

# ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ХЛОРИДОВ ТЕТРАЭТИЛАММОНИЯ И ЛИТИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. А. А. Видякина, Н. А. Богачев, М. Ю. Скрипкин, А. С. Мерещенко\*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия  
\*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru

Поступило в Редакцию 27 мая 2020 г.

После доработки 11 июня 2020 г.

Принято к печати 15 июня 2020 г.

Методом электронной спектроскопии поглощения исследованы растворы хлоридов тетраэтиламмония и лития в ацетонитриле. При концентрациях до 100 ммоль/л хлорид тетраэтиламмония полностью диссоциирует. Спектрофотометрическим методом определена константа ассоциации хлорида лития в ацетонитриле ( $K_{\text{асс}} = 4800 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л}$ ) и исследованы электронные спектры ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  и аниона  $\text{Cl}^-$  в ацетонитриле.

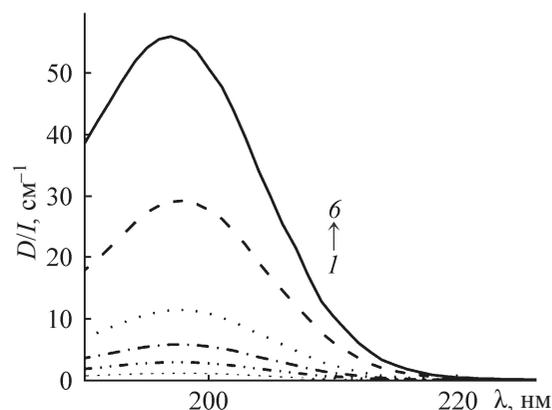
**Ключевые слова:** хлорид тетраэтиламмония, хлорид лития, константа ассоциации

**DOI:** 10.31857/S0044460X20090176

Катионы лития и тетраалкиламмония представляют собой объекты, принципиально различающиеся по поведению в растворах. Первые характеризуются довольно высокими энергиями ионной сольватации в полярных средах. Катионы тетраалкиламмония при сравнительно небольшом размере углеводородного заместителя взаимодействуют крайне слабо с большинством традиционно используемых растворителей. Исследования форм существования в растворах солей с этими ионами относятся в основном к водным системам [1, 2]. Данные для неводных систем носят отрывочный характер. Вместе с тем, неводные растворы галогенидов лития используются в качестве электролита в литий-ионных аккумуляторах [3], а соли тетраалкиламмония зарекомендовали себя как эффективные межфазные катализаторы активации анионных нуклеофилов [4] (реакции проводятся в апротонных органических растворителях). Нами исследована ионная ассоциация хлоридов лития и тетраэтиламмония в ацетонитриле методом электронной спектроскопии поглощения.

Для изучения ассоциации ионов  $\text{Et}_4\text{N}^+$  и  $\text{Cl}^-$  были измерены электронные спектры поглощения растворов  $\text{Et}_4\text{NCl}$  разных концентраций (0.1–

5 ммоль/л) в интервале длин волн от 190 до 230 нм (рис. 1). Во всех спектрах присутствует только одна полоса поглощения с максимумом при  $\lambda = 197 \text{ нм}$ . Для оценки степени диссоциации хлорида тетраэтиламмония в ацетонитриле была построена зависимость оптической плотности на краю полосы (210 нм) от концентрации соли. В диапазоне концентраций 0.1–100 ммоль/л выполня-



**Рис. 1.** Электронные спектры поглощения растворов  $\text{Et}_4\text{NCl}$  в ацетонитриле.  $c = 0.1$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 2.5 (5), 5.0 мМ. (6).

