

Молекулярная подвижность в ионных жидкостях на основе имидазолия [bmim] + A- и их смесей с водой.

Руководитель: профессор В.И. Чижик

Исполнители: В.В. Матвеев, А.В. Егоров, С.С. Быстров (асп.), Ю.С. Чернышев, В.А. Коновалов (студ.)

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой ионные соединения, которые состоят из асимметричных органических катионов и почти любого типа анионов. В отличие от типичных солей эти вещества остаются в жидкой фазе при комнатной температуре или при температурах, близких к ней. Уникальные физические и химические свойства ионных жидкостей (чистых и в растворах), такие как высокая термостабильность, низкое давление пара, высокая температура кипения и способность растворять широкий спектр химических веществ, определяют многочисленные применения в «зеленой» химии и науках о материалах.

Выполнено детальное исследование локальной подвижности в наборе ионных жидкостей на основе имидазолия (1-бутил-3-метилимидазолия) в широком диапазоне температур и с различными анионами (BF_4^- , I^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , TfO^-) с использованием методов ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и компьютерного моделирования. Измерения температурных зависимостей времен спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^{13}C мотивированы необходимостью получить фундаментальную характеристику молекулярной подвижности исследуемых веществ, а именно оценить времена корреляции τ_c для движения отдельные молекулярные группы. В частности, из полученных результатов следует, что подвижность углеводородного «хвоста» выше (меньшие τ_c), чем у имидазольного кольца, и эта ожидаемая тенденция охарактеризована количественно. Кроме того, проанализировано влияние влияния типа анионов на подвижность катионов.

В последние несколько лет в литературе активно обсуждается гипотеза о существовании так называемых «водных карманов» в смесях воды с рядом ионных жидкостей. Понятие «водные карманы» было введено японскими исследователями, которые полагают, что в области концентрации воды 75-90 мол.% молекулы воды сгруппированы (образуются «водные карманы»), и в этих структурах вода существует в особом состоянии, которое характеризуется медленным обменом атомов водорода. Следует отметить, что гипотеза «карманов» является популярной, но не общепринятой на сегодняшний день. В нашем исследовании проведён критический анализ существующих моделей микроструктуры смесей «ИЖ - вода» и развита новая гипотеза о строении систем, таких как «[bmim] A - H_2O », отражающая гетерогенную структуру таких смесей на нанометровом уровне. В дополнение к экспериментальным ЯМР-данным нами были проведены измерения коэффициентов самодиффузии различных компонентов смесей при разных температурах и компьютерное моделирование молекулярной динамики.

Результаты опубликованы:

- 1) S. S. Bystrov, V. V. Matveev, Y. S. Chernyshev, V. Balevičius, & V. I. Chizhik. Molecular Mobility in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [bmim] + A - by the NMR-Relaxation Method. *Journal of Physical Chemistry B*. (2019) 123, 10, стр. 2362-2372. Doi: 10.1021/acs.jpccb.8b11250.
- 2) Sergei S. Bystrov, Vladimir V. Matveev, Andrei V. Egorov, Yurii S. Chernyshev, Vladislav A. Kononov, Vytautas Balevičius, and Vladimir I. Chizhik. Translational Diffusion in a Set of Imidazolium-Based Ionic Liquids [bmim]+A- and Their Mixtures with Water. *Journal of Physical Chemistry B*. (2019) doi:10.1021/acs.jpccb.9b06802