

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.233.4 : 544.623.032.73

DOI 10.26456/vtchem2022.1.12

### ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ 2-(ДИМЕТИЛАМИНО)ЭТАНОЛА В РАСТВОРЕ АЦЕТОНИТРИЛА

О.Е. Журавлев, Д.В. Горбунова, А.Д. Кафтанов, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет, г. Тверь

В работе синтезированы ионные жидкости с катионом 2-(алкилдиметиламино)этанол и неорганическими анионами. Проведены исследования электропроводности их растворов в ацетонитриле. Методом Ли-Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации  $K_a$ , предельная молярная электрическая проводимости ( $\lambda_0$ ) и энергия Гиббса ассоциации ( $\Delta G$ ) в растворах.

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

Ионные жидкости (ИЖ) в последние годы привлекают к себе значительное внимание со стороны как научного сообщества в целом, так и исследователей в области электрохимии в частности [1-3]. Учитывая их уникальные свойства и физико-химические характеристики, которые могут варьироваться в зависимости от структуры, ИЖ в настоящее время все чаще используются в качестве реакционных сред, новых растворителей для разделения и анализа, а также в качестве электролитов в электрохимических системах [1-4]. Всестороннее изучение ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в ИЖ и их смесях с органическими растворителями необходимо для достижения заданных характеристик систем, содержащих ионные жидкости. Понимание этих взаимодействий, может быть использовано для изменения хода химических или электрохимических реакций за счет правильного подбора ИЖ в качестве растворителей или электролитов [3, 5-6].

В связи с последними разработками, связанными с теорией электропроводности электролитов [7-8], метод кондуктометрии все чаще используется как надежный, доступный и удобный метод, который предоставляет ценную информацию об ион-ионном и ион-дипольном взаимодействиях в растворах электролитов.

Целью данной работы было изучение электропроводности растворов ионных жидкостей на основе 2-(алкилдиметиламино)этанол в ацетонитриле.

На основе кондуктометрических измерений, и пересчета удельной электропроводности в эквивалентную по известной формуле были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

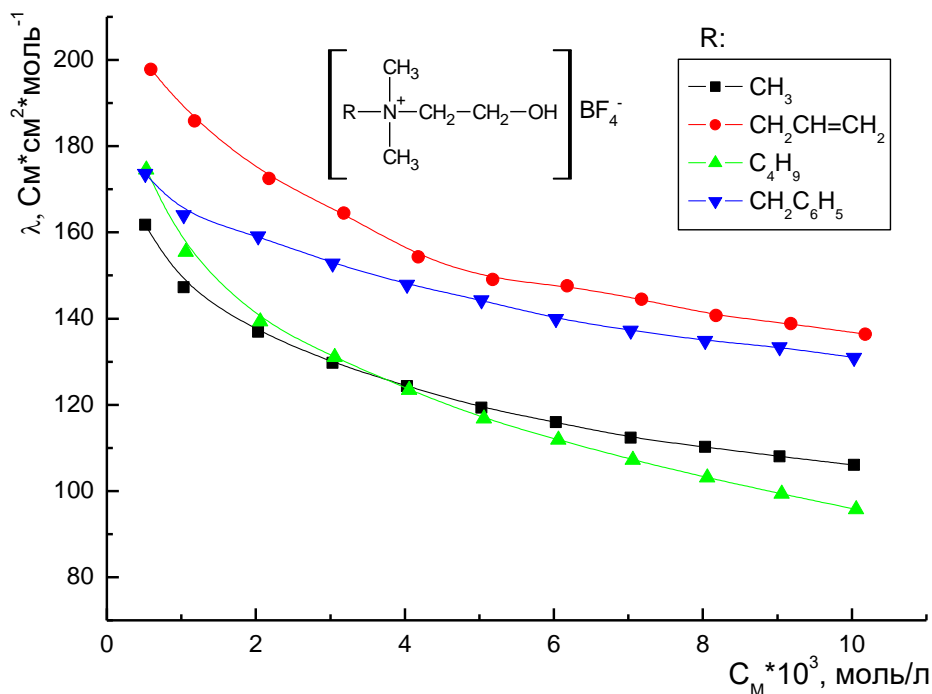


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов тетрафторборатов 2-(алкилдиметиламино)этанола от концентрации при 25 °С

Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов (рис. 1) в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрафторборат 2-(аллилдиметиламино)этанола, а наименьшей тетрафторборат 2-(бутилдиметиламино)этанола. Значения эквивалентной ЭП лежат в интервале 100-200  $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Для гексафторфосфатов (рис. 2) характерно похожее поведение, как и для тетрафторборатов. Однако стоит отметить, что электропроводность гексафторфосфатов оказалась несколько ниже, чем тетрафторборатов с одноимёнными катионами.

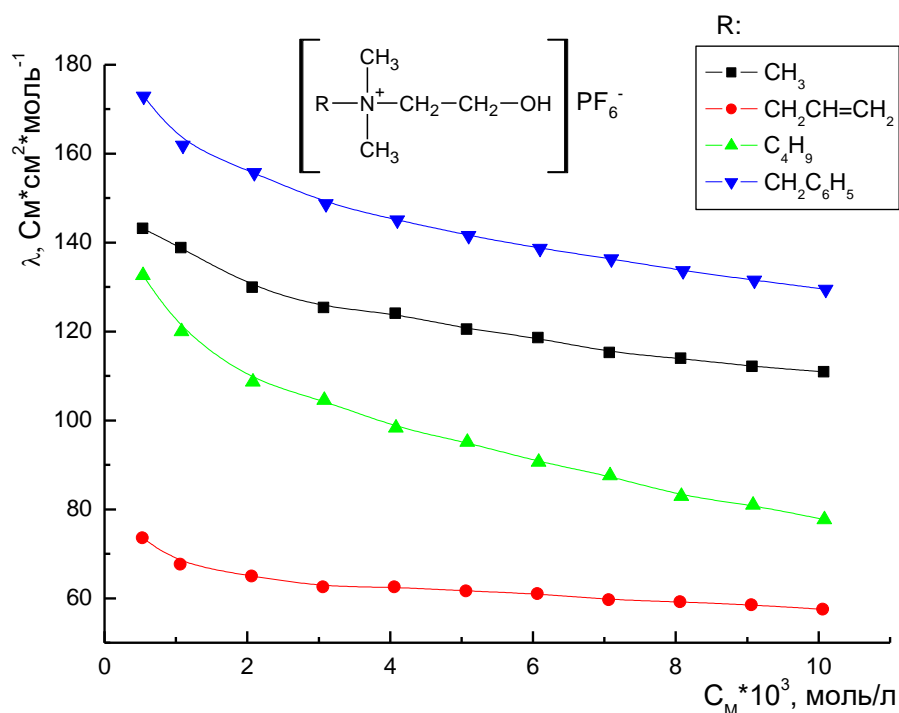


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов гексафторфосфатов 2-(алкилдиметиламино)этанола от концентрации при 25 °С

Для сравнения, нами была изучена электропроводность исходных галогенидов – прекурсоров для получения ионных жидкостей (рис. 3). Установлено, что при одноименном катионе и замене галогенид аниона на тетрафторборат или гексафторфосфат анионы эквивалентная ЭП (при равных концентрациях) возрастает. Эквивалентная электропроводность растворов уменьшается при увеличении длины заместителя у атома азота в катионе. Эквивалентная ЭП растворов галогенидов в ацетонитриле снижается с увеличением концентрации, как и в предыдущих случаях. Также наблюдаются различия во взаимном расположении кривых ЭП ионных жидкостей при замене аниона на галоид. В галогенидах 2-(алкилдиметиламино)этанола наблюдается снижение эквивалентной ЭП в ряду  $\text{CH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 > \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ , в тетрафторборатах ряд имеет несколько иной вид:  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 > \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_3$ , в гексафторфосфатах:  $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ .

