

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.821.411.2; [544.623](#); 544.032.4

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ $\beta$ -ПИКОЛИНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

О.Е. Журавлев, О.С. Ушанова, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет  
Кафедра органической химии

Авторами работы синтезированы ионные жидкости на основе 1-алкилоксикарбонилметил-3-метилпиридиния ( $R: C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}$ ) с анионами  $Cl^-$  и  $PF_6^-$ . Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопией. Изучена электропроводность растворов синтезированных соединений в ацетонитриле. Исследована термическая стабильность на воздухе в температурном интервале 25-500°C.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, синтез, термическая стабильность, электропроводность, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ацетонитрил

DOI 10.26456/vtchem2019.2.11

Области использования ионных жидкостей (ИЖ) расширяется в геометрической прогрессии в течение последнего десятилетия, благодаря их обширному использованию в науке и промышленности. Ионные жидкости можно рассматривать в качестве растворителей, состоящих полностью из ионов и способных оставаться в жидком состоянии в широком температурном интервале [1-2]. Использование ИЖ связано с их особенными свойствами, такими, как электропроводность, очень низкое давление паров, высокая термическая стабильность, широкий интервал жидкого состояния и электрохимическая стабильность.

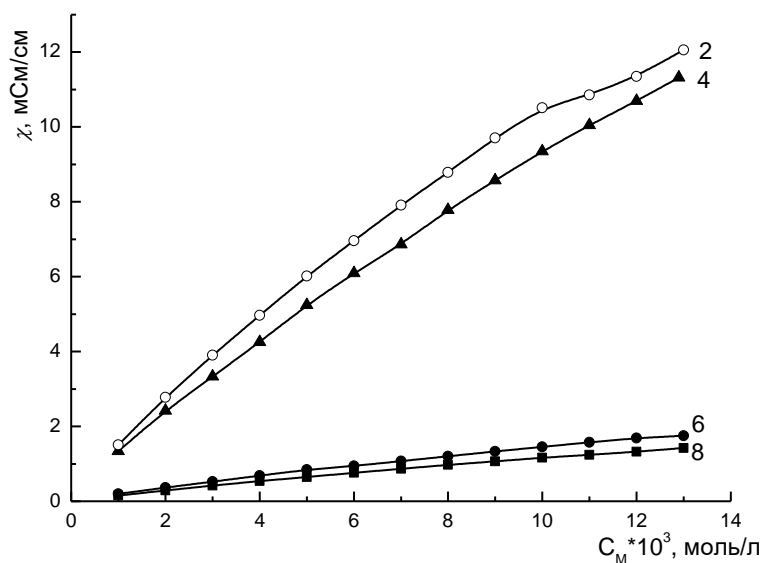
Из-за наличия большого числа катионов и анионов, которые могут входить в состав ИЖ, становится возможным проводить направленный синтез ИЖ в соответствии с заданными свойствами путем тщательного отбора ионов.

Ионные жидкости нашли применение в химической промышленности в качестве сред для электрохимического осаждения металлов [3], экстракции [4], электролитов в солнечных элементах [5] и литиевых батарей [6-7], растворителей в органическом синтезе [8], катализе [9-10] и т.д.

В литературе достаточно большое внимание уделено синтезу и изучению свойств ионных жидкостей производных 1,3-диалкилимидазолия [11-15]. Напротив, свойства пиридиниевых ионных жидкостей описаны гораздо в меньшей степени, хотя по своим физико-химическим свойствам они очень схожи с имидазолиевыми ионными жидкостями. В особенно это касается ионных жидкостей с катионами пиколия (наличие ароматической системы и двух алкильных заместителей). Пожалуй, самым важным и привлекательным свойством ИЖ является возможность управления их физическими и физико-химическими свойствами путем подбора структуры катиона и аниона. Например, в случае электрохимических процессов, важную роль играет такое свойство, как электропроводность [13].

Поэтому, целью данной работы было получение ионных жидкостей на основе 3-метилпиридиния ( $\beta$ -пиколия) с алкилоксикарбонилметильными заместителями у атома азота и изучение их физико-химических свойств.

