

УДК 544.6.018.42-14

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА БИС(ТРИФТОРМЕТИЛСУЛЬФОНИЛ)ИМИДНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2019 г. Е. П. Гришина^{a, b, *}, Н. О. Кудрякова^{a, **}, Л. М. Раменская^a, Ю. А. Фадеева^a

^aИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^bИвановский государственный химико-технологический университет
просп. Шереметевский, 7, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: epg@isc-ras.ru

**e-mail: kno@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 25.10.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 19.04.2019 г.

Методами вискозиметрии, кондуктометрии, денсиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии изучены физико-химические характеристики и показано влияние природы катиона (1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{BuMeIm}]^+$, N-бутилметилпирролидиния $[\text{BuMePyr}]^+$ и метилтриоктиламмония $[\text{MeOsc}_3\text{Am}]^+$) на транспортные свойства бис(трифторметилсульфонил)имидных ионных жидкостей (ИЖ). Показано, что ИЖ, образованные катионами – циклическими аминами ($[\text{BuMeIm}]^+$ и $[\text{BuMePyr}]^+$), имеют близкие значения и температурные зависимости вязкости и электропроводности. Катион $[\text{MeOsc}_3\text{Am}]^+$ предопределяет иную структуру ИЖ и, таким образом, существенное отличие изученных транспортных свойств расплава. Для солей $[\text{BuMeIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и $[\text{MeOsc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]$ при 293 К получены следующие значения транспортных характеристик: вязкость 57.7, 88.1 и 726.5 мПа·с; удельная электропроводность 0.376, 0.252 и 0.005 См м⁻¹; энергия активации удельной электропроводности 21, 21 и 35 кДж моль⁻¹; степень “ионности” 0.92, 0.94 и 1.00 соответственно. С использованием уравнения Вогеля–Фулчера–Таммана на основании температурных зависимостей удельной электропроводности и вязкости рассчитаны идеальные температуры стеклования исследуемых жидкостей. В области положительных температур установлена линейная корреляция между электропроводностью и объемом катиона изученных ионных жидкостей.

Ключевые слова: ионные жидкости, 1-бутил-3-метилимидазолий, 1-бутил-1-метилпирролидиний, метилтриоктиламмоний, бис(трифторметилсульфонил)имиды, вязкость, электропроводность

DOI: 10.1134/S0424857019100050

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости (ИЖ), представляющие собой соли с температурой плавления ниже 100°C, в настоящее время являются активно изучаемой обширной группой соединений, состоящих из крупного асимметричного органического катиона и крупного неорганического или органического аниона. Многообразие реализованных с помощью органического синтеза комбинаций катион–анион с присущими им особенностями делает возможным подбор ИЖ, наиболее подходящих для тех или иных практических задач. Наиболее типичными представителями ИЖ являются соли с катионами, образованными циклическими аминами – ароматическими (катионы

N-алкилпиридиния, N,N'-диалкилимидазолия) и насыщенными (катионы N,N'-диалкилпирролидиния, N-алкилпиперидиния), соли тетраалкиламмония [1, 2].

Существует большой интерес к изучению жидкой фазы таких солей. Было обнаружено, что в жидкой соли существует значительное упорядочение заряда, а локальный порядок в жидкости и твердом состоянии очень схож [3]. Физико-химические свойства ионных жидкостей в значительной степени определяются химической природой, строением и взаимодействием анионов и катионов. Такие низкотемпературные расплавы солей рассматриваются как сеть катионов и анионов, которые взаимодействуют не только через

электростатические силы, но также образуют расширенную водородную связь [4].

Изменение параметров катиона, например увеличение длины цепи алкильного заместителя в катионах, непосредственно влияет на физико-химические свойства ИЖ – вязкость, электропроводность, плотность, химико-термическую и электрохимическую устойчивость [5–10]. Ослабленное взаимодействие громоздких анионов с крупными асимметричными катионами приводит к снижению температуры плавления солей.

Многokrратно показано, что химическая природа катиона и аниона определяет гидрофильно-гидрофобные свойства ИЖ. Гидрофильность солей обычно регулируют подбором аниона, причем галоидные ионы сообщают этим соединениям повышенную гидрофильность [11–14]. Галоидные соли, находящиеся в равновесии с атмосферной влагой, могут содержать более 10 мас. % воды [15–17]. Напротив, гидрофобные ИЖ в подобных условиях содержат примесь воды в количестве не более долей % [10, 18, 19]. Например, содержание примеси воды в N,N'-диалкилимидазольных ионных жидкостях с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом ($[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^- = [\text{Tf}_2\text{N}]^-$), находящихся в условиях равновесия с атмосферной влагой, не превышает десятых долей мас. % при обычных условиях (комнатная температура, относительная влажность воздуха 60%) [10], благодаря чему они имеют важное практическое преимущество – низкую коррозионную активность [20, 21]. Гидрофобные ИЖ удобны в использовании, так как не требуют постоянного контроля содержания примеси воды при неизменных влажности и температуре воздуха.

