

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226

### СИНТЕЗ ТЕТРАФТОРБОРАТОВ И ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРАХ

О.Е. Журавлев, Н.И. Кротова, Л.И. Ворончихина

Тверской государственной университет, г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости с катионом 1-бутил-3-алкилимидазолия и анионами  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{PF}_6^-$ . Состав и структура соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. Изучена электропроводность растворов синтезированных соединений в ацетонитриле, рассчитаны константы ассоциации, эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении, а также энергия Гиббса ассоциации.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, синтез, электропроводность, ассоциация, ацетонитрил.

В настоящее время ионные жидкости находят широкое применение в качестве экстрагентов [1], растворителей [2] в синтезе электропроводящих полимеров [3], в растровой электронной микроскопии [4] и других областях. В частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред [2], электролитов для батарей и суперконденсаторов [5]. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований физико-химических свойств ионных жидкостей и их растворов различными физико-химическими методами. В литературе большое внимание уделяется синтезу, изучению свойств и прикладным аспектам использования в основном 1-алкил-3-метилимидазолиевых ионных жидкостей с различными неорганическими и органическими анионами [6–9]. В настоящей работе синтезированы ионные жидкости с катионом 1-бутил-3-алкилимидазолия и различными неорганическими анионами ( $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ) и изучены их некоторые физико-химические свойства.

Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей является их состояние в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать в растворах, т. е. существовать в растворах как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных ионных ассоциатов. Для изучения поведения ИЖ в растворах нами проведено

кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации (рис.1). Были рассчитаны константы ионной ассоциации ( $K_a$ ), предельные молярные ЭП ( $\lambda_0$ ), а также энергия Гиббса ассоциации  $\Delta G$ . Для расчета этих параметров по экспериментальным кондуктометрическим данным для коэффициентов активности и электропроводности использовалось второе приближение теории Дебая–Хюккеля и уравнение Ли–Уитона [10–12], причем особое внимание уделяли выбору максимальной концентрации, вплоть до которой можно использовать экспериментальные данные в расчетах. Для максимальной средней ионной концентрации электролита, предложенной в работе [12], можно записать  $C_{\max}^i = 9.1 \cdot 10^{-15} (\epsilon T)^3$ . 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 [13]. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

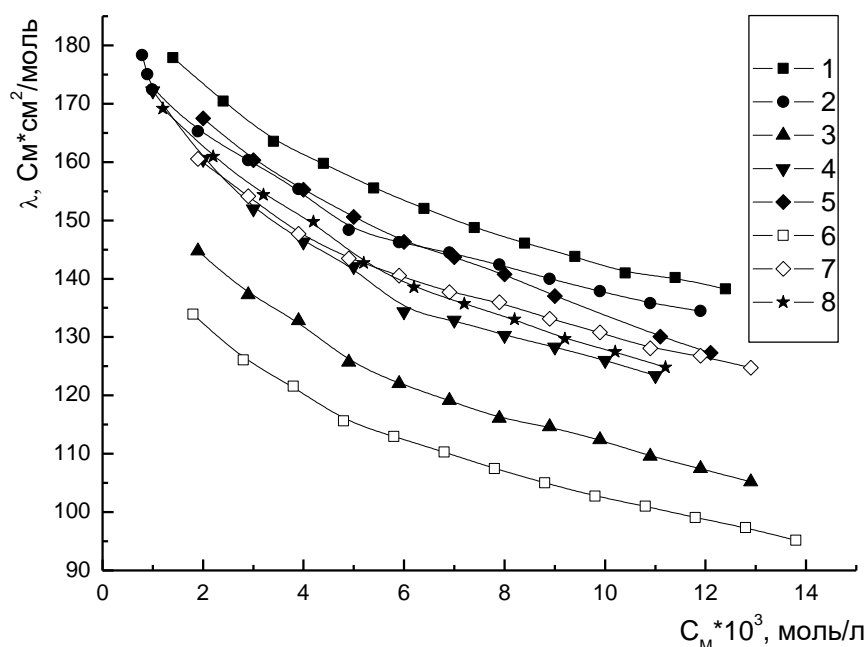


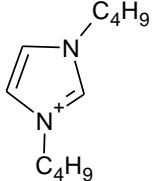
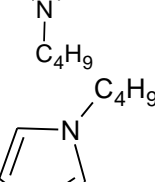
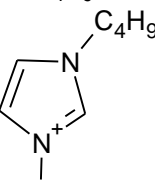
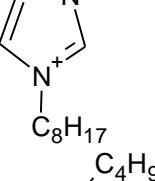
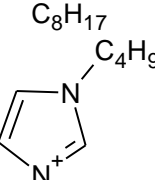
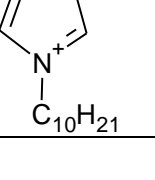
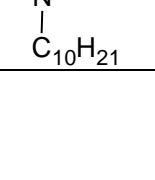

