ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 7, с. 989–995

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 547.233.4:544.623.032.73

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ В РАСТВОРАХ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2023 г. О. Е. Журавлев[a],*, И. И. Лебедев[a], Г. С. Юлмасов[a]

[a] *Тверской государственный университет, 170002, Тверь, Россия*

**e-mail: pifchem@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.
После доработки 18.01.2023 г.
Принята к публикации 20.01.2023 г.

Исследована электропроводность (ЭП) ряда ионных жидкостей на основе четвертичных солей триэтилалкиламмония с тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионами в ацетонитриле. Проведен анализ кондуктометрических данных для исследуемых соединений. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a, предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG^0) в растворах. Для тетраалкиламмоний-катионов найдены значения Стоксовского радиуса, предельной подвижности и предельные коэффициенты диффузии.

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

DOI: 10.31857/S004445372307035X, **EDN:** SPOPPD

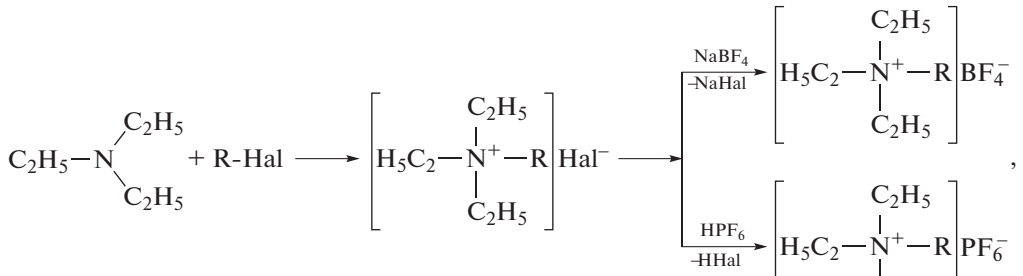
Количество исследований, посвященных ионным жидкостям (ИЖ), постоянно растет. Расширяется область применения ионных жидкостей, и совершенствуются уже известные прикладные аспекты использования ИЖ с учетом новых фундаментальных знаний о взаимосвязи структуры ИЖ с их свойствами. Ионные жидкости называют еще дизайнерскими растворителями из-за возможности варьирования свойств путем изменения их состава. По этой причине ИЖ находят широкое применение в качестве катализаторов, электролитов в электрохимических процессах, в солнечных батареях, как жидкие кристаллы или шаблоны для синтеза мезопористых наноматериалов и т.д. [1–4]. Благодаря своей высокой термической и электрохимической стабильности, ИЖ представляют интерес в качестве теплопередающих, смазочных материалов, а также компонентов электролитов для электрохимических элементов [5, 6]. Изучение физических и физико-химических свойств ИЖ важно для понимания поведения этих соединений.

Считается, что высокая вязкость ИЖ является ограничивающим фактором для их крупномасштабного применения [7], а физические свойства ионных жидкостей часто могут быть существенно изменены путем смешивания с соответствующими сорастворителями [8–10]. Для снижения вязкости ионных жидкостей используются апротонные, неагрессивные, полярные растворители с высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве такого растворителя может быть использован, например, ацетонитрил ($\varepsilon = 38$) [11]. Для понимания электрохимических особенностей таких бинарных смесей и рационального расширения областей их применения необходимо знание физико-химических свойств данных систем. Метод кондуктометрии для этих целей является важным и надежным экспериментальным методом, который позволяет провести детальный анализ межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества, а также оценить ион-ионные взаимодействия в растворе. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению поведения ионных жидкостей в протонных и апротонных органических растворителях. Исследованные в этих работах ИЖ относятся к классам имидазолиевых [12, 13], пирролидиниевых [14] и пиридиниевых [15] ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности растворов тетраалкиламмониевых ионных жидкостей и процесса их ионной ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [16]. Схема синтеза представлена ниже:



где R: CH_3, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, $CH_2C_6H_5$.
Hal: I(CH_3, C_6H_{13}), Br(C_4H_9, C_8H_{17}), Cl ($CH_2C_6H_5$).