Анион $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ обычно считается слабо координирующим, а делокализация отрицательного заряда вдоль SNS-ядра иона, которое дополнительно защищено стерическими элементами с атомами сульфонильного кислорода и группами трифторметана, снижает катион-анионные взаимодействия в солях с этим анионом [22]. Ионные жидкости N,N'-диалкилимидазолия, N,N'-диалкилпирролидиния с $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ – являются предметом многочисленных исследований, в частности применительно к электрохимическим процессам и устройствам [23–25], так как имеют достаточно высокую электропроводность и широкий температурный интервал жидкого состояния. Некоторые соли метилтриалкиламмония с анионом $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ также находятся в жидком состоянии при комнатной температуре, изучены значительно меньше, но перспективны как реакционные среды [9, 26]. Представляет интерес в одиночных экспериментальных условиях установить влияние структурных особенностей перечисленных катионов на практически важные физико-химические свойства бис(трифторметилсульфонил)имид-

ных ИЖ. Поэтому в данной работе были проведены сопоставительные исследования температурного поведения вязкости и электропроводности солей 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-бутил-1-метилпирролидиния и метилтриоктиламмония с анионом $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, а также рассмотрено влияние примеси воды на удельную электропроводность перечисленных ионных жидкостей. Расширенный температурный диапазон исследований позволяет, с одной стороны, выявить нижнюю температурную границу практического применения этих солей, с другой стороны, показать влияние выбираемого температурного диапазона на результаты расчета идеальной температуры стеклования исследуемых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были изучены ионные жидкости – соли с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ и катионами 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{BuMeIm}]^+$ (Merck, $\geq 99\%$), 1-бутил-1-метилпирролидиния $[\text{BuMePyr}]^+$ (Merck, $\geq 98\%$) и метилтриоктиламмония $[\text{MeOc}_3\text{Am}]^+$ (ABCRC, $\geq 99\%$). Содержание примеси воды определяли методом амперометрического титрования по К. Фишеру. Оно составляло 0.04 и 0.24 мас. % для $[\text{BuMeIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 0.04 и 0.13 мас. % для $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и 0.13 мас. % для $[\text{MeOc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Ионные жидкости с наименьшим содержанием примеси воды представляли собой соли, поставленные производителем. Увеличения концентрации H_2O достигали путем экспозиции образцов на воздухе. Насыщение ионных жидкостей атмосферной влагой происходило при комнатной температуре (296 ± 1 К) и относительной влажности воздуха 60%. Все исследуемые образцы ИЖ хранили в герметично закрытых сосудах в сухом боксе.

Электропроводность ионных жидкостей измеряли в герметичной кондуктометрической ячейке с гладкими платиновыми электродами при помощи измерителя иммитанса E 7-20 в диапазоне частот переменного тока 1–100 кГц, напряжение на ячейке 10 мВ, точность измерения не ниже 0.2%. Постоянную кондуктометрической ячейки определяли с использованием 0.01 М раствора KCl [27]. Измерения электропроводности проводили в диапазоне от 233 до 353 К, температуру в ячейке поддерживали при помощи жидкостного криотермостата LIOP FT с точностью ± 0.2 К. При измерении электропроводности ионных жидкостей было отмечено, что длительное термостатирование образцов в области отрицательных температур приводило к замерзанию ионных жидкостей в межэлектродном пространстве кондуктометрической ячейки: $[\text{MeOc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]^-$

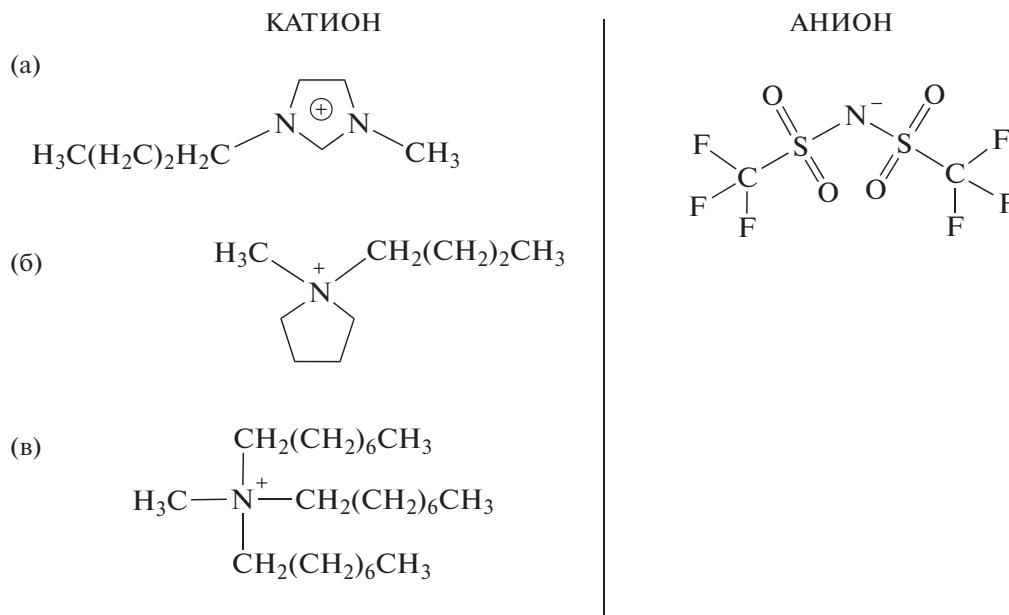


Рис. 1. Структурные формулы бис(трифторметилсульфонил)имид-аниона $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ и катионов: 1-бутил-3-метилимидазолия $[\text{BuMeIm}]^+$ (а), 1-бутил-1-метилпирролидиния $[\text{BuMePyr}]^+$ (б) и метилтриоктиламмония $[\text{MeOc}_3\text{Am}]^+$ (в).