Рис. 1. Зависимость эквивалентной ЭП растворов ионных жидкостей в ацетонитриле от концентрации при 25 °С. Номера соединений – по табл. 1

Как видно из рис. 1, эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно снижается при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов. Из полученных зависимостей следует, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает соединение № 6

бромид 1-бутил-3-децил имидазолия, а наибольшей – № 1 тетрафторборат 1,3-дибутилимидазолия. Зависимости для остальных исследованных растворов ИЖ лежат в интервале между ними. С увеличением размера катиона (при переходе от 1-бутил- к 1-децил-3-бутилимидазолий катиону) при одноименном анионе эквивалентная электропроводность снижается, что объясняется меньшей подвижностью катиона в растворе. Эту зависимость можно проследить на примере соединений 2, 5 и 8, хотя электропроводность гексафторфосфатов 1,3-дибутилимидазолия и 1-бутил-3-октил-имидазолия близка. Электропроводность растворов ИЖ с одноименным катионом возрастает в ряду  $\text{Br}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$ . 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. Анализируя данные табл. 1, можно заключить, что значения констант ассоциации для ИЖ с гексафторфосфат- и бромид-анионом очень близки и совпадают в пределах погрешности. Напротив, константы для тетрафторборатов различаются значительно.

Таблица 1

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 <sup>2</sup> ·см <sup>2</sup> /моль	$K_a$ , л/моль	$\Delta G$ , КДж/моль
1		$\text{BF}_4^-$	267.9	200.10±0.89	51.42±2.50	-9.767
2		$\text{PF}_6^-$	326.0	192.43±1.27	54.43±4.97	-9.908
3		$\text{Br}^-$	317.1	174.59±1.82	89.69±7.37	-11.146
4		$\text{BF}_4^-$	323.9	196.54±2.13	100.23±8.84	-11.421
5		$\text{PF}_6^-$	382.1	189.20±1.13	52.82±2.82	-9.838
6		$\text{Br}^-$	345.1	159.66±1.57	83.68±6.59	-10.974
7		$\text{BF}_4^-$	351.9	186.02±1.82	58.37±3.39	-9.976
8		$\text{PF}_6^-$	410.1	190.64±1.59	68.21±4.10	-10.467

Например, для тетрафторборатов 1-бутил-3-октилимидазолия и 1,3-дибутилимидазолия эта величина отличается в два раза. При одноименном катионе также наблюдается различие констант ассоциации. Это позволяет сделать вывод о том, что значения констант ассоциации зависят от размера и природы как катиона, так и аниона в ИЖ. Величины энергии Гиббса ассоциации лежат в интервале от  $-9.7$  до  $-11.4$  кДж/моль для всех исследованных соединений. Сравнивая результаты констант ассоциации и энергий Гиббса ассоциации, можно заключить, что наиболее ассоциированными ИЖ из изученных нами являются тетрафторборат и бромид 1-бутил-3-октилимидазолия.

Нами проведены исследования влияния температуры на эквивалентную ЭП ацетонитрильных растворов исследуемых ИЖ (рис. 2). Из рисунка видно, что при увеличении температуры происходит линейное возрастание эквивалентной ЭП. Такой эффект можно объяснить большей подвижностью ионов при увеличении температуры за счет частичного разрушения сольватной оболочки ионов и увеличения общей энергии системы. Полученные нами данные по поведению ионных жидкостей в ацетонитриле согласуются с данными авторов работы [9] по изучению свойств растворов имидазолиевых и пиридиновых ИЖ в метаноле.