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 ± 0.1°C в ацетонитриле. Относительная погрешность измерения электропроводности составляла не более 5%. Ацетонитрил марки “ч.д.а.” предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над P_4O_{10}. Чистота ацетонитрила контролировалась по значению удельной электропроводности (κ_{25} = (1–3) × 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 электропроводности (ЭП) каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отправной точкой для изучения процессов ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов четвертичных солей тетраалкиламмония в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается (рис. 1а). Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрафторборат метилтриэтиламмония, наименьшей – октилтриэтиламмония. Значения эквивалентной ЭП для изученных тетрафторборатов лежат в интервале 115–190 См $см^2$ $моль^{-1}$. Для тетрафторборатов тетраалкиламмония наблюдается корреляция между длиной алкильного заместителя в катионе и эквивалентной электропроводностью их растворов в данном концентрационном интервале. Для тетрафторборатов бензилтриэтиламмония и октилтриэтиламмония получены близкие значения ЭП, а при концентрации 3 ммоль/л наблюдаются пересечения кривых концентрационных зависимостей ЭП. Так, в ряду CH_3 > C_4H_9 > C_6H_{13} > > C_8H_{17} ≈ $CH_2C_6H_5$ отмечается убывание эквивалентной ЭП.

Для гексафторфосфатов четвертичных солей тетраалкиламмония характерна схожая зависимость эквивалентной ЭП от концентрации (рис. 1б). Однако наблюдается иное расположение кривых на концентрационных зависимостях в сравнении с тетрафторборатами тетраалкиламмония. Для гексафторфосфатов отсутствует четкая корреляция между длиной алкильного заместителя в катионе и эквивалентной ЭП, поскольку в области концентраций 1–2 и 8–10 ммоль/л наблюдается пересечение кривых эквивалентной ЭП. Следует также отметить, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась незначительно ниже, чем тетрафторборатов. При концентрации 5 ммоль/л значения эквивалентной ЭП для гексафторфосфатов лежат в интервале 120–135 См $см^2$ $моль^{-1}$, в то же время для тетрафторборатов этот интервал составляет 125–145 См $см^2$ $моль^{-1}$. При одинаковых зарядах PF_6-анион имеет больший радиус по сравнению с BF_4-анионом, что снижает его подвижность в растворе и тем самым приводит к уменьшению эквивалентной ЭП раствора. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [14] влиянием размера аниона на его подвижность в растворе.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде про-