при $T < 253$ К, $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ – при $T < 243$ К, $[\text{BuMeIm}][\text{Tf}_2\text{N}]$ – при $T < 233$ К.

Динамическую вязкость (η) ионных жидкостей измеряли с помощью программируемого ротационного вискозиметра Brookfield DVII+, точность измерений $\pm 1\%$. Температурный диапазон измерений 283–353 К.

Плотность (ρ), которая была использована для пересчета удельной электропроводности (κ) в мольярную (Λ) и в данной статье не обсуждается, определяли с помощью денсиметра Anton Paar DMA 4500. Температурный диапазон измерений от 283 до 353 К. Погрешность определения величины ρ составляет 5×10^{-5} г см $^{-3}$.

Также была определена температура стеклования (T_g) ИЖ (дифференциальный сканирующий калориметр NETZCH DSC 204 F1, материал капсулы Al, масса образца ≈ 20 мг, нагрев в атмосфере N_2 от -110 до $+100^\circ\text{C}$, скорость нагрева 10°C мин $^{-1}$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены структурные формулы аниона $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ и катионов исследованных соединений. Катионы являются производными ароматического циклического амина $[\text{BuMeIm}]^+$ (а), насыщенного циклического амина $[\text{BuMePyr}]^+$ (б) и катиона аммония $[\text{MeOc}_3\text{Am}]^+$ (в). Некоторые физико-химические параметры рассматриваемых объектов, включая полученные в данной работе, в сопоставлении с литературными данными приведены в табл. 1. Следует отметить, что

различие полученных значений и литературных данных обусловлено различным содержанием примеси воды.

Плотность $[\text{MeOc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ожидаемо существенно ниже, чем плотность ионных жидкостей с циклическими катионами, что является следствием разветвленной структуры и длинноцепных алкильных заместителей в катионе $[\text{MeOc}_3\text{Am}]^+$ [9]. При возрастании температуры плотность исследованных ИЖ линейно снижается, но наклон зависимостей $\rho(T)$ неодинаков, и величина $\Delta\rho/\Delta T$ уменьшается при увеличении объема катиона.

Вязкость η и электропроводность κ . Температурные зависимости динамической вязкости и удельной электропроводности исследуемых ИЖ в координатах Аррениуса представлены на рис. 2.

В области повышенных температур эти зависимости линейны. Нелинейность при расширении температурного диапазона исследований обусловлена склонностью ионных жидкостей к стеклованию при охлаждении. Вязкость $[\text{MeOc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]$ существенно выше, а электропроводность, соответственно, ниже, чем у двух других изученных солей. При 423 К удельная электропроводность ионной жидкости $[\text{MeOc}_3\text{Am}][\text{Tf}_2\text{N}]$ на порядок ниже, чем у $[\text{BuMePyr}][\text{Tf}_2\text{N}]$, причем это различие быстро нарастает при понижении температуры и при 253 К превышает 2 порядка. Расчет эффективной энергии активации электропроводности для линейных участков зависимостей $\lg\kappa - T^{-1}$ также показал существенное отличие значений для ИЖ с катионами – циклическими аминами и с

Таблица 1. Некоторые физико-химические свойства исследуемых ионных жидкостей

Физико-химический параметр	[BuMeIm][Tf ₂ N] (0.24 мас. % H ₂ O)	[BuMePyrr][Tf ₂ N] (0.04 мас. % H ₂ O)	[MeOс ₃ Am][Tf ₂ N] (0.13 мас. % H ₂ O)
Молярная масса, г моль ⁻¹	419.4	422.4	422.4
Объем катиона, Å ³	150 ^[28] 153 ^[29]	167 ^[28] 169 ^[30]	221 ^[9]
ρ _(293 К) , г см ⁻³	1.4379 1.43927 ^[31] 1.43889 ^[32]	1.3986 1.399 ^[24] 1.409 ^[33]	1.1056 1.1098 ^[9] 1.1048 ^[34]
M _(293 К) , моль см ⁻³	3.430	3.310	1.705
κ _(293 К) , См м ⁻¹	0.3755 0.39 ^[35]	0.2515 0.22 ^[18]	0.0046
η _(293 К) , мПа с	57.7 52 ^[35]	88.1 89 ^[18]	726.5
*T ₀ ^κ , К (расчет)	161.3 ± 8.1 164.22 ^[36] 178.2 ^[37] 178 ± 2 ^[28]	167.4 ± 4.2 151.44 ^[36] 171 ± 1 ^[28]	152.6 ± 2.3
*T ₀ ^η , К (расчет)	157.6 ± 4.4 154.99 ^[36] 180 ± 2 ^[37] 180 ± 2 ^[28]	170.7 ± 11.9 148.54 ^[36] 181 ± 3 ^[28]	161.6 ± 2.2
T _g , К	185 186 ^[28]	190 182 ^[24] 190 ^[28]	186
α	0.92 0.92 ^[36]	0.94 0.91 ^[36]	1

*Интервал температур для расчета значений T₀ составляет 283–353 К для [BuMeIm][Tf₂N] и 293–353 К для [BuMePyrr][Tf₂N] и [MeOс₃Am][Tf₂N].

