

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.781.2 : 544.623.032.73

DOI 10.26456/vtchem2020.4.18

### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ 1,3-ДИАЛКИЛИМИДАЗОЛИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИХ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

О.Е. Журавлев, Г.С. Юлмасов, Е.С. Суратова, Л.И. Ворончихина

*Тверской государственной университет*

Авторами работы получены ионные жидкости с катионом 1,3-диалкилимидазолия 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 1,3-диалкилимидазолия, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность.

Количество исследований ионных жидкостей (ИЖ) постоянно растет. Идет поиск как новых областей применения ионных жидкостей, так и расширяются и совершенствуются уже известные прикладные аспекты использования ИЖ с учетом новых фундаментальных знаний о взаимосвязи структуры ИЖ с их свойствами. Уже сейчас ионные жидкости 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 ионные жидкости 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, ионные жидкости все чаще 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 анализ возможно получение ценной информации об ионной ассоциации и ионной сольватации электролитов [13].

Целью данной работы было изучение электропроводности 1,3-диалкилимидазолиевых ионных жидкостей с неорганическими анионами, а также процессов их ассоциации в растворах ацетонитрила.

Для изучения поведения ионных жидкостей в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов 1,3-диалкилимидазолиевых ионных жидкостей в ацетонитриле. На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

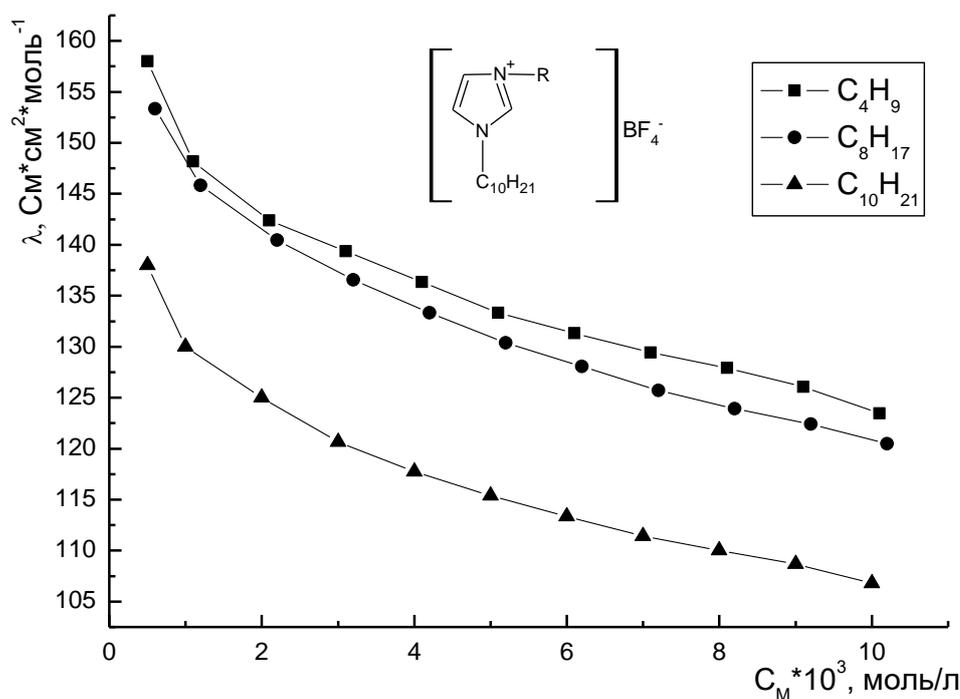


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов тетрафторборатов 1-децил-3-алкилимидазолия от концентрации при 25 °С

Наименьшей ЭП из изученных тетрафторборатов в данном диапазоне концентраций обладает - 1,3-дидецилимидазолия тетрафторборат, а наибольшей - 1-децил-3-бутилимидазолия тетрафторборат. Значения ЭП остальных изученных соединений лежат в интервале между ними.