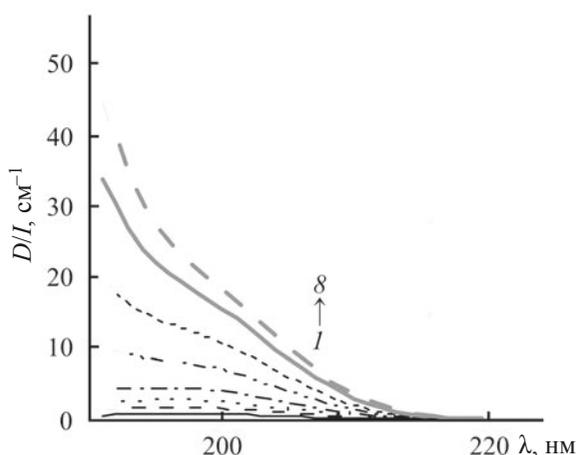


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов LiCl в ацетонитриле.  $c = 0.1$  (1), 0.25 (2), 0.5 (3), 1.0 (4), 2.5 (5), 5.0 (6), 10.0 (7), 15.0 мМ. (8).

ется закон Бугера–Ламберта–Бера. Таким образом, в системе  $\text{Et}_4\text{NCl}$ –ацетонитрил все хлорид-ионы присутствуют только в одной химической форме. Следовательно, соль или полностью диссоциирует, или вся находится в ассоциированном состоянии. Для подтверждения гипотезы о полной диссоциации  $\text{Et}_4\text{NCl}$  был проведен анализ спектров поглощения солей  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  и LiCl в ацетонитриле. Оптическая плотность 200 мМ раствора перхлората тетраэтиламммония в ацетонитриле составляет менее 0.05 в интервале длин волн 190–300 нм в кювете толщиной 1 см. Из этого следует, что катион  $\text{NEt}_4^+$  не поглощает в данном диапазоне длин волн (190–300 нм) и полоса с максимумом на 197 нм соответствует поглощению либо хлорид-иона, если  $\text{Et}_4\text{NCl}$  полностью диссоциирует, либо ионной пары  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ , если хлорид тетраэтиламммония практически не диссоциирует.

Электронные спектры поглощения растворов LiCl в ацетонитриле (0.1–15 ммоль/л) измерены в диапазоне длин волн 190–300 нм (рис. 2). Как видно из представленных данных, форма спектров растворов хлорида лития изменяется при варьировании концентраций (0.1–15 ммоль/л). При низких концентрациях наблюдается только одна полоса поглощения с максимумом при 197 нм; с увеличением концентрации появляется другая полоса с максимумом  $< 190$  нм. Спектр поглощения наиболее концентрированного раствора LiCl (15 ммоль/л) состоит из полосы с максимумом поглощения  $< 190$  нм и плеча при 200 нм (рис. 3).

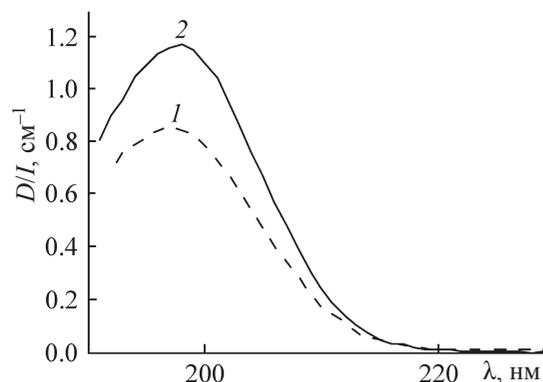


Рис. 3. Электронные спектры поглощения 0.1 мМ. растворов LiCl (1) и  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (2) в ацетонитриле.

При малых концентрациях электронные спектры поглощения растворов хлорида лития и хлорида тетраэтиламммония имеют одинаковую форму. Предполагая, что при низких концентрациях (0.1 ммоль/л) LiCl диссоциирует практически нацело, полосу при 197 нм в спектрах растворов LiCl и  $\text{Et}_4\text{NCl}$  можно отнести к поглощению иона  $\text{Cl}^-$ .