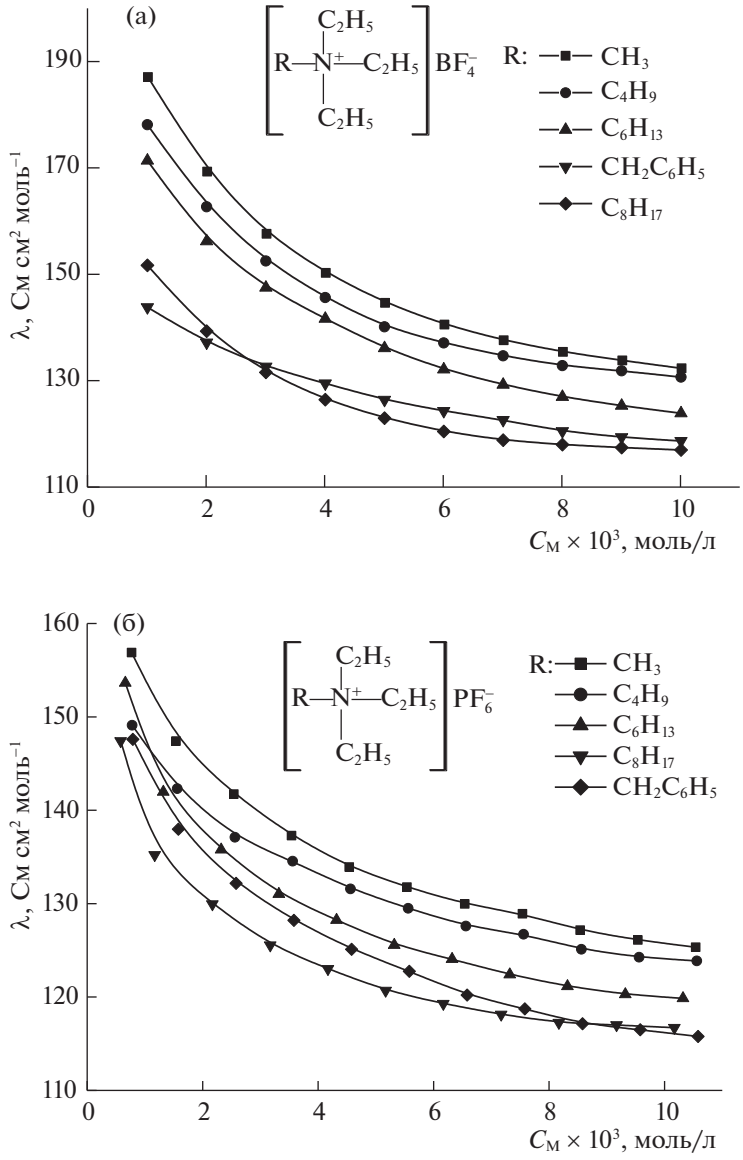


Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов (а) и гексафторфосфатов (б) четвертичных солей тетраалкиламмония в ацетонитриле от концентрации при 25°С.

цесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями:

$$K^+(sol)_m + X^-(sol)_n \overset{K_a^1}{\rightleftarrows} K^+\ldots sol\ldots X^- + (n+m-1)sol,$$

$$K^+\ldots sol\ldots X^- \overset{K_a^2}{\rightleftarrows} K^+\ldots X^- + sol.$$

Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{[K^+\ldots X^-] + [K^+\ldots sol\ldots X^-]}{[K^+(sol)_m][X^-(sol)_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2,$$

следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+\ldots X^-$ и $K^+\ldots sol\ldots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [17]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктометрических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Од-

ним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [18–20] в редакции Петибриджа [21], которое было использовано нами, а также авторами работы [22] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным:

$$\lambda = \alpha\left\{\lambda_0[1 + C_1\beta k' + C_2(\beta k')^2 + C_3(\beta k')^3] - \frac{\rho k'}{1+t}\left[1 + C_4\beta k' + C_5(\beta k')^2 + \frac{t}{12}\right]\right\}. \quad (1)$$

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

$$q = \frac{[z_+z_-]e^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 kT}, \quad (2)$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, K.

Значение параметра Дебая для I–I-электролита определяется выражением (3) [21]:

$$k' = 50.290128410^8\sqrt{\frac{\alpha c}{\varepsilon T}}, \quad (3)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}, \quad (4)$$

где F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η_0 – вязкость растворителя, Па с.

$C_n = f(k', r)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [23].

$$t = k'r, \quad (5)$$

где r – параметр наибольшего сближения ионов, м.

В уравнении (1) учитывается возможность образования сольватных оболочек вокруг ионов [19].

Обработку кондуктометрических данных для нахождения искомых параметров (K_a и λ_0) проводили путем минимизации функции $\sigma(\lambda)$ [17]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^{n}(\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2}{(x - y - 1)}, \quad (6)$$

где x – число экспериментальных точек; y – число неизвестных параметров.

При проведении расчетов использовались данные эквивалентной ЭП в концентрационном диапазоне 10^{-4}–10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [23]. Стандартная энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле: $\Delta G^0 = -RT\ln K_a$. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

При увеличении длины алкильного заместителя в катионе при одноименном анионе наблюдается снижение предельной молярной электропроводности (табл. 1). Увеличение размера катиона приводит к снижению его подвижности в растворе и, тем самым снижается его предельная молярная электропроводность. При увеличении размера аниона при одноименном катионе в структуре ионной жидкости (при переходе от BF_4^- к PF_6^-) также наблюдается снижение предельной ЭП для всех изученных ИЖ. Больший по размеру PF_6 – анион обладает меньшей подвижностью в растворе по сравнению с BF_4 – анионом, что приводит к снижению предельной ЭП.

Для изученных ионных жидкостей не наблюдается четкой зависимости между длиной алкильной цепи в катионе и константами ионной ассоциации. Анализируя данные по константам ионной ассоциации, можно утверждать, что тетрафторбораты тетраалкиламмония в растворах ацетонитрила более ассоциированы, чем гексафторфосфаты с одноименным катионом. Этот факт можно объяснить меньшим размером тетрафторборат-аниона, что облегчает его контакт с катионом посредством электростатического взаимодействия и водородного связывания. Гексафторфосфаты с катионами октилтриэтиламмония и бензилтриэтиламмония обладают меньшей склонностью к ассоциации в растворах ацетонитрила по сравнению с остальными изученными соединениями, на что указывают значения констант ассоциации.

