

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.781.2 : 544.623.032.73

DOI 10.26456/vtchem2021.2.12

СИНТЕЗ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИХ РАСТВОРОВ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

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

Тверской государственный университет, Тверь

Авторами работы получены ионные жидкости с катионом тетраалкиламмония и неорганическими анионами. Проведены исследования электропроводности их растворов в ацетонитриле.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли тетраалкиламмония, 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 – синтез аммониевых ионных жидкостей с неорганическими анионами и изучение их электропроводности в растворах ацетонитрила.

Для изучения поведения ионных жидкостей в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов аммониевых

ионных жидкостей в ацетонитриле. На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

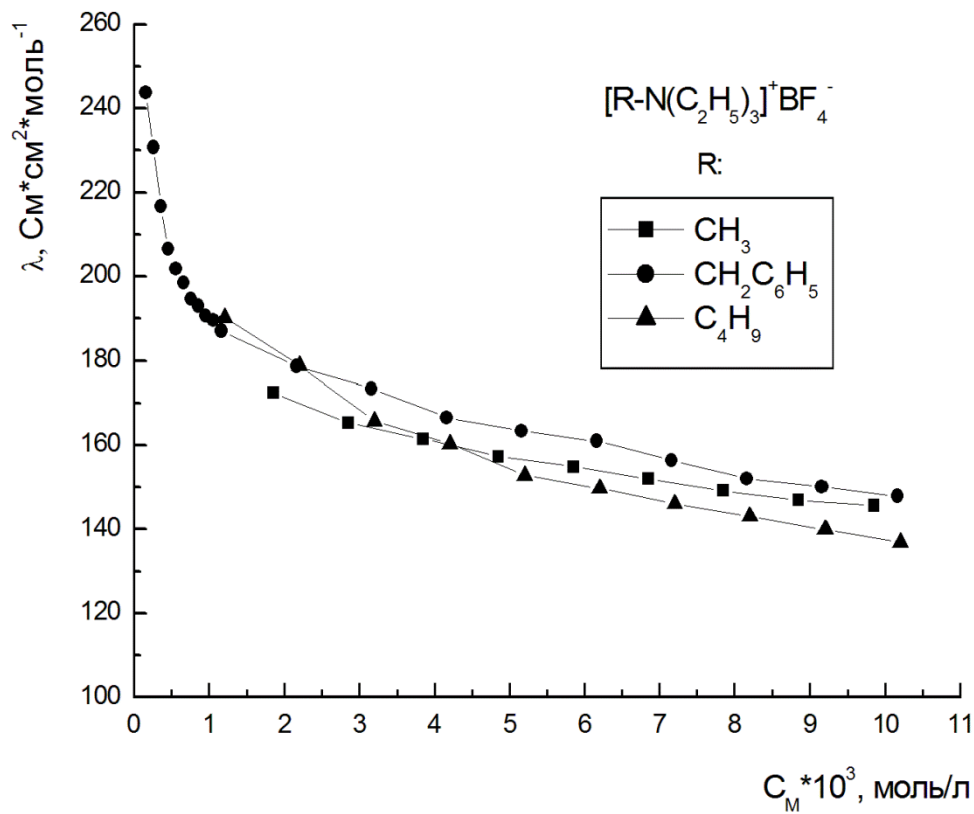


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов тетрафторборатов тетраалкиламмония в ацетонитриле от концентрации при 25 °С

Как видно из рисунка, электропроводность изученных тетрафторборатов близки и лежат в интервале 140–245 $См \cdot см^2 \cdot моль^{-1}$.

