

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ бис-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ
ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ
НА ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИИИ
И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИХ РАСТВОРОВ
В АЦЕТОНИТРИЛЕ**

© 2021 г. О. Е. Журавлев^{а,*}

^а Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия

*e-mail: pifchem@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

После доработки 28.03.2021 г.

Принята к публикации 31.05.2021 г.

Проведены исследования электропроводности ряда ионных жидкостей на основе бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния с неорганическими анионами в ацетонитриле. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимости (λ_0) и энергия Гиббса ассоциации (ΔG) в растворах. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Установлено, что бромиды бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния более ассоциированы в растворе, чем гексафторфосфаты и тетрафторбораты.

Ключевые слова: ионные жидкости, бис-четвертичные соли пиридиния, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453721120244

Большой интерес к такому классу соединений как ионные жидкости (ИЖ) вызван тем, что ИЖ обладают целым комплексом таких свойств как низкое давление насыщенного пара, высокая ионная проводимость, негорючесть, хорошая сольватирующая способность [1–3]. В последнее время можно заметить резко возрастающий интерес по использованию ионных жидкостей в области электрохимических исследований, для применения их в качестве электролитов нового поколения в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др. [4–6].

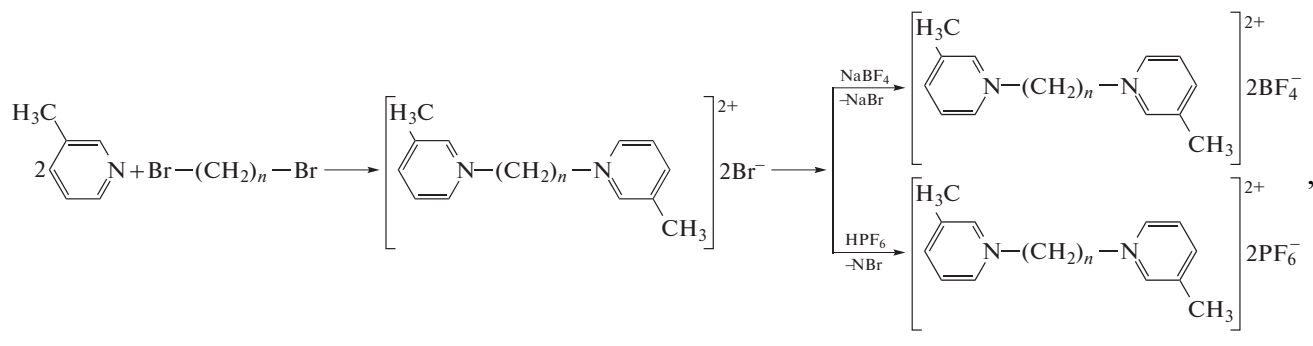
Тенденция к агрегации ионных жидкостей в растворах зависит от молекулярного объема, структуры и природы как катиона, так и аниона, а также от концентрации электролита [7]. На свойства ИЖ и их растворов также оказывают влияние супрамолекулярные структуры, образование которых возможно за счет межмолекулярного взаимодействия. В связи с этим нелегко предсказать физико-химические свойства каждой конкретной ИЖ, поскольку на них оказывает влияние целый комплекс факторов. Важность знаний о молярной проводимости и ионной ассоциации ионных жидкостей служит мотивом для

обширных кондуктометрических исследований ИЖ, в основном в смесях с молекулярными растворителями в широком диапазоне концентраций. Результаты показывают, что структура катиона и аниона в составе ионных жидкостей сильно влияет на ионную ассоциацию и молярную электропроводность при бесконечном разбавлении. Таким образом, на сегодняшний день изучение зависимостей электропроводности от концентрации для растворов ИЖ в молекулярных растворителях – актуальная задача.

Цель данной работы – изучение электропроводности растворов бис-четвертичных пиридиниевых ионных жидкостей с неорганическими анионами, а также процессов их ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [8]. Схема синтеза представлена ниже:



где $n = 2-4$.