Полученные значения предельной молярной ЭП ионных жидкостей были использованы для расчета параметров органических катионов. По закону Кольрауша $\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$, исходя из известных [24, 25] значений предельных молярных электропроводностей при бесконечном разведении для PF_6^- и BF_4^- анионов в ацетонитриле при 25°C, были вычислены предельные молярные электропроводности органических катионов, входящих в состав исследуемых ионных жидкостей. Радиус Стокса ионов (r_s, Å) рассчитывался по формуле 7 [26]:

$$r_{si} = \frac{|z_i|eF}{4\pi\eta_0\lambda_{0i}}, \quad (7)$$

где λ_{0i} – предельная молярная ЭП i-го органического катиона, См м^2 моль$^{-1}$; z_i – заряд катиона; η_0 – вязкость растворителя, Па с; F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл.

Предельные коэффициенты диффузии ионов в растворе (D, м^2/с) были рассчитаны с помощью уравнения Стокса–Эйнштейна [26] по формуле:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r_{si}}, \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

Предельная подвижность ионов (i, м^2 с$^{-1}$ В$^{-1}$) в растворе рассчитана по формуле [26]:

$$i_i = \frac{|z_i|F}{RT} D_i. \quad (9)$$

Полученные данные представлены в табл. 2.

Эквивалентная ЭП при бесконечном разведении для катионов имеет тенденцию к снижению с увеличением их размера (в частности Стоксовского радиуса). Этот факт можно объяснить ростом размеров катионов при увеличении длины алкильного заместителя. Для большинства катионов предельные коэффициенты диффузии, как и значения их предельных подвижностей в растворе ацетонитрила, меньше, чем у анионов. Исключением являются катионы метилтриэтиламмония и бутилтриэтиламмония, для которых значения этих параметров выше, чем для гексафторфосфат-аниона. Это указывает на то, что больший вклад в электропроводность растворов большинства изученных соединений вносят именно анионы.

Таким образом, изучена электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов и гексафторфосфатов тетраалкиламмония в ацетонитриле. Установлено, что электропроводность растворов гексафторфосфатов оказалась незначительно ниже, чем тетрафторборатов тетраалкиламмония. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Установлено, что тетрафторбораты тетраалкиламмония более ассоциированы в растворе, чем гексафторфосфаты с одноименными катионами. Больший вклад в электропроводность растворов изученных ионных жидкостей вносят тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионы.

Таблица 1. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0, См см^2 моль$^{-1}$), константы ионной ассоциации (K_a, л/моль), стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0, кДж/моль) изученных соединений при 25°С

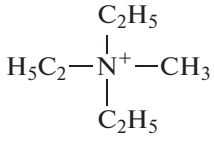
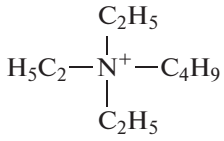
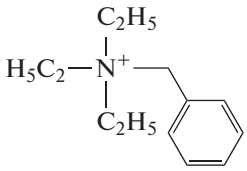
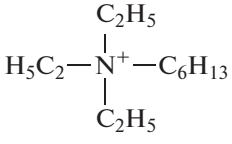
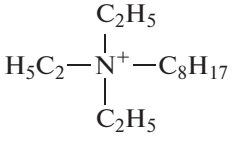
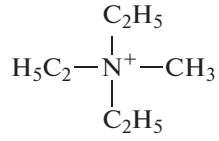
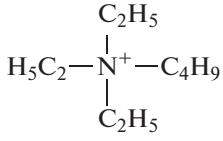
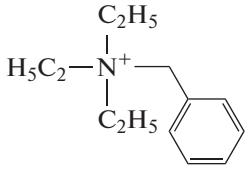
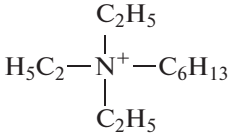
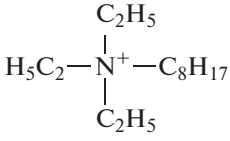
№	Структурная формула		λ_0	K_a	$-\Delta G^0$
	катион	анион			
1		BF_4	203 ± 1	149 ± 5	12.40 ± 0.03
2		PF_6	170 ± 2	123 ± 7	11.92 ± 0.06
3		BF_4	198 ± 1	191 ± 2	13.01 ± 0.01
4		PF_6	166 ± 1	116 ± 3	11.78 ± 0.03
5		BF_4	171 ± 5	160 ± 5	12.57 ± 0.03
6		PF_6	142 ± 1	109 ± 4	11.62 ± 0.04
7		BF_4	184 ± 1	152 ± 1	12.45 ± 0.01
8		PF_6	150 ± 2	135 ± 7	12.15 ± 0.05
9		BF_4	179 ± 4	173 ± 4	12.77 ± 0.02
10		PF_6	137 ± 1	91 ± 2	11.18 ± 0.02

