

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
НА ОСНОВЕ АНИОНА БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИД  
С НАНОТРУБКАМИ ГАЛЛУАЗИТА ПО ДАННЫМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ**

Л.М. Раменская, Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова

Людмила Михайловна Раменская (ORCID 0000-0003-1492-8195), Елена Павловна Гришина (ORCID 0000-0001-8693-2930), Надежда Олеговна Кудрякова (ORCID 0000-0002-1721-4422)\*

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Академическая, 1

E-mail: lmr@isc-ras.ru, epg@isc-ras.ru, kno@isc-ras.ru\*

*В данной работе методом ИК-Фурье спектроскопии исследовали взаимодействия в ионогелях состава  $x[X]^+[TFSI]^-/(100-x)HNT$ , где  $[TFSI]^-$  – анион бис(трифторметилсульфонил)имид, катион  $[X]^+ = [BMPip]^+$  (1-бутил-1-метилпиперидиний),  $[BMPyr]^+$  (1-бутил-1-метилпирролидиний) и  $[BMIm]^+$  (1-бутил-3-метylimидазолий),  $HNT$  – нанотрубки галлуазита,  $x = (55,2 \pm 0,5)$  %. Сравнение спектров исходных соединений и полученных ионогелей показало, что характеристическая частота валентных колебаний  $OH$  связей молекул адсорбированной воды, наблюдаемая в спектрах чистого галлуазита, практически исчезает в спектрах ионогелей. Валентные колебания атомов связи  $C-H$  катиона,  $\nu(CH)$ , и валентные колебания атомов связи  $C-F$  группы  $CF_3$  аниона,  $\nu(CF_3)$ , в спектрах ограниченных ионных жидкостей смещаются в область высоких частот на  $1-3\text{ см}^{-1}$ . Отношение интенсивностей асимметричных деформационных колебаний атомов связи  $S=O$  группы  $SO_2$ ,  $I(\delta_{as}^{op}SO_2)/I(\delta_{as}^{ip}SO_2)$ , которые соответствуют двум различным конформационным изомерам аниона, увеличивается на  $(15-19)\%$ . В результате установлено, что молекулы  $H_2O$  галлуазита замещаются молекулами ионной жидкости за счет электростатических взаимодействий катиона с отрицательно заряженной внешней силоксановой ( $-Si-O-Si-$ ) поверхностью нанотрубок и водородных связей ( $CH \cdots OSi$ ), и за счет электростатических взаимодействий аниона с положительно заряженной внутренней алюмогидроксильной ( $-Al-OH$ ) поверхностью и водородных связей ( $CF \cdots HO-Al$ ,  $SO \cdots HO-Al$ ). Ограничение ионной жидкости во внутренней полости  $HNT$  вызывает конформационную перестройку аниона  $[TFSI]^-$ . Полученные результаты имеют фундаментальное значение, вносят определенный вклад в понимание эффектов в ионогелях на основе ионных жидкостей и нанопористых природных минералов и могут быть использованы для разработки квазитвердых электролитов в производстве различных электрохимических устройств.*

**Ключевые слова:** галлуазитовые нанотрубки, ионные жидкости, ИК-спектроскопия, взаимодействие

**INTERACTION OF IONIC LIQUIDS BASED  
ON BIS(TRIFLUOROMETHYLSULFONIL)IMIDE ANION  
WITH HALLOYSITE NANOTUBES ACCORDING TO FT-IR SPECTROSCOPY**

L.M. Ramenskaya, E.P. Grishina, N.O. Kudryakova

Lyudmila M. Ramenskaya (ORCID 0000-0003-1492-8195), Elena P. Grishina (ORCID 0000-0001-8693-2930), Nadezhda O. Kudryakova (ORCID 0000-0002-1721-4422)\*

G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS, Akademicheskaya st., 1, Ivanovo, 153045, Russia

E-mail: lmr@isc-ras.ru, epg@isc-ras.ru, kno@isc-ras.ru\*

*In this work, FT-IR spectroscopy was used to study the interactions in ionogels of the composition  $x[X]^+[TFSI]^-/(100-x)HNT$ , where  $[TFSI]^-$  is the bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion, the cation  $[X]^+ = [BMPip]^+$  (1-butyl-1-methylpiperidinium),  $[BMPyr]^+$  (1-butyl-1-methylpyrrolidinium), and  $[BMIm]^+$  (1-butyl-3-methylimidazolium),  $HNT$  are halloysite nanotubes,  $x = (55.2 \pm 0.5)$  wt. %. A*

*comparison of the spectra of the starting compounds and the resulting ionogels showed that the characteristic frequency of the stretching vibrations of OH bonds of adsorbed water molecules, observed in the spectra of pure halloysite, practically vanishes in the spectra of ionogel sts. The stretching vibrations of the C-H bond atoms of the cation,  $\nu(\text{CH})$ , and the stretching vibrations of the C-F bond atoms of the  $\text{CF}_3$  group of the anion,  $\nu(\text{CF}_3)$ , in the spectra of limited ionic liquids are shifted to the high frequency region by 1-3  $\text{cm}^{-1}$ . The ratio of the intensities of the asymmetric bending vibrations of the S=O bond atoms of the  $\text{SO}_2$  group,  $I(\delta_{as}^{op}\text{SO}_2)/I(\delta_{as}^{ip}\text{SO}_2)$ , which correspond to two different conformational isomers of the anion, increases by (15-19)%. As a result, it was found that the  $\text{H}_2\text{O}$  molecules of halloysite are replaced by molecules of the ionic liquid due to the electrostatic interaction of the cation with the negatively charged outer siloxane ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) surface of the nanotubes and hydrogen bonds ( $\text{CH}\cdots\text{OSi}$ ), and due to the electrostatic interaction of the anion with a positively charged internal aluminol ( $-\text{Al}-\text{OH}$ ) surface and hydrogen bonds ( $\text{CF}\cdots\text{HO}-\text{Al}$ ,  $\text{SO}\cdots\text{HO}-\text{Al}$ ). The restriction of the ionic liquid in the internal cavity of the HNT causes a conformational rearrangement of the  $[\text{TFSI}]^-$  anion. The results obtained are of fundamental importance, make a certain contribution to understanding the effects in ionogels based on ionic liquids and nanoporous natural minerals, and can be used to develop quasi-solid electrolytes in the production of various electrochemical devices.*

**Key words:** halloysite nanotubes, ionic liquids, IR spectroscopy, interaction

**Для цитирования:**

Раменская Л.М., Гришина Е.П., Кудрякова Н.О. Взаимодействие ионных жидкостей на основе аниона бис(трифторметилсульфонил)имид с нанотрубками галлуазита по данным ИК-Фурье спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 36–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6752.