тетраалкиламмоний-катионом: 21 и 35 кДж моль⁻¹ соответственно.

К полученным температурным зависимостям электропроводности и динамической вязкости применимо уравнение Вогеля–Фулчера–Таммана (VFT) для суперохлажденных и стеклующихся систем [38, 39]:

$$\kappa = \kappa_0 \exp\left[-k_\kappa / (T - T_0^\kappa)\right],$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left[k_\eta / (T - T_0^\eta)\right],$$

где κ₀ и η₀ – предельные электропроводность и вязкость соответственно, k_κ и k_η – константы, связанные с энергией активации Аррениуса для электропроводности и вязкости соответственно, T₀ – идеальная температура стеклования. Рассчи-

танные значения T₀^κ и T₀^η зависят от выбранного интервала температур [2, 10], но всегда ниже экспериментально найденных значений температуры стеклования T_g. Для исследуемых ИЖ и выбранного диапазона температур (283–353 К) от-

ношение T₀/T_g составляет 0.85–0.87 для [BuMeIm][Tf₂N], 0.88–0.90 для [BuMePyrr][Tf₂N] и 0.77–0.82 для [MeOс₃Am][Tf₂N] (табл. 1); согласно литературным данным, в большинстве случаев T₀/T_g ≈ 0.75 [2]. Следует отметить, что для [MeOс₃Am][Tf₂N] особенно заметно влияние выбранного для расчета температурного диапазона на величину T₀. Так, для диапазонов температур 283–423, 283–353 и 243–293 К расчетная величина T₀^κ составляет 141, 153 и 184 К соответственно.

При этом величина T₀^κ, рассчитанная по данным, охватывающим область умеренных положительных и отрицательных температур, дает значение, максимально приближенное к экспериментально найденной величине T_g = 186 К.

Хорошо известно, что с увеличением содержания воды электропроводность ИЖ возрастает (рис. 3а). Но величина Δκ = κ₂ – κ₁ (здесь κ₁ и κ₂ – значения удельной электропроводности с меньшим и большим содержанием примеси воды, со-

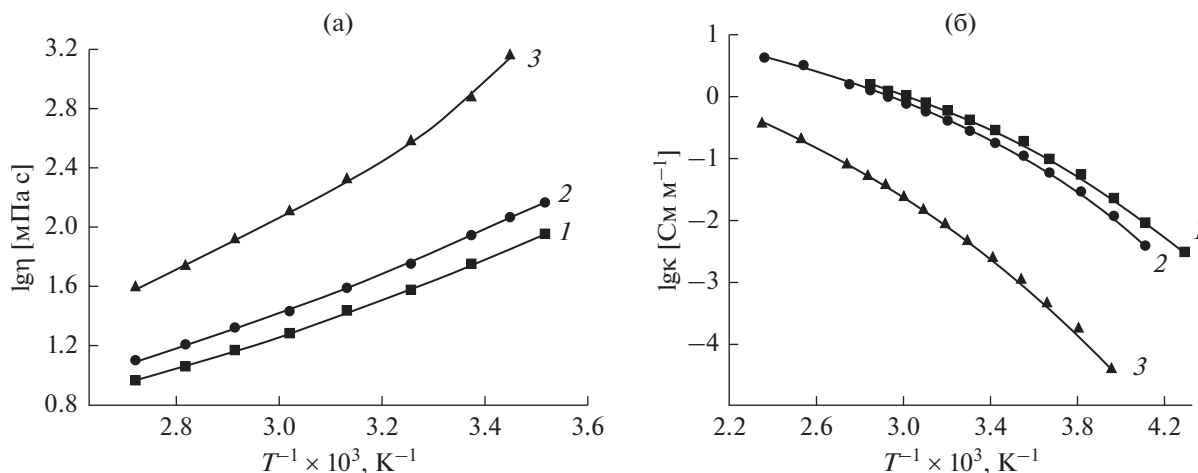


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости (а) и удельной электропроводности (б) ионных жидкостей [BuMeIm][Tf₂N] (1, 0.24 мас. % H₂O), [BuMePyr][Tf₂N] (2, 0.04 мас. % H₂O) и [MeOc₃Am][Tf₂N] (3, 0.13 мас. % H₂O).