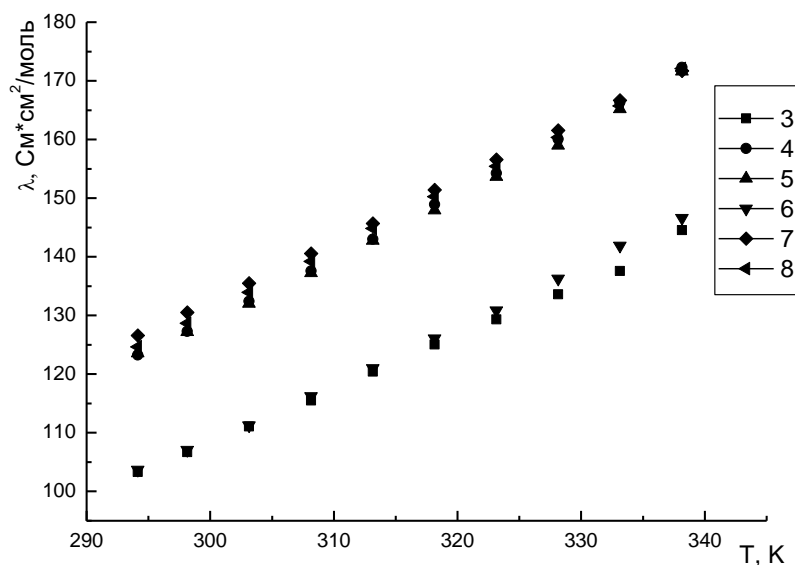


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности растворов ИЖ с концентрацией 0.01 моль/л от температуры. Номера соединений по – табл. 1

Таким образом, в работе получены ионные жидкости, содержащие в своем составе катион 1-бутил-3-алкилимидазолия с

различной длиной алкильного заместителя и анионами  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{PF}_6^-$ . Состав и структура всех соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Установлено, что зависимость ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле от концентрации схожа с таковой для водных растворов сильных электролитов. Показано, что эквивалентная ЭП растворов ИЖ в ацетонитриле с одноименным катионом возрастает в ряду  $\text{Br}^- < \text{BF}_4^- < \text{PF}_6^-$ . С увеличением длины алкильного заместителя в катионе ЭП ионных жидкостей с одноименным анионом снижается. Значения констант ассоциации ИЖ в ацетонитриле зависят от размера и природы как катиона, так и аниона в ИЖ. Наиболее ассоциированными ИЖ из изученных нами являются тетрафторборат и бромид 1-бутил-3-октилимидазолия.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре ALPNA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Элементный анализ выполнялся на анализаторе Perkin Elmer CHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Mettler Toledo Seven Go Pro при термостатировании  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  в ацетонитриле. Ацетонитрил был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

#### *Синтез 1-бутилимидазола*

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 33.7 г (0.6 моль) KOH, растворяют в 33 мл воды и приливают 100 мл ацетона. Затем при энергичном перемешивании вносят 13.6 г (0.2 моль) имидазола. Через 15 мин добавляют к смеси в течение 20 мин 23.2 мл (0.22 моль) свежеперегнанного бромистого бутила. Смесь кипятят 10 ч. Затем смесь охлаждают сначала до комнатной температуры, затем в холодильнике в течение суток. Ацетоновый слой отделяют на делительной воронке. Ацетон отгоняют. Остаток перегоняют в вакууме. 1-бутилимидазол представляет собой бесцветную маслянистую жидкость. Выход 65% (17.8 мл),  $n_D^{20} = 1.4825$ , т. кип.  $114\text{--}116^\circ\text{C}$  (12 мм рт. ст.),  $\rho = 0.945 \text{ г/см}^3$ .

#### *Синтез 1-бутил-3-алкилимидазолий бромидов*

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником, вносили 7 мл (0.05 моль) 1-бутилимидазола, затем по каплям приливали эквимолярное количество свежеперегнанного алкилбромида. Смесь нагревали на водяной бане при температуре  $70\text{--}80^\circ\text{C}$ . В качестве реагентов использовали 1-бромбутан, 1-бромоктан и 1-бромдекан. Время проведения реакции составляло от 10 до 18 ч. Образовавшиеся кристаллы четвертичной соли отфильтровывали,