**For citation:**

Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Kudryakova N.O. Interaction of ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide anion with halloysite nanotubes according to FT-IR spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 36–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6752.

**ВВЕДЕНИЕ**

Ионные жидкости (ИЖ), инкорпорированные в природные неорганические минералы, образуют ионогели и рассматриваются как новые наноструктурированные композитные материалы. Они сочетают в себе уникальные свойства ионных жидкостей (термическая устойчивость, высокая проводимость и электрохимическая стабильность, низкие значения температуры плавления, вязкости, давления пара) и твердого носителя (низкая размерность частиц, развитая система пор, большая удельная поверхность, ценовая и природная доступность, экологичность) [1-4]. Ионогели значительно увеличивают потенциал применения ИЖ в качестве квазитвердых электролитов с ионной проводимостью в различных электротехнических устройствах, таких как солнечные батареи, конденсаторы, топливные элементы, литиевые батареи и другие [5-9]. В таких материалах ионная жидкость находится в условиях пространственного ограничения, когда ее молекулы заключены в полости или в узкие межчастичные зазоры пористого материала. Это способствует сильному взаимодействию со стенками ограничивающей матрицы, межмолекулярным и структурным изменениям ограниченной ионной жидкости. В результате ее свойства, в

частности, температуры фазовых переходов и деструкции, подвижность ионов, могут в значительной степени отличаться от свойств объемной ионной жидкости [10-14].

В качестве природных наполнителей используются разнообразные мезопористые кремнеземы [15] (глины), такие как монтмориллонит [16, 17], бентонит [18], галлуазит [19, 20]. Галлуазит, химическая формула  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , представляет собой многослойные нанотрубки (HNTs) с положительно заряженной внутренней поверхностью, образованной из октаэдров  $\text{AlO}_6$ , и отрицательно заряженной внешней поверхностью из тетраэдров  $\text{SiO}_2$  [21]. Нанотрубки имеют длину 300-1500 нм, внутренний и внешний диаметр находятся в пределах 10-30 нм и 40-70 нм, соответственно [22]. Галлуазитовые нанотрубки обладают значительной механической прочностью, экологичностью и биологической совместимостью и в последнее время стали предметом исследований как адсорбенты, системы доставки лекарственных препаратов с контролируемым высвобождением реагентов [23-25].

Целью настоящей работы является изучение взаимодействий в ионогелях, полученных на основе ионных жидкостей и галлуазита. В качестве ионных жидкостей были выбраны соли с анионом

бис(трифторметилсульфонил)имид  $[N(SO_2CF_3)_2]^-$  ( $[TFSI]^-$ ) и катионами 1-бутил-3-метилпиперидиния ( $[BMPip]^+$ ), 1-бутил-3-метилпирролидиния ( $[BMPyr]^+$ ) и 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[BMIm]^+$ ), структурная формула приведена на рис. 1.

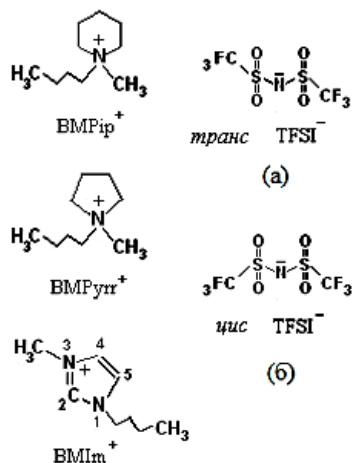


Рис. 1. Структура катионов 1-бутил-1-метилпиперидиния ( $[BMPip]^+$ ), 1-бутил-1-метилпирролидиния ( $[BMPyr]^+$ ), 1-бутил-3-метилимидазолия ( $[BMIm]^+$ ) и аниона бис(трифторметилсульфонил)имида ( $[TFSI]^-$ ); (а) *транс*- и (б) *цис*-изомер  $[TFSI]^-$

Fig. 1. Structure of 1-butyl-1-methylpiperidinium ( $[BMPip]^+$ ), 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ( $[BMPyr]^+$ ), 1-butyl-3-methylimidazolium ( $[BMIm]^+$ ) cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ( $[TFSI]^-$ ) anion; (a) *trans*-isomer of  $[TFSI]^-$ , (б) *cis*-isomer of  $[TFSI]^-$

