

УДК 547.821.411.2: 544.623.032.73
DOI 10.26456/vtchem2021.3.16

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ 1-АЛКИЛ-2-МЕТИЛПИРИДИНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

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

Тверской государственной университет, г. Тверь

Авторами работы получены ионные жидкости с катионом 1-алкил-2-метилпиридиния и неорганическими анионами. Проведены исследования электропроводности их растворов в ацетонитриле. Методом Ли-Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимости (λ_0) и энергия Гиббса ассоциации (ΔG) в растворах.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли 1-алкил-2-метилпиридиния, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность.

В современном мире, где существует тенденция увеличения производства химической промышленности, остро стоит вопрос о разработке максимально экологичных химических процессов, объединенных термином «зеленая химия». Одним из перспективных направлений в этой области считается применение ионных жидкостей (ИЖ). В связи с актуальными проблемами разработки альтернативных аналогов летучим органическим растворителям, ИЖ являются классом соединений, удовлетворяющим современным экологическим требованиям. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам (пониженная токсичность, нелетучесть, негорючесть, практически отсутствующее давление паров, низкая температура плавления, а также электрохимическая устойчивость) ионные жидкости могут применяться в лабораторном и промышленном синтезе в качестве «зеленой» альтернативы уже существующих процессов [1-3].

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. [4-7]. С использованием кондуктометрического анализ возможно получение ценной информации об ионной ассоциации и ионной сольватации электролитов [8].

Целью данной работы было изучение электропроводности растворов 1-алкил-2-метилпиридиниевых ионных жидкостей с неорганическими анионами в растворах ацетонитрила.

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

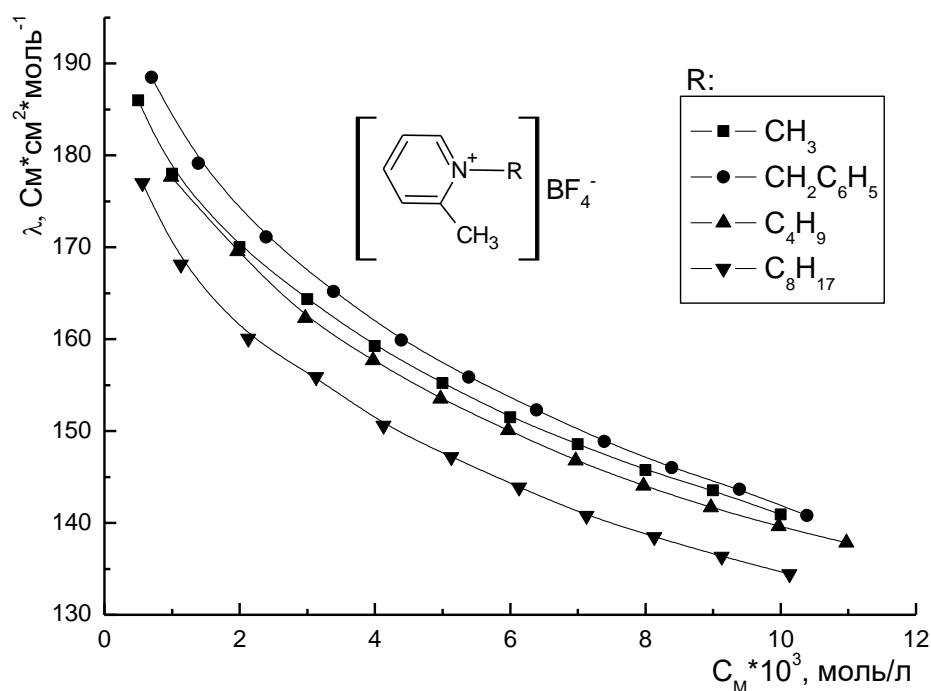


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов тетрафторборатов 1-алкил-2-метилпиридиния от концентрации при 25°C

Наименьшей ЭП из изученных тетрафторборатов (рис.1) в данном диапазоне концентраций обладает – 1-октил-2-метилпиридиний тетрафторборат, а наибольшей – 1-бензил-2-метилпиридиний тетрафторборат. Значения ЭП остальных изученных растворов 1-алкил-2-метилпиридинийтетрафторборатов лежат в диапазоне 133 – 189 См*см²*моль⁻¹. Напротив, при изучении зависимостей ЭП для гексафторфосфатов (рис.2) установлено, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает – 1-бензил-2-метилпиридиний гексафторфосфат, а наибольшей – 1,2-диметилпиридиний гексафторфосфат. Значения ЭП остальных