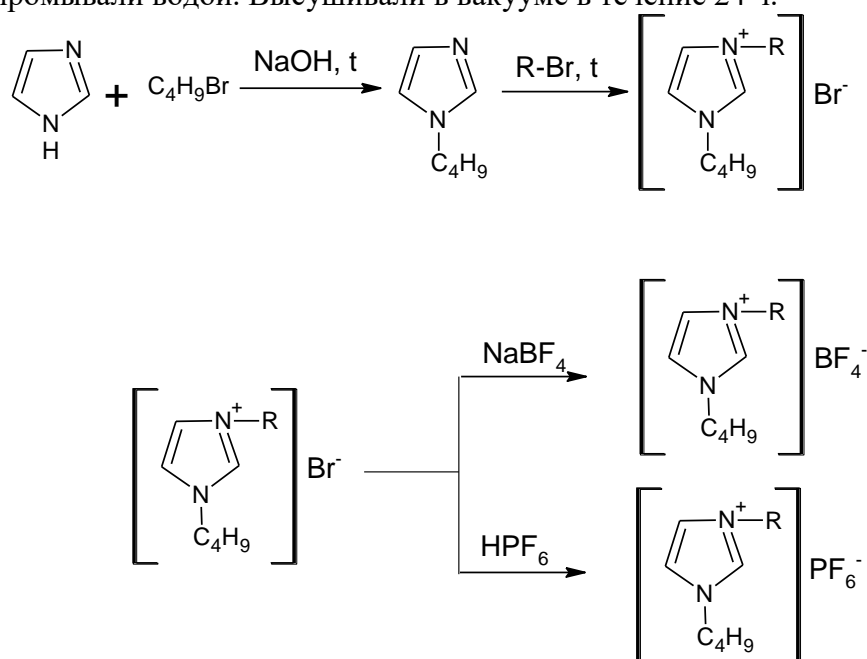
промывали сухим холодным эфиром, перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме. Все соли представляли собой белые кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 2.

#### Синтез 1-бутил-3-алкилимидазолий тетрафторборатов

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.01 моль бромида 1-бутил-3-алкилимидазолия. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество водного раствора тетрафторбората натрия ( $\text{NaBF}_4$ ). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор  $\text{NaCl}$ , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Ионную жидкость несколько раз промывали водой. Высушивали в вакууме в течении 24 ч.

#### Синтез 1-бутил-3-алкилимидазолий гексафторфосфатов

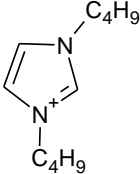
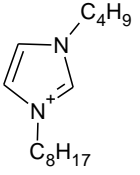
В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.01 моль бромида 1-бутил-3-алкилимидазолия. Затем, по каплям, при перемешивании добавляли эквимолярное количество водного раствора гексафторофосфорной кислоты ( $\text{HPF}_6$ ,  $\rho=1.75\text{г/см}^3$ ,  $W=60\%$ ). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор  $\text{HCl}$ , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Ионную жидкость несколько раз промывали водой. Высушивали в вакууме в течение 24 ч.

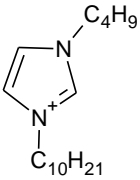


где R:  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ .

Все синтезированные гексафторфосфаты и тетрафторбораты 1-бутил-3-алкилимидазолия представляли собой жидкости кремового цвета не растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.). Состав и структура подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 2.

Таблица 2  
Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики солей 1-бутил-3-алкилимидазолия

K <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>	M, г/моль	Выход, %	Найдено, %			ИК, см <sup>-1</sup>
				Вычислено, %			
				C	H	N	
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	267.9	77	$\frac{49.02}{49.25}$	$\frac{8.12}{7.84}$	$\frac{10.42}{10.45}$	ν <sub>C-Hар</sub> 3110 ν <sub>C-Hсп3</sub> 2964, 2938, 2877 ν <sub>C-Сар</sub> 1566, 1480 δ <sub>C-Hсп3</sub> 1400, 1380 ν <sub>BF4</sub> 1059
	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	326.0	86	$\frac{40.26}{40.49}$	$\frac{6.69}{6.44}$	$\frac{8.52}{8.59}$	ν <sub>C-Hар</sub> 3119 ν <sub>C-Hсп3</sub> 2965, 2930, 2878 ν <sub>C-Сар</sub> 1613, 1566, 1469 δ <sub>C-Hсп3</sub> 1408, 1384, 1336 ν <sub>PF6</sub> 839
	Br <sup>-</sup>	317.1	71	$\frac{56.52}{56.78}$	$\frac{9.48}{9.15}$	$\frac{8.79}{8.83}$	ν <sub>C-Hар</sub> 3063 ν <sub>C-Hсп3</sub> 2958, 2929, 2857 ν <sub>C-Сар</sub> 1580, 1564, 1465 δ <sub>C-Hсп3</sub> 1407, 1390
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	323.9	80	$\frac{55.23}{55.56}$	$\frac{9.24}{8.95}$	$\frac{8.58}{8.64}$	ν <sub>C-Hар</sub> 3115 ν <sub>C-Hсп3</sub> 2959, 2929, 2859 ν <sub>C-Сар</sub> 1566, 1467 δ <sub>C-Hсп3</sub> 1379 ν <sub>BF4</sub> 1060