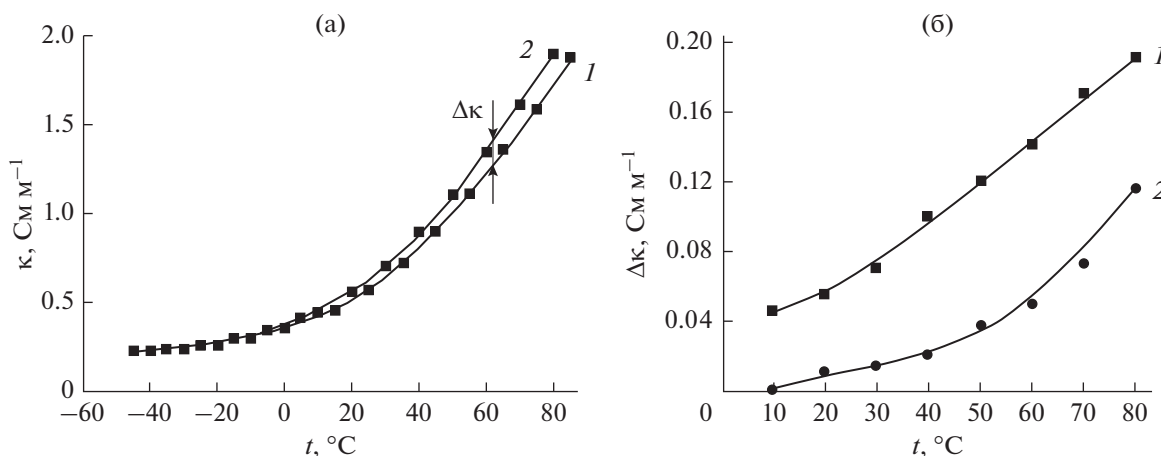


Рис. 3. Температурная зависимость: (а) величины κ для ионных жидкостей [BuMeIm][Tf₂N] (1) с содержанием примеси воды 0.04 мас. % (1) и 0.24 мас. % (2); (б) $\Delta \kappa$ для ионных жидкостей (1, в соответствии с рис. (а)) [BuMeIm][Tf₂N] и [BuMePyr][Tf₂N] (2) с содержанием примеси воды 0.04 и 0.13 мас. %.

ответственно) стремится к нулю при понижении температуры и сильно возрастает в области повышенных температур. При сравнительно малом содержании воды в расплаве ее влияние ограничивается только областью положительных температур (рис. 3б).

Правило Вальдена. К ионным жидкостям применимо дробное правило Вальдена $\Lambda \eta^\alpha = \text{const}$, где Λ – молярная электропроводность, α – показатель степени, который для этого класса органических соединений, как правило, немного отличается от 1. Величина α характеризует степень “ионности” ИЖ, и значение $\alpha < 1$ является следствием образования ионных ассоциатов в них [10, 15, 40]. Значения Λ в диапазоне температур 293–353 К рассчитывали по формуле $\Lambda = \kappa M / \rho$, где M – молекулярная масса ИЖ. Зависимости

молярной электропроводности Λ от текучести ($1/\eta$) в логарифмических координатах (рис. 4), на основе которых были получены значения α , расположены ниже “идеальной” линии с наклоном $\alpha = 1$, характерной для разбавленного раствора KCl [36].

Величина $\alpha < 1$ для [BuMeIm][Tf₂N] ($\alpha = 0.92$, совпадает с литературными данными [36]) и для [BuMePyr][Tf₂N] ($\alpha = 0.94$), то есть эти ИЖ характеризуются близкими значениями “степени ионности”. Вместе с тем для [MeOc₃Am][Tf₂N] $\alpha = 1$, что указывает на полную ионизацию этой соли в ее расплавленном состоянии, а изменения ионной проводимости соответствуют изменению текучести. Примечательно, что численное значение произведения Вальдена ($\Lambda \eta$) в случае [MeOc₃Am][Tf₂N] значительно ниже среднего зна-

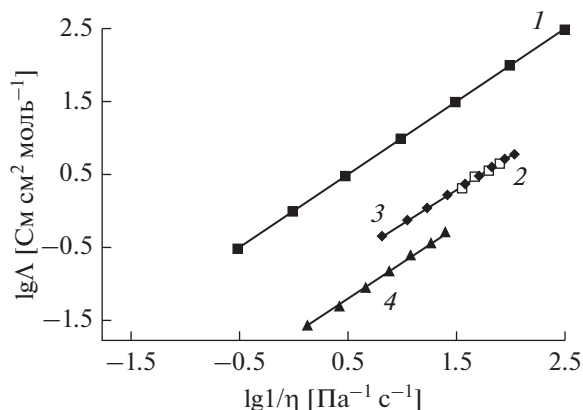


Рис. 4. Зависимость $\lg \Lambda$ от $\lg 1/\eta$ для KCl [36] (1), [BuMeIm][Tf₂N] (2), [BuMePyr][Tf₂N] (3) и [MeOc₃Am][Tf₂N] (4).