Для всех исследованных соединений эквивалентная ЭП разбавленных растворов в ацетонитриле монотонно снижается при

увеличении концентрации. Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов. Электропроводность растворов ИЖ с одноименным катионом возрастает в ряду  $\text{Hal}^- < \text{PF}_6^- \leq \text{BF}_4^-$ . Такой эффект может быть связан с тем, что при увеличении размера аниона, уменьшается его сольватная оболочка и тем самым достигается его более высокая подвижность в растворе, что приводит к увеличению электропроводности.

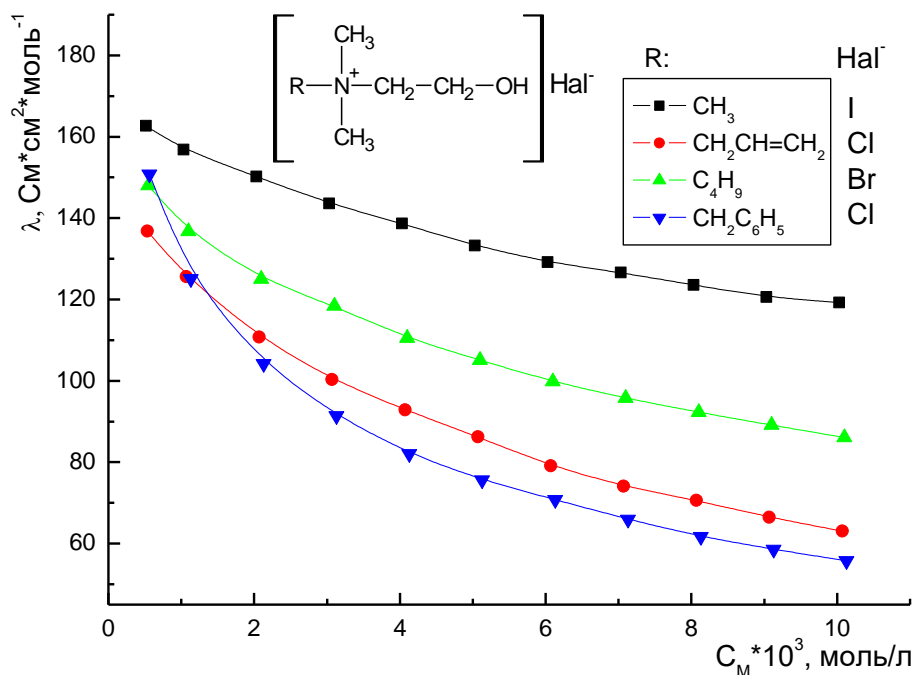


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов галогенидов 2-(алкилдиметиламино)этанола от концентрации при 25 °С

Из зависимостей эквивалентной электропроводности от концентрации были рассчитаны константы ионной ассоциации ( $K_a$ ), предельные молярные ЭП ( $\lambda_0$ ), а также энергия Гиббса ассоциации  $\Delta G$  (табл.). Для расчета этих характеристик по экспериментальным кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности использовалось второе приближение теории Дебая-Хюккеля и уравнение Ли-Уитона [9-11]. Особое внимание уделяли выбору максимальной концентрации, вплоть до которой можно использовать экспериментальные данные в расчетах. Для максимальной средней ионной концентрации электролита необходимо записать  $C_{\text{max}}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\epsilon T)^3$ . Исходя из этого, при проведении расчетов применялись кондуктометрические данные в области концентраций  $10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л.

Таблица  
Значения предельной молярной электропроводности  $\lambda_0$ , константы ассоциации  $K_a$ , и энергия Гиббса ассоциации  $\Delta G$  исследованных соединений