	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	382.1	83	$\frac{46.94}{47.12}$	$\frac{7.81}{7.59}$	$\frac{7.29}{7.33}$	v <sub>C-Нap</sub> 3116 v <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 2960, 2931, 2859 v <sub>C-Сap</sub> 1565, 1467 δ <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 1385 v <sub>PF<sub>6</sub></sub> 840
	Br <sup>-</sup>	345.1	68	$\frac{58.89}{59.13}$	$\frac{9.79}{9.57}$	$\frac{8.08}{8.12}$	v <sub>C-Нap</sub> 3063 v <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 2958, 2926, 2855 v <sub>C-Сap</sub> 1564, 1465 δ <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 1377
	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	351.9	76	$\frac{57.73}{57.95}$	$\frac{9.69}{9.38}$	$\frac{7.92}{7.95}$	v <sub>C-Нap</sub> v <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 2959, 2927, 2857 v <sub>C-Сap</sub> 1566, 1467 δ <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 1380 v <sub>BF<sub>4</sub></sub> 1058
	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	410.1	79	$\frac{49.62}{49.76}$	$\frac{8.43}{8.05}$	$\frac{6.80}{6.83}$	v <sub>C-Нap</sub> 3117 v <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 2959, 2927, 2856 v <sub>C-Сap</sub> 1565, 1467 δ <sub>C-Нsp<sup>3</sup></sub> 1378 v <sub>PF<sub>6</sub></sub> 840

### Список литературы

1. Vidal L., Riekkola M.-L., Canals A. // Anal. Chim. Acta. 2012. V. 715. P. 19.
2. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111, № 5. P. 3508.
3. Pandey G.P., Hashmi S.A., Agrawal R.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41, № 5. P. 5409.
4. Журавлев О.Е., Иванова А.И., Гречишкин Р.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 9. С. 45.
5. Di Wei, Tin Wing // Electrochem. Comm. 2009. V. 11. P. 1996.
6. Shakourian-Fard A., Jamshidi Z., Bayat A., Fattahi A. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 153. P. 96.
7. Fareghi-Alamdari R., Ghorbani Zamani F., Shekarriz M. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 211. P. 831.
8. Garaga M., Nayeri M., Martinelli A. // J. Mol. Liquids. 2015. V. 210. P. 169.
9. Voroshylova J.V., Smaga S.R., Lukinova E.V., Chaban V.V., Kalugin O.N. // J. Molecular Liquids. 2015. V. 203. P. 7.
10. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V. 74, № 4. P. 743.



11. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V. 74, № 8. P. 1456.
12. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1979. V. 75, № 8. P. 1125.
13. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. № 2/5. С. 59.

**SYNTHESIS OF TETRAFLUOROBORATES  
AND HEXAFLUOROPHOSPHATES  
OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM  
AND STUDY OF THEIR BEHAVIOR IN SOLUTIONS**

**O.E. Zhuravlev, N.I. Krotova, L.I. Voronchikhina**

Tver State University, Tver

The authors synthesized ionic liquids with the cation of 1-butyl-3-alkylimidazolium and the Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anions. The composition and structure of the compounds was confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy. The electrical conductivity of solutions of synthesized compounds in acetonitrile was studied, the association constants, the equivalent electrical conductivity at infinite dilution, and the Gibbs energy of association were calculated.

**Keywords:** ionic liquids, synthesis, electrical conductivity, association, acetonitrile.

*Об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии, Тверской государственной университет (ТвГУ), e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

КРОТОВА Наталья Ивановна – аспирант, кафедра органической химии, ТвГУ.

Поступила в редакцию 12 октября 2017 г.