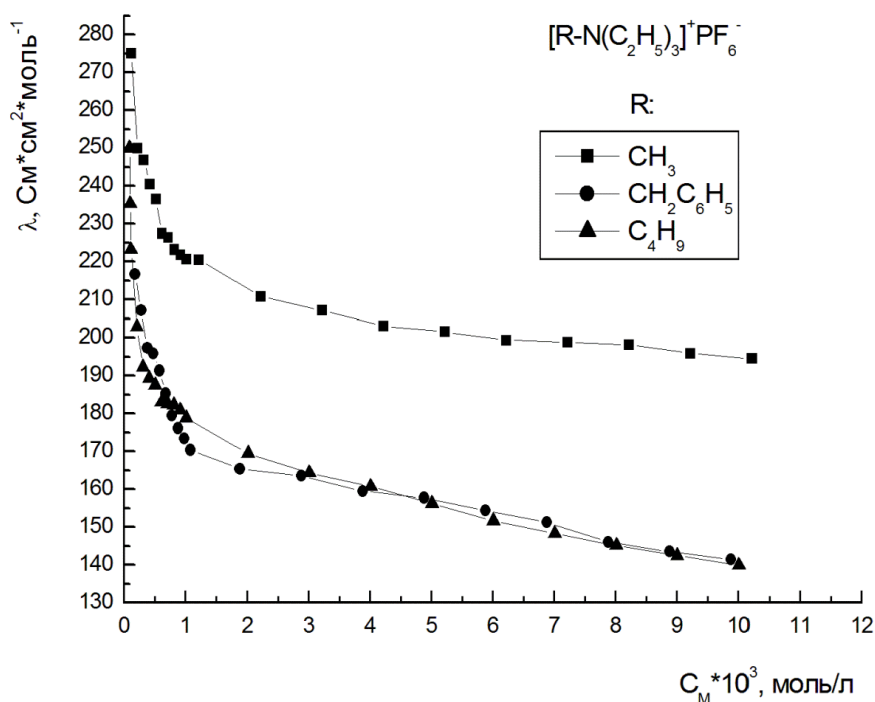


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов гексафторфосфатов тетраалкиламмония в ацетонитриле от концентрации при 25 °С

Как видно из рисунка (рис. 2), зависимость электропроводности от концентрации различны. Кривая соответствующая соединению $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{PF}_6^-$ находится в интервале 195-275 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Кривые для соединений $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{PF}_6^-$ и $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{PF}_6^-$ практически совпадают и лежат в интервале 140-250 $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Размеры катионов бензилтриэтиламмония и бутилтриэтиламмония практически равны и превосходят размер катиона $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$. Вследствие этого, их подвижности будут ниже. Это приводит к наблюдаемому различию в проводимости рассматриваемых ИЖ.

Для сравнения, нами была изучена электропроводность исходных галогенидов – прекурсоров для получения ионных жидкостей (рис.3). Как следует из представленных данных, значения эквивалентной ЭП ионных жидкостей с йодид-анионом значительно выше ЭП ионных жидкостей с бромид- и хлорид-анионами соответственно. Этот факт согласуется с известным влиянием размера аниона на ЭП: проводимость повышается с увеличением размера аниона. Не большой относительно других галогенов анион Cl^- более прочно удерживается катионом $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, поэтому содержащая ион хлора ИЖ будет в меньшей степени диссоциировать на ионы, следовательно и ЭП будет ниже [14-16]. Напротив, крупные

анионы труднее удерживаются катионами. В результате четвертичные соли $[\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{Br}^-$ и $[\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+\text{I}^-$ будут в большей степени подвергаться диссоциации, повышая эквивалентные ЭП растворов. Повидимому, это обстоятельство приводит к наблюдаемому эффекту

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 и размера заместителя.

