_____ ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ____ РАСТВОРОВ

УДК 547.781.2 : 544.623.032.73

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ В РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА

© 2021 г. О. Е. Журавлев^{*a*,*}

^а Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия *e-mail: pifchem@mail.ru Поступила в редакцию 16.03.2020 г. После доработки 16.03.2020 г. Принята к публикации 14.04.2020 г.

Исследована электропроводность ряда ионных жидкостей на основе четвертичных солей 1-алкил-3-метилимидазолия с неорганическими анионами в ацетонитриле. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и энергия Гиббса ассоциации (ΔG) в растворах. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывает природа и размер аниона. Установлено, что предельная молярная электропроводность бромидов оказывается ниже, чем у гексафторфосфатов и тетрафторборатов.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли имидазолия, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S0044453721020308

Количество исследований ионных жилкостей (ИЖ) постоянно растет. Идет поиск новых областей применения ионных жидкостей, расширяются и совершенствуются уже известные прикладные аспекты их использования с учетом новых фундаментальных знаний о взаимосвязи структуры ИЖ с их свойствами. Уже сейчас ионные жилкости применяются в таких областях науки как электрохимия, процессы разделения, синтеза и катализа, фармацевтической промышленности и др. [1-5]. Такой интерес к данному классу соединений вызван тем, что ИЖ обладают целым комплексом таких свойств как: низкое давление насыщенного пара, высокая электропроводность, негорючесть, хорошая сольватирующая способность для целого ряда полярных и неполярных соединений [6-8]. В последнее время ИЖ все чащи стали использоваться в области электрохимических исследований и прикладных аспектах для применения их в качестве электролитов нового поколения в аккумуляторных батареях, солнечных панелях и др. [9–12]. С использованием кондуктометрического анализа возможно получение ценной информации о ионной ассоциации и ионной сольватации электролитов [13]. Данные о молярной проводимости и ионной ассоциации ионных жидкостей необходимы при их обширных кондуктометрических исследованиях, 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 разведении [13–17]. Таким образом, знание зависимостей электропроводности от концентрации для растворов ионных жидкостей в молекулярных растворителях, а также поведения ионов в растворах является на сегодняшней день актуальной задачей.

Цель данной работы — изучение электропроводности имидазолиевых ионных жидкостей с неорганическими анионами, а также процессов их ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезировали и очищали по ранее описанной методике [18]. Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав — данными элементного анализа. ИК-спектры записывали на спектрометре AL-PHA в тонкой пленке между стеклами КВг для жидкостей и в таблетках КВг для твердых соединений. Элементный анализ выполняли на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность (ЭП) растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Seven Go Pro MettlerToledeo при термостатировании 25 ± 0.1°C в ацетонитриле.

| Гиббса ассоциации ΔG исследованных соединений | | | | | |
|---|---------------------------------|---------------|---|-----------------------------------|-----------------------|
| N⁰ | R | X | λ ₀ , См см ² моль ⁻¹ | <i>К</i> _а , л/моль | $-\Delta G,$ кДж/моль |
| 1 | C ₄ H ₉ | Br- | 190 ± 2 | 59 ± 6 | 10.1 |
| 2 | | BF_4^- | 209 ± 1 | 48 ± 4 | 9.6 |
| 3 | | PF_6^- | 201 ± 1 | 51 ± 4 | 9.8 |
| 4 | C_6H_{13} | I- | 188 ± 1 | 66 ± 3 | 10.4 |
| 5 | | BF_4^- | 186 ± 1 | 50 ± 3 | 9.7 |
| 6 | | PF_6^- | 191 ± 1 | 44 ± 3 | 9.4 |
| 7 | C_8H_{17} | Br- | 149 ± 1 | 50 ± 3 | 9.7 |
| 8 | | BF_4^- | 170 ± 2 | 57 ± 3 | 10.0 |
| 9 | | PF_6^- | 164 ± 1 | 46 ± 4 | 9.5 |
| 10 | $C_{10}H_{21}$ | Br- | 152 ± 1 | 75 ± 5 | 10.7 |
| 11 | | BF_4^- | 160 ± 1 | 46 ± 3 | 9.5 |
| 12 | | PF_6^- | 164 ± 1 | 40 ± 3 | 9.0 |
| 13 | C ₁₂ H ₂₅ | Br- | 154 ± 1 | 73 ± 4 | 10.6 |
| 14 | | BF_4^- | 174 ± 1 | 54 ± 4 | 9.9 |

Таблица 1. Значения предельных молярных электропроводностей λ_0 , констант ассоциации K_a , и энергий Гиббса ассоциации ΔG исследованных соединений

Ацетонитрил марки "ч.д.а." предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над P_4O_{10} . 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.