Важнейшим вопросом химии ионных жидкостей является их состояние в растворах. ИЖ могут полностью или частично диссоциировать в растворах, то есть существовать в растворах, как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул и агрегатов. Для изучения поведения ИЖ в растворах нами проведено кондуктометрическое исследование растворов ИЖ. В качестве растворителя был выбран ацетонитрил.



Р и с . 1 . Зависимость удельной ЭП растворов ионных жидкостей в ацетонитриле от концентрации при 25<sup>0</sup>С. Номера соединений по таблице 1

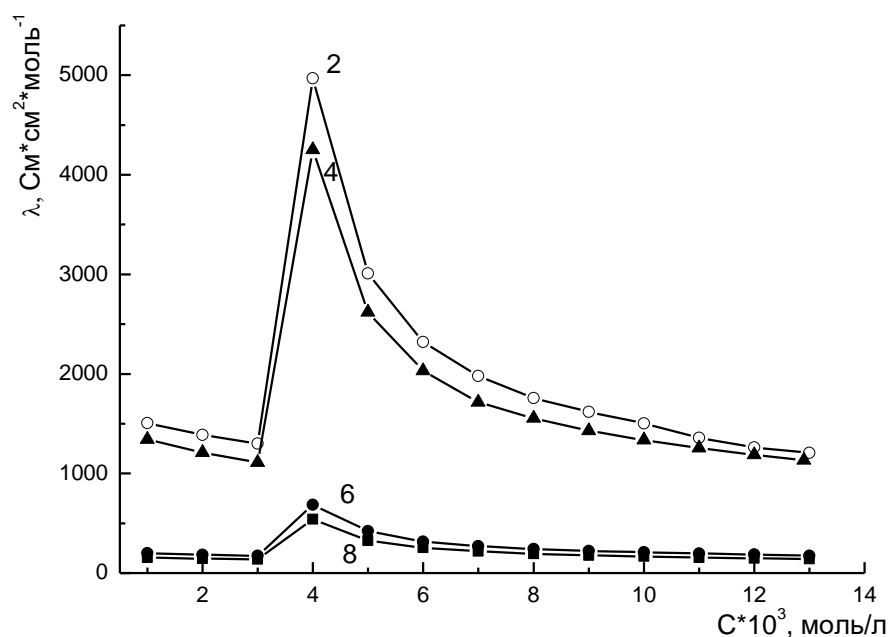


Рис. 2. Зависимость эквивалентной ЭП растворов ионных жидкостей в ацетонитриле от концентрации при 25<sup>0</sup>С. Номера соединений по таблице 1

На основе кондуктометрических измерений, были построены зависимости удельной и эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации (рис. 1 и 2 соответственно). Как видно из рисунка 1 удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно возрастает 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 гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)-β-пиколия, а наибольшей – гексафторфосфат N-(бутилоксикарбонилметил)-β-пиколия. Зависимости для остальных исследованных растворов ИЖ лежат в интервале между ними. С увеличением размера катиона при одноименном анионе эквивалентная электропроводность снижается (рис. 2), что объясняется меньшей подвижностью катиона в растворе. Эту зависимость можно проследить на примере данных соединений.

Эквивалентная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно повышается при уменьшении концентрации ионной жидкости в растворе, затем следует резкий спад эквивалентной ЭП. По-видимому, это связано с ассоциацией молекул ИЖ, что приводит к резкому снижению переносчиков заряда в растворе и как следствие к

резкому снижению ЭП. Из полученных зависимостей следует, что наименьшей ЭП из изученных соединений в данном диапазоне концентраций обладает гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)- $\beta$ -пиколиния, а наибольшей – гексафторфосфат N-бутилоксикарбонилметил)- $\beta$ -пиколиния.

Природа катиона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, вязкость, плотность и др. В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью. Знание термической стабильности ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности.

Термическую стабильность гексафторфосфатов  $\beta$ -пиколиния изучали методом термогравиметрии на воздухе. Результаты исследования термической стабильности представлены на рисунке 3.