Таким образом, на основе линейной зависимости оптической плотности раствора от концентрации хлорида тетраэтиламммония сделан вывод о его полной диссоциации во всем концентрационном интервале (0–100 ммоль/л), что хорошо согласуется с данными для других галогенидов тетраэтиламммония [5]. При повышении концентрации LiCl до 1 ммоль/л наблюдается полоса поглощения при  $\lambda < 190$  нм, соответствующая поглощению ассоциированной формы LiCl, вероятно, существующей в виде ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ .

Для определения константы ассоциации хлорида лития спектры поглощения растворов LiCl различных концентраций были обработаны с использованием хемометрической программы ReactLab Equilibria. Расчетная модель рассматривала катион  $\text{Li}^+$  как частицу, не поглощающую в диапазоне длин волн 190–230 нм), а спектр поглощения аниона  $\text{Cl}^-$  был рассчитан из спектров поглощения  $\text{Et}_4\text{NCl}$  с учётом полной диссоциации молекулы  $\text{Et}_4\text{NCl}$ . Принимали, что ионная пара  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  имеет полосу поглощения в диапазоне длин волн 190–230 нм. В результате обработки данных рассчита-

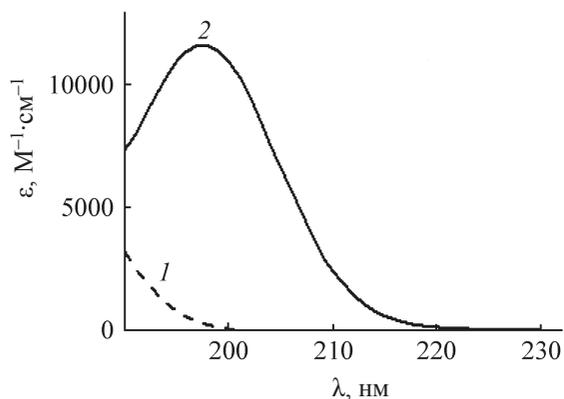


Рис. 4. Индивидуальные электронные спектры поглощения ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  (1) и аниона  $\text{Cl}^-$  (2) в ацетонитриле, по результатам хемометрической обработки данных.

ны спектр ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  (рис. 4) и константа ассоциации хлорида лития  $K_{\text{асс}} = 4800 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{л}$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными методом кондуктометрии ( $K_{\text{асс}} = 3850 \pm 350 \text{ моль}^{-1}\cdot\text{л}$ ) [6]. Следует отметить, что константа ассоциации  $\text{LiCl}$  в ацетонитриле на 3 порядка больше, чем в водных растворах [7], что подтверждает доминирующий вклад снижения диэлектрической проницаемости (78.3 и 36.02 соответственно) для растворов солей с малыми по размеру ионами.

Дополнительно были рассчитаны доли ассоциированной формы  $\text{LiCl}$  (ионная пара  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ ) и аниона  $\text{Cl}^-$  (рис. 5) при концентрациях соли 0.1–15 ммоль/л. При низкой концентрации  $\text{LiCl}$  (0.1 ммоль/л) доля формы аниона  $\text{Cl}^-$  составляет 74%, а доля формы ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  – 26%. Полученный результат объясняет, почему интенсивность спектра поглощения 0.1 мМ. раствора  $\text{LiCl}$  меньше, чем 0.1 мМ. раствора  $\text{Et}_4\text{NCl}$  (рис. 4). При высоких концентрациях хлорид лития существует преимущественно в ассоциированной форме  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$ . При концентрации 15 ммоль/л доля формы аниона  $\text{Cl}^-$  составляет 11%, а доля формы ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  – 89%.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в пределах концентраций 0.1–100 ммоль/л хлорид тетраэтиламмония полностью диссоциирует в ацетонитриле, в то время как хлорид лития диссоциирует частично.