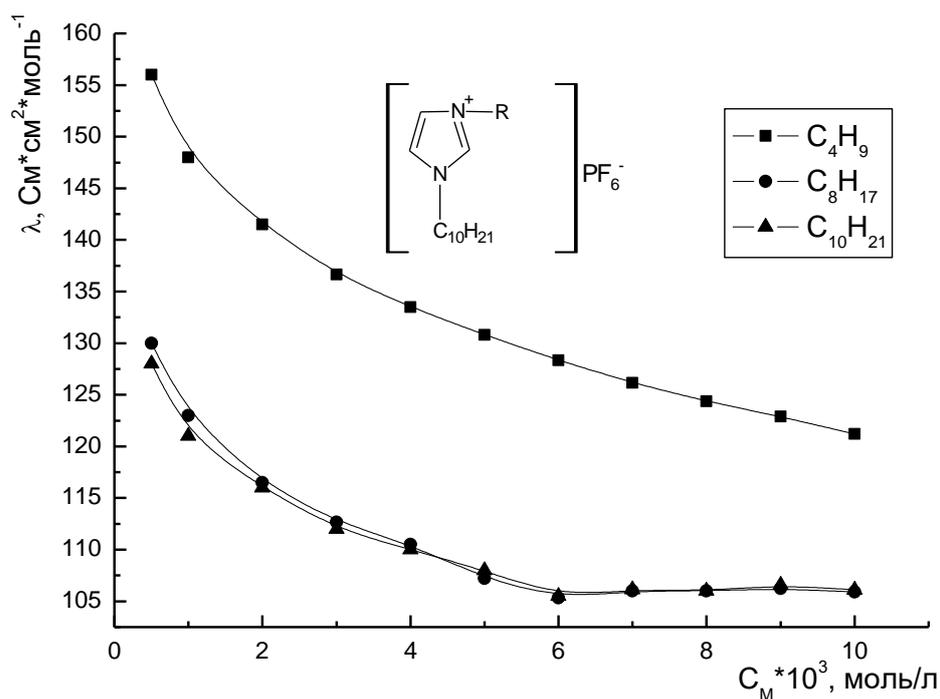


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов гексафторфосфатов 1-децил-3-алкилимидазолия от концентрации при 25 °С

Значения эквивалентной ЭП для гексафторфосфатов 1,3-дидецилимидазолия и 1-децил-3-октилимидазолия очень близки (рис. 2). Значения их ЭП (при равных концентрациях) ниже, чем у 1-децил-3-бутилимидазолия, что также согласуется с данными полученными для тетрафторборатов.

Для сравнения, нами была изучена электропроводность исходных галогенидов – прекурсоров для получения ионных жидкостей (рис.3). Наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает - 1,3-дидецилимидазолий бромид, а наибольшей - 1-децил-3-метилимидазолий йодид. Значения ЭП остальных изученных растворов солей 1-децил-3-алкилимидазолия лежат в интервале между ними. Однако необходимо рассмотреть влияние аниона на эквивалентную ЭП. Видно, 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 в положении 3 катиона 1,3-диалкилимидазолия.