 167 ± 1

43 + 3

9.3

 PF_6^-

15

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 [19]:

$$\lambda = f(c,\varepsilon,\eta,T,K_a,\lambda_0,R). \tag{1}$$

Для определения константы ионной ассоциации (K_a), предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовали уравнение Ли–Уитона [20–22] в модификации Петибриджа [23] и второе приближение теории Дебая–Хюккеля:

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

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ том 95 № 2 2021

В выражении (2): λ — молярная электропроводность (ЭП) электролита, См см²/моль; λ_0 — предельная молярная ЭП, α — степень диссоциации электролита;

$$\beta = 2q, \tag{3}$$

q – критическое расстояние Бьеррума, м. Значение параметра Дебая для I–I-электролита определяется выражением [23]:

$$k = 50.2901284 \times 10^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}},$$
 (4)

где c — молярная концентрация раствора электролита, моль/л; ε — относительная диэлектрическая проницаемость среды; T — абсолютная температура, K;

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0},\tag{5}$$

F – число Фарадея, Кл/моль; *е* – заряд электрона, Кл; η – вязкость растворителя, Па с; *C_n* = *f*(*k*, *R*) – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [23]. При выводе уравнения (2) с использованием параметра наибольшего сближения ионов *R* учитывалась возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [21].

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции F и нахождению неизвестных параметров K_a и λ_0 [20]:

$$F = \sum_{i=1}^{n} (\lambda_i^{\text{reop}} - \lambda^{\text{эксп}})^2.$$
 (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 [22] 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, описанной в работе [20]. Результаты расчетов представлены в табл. 1. Энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле: $\Delta G = -RT \ln K_a$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения поведения ионных жидкостей в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов имидазолиевых ионных жидкостей в ацетонитриле. На основе кондуктометрических измерений были построены зависи-



Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25°С. Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов (рис. 1) в данном диапазоне концентраций обладает тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия, а наименьшей – тетрафторборат 1-децил-3-метилимидазолия. Значения эквивалентной ЭП составляют 115–190 См см² моль⁻¹. Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается. 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.

мости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

Похожее поведение в растворе характерно и для изученных нами гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилимидазолия (рис. 2). Необходимо отметить, что электропроводность гексафторфосфатов оказалась немного ниже, чем тетрафторборатов с одноименными катионами.

Для сравнения нами изучена электропроводность растворов бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия (рис. 3), которые были прекурсорами для получения ионных жидкостей. Эквивалентная ЭП их растворов в ацетонитриле монотонно снижается с увеличением концентрации. Следует отметить, что все исследованные соединения, в состав которых входит 1-бутил-3-метилимидазолий катион, обладают наибольшей эквивалентной ЭП в данном концентрационном диапазоне. Такой эффект, по-видимому, связан с меньшим размером и более высокой симметрией 1-бутил-3-метилимидазолий катиона по сравнению с остальными изученными, что приводит к увеличению его подвижности в растворе и как следствие - к повышению электропроводности.

При сопоставлении значений констант ассоциации (табл. 1) для ИЖ с одноименным катионом прослеживается снижение констант при переходе от бромид- к гексафторфосфат-аниону. Тетрафторбораты и гексафторфосфаты 1-алкил-3-метилимидазолия имеют близкие значения констант ассоциации и для большинства исследованных соединений совпадают в пределах погрешности. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [24, 25] влиянием размера аниона на прочность образования водородных связей с катионом: при увеличении размера аниона энергия водородных связей уменьшается. Простой бромид-анион более прочно удерживается катионом, поэтому соединения, содержащие бромид-анион, будут в меньшей степени диссоциировать в растворе. Напротив, более объемные

анионы BF_4^- и PF_6^- труднее удерживаются катионом, в результате содержащие их ИЖ будут подвергаться диссоциации в большей степени. Авторы работы [26] с помощью методов ИК-спектроскопии и квантово-химических расчетов установили, что для простых анионов, таких как галогены и OH⁻, преобладают сильные электростатические взаимодействия, а для более слож-

ных (в частности, PF_6^- и BF_4^-) – водородное связывание. Этот факт хорошо объясняет меньшую



Рис. 2. Зависимости эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25°С.