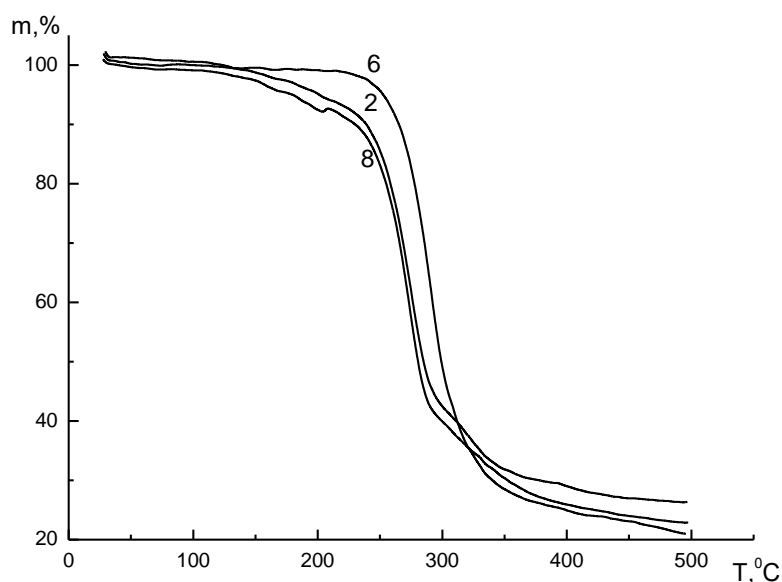


Рис. 3. Кривые потери масс гексафторфосфатов N-алкилоксикарбонилметил)- $\beta$ -пиколиния. Номера соединений по таблице 1

Известно, что соли с высоко симметричным катионом более термостабильны, нежели с несимметричным [16]. При условии одноименного аниона термическое разложение солей определяется природой и структурой катиона [17]. В этом случае пиридиниевые ИЖ оказываются наиболее термостабильны по сравнению с аммониевыми ИЖ, так как для четвертичных солей аммония характерна тенденция

при повышенных температурах (до 180<sup>0</sup>С) подвергаться реакциям трансалкилирования и деалкилирования (ретро – кватернизация). Анализируя полученные нами результаты по исследованию термической стабильности можно заключить, что большинство исследованных гексафторфосфатов устойчивы до 200<sup>0</sup>С и постепенно разлагаются в интервале 210-270<sup>0</sup>С. Процесс термического разложения является одностадийным. Наиболее термически стабильным является гексафторфосфат N-(бутилоксикарбонилметил)-β-пиколиния, который устойчив до 250<sup>0</sup>С. Наименее термически стабильным является гексафторфосфат N-(децилоксикарбонилметил)-β-пиколиния – устойчив до 210<sup>0</sup>С, что хорошо согласуется с литературными данными по исследованию термостабильности пиридиниевых ИЖ [16].

Таким образом, в работе показано, что удельная электропроводность разбавленных растворов ИЖ в ацетонитриле монотонно повышается при увеличении концентрации ионной жидкости в растворе. Установлено, что при уменьшении размера катиона происходит увеличение эквивалентной и удельной ЭП, что связано с ростом подвижности катиона. Большинство исследованных гексафторфосфатов устойчивы до 200<sup>0</sup>С и постепенно разлагаются в интервале 210-270<sup>0</sup>С. При уменьшении симметрии органического катиона при одноименном анионе термическая стабильность ИЖ снижается.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные термогравиметрии получены на приборе NetzschSTA 449 F3 температурный интервал 25-500<sup>0</sup>С, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Элементный анализ выполнялся на анализаторе PerkinElmer CHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измеряли на кондуктометре SevenGo Pro Mettler Toledo при термостатировании 25±0.1<sup>0</sup>С в ацетонитриле. Ацетонитрил был предварительно осушен путем кипячения и последующей перегонки над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>.

### *Синтез сложных эфиров хлоруксусной кислоты*

В круглодонной колбе на 100 мл с насадкой Дина-Старка вносили 0.1 моль хлоруксусной кислоты, 0.18 моль спирта и 0.4 г моногидрата п-толуолсульфоуксусной кислоты в 25 мл толуола нагревали на водяной бане в течении 0.5-2 ч. до прекращения выделения воды в водоотделителе. Реакционную смесь охлаждали, промывали последовательно водой, насыщенными растворами гидрокарбоната натрия и хлорида натрия и засыпали безводным сульфатом натрия из расчета 1 г осушителя на 10 мл эфира. Оставляли в эксикаторе на 24 ч. Сложные эфиры очищали

посредством перегонки при атмосферном давлении, а для производных высших спиртов вакуумной перегонкой. Эфиры представляли собой прозрачные жидкости с характерным приятным запахом.