Согласно литературным данным, эти ионные жидкости имеют близкие Ван-дер-ваальсовы объемы катионов и аниона – приблизительно  $0,22 \text{ нм}^3$  [26–27]. Благодаря большому размеру и внутреннему разделению зарядов, анион  $TFSI^-$  слабо координирован с катионом, поэтому выбранные нами ионные жидкости представляют интерес для получения ионогелей с высокой проводимостью [28–30]. Подвижность концевых  $CF_3$  групп приводит к существованию двух пространственных изомеров аниона. *Транс*-изомер, в котором обе  $CF_3$  группы расположены по разные стороны от мостиковой связи  $S-N-S$  (рис. 1а), является более устойчивой формой, чем *цис*-изомер, когда  $CF_3$  группы расположены по одну сторону от этой связи (рис. 1б). В жидкой фазе оба конформера существуют в равновесии друг с другом, но преобладает *транс*-форма [31]. В качестве метода исследования выбрали метод ИК-спектроскопии – один из информативных и надежных методов исследования структуры, взаимодействий и химических свойств ионных жидкостей, глинистых минералов и их композитов [32, 33].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали галлуазит (HNT),  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  фирмы Sigma-Aldrich, молекулярная масса 294,19 г, плотность 2,53 г/см. Элементный состав, структура и некоторые физико-химические свойства определены нами в предыдущих работах: длина нанотрубок составила около 1 мкм, внешний диаметр не превышал 0,01 мкм, средний внутренний диаметр пор – 7,8 нм, размер частиц 90–280 нм, площадь поверхности  $57 \text{ м}^2/\text{г}$ . По данным порошкового РФА, положение базального пика галлуазита приходится на  $2\Theta = 13,3^\circ$ , что соответствует осушенному галлуазиту  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot H_2O$  с  $d_{001} = 0,75 \text{ нм}$  [17, 18]. Ионные жидкости: 1-бутил-1-метилпиперидиний бис(трифторметилсульфонил)имид, ( $BMPipTFSI$ ) фирмы Aldrich, чистота 97%, содержание воды 0,064%; 1-бутил-1-метилпирролидиний бис(трифторметилсульфонил)имид ( $BMPyrTFSI$ ) фирмы MerckKGaA, химически чистый, содержание воды 0,04%; 1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид, ( $BMImTFSI$ ) фирмы Aldrich, чистота  $\geq 98\%$ , содержание воды 0,035%. Концентрацию воды определяли по методу К. Фишера. Все образцы ионных жидкостей и галлуазита использовались без предварительной очистки, перед применением они выдерживались в вакуумном сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре  $70^\circ \text{C}$ .

Методика приготовления ионогелей описана в работах [18, 34] и включает следующие процедуры: определенные навески исходных компонентов в массовом соотношении ИЖ:HNT = 2:1 перемешивали в герметичном контейнере в течение 1 ч, затем выдерживали там в течение 2 ч. Полученный продукт сушили в вакуумном сушильном шкафу при 0,01 МПа и температуре  $80^\circ \text{C}$  в течение 24 ч, затем центрифугировали в течение 45 мин при скорости вращения 6000 об/мин. После удаления жидкой фазы получали устойчивый ионогель, содержание ионной жидкости (масс. %) составило 54,8, 55,7 и 55,2 соответственно для ионогелей HNT-BMPipTFSI, HNT-BMPyrTFSI и HNT-BMImTFSI.

Спектры полученных ионогелей, исходных ионных жидкостей и галлуазита регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрофотометра VERTEX 80v (Bruker, Германия) в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  при температуре  $20^\circ \text{C}$ , спектральное разрешение прибора не превышало  $0,5 \text{ см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены ИК-Фурье спектры отражения ионогелей в сравнении со спектрами чистых ионных жидкостей и чистого галлуазита. Видно, что спектры всех полученных ионогелей включают полосы исходных компонентов, что доказывает образование композитной наноглины. Наблюдаемые полосы были идентифицированы на основании литературных данных [35-45].

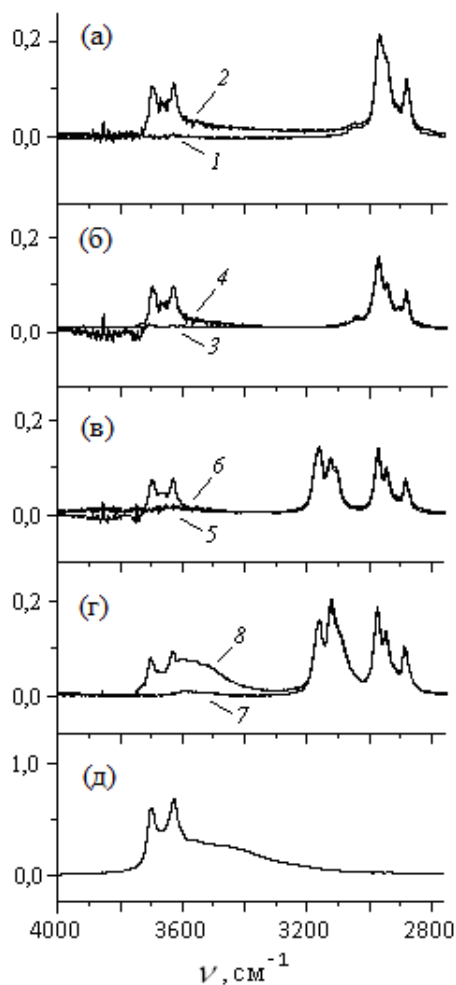


Рис. 2. ИК-Фурье спектры отражения в диапазоне 4000-2800  $\text{cm}^{-1}$  исходной (1, 3, 5, 7) и ограниченной (2, 4, 6, 8) ионной жидкости [X]TFSI: [X] = [BMPIp]<sup>+</sup> (а), [BMPyr]<sup>+</sup> (б), [BMIm]<sup>+</sup> (в), BMImOTf (г) и исходного галлуазита (д)

Fig. 2. IR-Fourier reflection spectra in the range 4000-2800  $\text{cm}^{-1}$  of the original (1) and limited (2) ionic liquid [X]TFSI: [X] = [BMPIp]<sup>+</sup> (а), [BMPyr]<sup>+</sup> (б), [BMIm]<sup>+</sup> (в), BMImOTf (г) and initial halloysite (д)

В высокочастотной области (рис. 2) отчетливо видны два пика, которые соответствуют двум валентным колебаниям  $\nu(\text{Al-OH})$  структурных элементов галлуазита  $\text{Al}_2\text{-OH}$  [41]. В спектре чистой глины (рис. 2д) эти пики центрированы при 3697 и 3622  $\text{cm}^{-1}$  на фоне широкой полосы  $\nu\text{OH}$ , которая

относится к валентным колебаниям  $\text{H-O-H}$  связей адсорбированной воды [42-45]. В спектрах исследуемых ионогелей эта широкая полоса практически исчезает, что свидетельствует о дегидратации глины. Для сравнения на рис. 2г приведены спектры галлуазита, допированного ионной жидкостью BMImOTf. В присутствии гидрофильного трифторметансульфонат-аниона  $[\text{OTf}]^-$  полоса адсорбированной воды сохраняется. В диапазоне 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  наблюдаются несколько перекрывающихся пиков, которые относятся к валентным колебаниям  $\nu\text{CH}$  атомных групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  алифатических циклов и боковых цепей катиона ионных жидкостей. Пики в области 3000-3200  $\text{cm}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями  $\nu\text{CH}$  ароматического кольца катиона имидазола [35-40].

