнитный резонанс, ЯМР-спектроскопия, ИНЕРТ, ^{15}N , ионная жидкость, 1-бутил-3-метилимидазолия хлорид, релаксация.

Статья поступила 17 апреля 2011 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

Лаборатория молекулярного моделирования химических процессов и соединений, РМЦ Югтехинформ

© Кашаев Д. В., Болотин С. Н., Бузько В. Ю., Сухно И. В., 2012