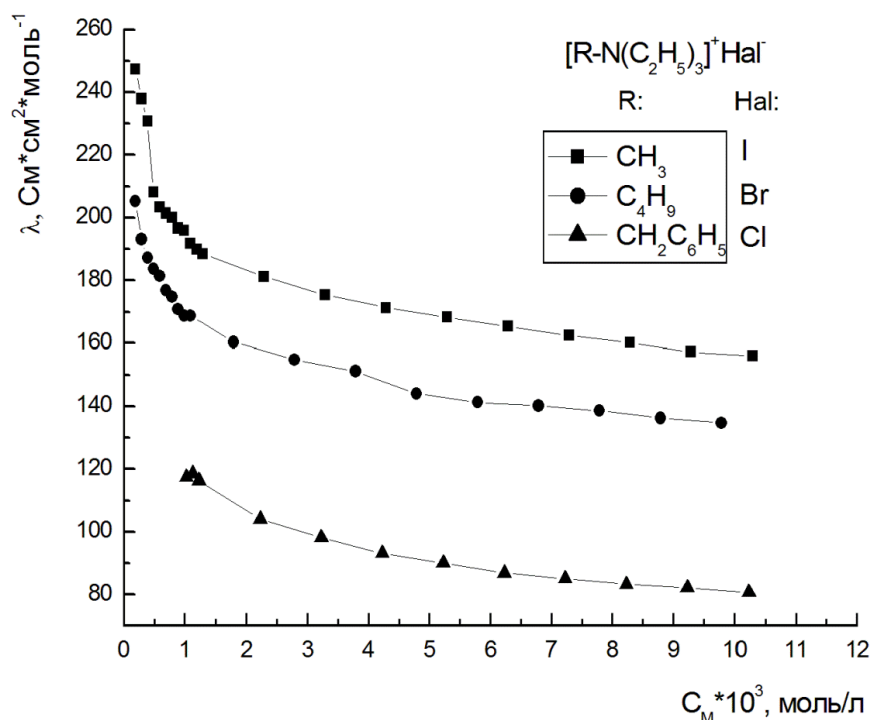


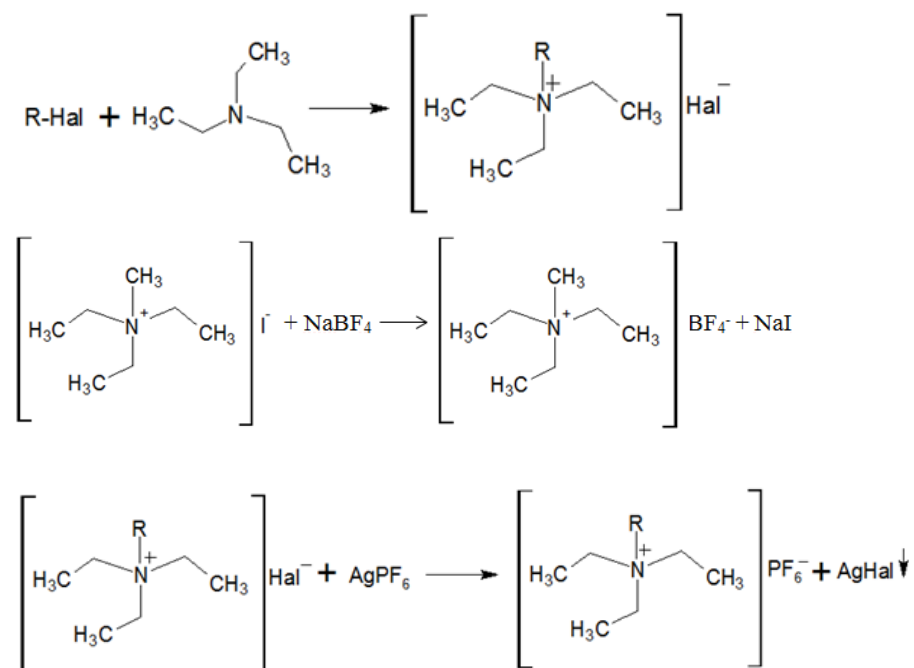
Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов галогенидов тетраалкиламмония в ацетонитриле от концентрации при 25 °С

Электропроводность растворов ИЖ с одноименным катионом возрастает в ряду $\text{NaI} < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^-$. 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.

Экспериментальная часть

Все соединения, изученные в данной работе, были нами синтезированы и очищены по ранее описанной методике [17-18]. Схема синтеза представлена ниже:



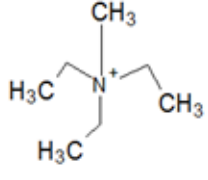
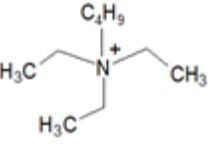
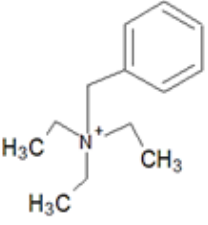
R: C₄H₉, C₆H₁₃, C₆H₅CH₂ ;

Hal: Br, I, Cl.

Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав данными элементного анализа. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики всех синтезированных соединений представлены в табл.1. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPNA 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 MettlerToledo при термостатировании 25±0.1 °С в ацетонитриле. Ацетонитрил марки ч.д.а. был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над P₄O₁₀. 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.

Таблица 1

Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики полученных соединений.

№ п/ п	К	A ⁻	M, г/моль	Выход, %	T _{пл} , °C	ИК, см ⁻¹
1		I	243.1	68	273-274	ν _{C-Hsp3} 2992, 2980, 2973 δ _{C-Hsp3} 1445, 1406
		PF ₆	261.2	64	-	ν _{C-Hsp3} 2992 δ _{C-Hsp3} 1349 ν _{PF6} 838
		BF ₄	203.0	74	253-255	ν _{C-Hsp3} 2975 δ _{C-Hsp3} 1447, 1406 ν _{BF4} 1056
2		Br	238.2	56	-	ν _{C-Hsp3} 2971, 2959, 2940 δ _{C-Hsp3} 1480, 1400
		PF ₆	303.3	71	-	ν _{C-Hsp3} 2963, 2878 δ _{C-Hsp3} 1456, 1402 ν _{PF6} 856
		BF ₄	245.1	80	-	ν _{C-Hsp3} 2966, 2879 δ _{C-Hsp3} 1487, 1460 ν _{BF4} 1067
3		Cl	227.8	6	184-186	ν _{C-Hap} 3051 ν _{C-Cap} 1614, 1592 ν _{C-Hsp3} 2978, 2945, 2882 δ _{C-Hsp3} 1482, 1444
		PF ₆	337.3	35	183-185	ν _{C-Hap} 3068 ν _{C-Cap} 1584, 1503 ν _{C-Hsp3} 2990 δ _{C-Hsp3} 1479, 1439 ν _{PF6} 840
		BF ₄	279.1	24	98-101	ν _{C-Hap} 3068 ν _{C-Cap} 1584, 1503 ν _{C-Hsp3} 2990 δ _{C-Hsp3} 1479, 1439 ν _{BF4} 1054

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. Короткова Е.Н. Закономерности низкочастотной и высокочастотной электропроводности некоторых растворов ионных жидкостей и неорганических электролитов. Дисс. канд. хим. наук. (02.00.04) / Короткова Екатерина Николаевна.- М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2016.-164с.
15. Leys J., Wübbenhorst M., Menon C.P., et.al Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids //J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 64509.
16. Leys J., Rajesh R.N., Menon P.C., et.al Influence of the anion on the electrical conductivity and glass formation of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids //J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 34503.
17. Журавлев О.Е. // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. №2. С. 226-230.
18. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

ЮЛМАСОВ Глеб Сергеевич – аспирант 1 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: gle722@yandex.ru

СУРАТОВА Екатерина Сергеевна – студентка 4 курса кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: suratova.katya@mail.ru

ГОРБУНОВА Дарья Валерьевна – ассистент кафедры биохимии с курсом клинической лабораторной диагностики, Тверской государственный медицинский университет, e-mail: ms.dariaval@mail.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

SYNTHESIS OF AMMONIUM IONIC LIQUIDS AND STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THEIR SOLUTIONS IN ACETONITRILE

O.E. Zhuravlev, G.S. Yulmasov, E.S. Suratova, D.V. Gorbunova, L.I. Voronchikhina

Tver State University, Tver

The authors of the work obtained ionic liquids with tetraalkylammonium cation and inorganic anions. Studies of the electrical conductivity of their solutions in acetonitrile have been carried out.

Keywords: ionic liquids, quaternary salts of tetraalkylammonium, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, electrical conductivity.