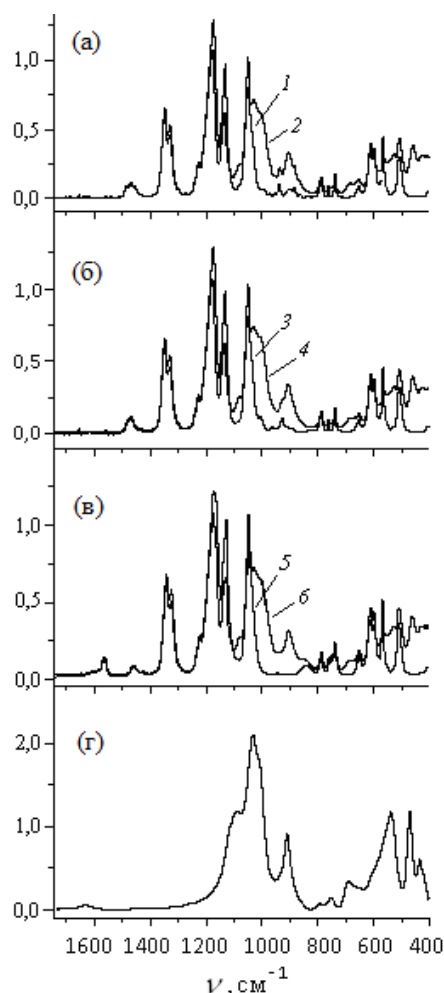


Рис. 3. ИК-Фурье спектры отражения в диапазоне 1700-400  $\text{cm}^{-1}$  исходной (1, 3, 5) и ограниченной (2, 4, 6) ионной жидкости [X]TFSI: [X] = [BMPIp]<sup>+</sup> (а), [BMPyr]<sup>+</sup> (б), [BMIm]<sup>+</sup> (в) и исходного галлуазита (г)

Fig. 3. IR-Fourier reflectance spectra in the range 1700-400  $\text{cm}^{-1}$  of the original (1, 3, 5) and limited (2, 4, 6) ionic liquid [X]TFSI: [X] = [BMPIp]<sup>+</sup> (а), [BMPyr]<sup>+</sup> (б), [BMIm]<sup>+</sup> (в) and initial halloysite (г)

Полосы, вызванные колебаниями атомных групп  $[\text{TFSI}]^-$  аниона, появляются в области  $1700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  (рис. 3 а-в).

Пики при  $1050$  и  $1350\text{ см}^{-1}$  относятся соответственно к симметричным и асимметричным валентным колебаниям атомов  $\text{SO}_2$  группы, полоса около  $600\text{ см}^{-1}$  возникает от асимметричных деформационных колебаний  $\text{SO}_2$ . Пики при  $1170$  и  $1130\text{ см}^{-1}$  и при  $560$  и  $510\text{ см}^{-1}$  относятся соответственно

к асимметричным валентным колебаниям и асимметричным деформационным колебаниям  $\text{CF}_3$ , полоса при  $740\text{ см}^{-1}$  соответствует симметричным валентным колебаниям атомов SNS группы аниона [38–40]. Положения основных полос, наблюдаемых в спектрах исходных ионных жидкостей и ионных жидкостей, захваченных галлуазитом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Колебательные полосы чистой ( $\nu_{\text{bulk}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) и ограниченной ( $\nu_{\text{conf}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) в нанопорах галлуазита ионной жидкости **BMPipTFSI**, **BMPyrrTFSI** и **BMImTFSI**

Table 1. Vibrational bands of pure ( $\nu_{\text{bulk}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) and confined ( $\nu_{\text{conf}}$ ,  $\text{см}^{-1}$ ) ionic liquid **BMPipTFSI**, **BMPyrrTFSI** and **BMImTFSI** by halloysite nanopores

BMPipTFSI		BMPyrrTFSI		BMImTFSI		Отнесение*
$\nu_{\text{bulk}}$	$\nu_{\text{conf}}$	$\nu_{\text{bulk}}$	$\nu_{\text{conf}}$	$\nu_{\text{bulk}}$	$\nu_{\text{conf}}$	
-	-	-	-	3159	3159	$\nu_{\text{s}}(\text{C}^4\text{H})$ , $\nu_{\text{s}}(\text{C}^5\text{H})$ [35–39]
-	-	-	-	3120	3120	$\nu_{\text{as}}(\text{C}^4\text{H})$ , $\nu_{\text{as}}(\text{C}^5\text{H})$ [35–39]
-	-	-	-	3103	3104	$\nu(\text{C}^2\text{H})$ [35–39]
2967	2967	2970	2970	2967	2969	$\nu_{\text{as}}(\text{CH})$ алиф. [35–40]
2943	2945	2943	2943	2941	2942	
2881	2881	2881	2881	2880	2881	$\nu_{\text{s}}(\text{CH})$ алиф. [35–40]
1347	1347	1347	1348	1347	1347	$\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ [38–41]
1329	1329	1329	1330	1329	1330	
1174	1177	1174	1177	1176	1179	$\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ [38–41]
1132	1134	1132	1134	1132	1134	
1050	1151	1050	1150	1051	1151	$\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$ [38–41]
789	789	789	789	789	789	$\delta_{\text{s}}(\text{CF}_3)$ [38–41]
740	740	740	740	739	739	$\nu_{\text{s}}(\text{SNS})$ [38–41]
612	613	612	613	611	612	$\delta_{\text{as}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$ [38–41]
599	599	599	599	599	599	$\delta_{\text{as}}^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ [38–41]
569	569	569	569	568	569	
509	509	509	509	508	508	$\delta_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ [38–41]