Рис. 3. Зависимости эквивалентной ЭП растворов бромидов 1-алкил-3-метилмидазолия в ацетонитриле от концентрации при 25°С.

предельную ЭП бромидов 1-алкил-3-метилимидазолия по сравнению с гексафторфосфатами и терафторборатами. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что полученные нами значения предельной молярной ЭП для бромидов 1-алкил-3метилмидазолия оказываются ниже, чем для гексафтофросфатов и тетрафторборатов.

Сопоставляя значения констант ассоциации ИЖ с одноименным PF_6^- анионом, можно заключить, что значения для всех изученных соедине-

ний совпадают в пределах погрешности. Таким образом, определяющее влияние на процесс ионной ассоциации оказывает природа и структура аниона. К аналогичному выводу пришли авторы работы [27], изучавшие ассоциацию ряда имидазолиевых и пиридиниевых ИЖ в ацетонитриле.

Для всех исследованных соединений интервал величин энергии Гиббса ассоциации составляет от –9.0 до –10.7 кДж/моль. Сравнивая константы ассоциации и энергии Гиббса ассоциации, можно сделать вывод, что самой ассоциированной ионной жидкостью из изученных является бромид 1-децил-3-метилимидазолия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Hallett J.P., Welton T.* // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508.
 - https://doi.org/10.1021/cr1003248
- Zhao H., Malhotra S.V. // Aldrichim. Acta. 2002. V. 35. P. 75.
 - https://doi.org/10.1155/2014/729842
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal., A: General. 2010. V. 373. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.008
- Priambodo R., Chen T.C., Lu M.C. et al. // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 84. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.143
- 5. *Kim H.J., Shim Y.* // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1693.
 - https://doi.org/10.1021/nn900195b
- 6. *Watanabe M., Tokuda H., Tsuzuki S. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 39. P. 19593. https://doi.org/10.1021/jp064159v
- Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 7910. https://doi.org/10.1039/c0cp02778b
- Duan E.H., Guo B., Zhang M.M. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 10. P. 4340. https://doi.org/10.1021/je100361s
- Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265. https://doi.org/10.1039/B607329H
- Kawano R., Matsui H., Matsuyama C. et al. // J. Photochem. Photobiol A:Chemistry. 2004. V. 164. P. 87. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.019
- Grande L., Paillard E., Kim G.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. № 5. P. 8122 https://doi.org/10.3390/ijms15058122

- Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 1048. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.02.054
- 13. *Foreiter M.B., Gunaratne H.Q.N., Nockemann P. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014 V. 16. № 3. P. 1208. https://doi.org/10.1039/c3cp53472c
- 14. Duan E., Guan Y., Guo B. et al. // J. Mol. Liq. 2013. V. 178. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2012.10.026
- 15. *Liu Q.-S., Li P.-P., Welz-Biermann U. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 66. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.06.008
- Vila J., Fernández-Castro B., Rilo E.C. et al. // Fluid Phase Equilib. 2012. V. 320. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2012.02.006
- 17. Leys J., Tripathi C.S.P., Glorieux C. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 10548. https://doi.org/10.1039/C4CP00259H
- 18. *Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. //* Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.
- 19. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
- 20. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743. https://doi.org/10.1039/F29787400743
- Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. https://doi.org/10.1039/F29787401456
- Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. https://doi.org/10.1039/f29797501128
- Pethybridge A.D., Taba S.S. // Ibid. 1980. V. 76. № 9. P. 368. https://doi.org/10.1039/F19807600368
- 24. Leys J., Wübbenhorst M., Menon C.P. et al. // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. № 6. P. 64509. https://doi.org/10.1063/1.2827462
- Leys J., Rajesh R.N., Menon P.C. et al. // Ibid. 2010.
 V. 133. № 3. P. 34503. https://doi.org/10.1063/1.3455892
- 26. Gao Y., Zhang L., Wang Y. et al. // J. Phys. Chem. B 2010. V. 114. P. 2828. https://doi.org/10.1021/jp910528m
- Voroshylova Iu.V., Dakhova E.A., Chaban V.V. et al. // Kharkov University Bulletin. 2010. V. 895. № 18. P. 159.