изученных растворов 1-алкил-2-метилпиридиний гексафторфосфатов лежат в диапазоне $133 - 177 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

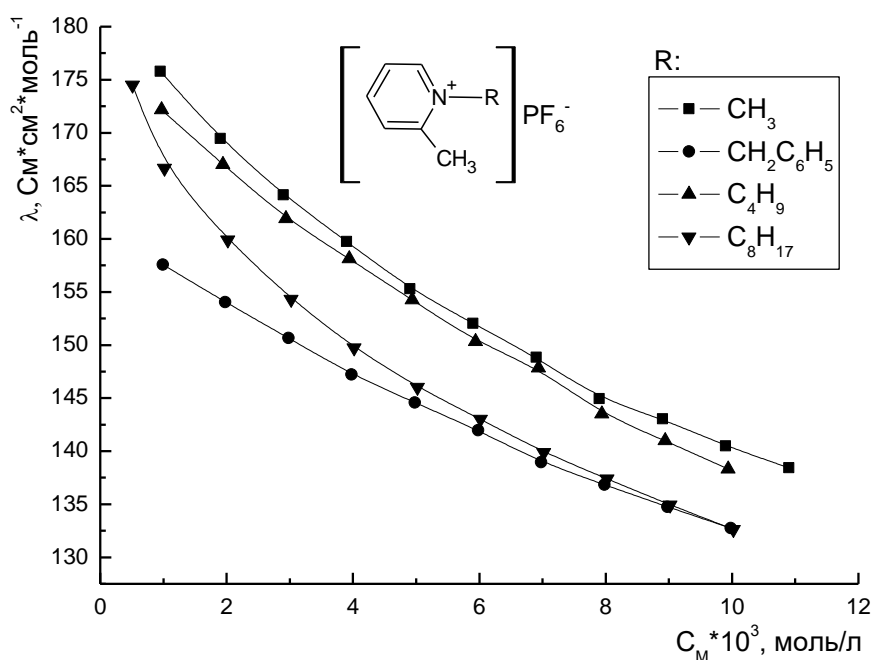


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов гексафторфосфатов 1-алкил-2-метилпиридиния от концентрации при 25°C

Для сравнения, нами была изучена электропроводность исходных галогенидов – прекурсоров для получения ионных жидкостей (рис.3). Необходимо отметить, 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.

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 $\text{Hal}^- < \text{PF}_6^- \leq \text{BF}_4^-$. 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.

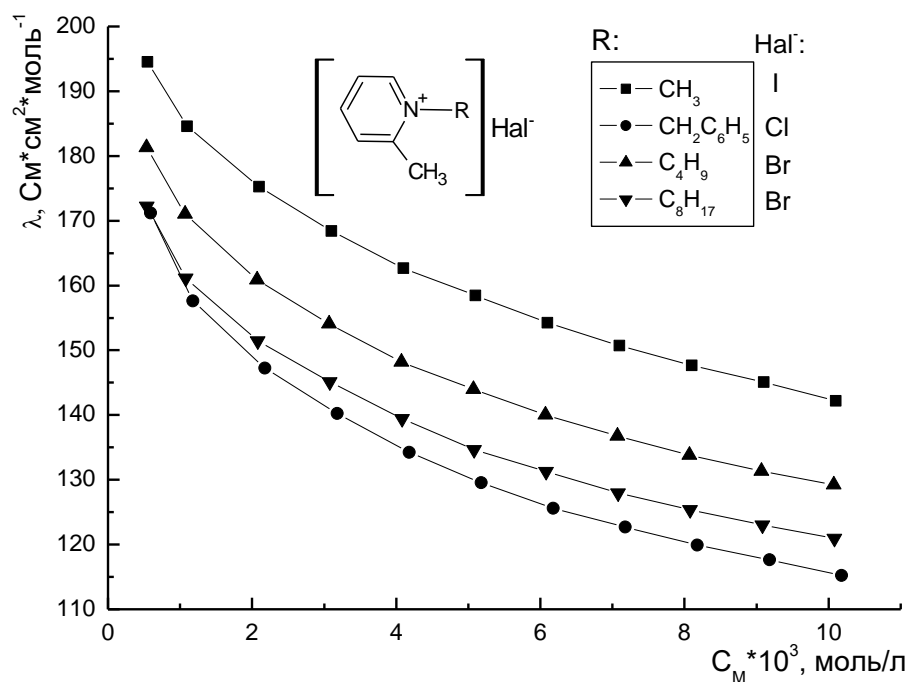


Рис. 3. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов галогенидов 1-алкил-2-метилпиридиния от концентрации при 25°C