Примечание: \*  $\nu$  и  $\delta$  – валентные и деформационные колебания; s и as – симметричные и асимметричные колебания; ip и op – в плоскости и вне плоскости,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^4\text{H}$  и  $\text{C}^5\text{H}$  – связь С-Н соответственно у второго, четвертого и пятого атома углерода ароматического кольца имидазола (рис. 1)

Note: \*  $\nu$  and  $\delta$  – stretching and bending vibrations; s and as are symmetric and asymmetric vibrations; ip and op are in-plane and out-of-plane,  $\text{C}^2\text{H}$ ,  $\text{C}^4\text{H}$  and  $\text{C}^5\text{H}$  are C-H bonds, respectively, at the second, fourth and fifth carbon atom of the aromatic ring of imidazole (Fig. 1)

Из табл. 1 видно, что характеристические частоты исходных и ограниченных ионных жидкостей, в основном, отличаются незначительно. Например, сдвиги валентных колебаний атомов С-Н связей катиона  $\Delta\nu(\text{CH})$  имеют отрицательные значения (синий сдвиг) и не превышают  $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu^i = \nu^i$  исх. компонент -  $\nu^i$  ионгель). Смещения колебаний атомов С-Н связи ионной жидкости в область высоких частот отмечаются в различных ионгелях и объясняются взаимодействием катиона со стенками нанопор [46–48]. Характеристические частоты аниона также показывают синие сдвиги. Смещение до  $-3\text{ см}^{-1}$  наблюдается для валентных колебаний  $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ . Следует отметить из-

менение положения и формы двойной полосы асимметричных деформационных колебаний  $\delta_{\text{as}}(\text{SO}_2)$ . Установлено, что смещение левого пика  $\delta_{\text{as}}^{\text{op}}(\text{SO}_2)$  в высокочастотную область на  $1\text{ см}^{-1}$  сопровождается увеличением его интенсивности ( $I$ ) по отношению к правому пику  $\delta_{\text{as}}^{\text{ip}}(\text{SO}_2)$ , в результате отношение  $I(\delta_{\text{as}}^{\text{op}}\text{SO}_2)/I(\delta_{\text{as}}^{\text{ip}}\text{SO}_2)$  в удерживаемой ионной жидкости увеличивается на (15–19) % по сравнению с чистой ионной жидкостью. Наблюдаемые изменения колебаний атомов  $\text{CF}_3$  и  $\text{SO}_2$  групп указывают на взаимодействие с галлуазитом и на конформационные превращения  $[\text{TFSI}]^-$  аниона [48–50]. Установлено, что при ограничении  $\text{C}_2\text{MImTFSI}$  и  $\text{C}_6\text{MImTFSI}$  ионных жидкостей в порах кремнезема соотношение *цис*-/*транс*-конформеров аниона

смещается в сторону *цис*-изомера [48, 51]. Можно предположить, что в полости нанотрубки галлуазита на алюмоиольной поверхности анионы [TFSI]<sup>-</sup> адсорбируются преимущественно в виде *цис*-конформеров, а в объеме полости они присутствуют в форме *транс*-изомеров.

В низкочастотной области спектра 1800-400 см<sup>-1</sup> поглощают основные атомные группы галлуазита (рис. 3г). Широкая волна в диапазоне 1000-1200 см<sup>-1</sup> включает несколько внутренних пиков,

связанных с валентными колебаниями силановых групп SiO, Si–O–Si, деформационные колебания которых наблюдаются около 700 и 470 см<sup>-1</sup>. Пик при 912 см<sup>-1</sup> относят к деформационным колебаниям атомов алюмоиольной связи Al–OH, индивидуальная широкая полоса около 530 см<sup>-1</sup> характеризует деформационные колебания атомов Al–O–Si [40-44]. Основные полосы чистого и допированного ионными жидкостями галлуазита приведены в табл. 2.

Таблица 2

Колебательные полосы ( $\nu$ , см<sup>-1</sup>) галлуазита чистого (HNT) и допированного ионными жидкостями (HNT-BMPipTFSI, HNT-BMPyrTFSI и HNT-BMImTFSI)

Table 2. Vibrational bands ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>) of halloysite pure (HNT) and doped with ionic liquids (HNT-BMPipTFSI, HNT-BMPyrTFSI and HNT-BMImTFSI)

HNT	HNT-BMPipTFSI	HNT-BMPyrTFSI	HNT-BMImTFSI	Отнесение [40-45]
3697	3698	3698	3698	$\nu(\text{Al-OH})$
3622	3627	3627	3629	$\nu(\text{Al-OH})$
3480	-	-	-	$\nu(\text{H-O-H})$
1012	1005	1005	1007	$\nu(\text{Si-O-Si})$
912	906	907	908	$\delta(\text{Al-OH})$
690	682	684	684	$\delta(\text{SiO})$
536	529	529	529	$\delta(\text{Al-O-Si})$
470	462	462	461	$\delta(\text{Si-O-Si})$

Из табл. 2 видно, что частота  $\nu(\text{Al-OH})$  при 3697 см<sup>-1</sup>, которую относят к валентным колебаниям внутренних атомов OH в слое галлуазита, смещается в область высоких частот на 1 см<sup>-1</sup>. Частота  $\nu(\text{Al-OH})$  при 3622 см<sup>-1</sup>, вызванная валентными колебаниями атомов OH, находящихся на поверхности внутреннего слоя, смещается в высокочастотную область спектра на 5-7 см<sup>-1</sup>. Характеристические частоты валентных и деформационных колебаний атомов Si–O–Si связи смещаются в низкочастотную область спектра соответственно на 5-7 см<sup>-1</sup> и 8-9 см<sup>-1</sup>, частоты деформационных колебаний атомов Al–OH и Al–O–Si связи смещаются в низкочастотную область спектра соответственно на 4-6 см<sup>-1</sup> и 7 см<sup>-1</sup>. Наблюдаемые смещения свидетельствуют о десорбции молекул воды с внутренней и внешней поверхности нанотрубок и о взаимодействии активных центров галлуазита с молекулами ионной жидкости.