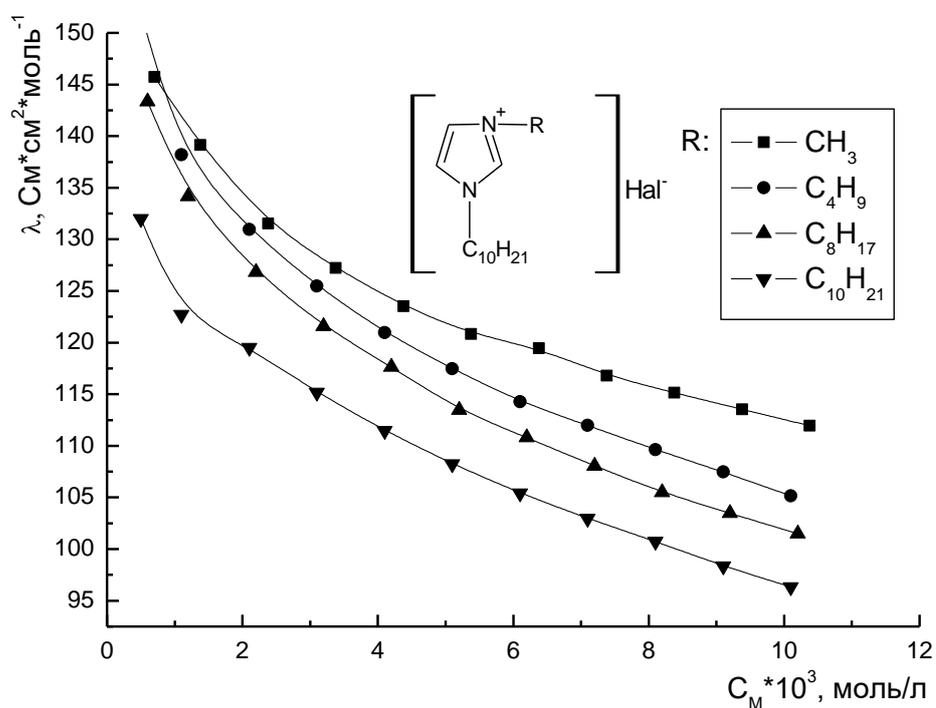


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов галогенидов 1-децил-3-алкилимидазолия от концентрации при 25 °С

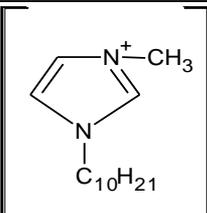
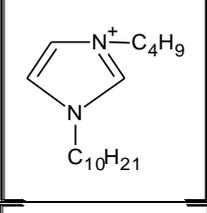
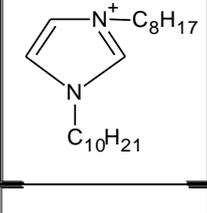
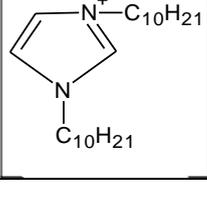
Электропроводность растворов ИЖ с одноименным катионом возрастает в ряду  $\text{Br}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^-$ . Этот эффект может быть связан с тем, что при увеличении размера аниона, уменьшается его сольватная оболочка и тем самым достигается его более высокая подвижность в растворе, что приводит к увеличению электропроводности.

Для всех исследованных соединений эквивалентная ЭП разбавленных растворов в ацетонитриле монотонно снижается при увеличении концентрации. Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов.

Из зависимостей эквивалентной ЭП от концентрации были рассчитаны константы ионной ассоциации ( $K_a$ ), предельные молярные ЭП ( $\lambda_0$ ), а также энергия Гиббса ассоциации  $\Delta G$  (таблица 1). Для расчета этих характеристик по экспериментальным кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности

использовалось второе приближение теории Дебая-Хюккеля и уравнение Ли-Уитона [14-16]. Особое внимание уделяли выбору максимальной концентрации, вплоть до которой можно использовать экспериментальные данные в расчетах. Для максимальной средней ионной концентрации электролита необходимо записать  $C_{\max}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\epsilon T)^3$ . Исходя из этого, при проведении расчетов применялись кондуктометрические данные в области концентраций  $10^{-4} - 10^{-2}$  моль/л.

Таблица 1  
Значения предельной молярной электропроводности  $\lambda_0$ , константы ассоциации  $K_a$ , и энергия Гиббса ассоциации  $\Delta G$  исследованных соединений.