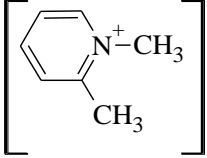
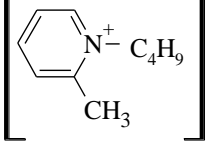
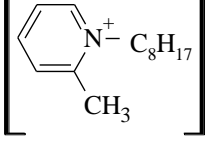
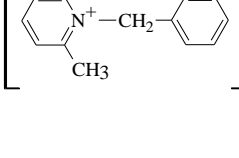
Из зависимостей эквивалентной ЭП от концентрации были рассчитаны константы ионной ассоциации (K_a), предельные молярные ЭП (λ_0), а также энергия Гиббса ассоциации ΔG (табл. 1). Для расчета этих характеристик по экспериментальным кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности 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

$$C_{\max}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\epsilon T)^3.$$

Исходя из этого, при проведении расчетов применялись кондуктометрические данные в области концентраций $10^{-4} - 10^{-2}$ моль/л.

Т а б л и ц а

Значения предельной молярной электропроводности λ_0 , константы ассоциации K_a , и энергия Гиббса ассоциации ΔG исследованных соединений

№	Катион	Анион	M, г/моль	λ_0 , $\text{См}^*\text{см}^2*$ моль ⁻¹	K_a , л/моль	$-\Delta G$, кДж/ моль
1		I ⁻	235,1	208±1	66±3	10,4
2		BF ₄ ⁻	195,0	196±2	49±2	9,6
3		PF ₆ ⁻	253,1	190±1	41±1	9,2
4		Br ⁻	230,1	195±1	84±4	11,0
5		BF ₄ ⁻	237,0	196±1	51±1	9,7
6		PF ₆ ⁻	295,2	187±2	29±6	8,4
7		Br ⁻	286,3	186±2	93±6	11,2
8		BF ₄ ⁻	293,2	188±1	52±4	9,8
9		PF ₆ ⁻	351,3	185±1	45±3	9,5
10		Cl ⁻	219,7	187±2	126±8	12,0
11		BF ₄ ⁻	271,1	203±1	58±2	10,1
12		PF ₆ ⁻	329,2	168±1	25±1	8,0

Анализируя данные таблицы, можно заключить, что значения предельной молярной электропроводности для ИЖ с тетрафторборат- и бромид-анионом при одноименном катионе близки. Предельные молярные ЭП для бромид, тетрафторбората и гексафторфосфата 1-октил-2-метилпиридиния имеют близкие значения и совпадают в пределах погрешности. Значения молярной предельной ЭП для ИЖ с гексафторфосфат-анионом уменьшаются с увеличением размера катиона в ряду: $\text{CH}_3 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_8\text{H}_{17} > \text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$.

Из полученных результатов следует, что наибольшей предельной молярной ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает 1,2-диметилпиридиний иодид, что обусловлено

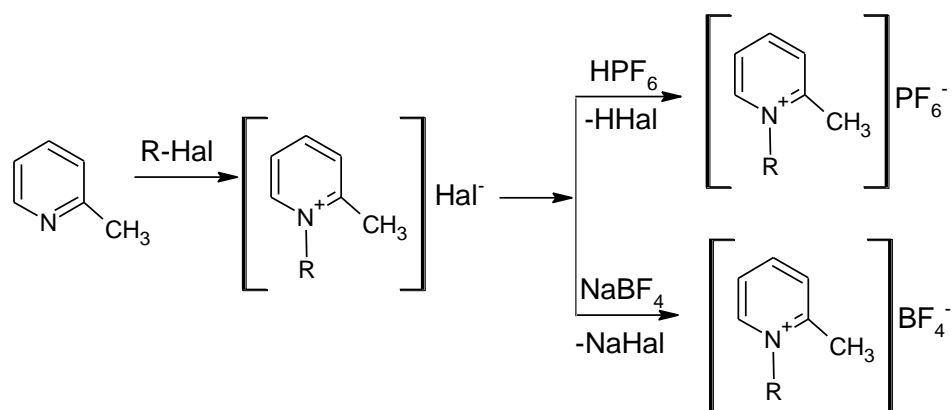
меньшим размером катиона, и, следовательно, большей его подвижностью в растворе.