чения, присущего ионным жидкостям [2], практически не зависит от температуры и составляет $19.4 \pm \pm 0.2$ (См см²/моль) (мПа с). В то же время величина $\Lambda\eta$ снижается с 66 до 56 (См см²/моль) (мПа с) для [BuMeIm][Tf₂N] и с 70 до 60 (См см²/моль) (мПа с) для [BuMePyr][Tf₂N] при повышении температуры от 293 до 353 К.

Как показано выше, природа катиона, особенно в случае сильных структурных различий, заметно меняет температурное поведение ряда физико-химических свойств ионных жидкостей. Такое различие свойств обусловлено тем, что, благодаря разветвленной трехцепной структуре катиона и его большому объему, [MeOc₃Am][Tf₂N] имеет значительно более высокую степень структурного упорядочения и более сильно выраженные гидрофобные взаимодействия, чем у солей с катионами N,N'-диалкилимидазолия и N,N'-диалкилпирролидиния [9]. Для всех изученных солей характерна ионно-гидрофобная сегрегация. Так, в работе [41] показано, что для имидазольных ионных жидкостей с алкильными боковыми цепями, равными C₄ или длиннее, происходит агрегация алкильных цепей в неполярные домены, которые проникают в трехмерную сеть ионных каналов, образованных анионами и имидазолиевыми кольцами катионов. [MeOc₃Am][Tf₂N] показывает сильно выраженную сегрегацию ионных и гидрофобных областей с образованием структуры, подобной неупорядоченным смектическим (типа А) жидким кристаллам, имеющим слоистое строение [9]. Это может быть одним из факторов, обусловивших полную диссоциацию молекул данной соли, в отличие от солей, образованных циклическими аминами. Известно также, что в ИЖ наряду с электростатическим взаимодействием существует развитая система водородных связей катиона и аниона [42]. Для исследуе-

мых ИЖ, например, возможно образование Н-связи через атом водорода у α -атома С (ближайший к атому N) катиона и электронодонорными атомами O, F и N аниона. Катион [BuMeIm]⁺, кроме того, имеет активный атом водорода С(2)Н, через который, в основном, и образует водородную связь с анионом [43]. Катион [MeOc₃Am]⁺ содержит три длинные углеродные цепи, которые взаимодействуют между собой за счет дисперсионных и ван-дер-ваальсовых сил [41], перекрывая при этом активный для связи атом водорода α -СН₃ группы. Таким образом, сила водородного взаимодействия катиона и аниона уменьшается в ряду [BuMeIm][Tf₂N] > [BuMePyr][Tf₂N] > [MeOc₃Am][Tf₂N], что, по-видимому, также является одним из факторов более высокой “степени ионности” последнего.

Вместе с тем, при анализе экспериментальных данных для ИЖ с тремя рассматриваемыми катионами (содержание примеси воды 0.04 мас. % в [BuMeIm][Tf₂N], [BuMePyr][Tf₂N] и 0.13 мас. % в [MeOc₃Am][Tf₂N]) была установлена линейная корреляция между величиной удельной и молярной электропроводности и объемом катиона (коэффициент корреляции 0.991–0.999). Из этого следует, что в ионных жидкостях с одноименным анионом и с низким содержанием примеси воды объем катиона имеет определяющее влияние на величины κ и Λ , и увеличение размеров катиона приводит к снижению электропроводности. Аналогичная закономерность характерна для расплавов неорганических солей с однозарядными катионами (катионами щелочных металлов) и связана с высокой и почти постоянной степенью диссоциации этих солей [44].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования транспортных свойств представленных бис(трифторметилсульфонил)-имидных ионных жидкостей показали, что:

– структура катиона благодаря различиям в катион-анионных взаимодействиях влияет на “степень ионности” исследуемых соединений, и катион [MeOc₃Am]⁺, имеющий разветвленную трехцепную структуру, препятствующую образованию водородных связей, в области положительных температур находится в полностью диссоциированном состоянии;

– существует линейная корреляция между электропроводностью ионной жидкости и объемом катиона, а именно, как и в расплавах неорганических солей с однозарядным катионом, с увеличением объема катиона электропроводность снижается;

– рассчитанные по уравнению VFT значения идеальной температуры стеклования ионных

жидкостей существенно зависят от выбранного температурного интервала, при этом величины T_0^k , рассчитанные по данным, охватывающим область умеренных положительных и отрицательных температур, дают значения, максимально приближенные к экспериментально найденным значениям температуры стеклования;