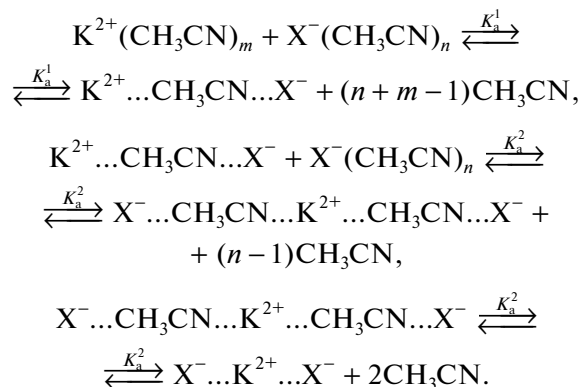
Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Элементный анализ выполнен на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler-Toledo при термостатировании $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ацетонитриле. Ацетонитрил марки “ч.д.а.” предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над P_4O_{10} . Чистота ацетонитрила контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (1-3) \times 10^{-8}$ См см^{-1}). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°C до постоянной массы. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале $10^{-4}-10^{-2}$ моль/л. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле.

Методом Ли–Уитона рассчитывали константы ионной ассоциации, предельную молярную электрическую проводимость (λ_0) и энергию Гиббса ассоциации (ΔG). Зависимость молярной электропроводности от концентрации природы электролита и растворителя в общем случае можно выразить в виде [9]:

$$\lambda = f(c, \epsilon, \eta, T, K_a, \lambda_0, R), \quad (1)$$

где c – молярная концентрация электролита, моль/л; ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, R – параметр наибольшего сближения ионов в растворе, Å, K_a – константы ионной ассоциации, л/моль.

В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе ацетонитрила может быть выражен следующими равновесиями:



Таким образом, константа ассоциации будет равна сумме: $K_a^1 + K_a^2 + K_a^3$.

Для определения константы ионной ассоциации, предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовали уравнение Ли–Уитона [10–12] в модификации Петибриджа [13] и второе приближение теории Дебая–Хюккеля:

$$\begin{aligned} \lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 [1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3] - \right. \\ \left. - \frac{\rho k}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{t}{12} \right] \right\}, \quad (2) \end{aligned}$$

где λ – молярная электропроводность (ЭП) электролита, См см^2 моль $^{-1}$; λ_0 – предельная молярная ЭП, α – степень диссоциации электролита; $\beta = 2q$, q – критическое расстояние Бьеррума, м;

$$q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 k T} = 16681.01643 \times 10^{-8} \epsilon T \quad (3)$$

(для II–I-электролита).

Значение параметра Дебая для II–I-электролита определяется выражением [13]:

$$k = \sqrt{\frac{2N_A e^2 c \alpha \sum z_i^2 n_i}{1000 \epsilon \epsilon_0 k T}} = 123.02544 \times 10^8 \sqrt{\frac{c \alpha}{\epsilon T}}, \quad (4)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая

Таблица 1. Предельные молярные ЭП (λ_0 , См см² моль⁻¹), константы ионной ассоциации (K_a , л/моль), энергии Гиббса ассоциации (ΔG , кДж/моль) изученных соединений

№	Катион	Анион	λ_0	K_a	$-\Delta G$
1		PF ₆ ⁻	281 ± 4	147 ± 9	12.4
2		BF ₄ ⁻	356 ± 8	158 ± 7	12.5
3		Br ⁻	255 ± 6	290 ± 5	14.0
4		PF ₆ ⁻	277 ± 4	105 ± 4	11.5
5		BF ₄ ⁻	362 ± 7	131 ± 5	12.1
6		Br ⁻	272 ± 8	483 ± 11	15.3
7		PF ₆ ⁻	307 ± 4	55 ± 5	9.9
8		BF ₄ ⁻	387 ± 6	122 ± 4	11.9
9		Br ⁻	198 ± 4	214 ± 5	13.3

постоянная равная $8.85419 \times 10^{-12} \text{ м}^{-3} \text{ кг}^{-1} \text{ с}^4 \text{ А}^2$; k – постоянная Больцмана равная $1.38065 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$; T – абсолютная температура, К;

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}, \quad (5)$$

где F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η – вязкость растворителя, Па с; $C_n = f(k, R)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [13]. При выводе уравнения (2) с использованием параметра наибольшего сближения ионов R учитывали возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [11].

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции F и нахождению неизвестных параметров K_a и λ_0 [10]:

$$F = \sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2. \quad (6)$$

Задача поиска неизвестных параметров (K_a и λ_0) заключается в решении системы нелинейных уравнений: концентрационной зависимости молярной электрической проводимости, закона действующих масс, материального баланса и средних ионных коэффициентов активности.

