

УДК 544.623

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

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

Тверской государственной университет, г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости – гексафторфосфаты N-алкилпиридиния. Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Изучена электропроводность растворов синтезированных соединений в ацетонитриле.

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

В настоящее время ионные жидкости (ИЖ) находят широкое применение в самых различных областях. В частности, ионные жидкости в смеси с молекулярными растворителями находят применение в качестве каталитических сред [1], электролитов для батарей и суперконденсаторов [2–3].

Большой интерес вызывают ионные жидкости с гетероциклическими азотсодержащими катионами, многие из которых находятся в жидком состоянии при комнатной температуре. Анализируя литературные данные, можно заключить, что в большей степени изучены ИЖ с катионами имидазолия [4–7], хотя ионные жидкости с катионом пиридиния практически ничем не уступают имидазолиевым ИЖ, но в то же время являются более дешевыми и просты в получении.

Поскольку ионные жидкости растворимы в большинстве полярных органических растворителей, важным вопросом является изучение их поведения 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. В связи с этим представляется актуальным проведение исследований по изучению электропроводности растворов ионных жидкостей в органических растворителях, установление взаимосвязи между структурой ИЖ и электропроводностью их растворов.

В настоящей работе синтезированы ионные жидкости с катионом N-алкил- и N-алкилоскикарбонилметилпиридиния с гексафторфосфат анионом и изучена электропроводность их растворов в ацетонитриле.

Гексафторфосфаты N-алкилпиридиния и N-алкилоксикарбонилметилпиридиния были получены по реакции метатезиса из соответствующих галогенидов. Структура всех полученных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Для изучения

электропроводности растворов ИЖ готовились серии растворов ИЖ в ацетонитриле в интервале концентраций 0,01 – 1 моль/л.

На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации для гексафторфосфатов N-алкилпиридиния (рис. 1). Как видно из рис. 1, эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле уменьшается при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Из рисунка видно, что наименьшей ЭП обладает N-децилпиридиний гексафторфосфат, а наибольшей – N-метилпиридиний гексафторфосфат. Исходя из этих зависимостей, можно сделать вывод, что ЭП ИЖ уменьшается с увеличением размера алкильного заместителя, что связано со снижением подвижности катионов при одноименном анионе. При сильном разбавлении значения эквивалентной ЭП растворов ИЖ стремятся к предельному значению – эквивалентной ЭП при бесконечном разведении ( $\lambda_0$ ).

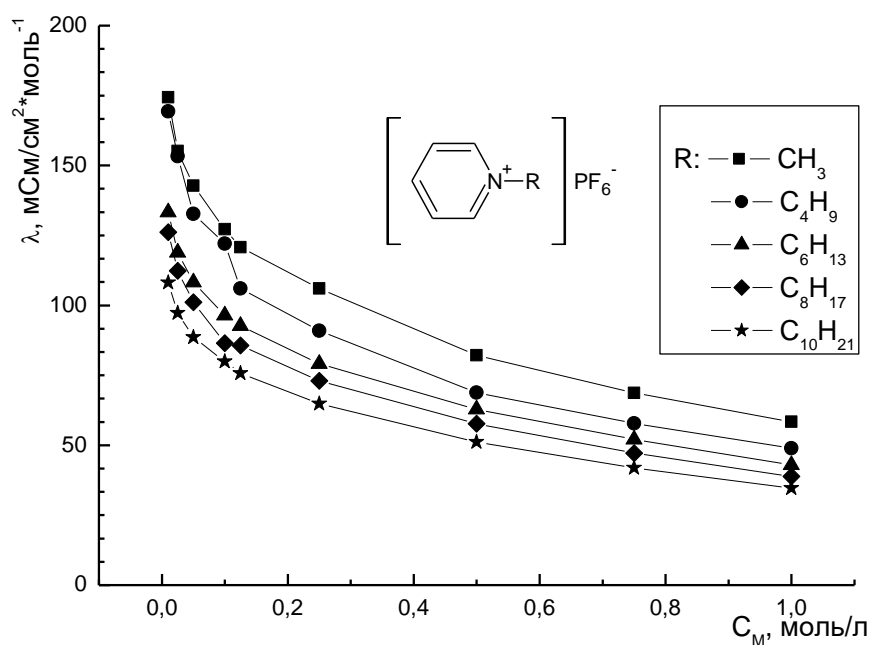


Рис. 1. Зависимость эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов N-алкилпиридиния от концентрации (T=25 °C)