– в расплавах исследуемых солей влияние примеси воды на их электропроводность в целом ограничено областью положительных температур и возрастает при повышении температуры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования методом денсиметрии выполнены на оборудовании (денсиметр Anton Paar DMA 4500, Austria) центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Государственно-го задания Минобрнауки России № 01201260481.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chiappe, C. and Pieraccini, D., Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity, *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, vol. 18, p. 275.
- Galiński, M., Lewandowski, A., and Stepniak, I., Ionic liquids as electrolytes, *Electrochimica Acta*, 2006, vol. 51, p. 5567.
- Hardacre, C., Holbrey, J.D., McMath, S.E.J., Bowron, D.T., and Soper, A.K., Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction, *J. Chemical Physics*, 2003, vol. 118, p. 273.
- Consorti, C.S., Suarez, P.A.Z., de Souza, R.F., Burrow, R.A., Farrar, D.H., Lough, A.J., Loh, W., de Silva, L.H.M., and Dupont, J., Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 4341.
- Zhao, H., Current studies on some physical properties of ionic liquids. Review, *Phys. and Chem. of Liquids*, 2003, vol. 41, p. 545.
- Appetecchi, G.B., Montanino, M., Zane, D., Carewska, M., Alessandrini, F., and Passerini, S., Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2009, vol. 54, p. 1325.
- Vila, J., Varela, L.M., and Cabeza, O., Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 7413.
- Hawker, R.R., Haines, R.S., and Harper, J.B., Variation of the cation of ionic liquids: the effects on their physicochemical properties and reaction outcome, *Targets in Heterocyclic Systems*, 2014, vol. 18, p. 141.
- Pott, T. and Meleard, P., New insight into the nanostructure of ionic liquids: a small angle X-ray scattering (SAXS) study on liquid tri-alkyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amides and their mixtures, *PhysChemChemPhys.*, 2009, vol. 11, p. 5469.
- Гришина, Е.П., Кудрякова, Н.О., Раменская, Л.М., Фадеева, Ю.А. Влияние температуры на транспортные свойства ионных жидкостей – бис(трифторметилсульфонил)имидов 1-алкил-3-метилимидазолия. *Журнал физической химии*. 2018. Т. 92. С. 614. [Grishina, E.P., Kudryakova, N.O., Ramenskaya, L.M., and Fadeeva, Yu.A., The Temperature Effect on the Transport Properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2018, vol. 92, p. 724.]
- Wasserscheid, P. and Welton, T., *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2003. 364 p.
- Zhao, H., Are ionic liquids kosmotropic or chaotropic? An evaluation of available thermodynamic parameters for quantifying the ion kosmotropicity of ionic liquids, *J. Chem Technol Biotechnol.*, 2006, vol. 81, p. 877.
- Tomšik, E. and Gospodinova, N., Water in Ionic Liquids: Correlation between Anion Hydrophilicity and Near-Infrared Fingerprints, *ChemPhysChem.*, 2016, vol. 17, p. 1586
- Huddleston, J.G., Visser, A.E., Reichert, W.M., Willauer, H.D., Broker, G.A., and Rogers, R.D., Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chemistry*, 2001, vol. 3, p. 156.
- Гришина, Е.П., Пименова, А.М., Раменская, Л.М., Краева, О.В. Электрохимические свойства расплава 1-бутил-3-метилимидазолия бромид, содержащего примеси воды. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 1352. [Grishina, E.P., Pimenova, A.M., Ramenskaya, L.M., and Kraeva, O.V., Electrochemical Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide Melt Containing Water Impurities, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 1257.]
- Раменская, Л.М., Гришина, Е.П., Пименова, А.М., Груздев, М.С. Влияние воды на физико-химические характеристики ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия. *Журнал физической химии*. 2008. Т. 82. С. 1246. [Ramenskaya, L.M., Grishina, E.P., Pimenova, A.M., and Gruzdev, M.S., The Influence of Water on the Physicochemical Characteristics of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Bromide Ionic Liquid, *Russ. J. of Phys. Chem. A.*, 2008, vol. 82, p. 1098.]
- Гришина, Е.П., Кудрякова, Н.О. Электропроводность и электрохимическая устойчивость хлорида холина, насыщенного атмосферной влагой. *Журнал физической химии*. 2017. Т. 91. С. 1795. [Grishina, E.P. and Kudryakova, N.O., Conductivity and Electrochemical Stability of Concentrated Aqueous Choline Chloride Solutions, *Russ. J. Physical Chem. A*, 2017, vol. 91, p. 2024.]
- O'Mahony, A.M., Silvester, D.S., Aldous, L., Hardacre, C., and Compton, R.G., Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of

- Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, p. 2884.
19. Salminen, J., Papaiconomou, N., Kumar, R.A., Lee, J.-M., Kerr, J., Newman, J., and Prausnitz, J.M., Physicochemical properties and toxicities of hydrophobic piperidinium and pyrrolidinium ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 2007, vol. 261, p. 421.
 20. Perissi, I., Caporali, S., Fossati, A., and Lavacchi, A., Corrosion Resistance of Metallic Materials in Ionic Liquids, *Adv. Chem. Res.*, 2011, vol. 6, p. 315.
 21. Гришина, Е.П., Пименова, А.М., Борзова, Е.В., Кудрякова, Н.О., Раменская, Л.М. Коррозионная стойкость высокоемкой алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях. *Известия вузов. Хим. и хим. Технология*. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 78. [Grishina, E.P., Pimenova, A.M., Borzova, E.V., Kudryakova, N.O., and Ramenskaya, L.M., Corrosion resistance of high-capacity aluminum foil in imidazole ionic liquids, *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, (in Russian), 2014, vol. 57, iss. 9, p. 78.]
 22. Köddermann, T., Wertz, C., Heintz, A., and Ludwig, R., Ion-Pair Formation in the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a Function of Temperature and Concentration, *ChemPhysChem.*, 2006, vol. 7, p. 1944.
 23. Best, A.S., Bhatt, A.I., and Hollenkamp, A.F., Ionic Liquids with the Bis(fluorosulfonyl)imide Anion: Electrochemical Properties and Applications in Battery Technology, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A903.
 24. Appetecchi, G.B., Montanino, M., Carewska, M., Moreno, M., Alessandrini, F., and Passerini, S., Chemical-physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide-based ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 1300.
 25. Deng, M.-J., Su, C.-J., Hsu, S.C.N., and Chen, P.-Y., The bis((trifluoromethyl)sulfonyl)imide-based room temperature ionic liquids used for several electrochemical applications, *ECS Transactions*, 2007, vol. 3, p. 297.
 26. Bahadur, I., Osman, K., Coquelet, C., Naidoo, P., and Ramjugernath, D., Solubilities of Carbon Dioxide and Oxygen in the Ionic Liquids Methyl Trioctyl Ammonium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, and 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Methyl Sulphate, *J. Phys. Chem. B.*, 2015, vol. 119, p. 1503.
 27. Pratt, K.W., Koch, W.F., Wu, Y.C., and Berezansky, P.A., Molality-based primary standards of electrolytic conductivity (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2001, vol. 73, p. 1783.
 28. Tokuda, H., Ishii, K., Susan, M.A.B.H., Tsuzuki, S., Hayamizu, K., and Watanabe, M., Physicochemical Properties and Structures of Room-Temperature Ionic Liquids. 3.Variation of Cationic Structures, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, p. 2833.
 29. Xiao, D., Rajian, J.R., Cady, A., Li, S., Bartsch, R.A., and Quitevis, E.L., Nanostructural Organization and Anion Effects on the Temperature Dependence of the Optical Kerr Effect Spectra of Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2007, vol. 111, p. 4669.
 30. Shirota, H., Funston, A.M., Wishart, J.F., and Castner, E.W., Ultrafast dynamics of pyrrolidinium cation ionic liquids, *J. Chem. Phys.*, 2005, vol. 122, p. 184512.
 31. Vraneš, M., Zec, N., Tot, A., Papović, S., Dožić, S., and Gadžurić, S., Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures, *J. Chem. Thermodynam.*, 2014, vol. 68, p. 98.
 32. Troncoso, J., Cerdeirín, C.A., Sanmamed, Y.A., Romani, L., Paulo, L., and Robelo, N., Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂], *J. Chem. Eng. Data*, 2006, vol. 51, p. 1856.
 33. Gardas, R.L., Costa, H.F., Freire, M.G., Carvalho, P.J., Marrucho, I.M., Fonseca, I.M. A., Ferreira, A.G.M., and Coutinho, J.A.P., Densities and Derived Thermodynamic Properties of Imidazolium-, Pyridinium-, Pyrrolidinium-, and Piperidinium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, vol. 53, p. 805.
 34. Froba, A. P., Kremer, H., and Leipertz, A., Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIm][EtSO₄], [EMIm][NTf₂], [EMIm][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure, *J. Phys. Chem. B*, 2008, vol. 112, p. 12420.
 35. Bonhôte, P., Dias, A.P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., and Grätzel, M., Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten salts, *Inorg. Chem.*, 1996, vol. 35, p. 1168.
 36. Pan, Y., Boyd, L.E., Kruhlak, J.F., Cleland, W.E., Jr., Wilkes, J.S., and Hussey, C.L., Physical and Transport Properties of Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Application to the Diffusion of Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II), *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. F1.
 37. Tokuda, H., Hayamizu, K., Ishii, K., Md. Abu Bin Hasan Susan, and Watanabe, M., Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation, *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, p. 6103.
 38. Gómez, E., Calvar, N., Macedo, and Dominguez, A., Effect of the temperature on the physical properties of pure 1-propyl 3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and characterization of its binary mixtures with alcohols, *J. Chem. Thermodynam.*, 2012, vol. 45, p. 9.
 39. Every, H.A., Bishop, A.G., MacFarlane, D.R., Oradd, G., and Forsyth, M., Transport properties in a family of dialkylimidazolium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, vol. 6, p. 1758.
 40. Xu, W., Cooper, E.I., and Angell, C.A., Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures, and Fragilities, *J. Phys. Chem. B.*, 2003, vol. 107, p. 6170.
 41. Lopes, J.N.A.C. and Pádua, A.A.H., Nanostructural Organization in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B.*, 2006, vol. 110, p. 3330.
 42. Dong, K., Zhang, S., and Wang, J., Understanding the hydrogen bonds in ionic liquids and their roles in properties and reactions, *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, p. 6744.
 43. Fumino, K., Wulf, A., and Ludwig, R., Strong, Localized, and Directional Hydrogen Bonds Fluidize Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, vol. 47, p. 8731.
 44. Делимарский, Ю.К. *Электрохимия ионных расплавов*, М.: Металлургия, 1978. 248 с. [Delimarskii, Yu.K., *Electrochemistry ionic melts* (in Russian), Moscow: Metallurgiya, 1978. 248 p.]