Для максимальной средней ионной концентрации электролита, предложенной в работе [12], можно записать $C_{\text{max}}^i = 9.1 \times 10^{-15} (\epsilon T)^3$. Исходя из этого, при проведении расчетов использовали кондуктометрические данные в области концентраций 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описан-

ной в работе [10]. Энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле: $\Delta G = -RT \ln K_a$. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Квантово-химические расчеты структуры катионов в ионных жидкостях проведены путем оптимизации по всем параметрам на уровне B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с использованием программы GAMESS/Firefly [14, 15].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов появляются новые заряженные частицы, участвующие в переносе заряда, и соотношение между различными ионами уже не будет стехиометрическим и кратным. Заложенное в уравнение Ли–Уитона рассмотрение индивидуального распределения ионного окружения относительно центрального иона при расчете релаксационного и электрофоретического эффектов торможения позволяет при описании нестехиометрических смесей различных ионов определить их индивидуальные параметры в соответствии с принятой теоретической моделью электропроводности. В случае адекватности теоретического описания оптимизированные параметры должны соответствовать значениям, найденным другими методами, в частности посредством использования экспериментальных чисел переноса ионов. Для изучения процессов ассоциации в растворах, прежде всего, необходимо установить концентрационные зависимости эквивалентной ЭП от концентрации.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов *bis*-четвер-

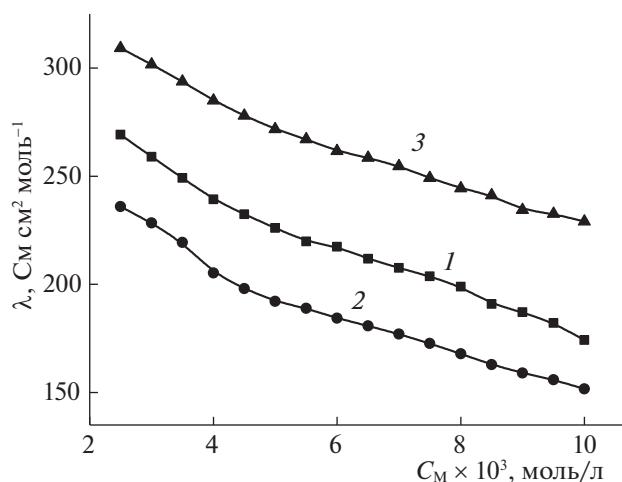


Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25°C; $n = 2$ (1), 3 (2) и 4 (3).

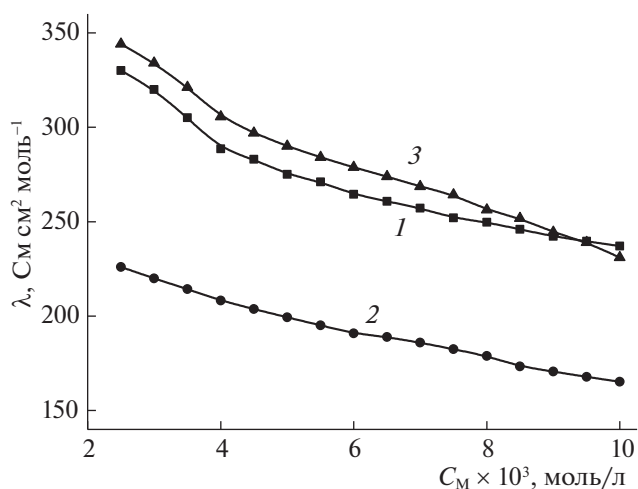


Рис. 2. Зависимости эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25°C; $n = 2$ (1), 3 (2) и 4 (3).

тичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается (рис. 1). Ионы противоположного знака в растворе ионной жидкости, по-видимому, образуют относительно стабильные агрегаты (нейтральные подсистемы), которые не могут быть проводниками заряда. Аналогичная зависимость наблюдается для водных растворов электролитов. Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрафторборат бис-1,4-(3-метилпиридиний) бутан, а наименьшей – тетрафторборат бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропан. Значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 150–310 $\text{Cm cm}^2 \text{mol}^{-1}$.

Для гексафторфосфатов как и для тетрафторборатов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния характерна схожая зависимость эквивалентной ЭП растворов от концентрации (рис. 2). Однако следует отметить, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась незначительно выше, чем тетрафторборатов. При концентрации 6 ммоль/л значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 190–285 $\text{Cm cm}^2 \text{mol}^{-1}$. Такой эффект может быть связан с тем, что электростатические взаимодействия органического катиона с гексафторфосфат-анионом затруднены в связи с достаточно большим радиусом последнего. Кроме того, образование водородных связей при увеличении размера аниона также затруднено. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [16, 17] влиянием размера аниона на прочность образования водородных связей с катионом в ионных жидкостях: при увеличении размера аниона энергия водородных связей уменьшается.