#### ВЫВОДЫ

В данной работе проведено изучение взаимодействия ионных жидкостей с различной природой катионов и общим анионом с нанотрубками галлуазита в ионогелях с содержанием дисперсной фазы  $44,8 \pm 0,5\%$  с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Использовали катионы с близкими разме-

рами, что позволило нивелировать формальную зависимость изучаемых взаимодействий от размеров ионов и диаметра полости нанотрубок. Образование ионгелей сопровождается вытеснением связанных в галлуазитовых нанотрубках молекул воды молекулами ионных жидкостей. Бистрифлат анион взаимодействует с положительно заряженной внутренней алюмоиольной (–Al–OH) поверхностью галлуазита за счет электростатических сил и водородных связей (CF<sup>-</sup>···HO–Al, SO<sup>-</sup>···HO–Al). Установлено, что взаимодействие аниона с внутренней поверхностью стенки трубчатой полости галлуазита приводит к стабилизации в приграничном слое *цис*-форм изомеров, при этом очевидно, что взаимодействие аниона с катионом ослабевает. В этом случае соотношение *цис*-/*транс*-изомеров [TFSI]<sup>-</sup> аниона по сравнению с состоянием в чистой ионной жидкости изменяется. Анионы *транс* конформации преобладают в объеме внутреннего пространства нанотрубки [48], где за счет давления стенок нанопоры и эффекта сжатия ИЖ в малом объеме взаимодействие аниона и катиона может усиливаться [52]. Так как в целом ионные жидкости диссоциированы [29], катионы, по мере компенсации положительного заряда стенки от взаимодействия с анионами, могут частично входить в полость нанотрубки галлуазита. Однако их пре-

имущественная локализация происходит на внешней поверхности нанотрубок, где они взаимодействуют с отрицательно заряженной внешней силоксановой (Si–O–Si) поверхностью галлуазита за счет электростатических сил и водородных связей (CH $\cdots$ OSi) и формируют слои и каналы проводящей ионной жидкости [20].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-12012 мк и Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № АААА-А21-121011490059-5.*

*Авторы выражают благодарность Центру совместного использования научного оборудования «Верхневолжский центр физико-химических исследований».*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.*

*This work was funded by the Russian Foundation for Basic Research, project No. 18-29-12012 mk and by State Assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation No. АААА-А21-121011490059-5.*

*This work was supported by the Russian Academy of Sciences. The authors gratefully acknowledge to the center for joint use of scientific equipment “The upper Volga region centre of physico-chemical research”.*

*The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.*

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Le Bideau J., Viau L., Vioux A.** Ionogels, ionic liquid based hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 907-925. DOI: 10.1039/c0cs00059k.
2. **Zhang S., Zhang J., Zhang Y., Deng Y.** Nanoconfined Ionic Liquids. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. N 10. P. 6755-6833. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00509.
3. **Dong K., Liu X., Dong H., Zhang X., Zhang S.** Multiscale Studies on Ionic Liquids. *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 6636-6695. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00776.
4. **Ueno K., Hata K., Katakabe T., Kondoh M., Watanabe M.** Nanocomposite Ion Gels Based on Silica Nanoparticles and an Ionic Liquid: Ionic Transport, Viscoelastic Properties, and Microstructure. *J. Phys. Chem. B.* 2008. V. 112. P. 9013-9019. DOI: 10.1021/jp8029117.
5. **Agafonov A.V., Grishina E.P.** Nanocomposites of Inorganic Oxides with Ionic Liquids. Synthesis, Properties, Application (Review). *Rus. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 13. P. 1641-1648. DOI: 10.1134/S0036023619130023.
6. **Chen X., Put B., Sagara A., Gandrud K., Murata M., Steele J.A., Yabe H., Hantschel T., Roeffaers M., Tomiyama M., Arase H., Kaneko Yu., Shimada M., Mees M., Vereecken P.M.** Silica gel solid nanocomposite electrolytes with interfacial conductivity promotion exceeding the bulk Li-ion conductivity of the ionic liquid electrolyte filler. *Sci. Adv.* 2020. V. 6. N 2. P. eaav3400. DOI: 10.1126/sciadv.aav3400.
7. **He Z., Alexandridis P.** Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. V. 17. P. 18238-18261. DOI:10.1039/c5cp01620g.
8. **Verma Y.L., Tripathi A.K., Shalu N., Singh V.K., Balo L., Gupta H., Singh S.K., Singh R.K.** Preparation and properties of titania based ionogels synthesized using ionic liquid 1-ethyl-3-methyl imidazolium thiocyanate. *Mater. Sci. Eng. B.* 2017. V. 220. P. 37-43. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.03.010.
9. **Borghi F., Podest A.** Ionic liquids under nanoscale confinement. *Adv. Phys.: X.* 2020. V. 5. N 1. P. 1736949. DOI: 10.1080/23746149.2020.1736949.
10. **Chen S., Wu G., Sha M., Sha M., Huang S.** Transition of ionic liquid [bmim][PF $_6$ ] from liquid to high-melting-point crystal when confined in multiwalled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 2416-2417. DOI: 10.1021/ja067972c.
11. **Im J., Cho S.D., Kim M.H., Jong Y.M., Kim H.S., Park H.S.** Anomalous thermal transition and crystallization of ionic liquids confined in graphene multilayers. *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 2015-2017. DOI: 10.1039/c2cc16367e.
12. **Comtet J., Niguès A., Kaiser V., Kaiser V., Coasne B., Bocquet L.** Nanoscale capillary freezing of ionic liquids confined between metallic interfaces and the role of electronic screening. *Nat. Mater.* 2017. V. 16. N 6. P. 634-639. DOI: 10.1038/nmat4880.
13. **Hazelbaker E.D., Guillet-Nicolas R., Thommes M.** Influence of confinement in mesoporous silica on diffusion of a mixture of carbon dioxide and an imidazolium-based ionic liquid by high field diffusion NMR. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. V. 206. P. 177-183. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.12.005.
14. **Iacob C., Sangoro J.R., Papadopoulos P., Schubert T., Naumov S., Valiullin R., Karger J., Kremer F.** Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes. *Phys Chem Chem Phys.* 2010. V. 12. P. 13798-13803. DOI: 10.1039/c004546b.
15. **Долнина Е.С., Парфенюк Е.В.** Деформационные свойства гидрогелевых композитов  $\alpha$ -липоевой кислоты с коллоидным диоксидом кремния. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2022. Т. 65. Вып 8. С. 55-61. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6671. **Dolinina E.S., Parfenyuk E.V.** Deformation properties of hydrogel composites of  $\alpha$ -lipoic acid with colloid silica *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 55-61 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6671.
16. **Alekseeva O., Noskov A., Grishina E., Ramenskaya L., Kudryakova N., Ivanov V., Agafonov A.** Structural and Thermal Properties of Montmorillonite/Ionic Liquid Composites. *Materials.* 2019. V. 12. P. 2578. DOI: 10.3390/ma12162578.
17. **Takahashi C., Shirai T., Fuji M.** Study on intercalation of ionic liquid into montmorillonite and its property evaluation. *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 135. P. 681-686. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2012.05.044.
18. **Agafonov A.V., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Grishina E.P.** Composite nanomaterials based on 1-butyl-3-methylimidazolium dicianamide and clays. *Arab. J. Chem.* 2020. V. 13. P. 9090-9104. DOI: 10.1016/j.arabjc.2020.10.033.
19. **Zhao N., Liu Y., Zhao X., Song H.** Liquid crystal self-assembly of halloysite nanotubes in ionic liquids: a novel soft nanocomposite ionogel electrolyte with high anisotropic ionic conductivity and thermal stability. *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 1545-1554. DOI: 10.1039/c5nr06888f.