Таблица 2. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0, См см^2 моль$^{-1}$), радиусы Стока (r_s, Å), предельные коэффициенты диффузии (D, м^2/с) и предельная подвижность (i, м^2 с$^{-1}$ В$^{-1}$) катионов тетраалкиламмония и анионов в растворах ацетонитрила при 25°C

№	Ион	λ_0	r_s	$D \times 10^{10}$	$i \times 10^8$
1		90 ± 2	2.46 ± 0.06	24.0 ± 0.4	9.4 ± 0.1
2		86 ± 1	2.58 ± 0.03	22.9 ± 0.3	8.9 ± 0.1
3		62 ± 1	3.58 ± 0.06	16.5 ± 0.3	6.4 ± 0.1
4		70 ± 2	3.17 ± 0.07	18.7 ± 0.4	7.3 ± 0.2
5		57 ± 1	3.89 ± 0.07	15.2 ± 0.3	5.9 ± 0.1
6	BF_4^- [24]	115	1.93	30.7	11.9
7	PF_6^- [25]	80	2.77	21.4	8.3

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lewandowski A., Swiderska-Mocek A.* // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 601. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.089
2. *Quijano G., Couvert A., Amrare A.* // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 8923. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.161
3. *Tarasova N.P., Smetanniko Y.V., Zanin A.A.* // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 463. https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004152
4. *Han D., Row K.H.* // Molecules. 2010. V. 15. P. 2405. https://doi.org/10.3390/molecules15042405
5. *Wasserscheid P., Welton T.* Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. P. 721. https://doi.org/10.1002/9783527621194
6. *Ohno H.* Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York: John Wiley and Sons, 2005. P. 408.
7. *Kim J.K., Matic A., Ahn J.H., Jacobsson R.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7639. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.005
8. *Pires J., Timperman L., Jacquemin J. et al.* // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 59. P. 10. https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.020
9. *Lalia B.S., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M.A.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7426. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.040
10. *Guerfi A., Dontigny M., Charest P. et al.* // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 845. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.056
11. *Barthel J., Krienke H., Kunz W.* Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. Steinkoff: Springer, 2002. 402 p.
12. *Papovic´S., Gadz˘uric´S., Bešter-Rogac˘ M., Vraneš M.* // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 102. P. 367. https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039
13. *Ciocirlan O., Stefaniu A.* // Rev. Chim. 2020. V. 71. № 2. P. 392. https://doi.org/10.37358/RC.20.2.7942
14. *Roy M.N., Roy M.C., Choudhury S. et al.* // Thermochimica Acta. 2015. V. 599. P. 27. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.010

15. *Zhang Q., Li Q., Liu D. et al.* // J. Mol. Liq. 2018. V. 249. P. 1097. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.153
16. *Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П.* // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.
17. *Safonova L.P., Kolker A.M.* // Russ. Chem. Rev. 1992. V. 61. № 9. P. 959. https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001009
18. *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.
19. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // Ibid.1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. https://www.doi.org/10.1039/F29787401456
20. *Lee W.H., Wheaton R.J.* // Ibid.1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. https://www.doi.org/10.1039/f29797501128
21. *Pethybridge A.D., Taba S.S.* // Ibid.1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368. https://www.doi.org/10.1039/F19807600368
22. *Короткова Е.Н.* Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2016. 164 с.
23. *Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др.* // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
24. *Wang H., Wang J., Zhang S. et al.* // Chem.PhysChem. 2009. V. 10. P. 2516. https://www.doi.org/10.1002/cphc.200900438.
25. *Safonova L.P., Patsatsiya B.K., Kolker A.M.* // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 1992. V. 66. № 8. P. 2201.
26. *Bockris J.O., Reddy A.N.,* Modern Electrochemistry. 2nd ed., Plenum 1 Press. New York. 1998. P. 552.