Для сравнения нами была изучена электропроводность растворов бромидов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния (рис. 3), которые были прекурсорами для получения ионных жидкостей. Электропроводность их растворов в данном концентрационном интервале значительно ниже по сравнению с гексафторфосфатами и тетрафторборатами.

По результатам молекулярно-динамических исследований [18] было установлено, что апротонные растворители такие как ацетонитрил, сильнее взаимодействуют с легко поляризуемы-

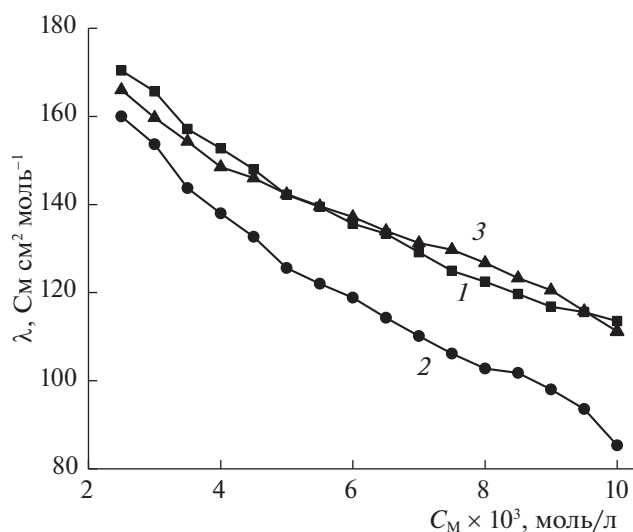


Рис. 3. Зависимости эквивалентной ЭП растворов бромидов бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния в ацетонитриле от концентрации при 25°C; $n = 2$ (1), 3 (2) и 4 (3).

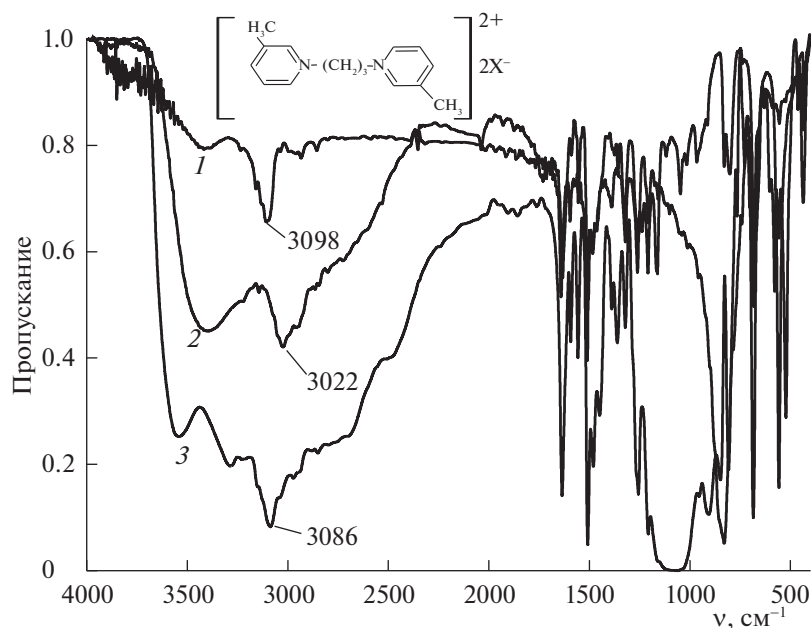


Рис. 4. ИК-спектры гексафторфосфата (1), бромида (2) и тетрафторбората (3) бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана.