20. **Agafonov A.V., Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Kraev A.S., Shibaeva V.D.** Ionogels: Squeeze flow rheology and ionic conductivity of quasi-solidified nanostructured hybrid materials containing ionic liquids immobilized on halloysite. *Arab. J. Chem.* 2022. V. 15. P. 103470. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103470.
21. **Veerabadrán N.G., Price R.R., Lvov Y.M.** Clay nanotubes for encapsulation and sustained release of drugs. *Nano: Brief Rep. Rev.* 2007. V. 2. N 2. P. 115-120. DOI: 10.1142/S1793292007000441.
22. **Ma W., Wu H., Higaki Y., Takahara A.** Halloysite Nanotubes: Green Nanomaterial for Functional Organic-Inorganic Nanohybrids. *Chem. Rec.* 2018. V. 18. P. 986-999. DOI: 10.1002/tcr.201700093.
23. **Yuan J.L., Luo Y.F., Zhong B.C., Hu D.C., Jia Z.X., Jia D.M.** Enhanced interfacial interaction and antioxidative behavior of novel halloysite nanotubes/silica hybrid supported antioxidant in styrene-butadiene rubber. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 441. P. 798-806. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.02.086.
24. **Qin L., Zhao Y., Liu J., Hou J., Zhang Y., Wang J., Zhu J., Zhang B., Lvov Y., Van der Bruggen B.** Oriented Clay Nanotube Membrane Assembled on Microporous Polymeric Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2016. V. 8. P. 34914-34923. DOI: 10.1021/acsami.6b12858.
25. **Wan X.Y., Zhan Y.Q., Zeng G.Y., He Y.** Nitrile functionalized halloysite nanotubes/poly(arylene ether nitrile) nanocomposites: Interface control, characterization, and improved properties. *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 393. P. 1-10. DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.148.
26. **Beichel W., Eiden P., Krossing I.** Establishing consistent van der Waals volumes of polyatomic ions from crystal structures. *ChemPhysChem.* 2013. V. 14. N 14. P. 3221-3226. DOI: 10.1002/cphc.201300659.
27. **Marcus Y.** Ionic and molar volumes of room temperature ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2015. V. 209. P. 289-293. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.06.015.
28. **Housaindokht M.R., Hosseini H.E., Sadeghi Googheri M.S., Monhemi H., Najafabadi R.I., Ashraf N., Gholizadeh M.** Hydrogen bonding investigation in 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids from density functional theory and atoms-in-molecules methods. *J. Mol. Liquids.* 2013. V. 177. P. 94-101. DOI: 10.1016/j.molliq.2012.10.006.
29. **Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Kudryakova N.O.** Physico-chemical features of short-chain 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ionic liquids containing equilibrium water absorbed from air. *J. Mol. Liq.* 2018. V. 272. P. 759-765. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.005.
30. **Best A.S., Bhatt A.I., Hollenkamp A.F.** Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)imide Anion: Electrochemical Properties and Applications in Battery Technology. *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. N 8. P. A903-A911. DOI: 10.1149/1.3429886.
31. **Lassegues J.C., Grondin J., Holomb R., Johansson P.** Raman and ab initio study of the conformational isomerism in the 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid. *J. Raman Spectrosc.* 2007. V. 38. P. 551-558. DOI: 10.1002/jrs.1680.
32. **Madejova J.** FTIR techniques in clay mineral studies. *Vib. Spectrosc.* 2003. V. 31. P. 1-10. DOI: 10.1016/S0924-2031(02)00065-6.
33. **Shi F., Deng Y.** Abnormal FT-IR and FTRaman spectra of ionic liquids confined in nano-porous silica gel. *Spectrochim. Acta Part A.* 2005. V. 62. P. 239-244. DOI: 10.1016/j.saa.2004.12.031.
34. **Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Kudryakova N.O., Vagin K.V., Kraev A.S., Agafonov A.V.** Composite nanomaterials based on 1-butyl-3-methylimidazolium dicianamide and clays. *J. Mater. Res. Technol.* 2019. V. 8. P. 4387-4398. DOI: 10.1016/j.jmrt.2019.07.050.
35. **Vitucci F.M., Trequattrini F., Palumbo O., Brubach J.-B., Roy P., Paolone A.** Infrared spectra of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide based ionic liquids: Experiments and DFT simulations. *Vib. Spectrosc.* 2014. V. 74. P. 81-87. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.07.014.
36. **Katsyuba S.A., Zvereva E.E., Vidiš A., Dyson P.J.** Application of Density Functional Theory and Vibrational Spectroscopy Toward the Rational Design of Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A.* 2007. V. 111. P. 352-370. DOI: 10.1021/jp064610i.
37. **Heimer N.E., Del Sesto R.E., Meng Z., Wilkes J.S., Carper W.R.** Vibrational spectra of imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 2006. V. 124. P. 84-95. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.08.004.
38. **Moschovi A.M., Ntais S., Dracopoulos V., Nikolakis V.** Vibrational spectroscopic study of the Sprotic ionic liquid 1-H-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide. *Vib. Spectrosc.* 2012. V. 63. P. 350-359. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.08.006.
39. **Shukla M., Noothalapati H., Shigeto S., Saha S.** Importance of weak interactions and conformational equilibrium in N-butyl-N-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide room temperature ionic liquids: Vibrational and theoretical studies. *Vib. Spectrosc.* 2014. V. 75. P. 107-117. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.10.006.
40. **Rey I., Johansson P., Lindgren J., Lassègues J.C., Grondin J., Serva L.** Spectroscopic and Theoretical Study of (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (TFSI<sup>-</sup>) and (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH (HTFSI). *J. Phys. Chem. A.* 1998. V. 102. P. 3249-3258. DOI: 10.1021/jp980375v.
41. **Szczepanik B., Słomkiewicz P., Garnuszek M., Czech K., Banaś D., Kubala-Kukuś A., Stabrawa I.** The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. *J. Mol. Struct.* 2015. V. 1084. P. 16-22. DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.12.008.
42. **Kloproge J.T.** Characterisation of Halloysite by Spectroscopy. In: *Developments in Clay Science*. Chap. 6. 2016. V. 7. P. 115-136. DOI: 10.1016/B978-0-08-100293-3.00006-6.
43. **Yuan P.** Thermal-Treatment-Induced Deformations and Modifications of Halloysite. In: *Developments in Clay Science*. Chap. 7. 2016. V. 7. P. 137-166. DOI: 10.1016/B978-0-08-100293-3.00007-8.
44. **Cheng H., Frost R.L., Yang J., Liu Q., He J.** Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite. *Spectrochim. Acta, Part A.* 2010. V. 77. P. 1014-1020. DOI: 10.1016/j.saa.2010.08.039.
45. **Zhao N., Liu Y., Zhao X., Song H.** Liquid crystal self-assembly of halloysite nanotubes in ionic liquids: a novel soft nanocomposite ionogel electrolyte with high anisotropic ionic conductivity and thermal stability. *Nanoscale.* 2016. V. 8. P. 1545-1554. DOI: 10.1039/c5nr06888f.
46. **Kim N.H., V. Malhotra S., Xanthos M.** Modification of cationic nanoclays with ionic liquids. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006. V. 96. P. 29-35. DOI: 10.1016/J.MICROMESO.2006.06.017.
47. **Singh M.P., Singh K.R., Chandra S.** Properties of Ionic Liquid Confined in Porous Silica Matrix. *ChemPhysChem.* 2010. V. 11. P. 2036-2043. DOI: 10.1002/cphc.200900983.