№	Структурная формула		$\lambda_0$ , См*см <sup>2</sup> / моль	$K_a$ , л/моль	- $\Delta G$ , кДж/моль
	Катион <sup>+</sup>	Анион <sup>-</sup>			
1		I	159±1	60±4	10,1
2		BF <sub>4</sub>	153±1	43±3	9,3
3		PF <sub>6</sub>	152±1	23±1	7,8
4		Br	163±2	98±3	11,4
5		BF <sub>4</sub>	160±1	22±1	7,7
6		PF <sub>6</sub>	165±1	47±5	9,5
7		Br	156±1	81±5	10,9
8		BF <sub>4</sub>	163±1	37±3	8,9
9		PF <sub>6</sub>	141±1	75±7	10,7
10		Br	141±1	51±1	9,8
11		BF <sub>4</sub>	147±1	46±5	11,6
12		PF <sub>6</sub>	137±1	59±7	10,1

Анализируя данные таблицы 1, можно заключить, что значения предельной молярной электропроводности для ИЖ с гексафторфосфат- и бромид-анионом при одноименном катионе близки. Предельная

молярная ЭП для галогенидов 1-децил-3-алкилимидазолия имеет близкие значения и практически не зависит от структуры катиона. Исключением является 1-децил-3-метиллимидазолия йодид, который обладает наибольшей предельной молярной электропроводностью из исследованных соединений. Из полученных данных так же следует, что константы ассоциации для тетрафторборатов 1-децил-3-октилимидазолия и 1,3-дидецилимидазолия выше, чем для гексафторфосфатов и бромидов. Наименьшей предельной молярной ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает 1,3-дидецилимидазолий гексафторфосфат, а наибольшей 1-децил-3-бутилимидазолий гексафторфосфат.

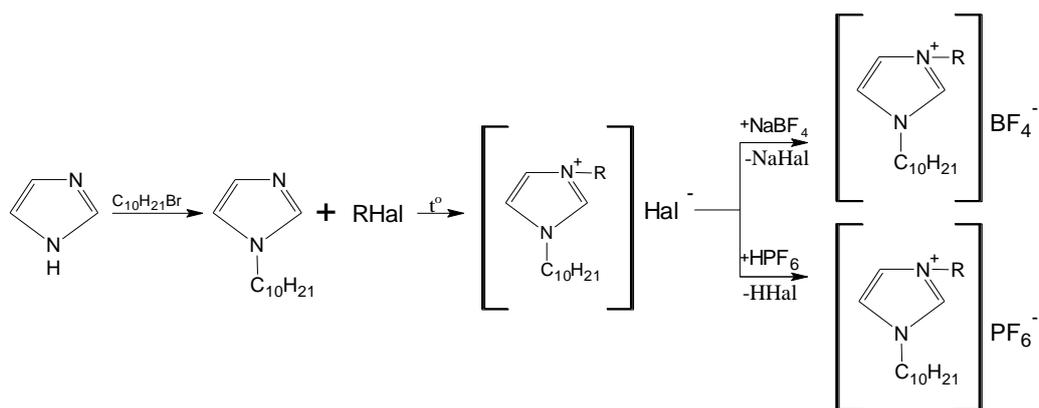
Галогениды 1-децил-3-алкилимидазолия более ассоциированы в растворе, чем тетрафторбораты и гексафторфосфаты. Ассоциация гексафторфосфатов 1-децил-3-алкилимидазолия оказалась выше, чем у соответствующих тетрафторборатов.

Для бромидов 1,3-диалкилимидазолия константы ассоциации уменьшаются при увеличении длины алкильного заместителя в положении 3-кольца имидазола. Для гексафторфосфатов 1-децил-3-алкилимидазолия такой четкой зависимости не прослеживается. Эти различия свидетельствуют о том, что значение констант ассоциации зависит не только от размера и природы катиона, но и от размера и природы аниона в структуре ионных жидкостях. Аналогичные результаты получены нами для 1-алкил-3-метилимидазолиевых ионных жидкостей [17].

Таким образом, значения констант ассоциации зависят от размера и природы, как катиона, так и аниона в ИЖ. Величины энергии Гиббса ассоциации лежат в интервале от -7,7 до -11,6 кДж/моль для всех исследованных соединений. Сравнивая результаты констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации, можно заключить, что наиболее ассоциированными ИЖ из изученных нами являются 1,3-дидецилимидазолия тетрафторборат и 1-децил-3-бутилимидазолия бромид.