При одноименном катионе также наблюдается различие констант ассоциации. Из полученных данных видно, что галогениды более ассоциированы в растворе, чем тетрафторбораты и гексафторфосфаты. При одноименном гексафторфосфат-анионе наблюдается уменьшение констант ионной ассоциации при увеличении длины алкильного заместителя. Для тетрафторборатов константы ассоциации уменьшаются в ряду: $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{C}_4\text{H}_9 > \text{C}_8\text{H}_{17}$. Для галогенидов 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 ионных жидкостях.

По-видимому, это объясняется тем, что простые галогенид-анионы прочно удерживаются катионом за счет водородного связывания, поэтому соединения содержащие галогенид-анион будут в меньшей степени диссоциировать в растворе. Напротив, более объемные BF_4^- и PF_6^- анионы труднее удерживаются катионом, в результате содержащие их ИЖ будут подвергаться диссоциации в большей степени. Этот факт хорошо объясняет большее значение константы ассоциации для галогенидов. 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. Величины энергии Гиббса ассоциации лежат в интервале $-8,0 \div -12,0$ кДж/моль для всех исследованных соединений. Сравнивая результаты констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации, можно заключить, что наиболее ассоциированной ИЖ из изученных нами является 1-бензил-2-метилпиридиний хлорид.

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 ALPNA 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 ± 0.1 °C 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.

Методом Ли-Уитона были рассчитаны константы ионной ассоциации, предельная молярная электрическая проводимости (λ_0) и энергия Гиббса ассоциации (ΔG). Зависимость молярной электропроводности от концентрации природы электролита и растворителя в общем случае можно выразить в виде [15]:

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

Для определения константы ионной ассоциации (K_a), предельной молярной электрической проводимости (λ_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): λ – молярная электропроводность (ЭП) электролита, См*см²/моль; λ_0 – предельная молярная ЭП, α – 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; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; T – абсолютная температура, К;

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

где F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η – 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 Ka и λ_0 [11]

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

Задача поиска неизвестных параметров (Ka 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 [11] 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. [9] Результаты расчетов представлены в таблице 1. Энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле: $\Delta G = -RT \ln Ka$.

Список литературы

1. Watanabe M.; Tokuda H.; Tsuzuki S., et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 39. P. 19593.
2. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 7910.
3. Duan E.H., Guo B., Zhang M.M. et al. // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 10. P. 4340.
4. Abbott A.P., McKenzie K.J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. V. 8. P. 4265.
5. Kawano R., Matsui H., Matsuyama C. et al. // J. Photochem. Photobiol A:Chemistry. 2004. V. 164. P. 87.
6. Grande L., Paillard E., Kim G.T. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2014. V. 15. № 5. P. 8122.

7. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // *Electrochim. Acta*. 2007. V. 53. P. 1048.
8. Foreiter M.B., Gunaratne H.Q.N., Nockemann P. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014 V. 16. № 3. P. 1208.
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. 1-7.
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, ул. Желябова, д. 33, e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

ЮЛМАСОВ Глеб Сергеевич – аспирант 2 года кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверской государственный университет, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: gle722@yandex.ru

СУРАТОВА Екатерина Сергеевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверской государственный университет, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: suratova.katya@mail.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверской государственный университет, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33, e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF IONIC LIQUIDS BASED ON 1-ALKYL-2-METHYLPYRIDINIUM SALTS WITH INORGANIC ANIONS IN ACETONITRILE

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

Tver State University, Tver

The authors of the work obtained ionic liquids with 1-alkyl-2-methylpyridinium 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 (λ_0), and the Gibbs association energy (ΔG) in solutions.

Keywords: ionic liquids, quaternary salts of 1-alkyl-2-methylpyridinium, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, association, electrical conductivity.