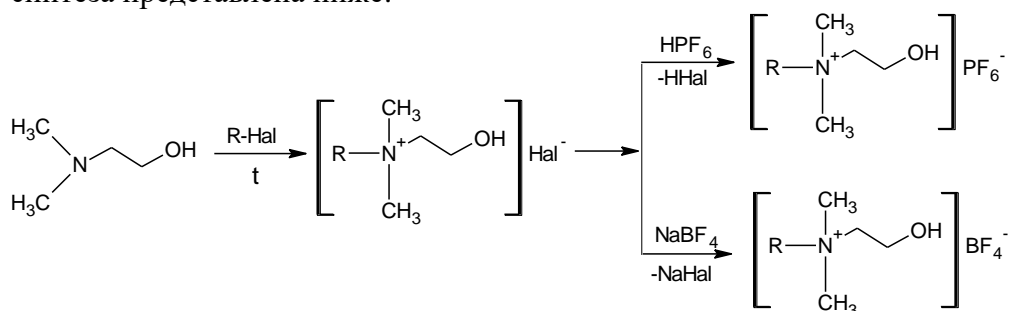
№	Катион	Анион	M, г/моль	$\lambda_0$ , См*см <sup>2</sup> *моль <sup>-1</sup>	$K_a$ , л/моль	- $\Delta G$ , кДж/ моль
1	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	I	231,9	174±1	61±2	10,2
2		BF <sub>4</sub>	191,3	179±1	150±5	12,4
3		PF <sub>6</sub>	250,2	154±1	48±2	9,6
4	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	Cl	165,5	159±1	301±12	14,2
5		BF <sub>4</sub>	216,6	220±2	131±5	12,1
6		PF <sub>6</sub>	275,8	78±1	14±2	6,5
7	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}_4-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	Br	226,4	163±1	164±5	12,6
8		BF <sub>4</sub>	232,8	198±1	241±5	13,6
9		PF <sub>6</sub>	291,7	146±3	159±5	10,4
10	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]$	Cl	215,5	211±2	312±13	14,3
11		BF <sub>4</sub>	266,6	185±1	54±2	9,9
12		PF <sub>6</sub>	325,4	186±1	66±3	10,4

Анализируя данные таблицы 1, можно заключить, что значения констант ассоциации ионных жидкостей с одноимённым катионом наблюдается снижение значений от галогенид-анионов к гексафторфосфат-аниону. Также было показано, что в большинстве случаев константа ассоциации соединений, содержащих тетрафторборат-анион, выше, чем с гексафторфосфат-анионом. Исключение составляют ИЖ с катионом 2-(бензилдиметиламино)этанола, где наблюдается обратная зависимость для констант ассоциации. Этот факт можно объяснить большим размером катиона, а также влиянием строения бензильного радикала, атомы которого располагаются в одной плоскости. Схожие результаты получены нами ранее для имидазолиевых и бис-четвертичных пиридиниевых ИЖ [12, 13]. Вышеизложенное позволяет сделать вывод

о том, что значение констант ассоциации зависит от размера и природы, как катиона, так и аниона в ИЖ. Для всех исследованных соединений интервал величин энергии Гиббса ассоциации составляет  $-6,5 \div -17,2$  кДж/моль. При рассмотрении результатов констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации можно сделать вывод, что самой ассоциированной ИЖ из исследованных является хлорид 2-(бензилдиметиламино)этанола.

### Экспериментальная часть

Все соединения, изученные в данной работе, были нами синтезированы и очищены по ранее описанной методике [14]. Схема синтеза представлена ниже:



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. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Seven Go Pro MettlerToledo при термостатировании  $25 \pm 0.1$  °C в ацетонитриле. Ацетонитрил марки ч.д.а. был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Для каждой ионной жидкости готовилась серия растворов в концентрационном интервале  $10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л. Измерение ЭП каждого раствора проводилось 5 раз и находилось среднее значение. Удельная ЭП пересчитывалась в эквивалентную по известной формуле.

Методом Ли-Уитона были рассчитаны константы ионной ассоциации, предельная молярная электрическая проводимости ( $\lambda_0$ ) и энергия Гиббса ассоциации ( $\Delta G$ ). Зависимость молярной электропроводности от концентрации природы электролита и растворителя в общем случае можно выразить в виде [15]:

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

Для определения константы ионной ассоциации ( $K_a$ ), предельной молярной электрической проводимости ( $\lambda_0$ ) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовалось уравнение Ли-Уитона [9-

11] в модификации Петибриджа [16] и второе приближение теории Дебая-Хюккеля:

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

В выражении (2):  $\lambda$  – молярная электропроводность (ЭП) электролита, См\*см<sup>2</sup>/моль;  $\lambda_0$  – предельная молярная ЭП,  $\alpha$  – степень диссоциации электролита;

$$\beta = 2q, \quad (3)$$

$q$  – критическое расстояние Бьеррума, м.