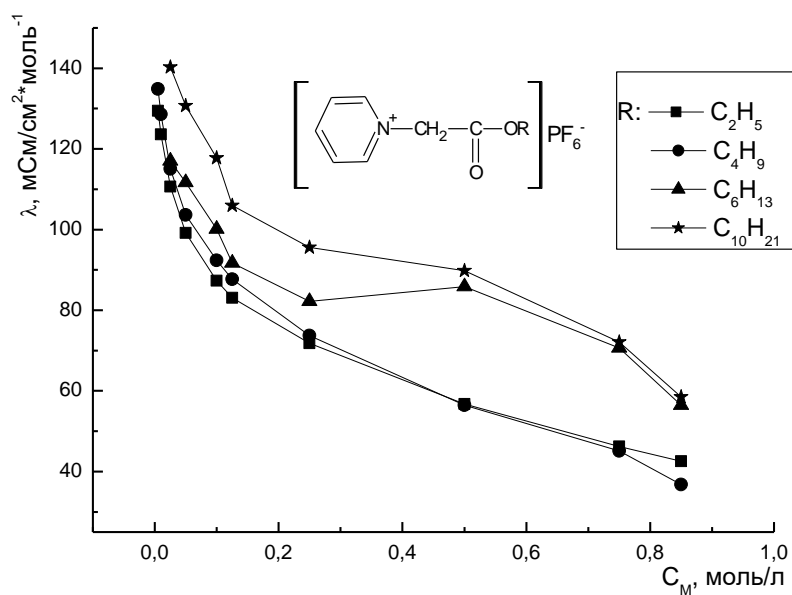


Рис. 2. Зависимость эквивалентной ЭП растворов гексафторфосфатов N-алкилоксикарбонилметилпиридиния от концентрации (T=25 °C)

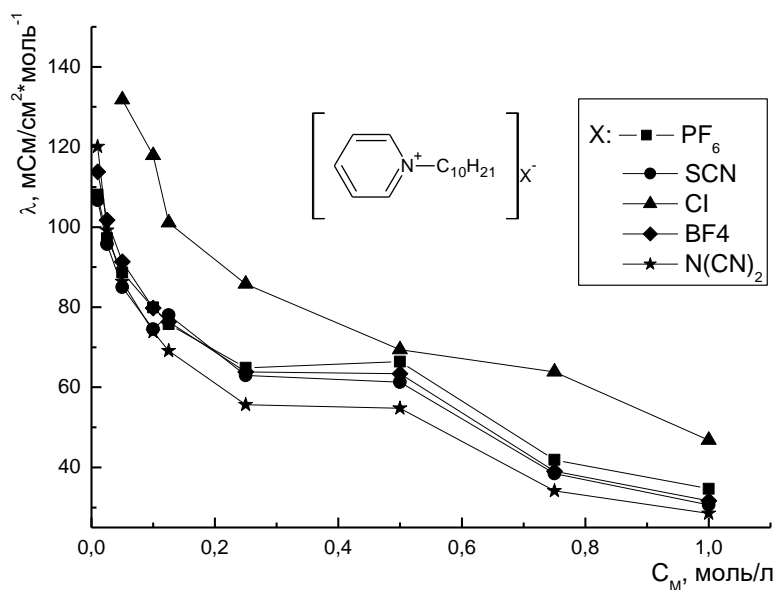


Рис. 3. Зависимость эквивалентной ЭП растворов N-децилпиридиния с различными неорганическими анионами от концентрации (T=25 °C)

При замене алкильного заместителя на алкилокси-карбонилметильный наблюдается иная зависимость ЭП от концентрации. Как видно из рис. 2, эквивалентная ЭП растворов N-децилоксикарбонилметилпиридиния наибольшая из всех изученных соединений. Напротив, ЭП растворов N-этилоксикарбонилметилпиридиния наименьшая, т.е. наблюдается обратная зависимость эквивалентной ЭП от длины заместителя. По увеличению ЭП растворов гексафторфосфаты N-алкилоксикарбонилметилпиридиния можно расположить в ряд:  $C_2H_5 \approx C_4H_9 < C_6H_{13} < C_{10}H_{21}$ . Такой эффект может быть связан, по-видимому, с ассоциацией молекул ионной жидкости в растворе, которая приводит к тому, что катионы с более короткими и более полярными заместителями легче образуют ассоциаты, в результате сокращается число переносчиков заряда, что, в свою очередь, приводит к снижению электропроводности растворов.