ми ионами (например, PF_6^-) по средствам ион-дипольных взаимодействий. Напротив, бромид-ион из-за его меньшего размера и большей плотности заряда, будет обладать более слабыми взаимодействиями с молекулами растворителя и в большей мере проявлять сильные ион-ион взаимодействия с органическим катионом. Таким образом, значения констант ионной ассоциации для галогенидов выше, чем для тетрафторборатов и гексафторфосфатов с одноименным катионом. Данная закономерность хорошо прослеживается в таблице 1. Для гексафторфосфатов, где анион наиболее поляризуем, характерны более сильные ион-дипольные взаимодействия, что приводит к снижению констант ассоциации в растворе. Таким образом, склонность к ассоциации с одноименным катионом убывает в ряду $\text{Br}^- > \text{BF}_4^- > \text{PF}_6^-$. Схожие результаты получены при изучении электропроводности разбавленных растворов имидазолиевых ионных жидкостей в ацетонитриле [7, 19], а также аммониевых ИЖ в других растворителях [20, 21]. Как уже отмечалось выше, большие значения констант ассоциации для бромидов могут быть следствием образования более прочных межмолекулярных водородных связей между органическим катионом и бромид-анионом, а также с более сильным электростатическим взаимодействием. Для подтверждения данной гипотезы нами были записаны ИК-спектры бромида, гексафторфосфата и тетрафторбората бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана (рис. 4). В области валентных колебаний С–Н-связей ароматического кольца ($3100\text{--}3020\text{ см}^{-1}$) наблюдается смещение полосы поглощения в длинноволновую область,

что обусловлено увеличением длин связей С–Н за счет участия атомов Н в водородном связывании с бромид-анионом. Для бромида бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана это смещение максимально, что указывает на наибольшую энергию водородного связывания. К аналогичным выводам пришли авторы работы [22].

Следует также отметить, что независимо от природы аниона, соединения с мостиком из трех атомов углерода в органическом катионе обладают наименьшей эквивалентной ЭП в изученном концентрационном диапазоне. Такой эффект может быть связан с особенной молекулярной структурой катиона бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана, которая снижает его подвижность в растворе. Проведенные квантово-химические расчеты геометрии катионов (рис. 5), входящих в состав изученных ионных жидкостей, показывают, что катион бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана имеет отличное от других пространственное строение, а именно расположение двух циклических фрагментов 3-метилпиридина под углом 115° друг к другу, т.е. в *цис*-конфигурации. Такая структура катиона способствует большему сближению с анионом, что приводит к увеличению энергии взаимодействия ионной пары за счет электростатического взаимодействия и образования водородных связей. Из данных табл. 1 видно, что наибольшей константой ассоциации из изученных соединений обладает бромид бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропан.

Для всех исследованных соединений интервал величин энергии Гиббса ассоциации составляет от -9.9 до -15.3 кДж/моль. Сопоставляя значе-