Значение параметра Дебая для I-I электролита определяется выражением (4) [16]:

$$k = 50,2901284 \cdot 10^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}} \quad (4)$$

где  $c$  – молярная концентрация раствора электролита, моль/л;  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость среды;  $T$  – абсолютная температура, К;

$$\rho = \frac{F e}{3\pi \eta_0} \quad (5)$$

где  $F$  – число Фарадея, Кл/моль;  $e$  – заряд электрона, Кл;  $\eta$  – вязкость растворителя, Па\*с;

$C_n = f(k, R)$  – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [16]. При выводе уравнения (2) с использованием параметра наибольшего сближения ионов  $R$  учитывалась возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [9].

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции  $F$  и нахождению неизвестных параметров  $K_a$  и  $\lambda_0$  [11]

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

Задача поиска неизвестных параметров ( $K_a$  и  $\lambda_0$ ) заключается в решении системы нелинейных уравнений: концентрационной зависимости молярной электрической проводимости, закона действующих масс, материального баланса и средних ионных коэффициентов активности.

Результаты расчетов представлены в таблице.

Энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле:  $\Delta G = -RT \ln K_a$ .

### Список литературы

1. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 9. P. 2071–2083.
2. Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. Wiley, Hoboken 2005.
3. Napiot P., Lagrost C. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 2238–2264.
4. Han X.X., Armstrong D.W. // Acc. Chem. Res. 2007. V. 40. P. 1079–1086.
5. Bhat M.A., Ingole P.P. // Electrochim. Acta. 2012. V. 72. P. 18–22.

6. Behar D., Gonzalez C., Neta P. // J. Phys. Chem. A 2001. V. 105. P. 7607–7614.
7. Robinson R.A., Stokes R.H.: Electrolyte Solutions, 2nd Revised edn. Dover Publications Inc. New York. 2002.
8. Barthel J.M.G., Krienke H., Kunz W.: Physical Chemistry of Electrolyte Solutions-Modern Aspects, Stinkopff. Springer. Darmstadt. 1998.
9. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456.
11. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128.
12. Журавлев О.Е. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. №2. С. 226-230.
13. Журавлев О.Е. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. №12. С. 1922-1928.
14. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969-1974.
15. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
16. Pethybridge A.D., Taba S.S. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1980. V. 76. № 9. P. 368.

*Об авторах:*

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: [Zhuravlev.OE@tversu.ru](mailto:Zhuravlev.OE@tversu.ru)

ГОРБУНОВА Дарья Валерьевна – аспирант 1 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета, Тверской государственный университет, г. Тверь, e-mail: [ms.dariaval@mail.ru](mailto:ms.dariaval@mail.ru)

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 1 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета, Тверской государственный университет, г. Тверь,, e-mail: [kaftanov98@mail.ru](mailto:kaftanov98@mail.ru)

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета, Тверской государственный университет, г. Тверь,, e-mail: [Voronchikhina.LI@tversu.ru](mailto:Voronchikhina.LI@tversu.ru)



**STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF AMMONIUM  
IONIC LIQUIDS BASED ON 2-(DIMETHYLAMINO)ETHANOL  
IN ACETONITRILE SOLUTION**

**O.E. Zhuravlev, D.V. Gorbunova, A.D. Kaftanov, L.I. Voronchihina**

Tver State University, Tver

In this work obtained ionic liquids with 2-(alkyldimethylamino)ethanol cation and inorganic anions. Studies of the electrical conductivity of their solutions in acetonitrile have been carried out. The Li-Wheaton method was used to calculate the ion association constants  $K_a$ , the limiting molar electrical conductivity ( $\lambda_0$ ), and the Gibbs association energy ( $\Delta G$ ) in solutions.

**Keywords:** ionic liquids, quaternary ammonium salts, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, association, electrical conductivity.