48. **Verma Y.L., Singh R.K.** Conformational States of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in Bulk and Confined Silica Nanopores Probed by Crystallization Kinetics Study. *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 24381-24392. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b06672.
49. **Paulechka Y.U., Kabo G.J., Blokhin A.V., Shaplov A.S, Lozinskaya E.I., Golovanov D.G., Lyssenko K.A., Korlyukov A.A., Vygodskii Y.S.** IR and X-ray Study of Polymorphism in 1-alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imides. *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 9538-9546. DOI: 10.1021/jp903702c.
50. **Fujii K., Fujimori T., Takamuku T., Kanzaki R., Umebayashi Y., Ishiguro S.** Conformational Equilibrium of Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Anion of a Room-Temperature Ionic Liquid: Raman Spectroscopic Study and DFT Calculations. *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 8179-8183. DOI: 10.1021/jp0612477.
51. **Nayeri M., Aronson M.T., Bernin D., Chmelka B.F., Martinelli A.** Surface effects on the structure and mobility of the ionic liquid C6C1ImTFSI in silica gels. *Soft Matter*. 2014. V. 10. P. 5618-5627. DOI: 10.1039/c4sm00642.
52. **Ramenskaya L.M., Grishina E.P.** Intensification phenomenon of weak ionic interactions of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid macro-dispersed in poly(methyl methacrylate): FTIR spectroscopic evidence. *J. Mol. Liq.* 2016. V. 218. P. 133-137. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.02.037.

*Поступила в редакцию 26.09.2022*

*Принята к опубликованию 13.10.2022*

*Received 26.09.2022*

*Accepted 13.10.2022*