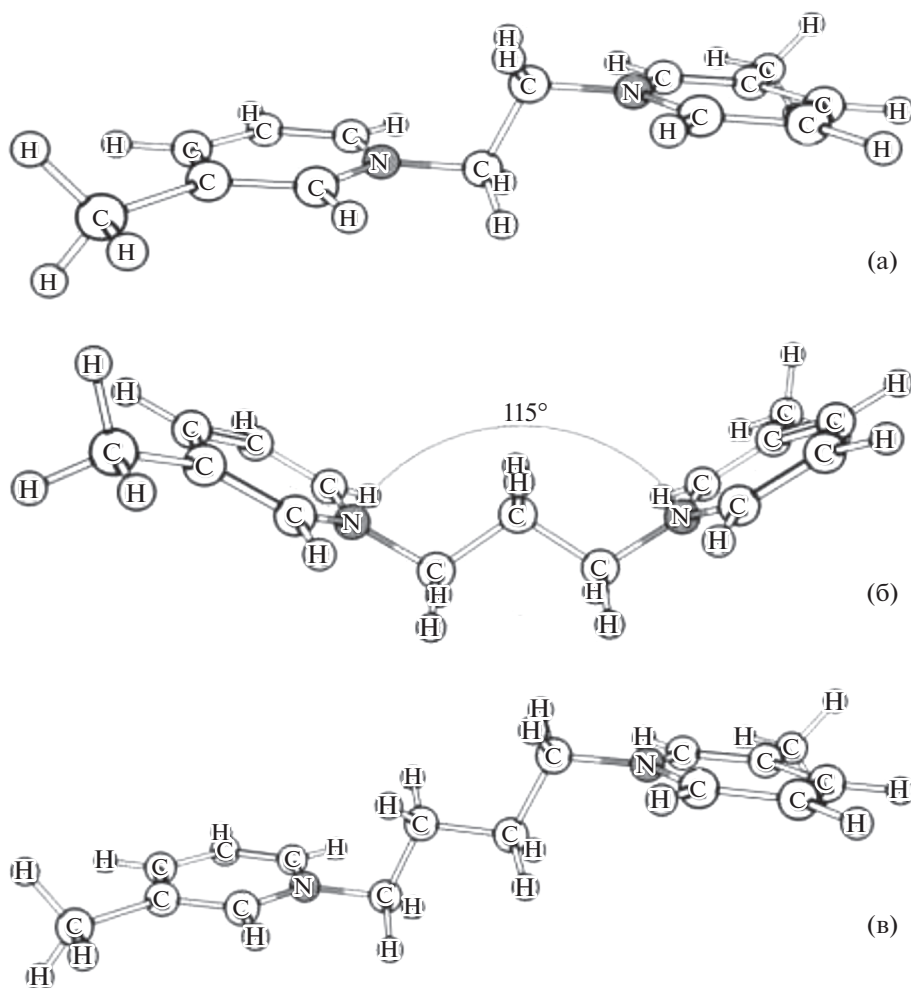


Рис. 5. Оптимизированные структуры катионов бис-четвертичного 3-метилпиридиний этана (а), пропана (б) и бутана (в).

ния констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации, можно заключить, что самая ассоциированная ионная жидкость, из изученных нами – бромид бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропана.

ВЫВОДЫ

Таким образом, при исследовании электропроводности ряда ионных жидкостей на основе бис-четвертичных солей 3-метилпиридиния с неорганическими анионами в ацетонитриле установлено, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась выше, чем тетрафторборатов и бромидов. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Склонность к ассоциации с одноименным катионом в растворах ацетонитрила убывает в ряду $\text{Br}^- > \text{PF}_4^- > \text{PF}_6^-$; наименьшей электропроводностью обладают соединения с бис-1,3-(3-метилпиридиний) пропан-

катионом вследствие особенностей его молекулярной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508. <https://www.doi.org/10.1021/cr1003248>
2. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K.I., Kuwabata S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. № 11. P. 1196. <https://www.doi.org/10.5772/52597>
3. Patel D.D., Lee J.M. // Chem. Rec. 2012. V. 12. № 3. P. 329. <https://www.doi.org/10.1002/tcr.201100036>
4. Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265. <https://www.doi.org/10.1039/B607329H>
5. Grande L., Paillard E., Kim G.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. № 5. P. 8122. <https://www.doi.org/10.3390/ijms15058122>
6. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 1048. <https://www.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.054>

7. *Kalugin O.N., Voroshylova Iu.V., Riabchunova A.V. et al.* // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 105. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.140>
8. *Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П.* // *Журн. общ. химии*. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969. <https://www.doi.org/10.1134/S1070363216120069>
9. *Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др.* // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
10. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743. <https://www.doi.org/10.1039/F29787400743>
11. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // *Ibid.* 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. <https://www.doi.org/10.1039/F29787401456>
12. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // *Ibid.* 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. <https://www.doi.org/10.1039/f29797501128>
13. *Pethybridge A.D., Taba S.S.* // *Ibid.* 1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368. <https://www.doi.org/10.1039/F19807600368>
14. *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // *J. Comput. Chem.* 1993. V. 14. P. 1347. <https://www.doi.org/10.1002/jcc.540141112>
15. *Alex A. Granovsky*, PC GAMESS/Firefly version 8.1, URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
16. *Sastry N.V., Vaghela N.M., Macwan P.M. et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2012. V. 137. № 1. P. 52. <https://www.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.077>
17. *Jan R., Rather G.M., Bhat M.A.* // *J. Solution Chem.* 2013. V. 42. P. 738. <https://www.doi.org/10.1007/s10953-013-9999-4>
18. *Hanke C.G., Atamas N.A., Lynden-Bell R.M.* // *Green Chem.* 2002. V. 4. P. 107. <https://doi.org/10.1039/b109179b>
19. *Журавлев О.Е.* // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 2. С. 226. <https://www.doi.org/10.1134/S0036024421020308>
20. *Ramsauer B., Meier M.M., Neueder R. et al.* // *J. Acta Chim. Slov.* 2009. V. 56. P. 30.
21. *Das D., Das B., Hazra D.K.* // *J. Solut. Chem.* 2003. V. 32. P. 77. <https://www.doi.org/10.1023/A:1022648916138>
22. *Gao Y., Zhang L., Wang Y. et al.* // *J. Phys. Chem. B* 2010. V. 114. P. 2828. <https://www.doi.org/10.1021/jp910528m>