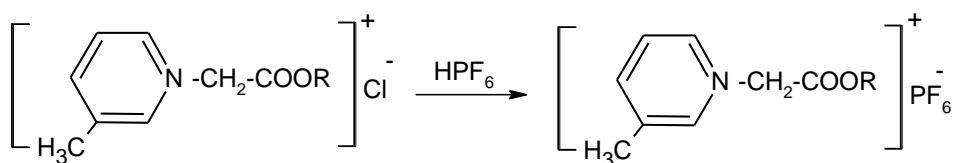
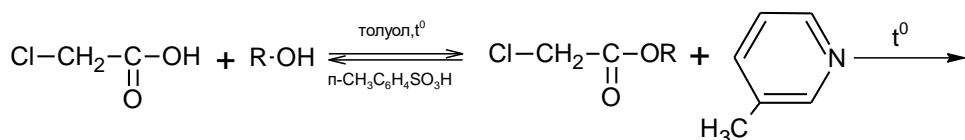
*Синтез солей β-пиколиния*

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивали сложный 0.01 моль эфира с эквимолярным количеством β-пиколина. В зависимости от структуры соединения время проведения синтеза составляло от 1 до 3 ч. Образовавшиеся соли отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром и высушивали над хлоридом кальция под вакуумом. Полученные соли представляют собой твердые или аморфные вещества белого или желтоватого цвета.

*Синтез гексафторфосфатов β-пиколиния*

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяли в минимальном количестве воды 0.01 моль хлорида соли β-пиколиния. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимолярное количество водного раствора гексафторфосфорной кислоты (HPF<sub>6</sub>, ρ=1.75г/см<sup>3</sup>, W=60%). В результате реакции образуются 2 фазы: верхняя – водный раствор HCl, нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяли на делительной воронке. Ионную жидкость несколько раз промывали водой. Высушивали в вакууме в течение 24 ч.

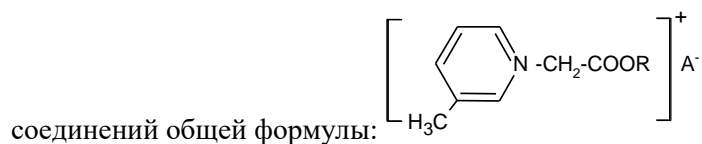
Все синтезированные гексафторфосфаты β-пиколиния представляли собой твердые вещества и аморфные соединения белого или кремового цвета не растворимые или частично растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.). Состав и структура подтверждены данными ИК-спектроскопии. Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики синтезированных соединений представлены в таблице 1.



где R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>.

Таблица 1

Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики



№ п/п	R	A <sup>-</sup>	Выход, %	т. пл., °С	M, г/моль	ИК, см <sup>-1</sup>
1	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	Cl	68	123-126	243.73	ν <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2956,2872; ν <sub>C-Нар</sub> 3091,3015; ν <sub>C-Сар</sub> 1519,1478; ν <sub>C=O</sub> 1740; ν <sub>C-O</sub> 1227;
2		PF <sub>6</sub>	51	-	353.24	ν <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2964,2876; ν <sub>C-Нар</sub> 3031,3073; ν <sub>C-Сар</sub> 1576,1520; ν <sub>C=O</sub> 1751; ν <sub>C-O</sub> 1235; ν <sub>PF6</sub> 845.
3	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	Cl	62	-	271.79	ν <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2957,2859; ν <sub>C-Нар</sub> 3037; ν <sub>C-Сар</sub> 1519,1476; ν <sub>C=O</sub> 1748; ν <sub>C-O</sub> 1237;
4		PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	64	52-54	381.30	ν <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2958,2932; ν <sub>C-Нар</sub> 3079,3034; ν <sub>C-Сар</sub> 1577,1523; ν <sub>C=O</sub> 1754; ν <sub>C-O</sub> 1233; ν <sub>PF6</sub> 840.
5	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Cl	82	30-32	299.84	ν <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2956,2926; ν <sub>C-Нар</sub> 3035; ν <sub>C-Сар</sub> 1510,1475; ν <sub>C=O</sub> 1747; ν <sub>C-O</sub> 1231;