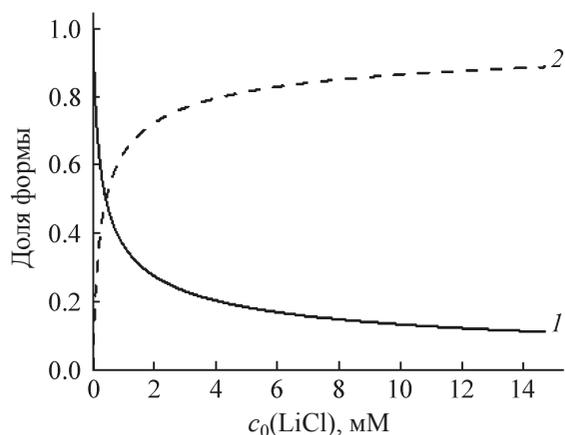


Рис. 5. Зависимость доли форм ионной пары  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  (1) и аниона  $\text{Cl}^-$  (2) от концентрации соли.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все использованные в работе реактивы имели квалификацию ХЧ. Перед работой все соли очищали перекристаллизацией, затем сушили в вакууме 12 ч при  $110^\circ\text{C}$ . Отсутствие воды в ацетонитриле подтверждали методом титрования по Фишеру. Растворы готовили весовым методом по точной навеске. Спектры поглощения регистрировали на прецизионном спектрофотометре Lambda 1050 (Perkin Elmer). Толщина кювет 1, 0.1, 0.02 см. Оптическая плотность нормирована на толщину кюветы. В качестве раствора сравнения использовали ацетонитрил. Все измерения проводили при  $25^\circ\text{C}$ . Обработку результатов производили с помощью программного обеспечения ReactLab Equilibria.

## ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-70025 «Стабильность») с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Развитие молекулярных и клеточных технологий», «Криогенный отдел».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Смирнов П.Р.* // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1938; *Smirnov P.R.* // Russ. J. Gen. Chem. 2019. Vol. 89. N 12. P. 2443. doi 10.1134/S0044460X19120199
2. *Кустов А.В.* // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 2. С. 329; *Kustov A.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. Vol. 54. N 2. P. 323. doi 10.1134/S0036023609020284
3. *Xin N., Sun Y., He M., Radke C.-J., Prausnitz J.-M.* // Fluid Phase Equilib. 2018. Vol. 461. P. 1. doi 10.1016/j.fluid.2017.12.034
4. *Shirakawa S., Liu S., Kaneko S., Kumatabara Y., Fukuda A., Omagari Y., Moruoka K.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. Vol. 54. P. 15767. doi 10.1002/anie.201508659
5. *Marcus Y., Hefter G.* // Chem. Rev. 2006. Vol. 106. N 11. P. 4585. doi 10.1021/cr040087x
6. *Hopkins H.P., Jahagirdar D.V., Norman A.B.* // J. Solution Chem. 1979. Vol. 8. N 2. P. 147. doi 0095-9782/79/0200-0147S03.00/0
7. *Xu J.-J., Yi H.-B., Li H.-J., Chen Y.* // Mol. Phys. 2014. Vol. 112. N 12. P. 1710. doi 10.1080/00268976.2013.860244

## Study of Tetraethylammonium and Lithium Chlorides Dissociation in Acetonitrile Solutions

A. A. Vidiakina, N. A. Bogachev, M. Yu. Skripkin, and A. S. Mereshchenko\*

*St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia*

*\*e-mail: a.mereshchenko@spbu.ru*

Received May 27, 2020; revised June 11, 2020; accepted June 15, 2020

Solutions of tetraethylammonium and lithium chlorides in acetonitrile were studied by absorption spectroscopy. It was shown that at concentrations up to 100 mM. tetraethylammonium chloride completely dissociates. The spectrophotometric method was used to determine the association constant of lithium chloride in acetonitrile ( $K_{\text{ass}} = 4800 \text{ M}^{-1}$ ) and to study electronic absorption spectra of the ion pair  $\text{Li}^+\text{Cl}^-$  and  $\text{Cl}^-$  in acetonitrile.

**Keywords:** tetraethylammonium chloride, lithium chloride, association constant