При варьировании аниона с одноименным органическим катионом в ионной жидкости наблюдается различие в ЭП растворов. На рис. 3 представлены зависимости эквивалентной ЭП от концентрации для ряда ионных жидкостей с катионом N-децилпиридиния и различными неорганическими анионами. Из рисунка видно, что наибольшей ЭП обладает хлорид N-децилпиридиния. Это связано с тем, что из всех изученных соединений ион хлора имеет наименьший радиус, более сольватирован и имеет наибольшую подвижность в растворе. С увеличением радиуса анионов ЭП растворов снижается, что связано с уменьшением их подвижности. Такая закономерность согласуется с классическими представлениями о ЭП растворов электролитов.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре ALPHA. ИК-спектры жидких образцов записывались в тонкой пленке между двух стекол KBr. ИК-спектры твердых образцов записывались в таблетках KBr. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo при термостатировании  $25 \pm 0.1$  °C в ацетонитриле. Ацетонитрил был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над  $P_4O_{10}$ .

#### *Синтез гексафторфосфатов N-алкил- и N-алкилоксикарбонилметилпиридиния*

В плоскодонную колбу, емкостью 100 мл помещали раствор галогенида N-алкилпиридиния (N-алкилоксикарбонилметилпиридиния) (0.1 моль) в 10 мл воды. По каплям прибавляли водный раствор гексафторофосфорной кислоты ( $d = 1.75$  г/см<sup>3</sup>;  $W = 60\%$ , 0.1 моль) при постоянном перемешивании. Образовавшиеся кристаллы гексафторфосфата N-алкилпиридиния отфильтровывали, промывали

водой и сушили в вакууме. Синтезированные гексафторфосфаты N-алкилпиридиния представляют собой белые кристаллические вещества. Растворяются в ацетоне, спирте не растворяются в воде, гексане и эфире. Структура полученных гексафторфосфатов N-алкилпиридиния подтверждена данными ИК-спектроскопии.

#### *Синтез тетрафторбората N-децилпиридиния*

В плоскодонной колбе объемом 100 мл растворяли при нагревании в минимальном количестве воды 0.02 моль (5.1 г) N-децилпиридиний хлорида. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество тетрафторбората натрия ( $\text{NaBF}_4$ ). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор  $\text{NaCl}$ , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяют на делительной воронке. Высушивают в вакууме в течение 24 ч. Полученный тетрафторборат N-децилпиридиния после осушки представляет собой прозрачные кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.).

#### *Синтез тиоцианата N-децилпиридиния*

К раствору  $\text{KSCN}$  (1.55 г) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$  небольшими порциями добавляли раствор хлорида N-децилпиридиния (4.37 г) в 10 мл  $\text{H}_2\text{O}$ . Смесь перемешивали в течение пяти суток при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали на ротационном испарителе для удаления воды. Затем добавляли сухой ацетон, для растворения тиоцианата N-децилпиридиния, осадок хлорида натрия отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Сушили в вакууме в течение 1 суток. Продукт – светло-жёлтая аморфная масса.

#### *Синтез дицианамиды N-децилпиридиния*

В плоскодонной колбе, емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.02 моль (5.1 г) N-децилпиридиний хлорида. Затем добавляли эквимолярное количество дицианамиды серебра  $\text{AgN}(\text{CN})_2$ . Смесь нагревали до 40–50 °C и перемешивали в течение 24 ч. Осадок хлорида серебра отфильтровывали, фильтрат упаривали на ротационном испарителе, продукт сушили в вакууме. Продукт – аморфная желтоватая масса.

#### **Список литературы**

1. Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. V. 111, № 5. P. 3508.
2. Pandey G.P., Hashmi S.A., Agrawal R.C. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41, № 5. P. 5409.
3. Di Wei, Tin Wing Ng // Electrochem. Comm. 2009. V. 11. P. 1996.
4. Yong W., Hong Y. // Chem. Eng. J. 2009. V.147. P.71–78.

5. Xiaowei Pei, Ye Hai Yan, Liangyu Yan et.al. // Carbon. 2010. V. 48. P.2501-2505.
6. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et.al. // Materials Letters. 2009. V.63. P.8-10.
7. Груздев М.С., Раменская Л.М., Червонова У.В., Кумаев Р.С. // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, № 8. С. 1360–1368.

## INVESTIGATION OF CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF PYRIDINIUM IONIC LIQUIDS

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

Tver State University, Tver

The authors of the work synthesized ionic liquids - N-alkylpyridinium hexafluorophosphates. The structure of the compounds is confirmed by IR spectroscopy. The electrical conductivity of solutions of synthesized compounds in acetonitrile was studied.

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

*Об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии, Тверской государственной университет, 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 17 октября 2017 г.