### ***Экспериментальная часть***

Все соединения, изученные в данной работе, были нами синтезированы и очищены по ранее описанной методике [18]. 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. Элементный анализ выполнялся на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Seven Go Pro MettlerToledeo при термостатировании  $25 \pm 0.1$  °C в ацетонитриле. Ацетонитрил марки ч.д.а. был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над  $P_4O_{10}$ . 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 [19]:

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

Для определения константы ионной ассоциации ( $K_a$ ), предельной молярной электрической проводимости ( $\lambda_0$ ) по экспериментальным кондуктометрическим данным использовалось уравнение Ли-Уитона [14-16] в модификации Петтибриджа [20] и второе приближение теории Дебая-Хюккеля:

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

(2)

В выражении (2):  $\lambda$  – молярная электропроводность (ЭП) электролита,  $\text{См} \cdot \text{см}^2 / \text{моль}$ ;  $\lambda_0$  – 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) [20]:

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

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 [20]. При выводе уравнения (2) с использованием параметра наибольшего сближения ионов  $R$  учитывалась возможность образования вокруг ионов сольватных оболочек (косфер Гарнея) [15].

Обработка экспериментальных данных сводится к минимизации функции  $F$  и нахождению неизвестных параметров  $K_a$  и  $\lambda_0$  [14]:

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

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.

Для максимальной средней ионной концентрации электролита предложенной в работе [16] можно записать  $C_{\text{max}}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\epsilon T)^3$ . Исходя из этого, при проведении расчетов использовались кондуктометрические данные в области концентраций  $10^{-4}$  -  $10^{-2}$  моль/л. Обработка экспериментальных данных проводилась по методике, описанной в работе. [14] Результаты расчетов представлены в таблице 1. Энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле:  $\Delta G = -RT \ln K_a$ .

#### Список литературы

1. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111. № 5. P. 3508.
2. Zhao H., Malhotra S.V. // Aldrichim. Acta. 2002. V. 35. P. 75.

3. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal., A: General. 2010. V. 373. P. 1.
4. Priambodo R., Chen T.C., Lu M.C. et al. // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 84.
5. Kim H. J., Shim Y. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 7. P. 1693.
6. Watanabe M.; Tokuda H.; Tsuzuki S., et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 39. P. 19593.
7. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 7910.
8. Duan E.H., Guo B., Zhang M.M. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 10. P. 4340.
9. Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265.
10. Kawano R., Matsui H., Matsuyama C. et al. // J. Photochem. Photobiol A:Chemistry. 2004. V. 164. P. 87.
11. Grande L., Paillard E., Kim G.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. № 5. P. 8122.
12. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // Electrochim. Acta. 2007. V. 53. P. 1048.
13. Foreiter M.B., Gunaratne H.Q.N., Nockemann P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014 V. 16. № 3. P. 1208.
14. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743.
15. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456.
16. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128.
17. Журавлев О.Е. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. №2. С. 1-5.
18. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.
19. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
20. 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 ТвГУ, e-mail: [Zhuravlev.OE@tversu.ru](mailto:Zhuravlev.OE@tversu.ru)

ЮЛМАСОВ Глеб Сергеевич – аспирант 1 года кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [gle722@yandex.ru](mailto:gle722@yandex.ru)

СУРАТОВА Екатерина Сергеевна – студентка 4 курса кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [suratova.katya@mail.ru](mailto:suratova.katya@mail.ru)

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

## STUDY OF THE INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF 1,3-DIALKYLIMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THEIR SOLUTIONS IN ACETONITRILE

O.E. Zhuravlev, G.S. Yulmasov, E.S. Suratova, L.I. Voronchihina

Tver State University

The authors of the work obtained ionic liquids with 1,3-dialkylimidazolium 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 salts of 1,3-dialkylimidazolium, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, association, electrical conductivity.