6		PF <sub>6</sub>	54	73-75	409.35	v <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2954,2927; v <sub>C-Нар</sub> 3081; v <sub>C-Сар</sub> 1524,1482; v <sub>C=O</sub> 1755; v <sub>C- O</sub> 1229; v <sub>PF6</sub> 842.
7		Cl	85	58-60	327.89	v <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2954,2922; v <sub>C-Нар</sub> 3031; v <sub>C-Сар</sub> 1525,1488; v <sub>C=O</sub> 1756; v <sub>C-O</sub> 1233;
8	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	PF <sub>6</sub>	86	75-76	437.41	v <sub>CHsp</sub> <sup>3</sup> 2922,2880; v <sub>C-Нар</sub> 3087; v <sub>C-Сар</sub> 1510,1471; v <sub>C=O</sub> 1756; v <sub>C-O</sub> 1231; v <sub>PF6</sub> 841.

Термический анализ проведен в Отделении физико-химического анализа Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

#### Список литературы

1. Wasserscheid P., Keim W., // *Angew. Chem.* 2000. V. 39. P. 3772.
2. Welton T. // *Chem. Rev.* 1999. V. 99 P. 2071.
3. Abbott A.P., McKenzie K.J. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 4265.
4. Huddleston J., Rogers R. // *Chem. Commun.* 1998. [Issue 16](#) P. 1765.
5. Kawano R., Matsui H., Matsuyama C., Sato A., Susan M.A.B.H., Tanabe N., Watanabe M. // *J. Photochem. Photobiol.* 2004. V. A 164. P.87.
6. Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hollenkamp A.F. // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2004. V. 7. P. A97.
7. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. // *Electrochim. Acta.* 2007. V. 53. P. 1048.
8. Freemantle M., London C. // *Chem. Eng. News.* 2004. V. 82. P. 44.
9. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // *Appl. Catal., A: General* 2010. V. 373. P. 1.
10. Ullah Z., Bustam M.A., Man Z. // *Renewable Energy* 2015. V. 77. P. 521.
11. Garaga M. N., Nayeri M., Martinelli A. // *Journal of Molecular Liquids.* 2015. V. 210. P. 169.
12. Katsuta S., Imai K., Kudo Y., Takeda Y., Seki H., Nakakoshi M. // *J. Chem. Eng. Data.* 2008. V. 53. P. 1528.



13. Yang L., Zhancy Z.X., Zhou H., Tachibana K., Kamijima K., Xu J. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 4833.
14. Yang W.Z., Zhuang C., Wang J.T., Shi Y.X. // *Asian J. Chem.* 2008. V. 20. P. 3507.
15. Voroshylova I.V., Smaga S.R., Lukinova E.V., Chaban V.V., Kalugin O.N. // *Journal of Molecular Liquids*. 2015. V. 203. P. 7.
16. Sashina E.S., Kashirskii D.A., Janowska G., Zaborski M. // *Thermochimica Acta*. 2013. V. 536. P. 185.
17. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // *ЖПХ*. 2011. Т. 84. № 7. С.1086.

## STUDY OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND THERMAL STABILITY OF IONIC LIQUIDS DERIVATIVE OF $\beta$ -PICOLINIUM WITH INORGANIC ANIONS

O.E. Zhuravlev, O.S. Ushanova, L.I. Voronchikhina

Tver State University  
*Chair of organic chemistry*

The authors synthesized ionic liquids based on 1-alkyloxycarbonylmethyl-3-methylpyridinium (R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>) with Cl<sup>-</sup> and PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anions. The structure of the compounds was confirmed by IR spectroscopy. The electrical conductivity of solutions of the synthesized compounds in acetonitrile was studied. Thermal stability in air was studied in the temperature range of 25–500 °C.

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

*Об авторах:*

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)

УШАНОВА Ольга Сергеевна – студентка 4 курса кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

Поступила в редакцию 30 мая 2019 года.