

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2023 г. О. Е. Журавлев^{а,*}, И. И. Лебедев^а, Г. С. Юлмасов^а

^аТверской государственной университет, 170002, Тверь, Россия

*e-mail: pifchem@mail.ru

Поступила в редакцию 28.10.2022 г.

После доработки 18.01.2023 г.

Принята к публикации 20.01.2023 г.

Исследована электропроводность (ЭП) ряда ионных жидкостей на основе четвертичных солей триэтилалкиламмония с тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионами в ацетонитриле. Проведен анализ кондуктометрических данных для исследуемых соединений. Методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG^0) в растворах. Для тетраалкиламмоний-катионов найдены значения Стоксовского радиуса, предельной подвижности и предельные коэффициенты диффузии.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, ассоциация, электропроводность

DOI: 10.31857/S004445372307035X, **EDN:** SPOPPD

Количество исследований, посвященных ионным жидкостям (ИЖ), постоянно растет. Расширяется область применения ионных жидкостей, и совершенствуются уже известные прикладные аспекты использования ИЖ с учетом новых фундаментальных знаний о взаимосвязи структуры ИЖ с их свойствами. Ионные жидкости называют еще дизайнерскими растворителями из-за возможности варьирования свойств путем изменения их состава. По этой причине ИЖ находят широкое применение в качестве катализаторов, электролитов в электрохимических процессах, в солнечных батареях, как жидкие кристаллы или шаблоны для синтеза мезопористых наноматериалов и т.д. [1–4]. Благодаря своей высокой термической и электрохимической стабильности, ИЖ представляют интерес в качестве теплопередающих, смазочных материалов, а также компонентов электролитов для электрохимических элементов [5, 6]. Изучение физических и физико-химических свойств ИЖ важно для понимания поведения этих соединений.

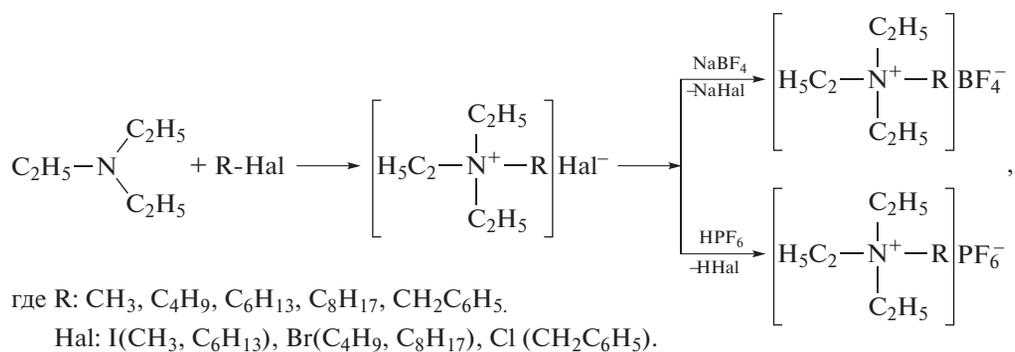
Считается, что высокая вязкость ИЖ является ограничивающим фактором для их крупномасштабного применения [7], а физические свойства ионных жидкостей часто могут быть существенно изменены путем смешивания с соответствующими соразтворителями [8–10]. Для снижения вязкости ионных жидкостей используются апротонные, неагрессивные, полярные растворители с

высокой диэлектрической проницаемостью. В качестве такого растворителя может быть использован, например, ацетонитрил ($\epsilon = 38$) [11]. Для понимания электрохимических особенностей таких бинарных смесей и рационального расширения областей их применения необходимо знание физико-химических свойств данных систем. Метод кондуктометрии для этих целей является важным и надежным экспериментальным методом, который позволяет провести детальный анализ межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества, а также оценить ион-ионные взаимодействия в растворе. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению поведения ионных жидкостей в протонных и апротонных органических растворителях. Исследованные в этих работах ИЖ относятся к классам имидазольных [12, 13], пирролидининовых [14] и пиридининовых [15] ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение электропроводности растворов тетраалкиламмониевых ионных жидкостей и процесса их ионной ассоциации в растворах ацетонитрила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения синтезированы и очищены по ранее описанной методике [16]. Схема синтеза представлена ниже:



Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии, состав – данными элементного анализа. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Элементный анализ выполнен на анализаторе PerkinElmerCHNS/O PE 2400-II. Электропроводность растворов ИЖ измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo при термостатировании $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в ацетонитриле. Относительная погрешность измерения электропроводности составляла не более 5%. Ацетонитрил марки “ч.д.а.” предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над P₄O₁₀. Чистота ацетонитрила контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (1-3) \times 10^{-8}$ См см⁻¹). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°C до постоянной массы. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Измерение электропроводности (ЭП) каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Отправной точкой для изучения процессов ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности.

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов четвертичных солей тетраалкиламмония в ацетонитриле при увеличении концентрации снижается (рис. 1а). Наибольшей электропроводностью из изученных тетрафторборатов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрафторборат метилтриэтиламмония, наименьшей – октилтриэтиламмония. Значения эквивалентной ЭП для изученных тетрафторборатов лежат в интервале

115–190 См см² моль⁻¹. Для тетрафторборатов тетраалкиламмония наблюдается корреляция между длиной алкильного заместителя в катионе и эквивалентной электропроводностью их растворов в данном концентрационном интервале. Для тетрафторборатов бензилтриэтиламмония и октилтриэтиламмония получены близкие значения ЭП, а при концентрации 3 ммоль/л наблюдаются пересечения кривых концентрационных зависимостей ЭП. Так, в ряду CH₃ > C₄H₉ > C₆H₁₃ > C₈H₁₇ ≈ CH₂C₆H₅ отмечается убывание эквивалентной ЭП.

Для гексафторфосфатов четвертичных солей тетраалкиламмония характерна схожая зависимость эквивалентной ЭП от концентрации (рис. 1б). Однако наблюдается иное расположение кривых на концентрационных зависимостях в сравнении с тетрафторборатами тетраалкиламмония. Для гексафторфосфатов отсутствует четкая корреляция между длиной алкильного заместителя в катионе и эквивалентной ЭП, поскольку в области концентраций 1–2 и 8–10 ммоль/л наблюдается пересечение кривых эквивалентной ЭП. Следует также отметить, что электропроводность растворов гексафторфосфатов с одноименными катионами оказалась незначительно ниже, чем тетрафторборатов. При концентрации 5 ммоль/л значения эквивалентной ЭП для гексафторфосфатов лежат в интервале 120–135 См см² моль⁻¹, в то же время для тетрафторборатов этот интервал составляет 125–145 См см² моль⁻¹. При одинаковых зарядах PF₆-анион имеет больший радиус по сравнению с BF₄-анионом, что снижает его подвижность в растворе и тем самым приводит к уменьшению эквивалентной ЭП раствора. Этот факт согласуется с уже известным в литературе [14] влиянием размера аниона на его подвижность в растворе.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде про-

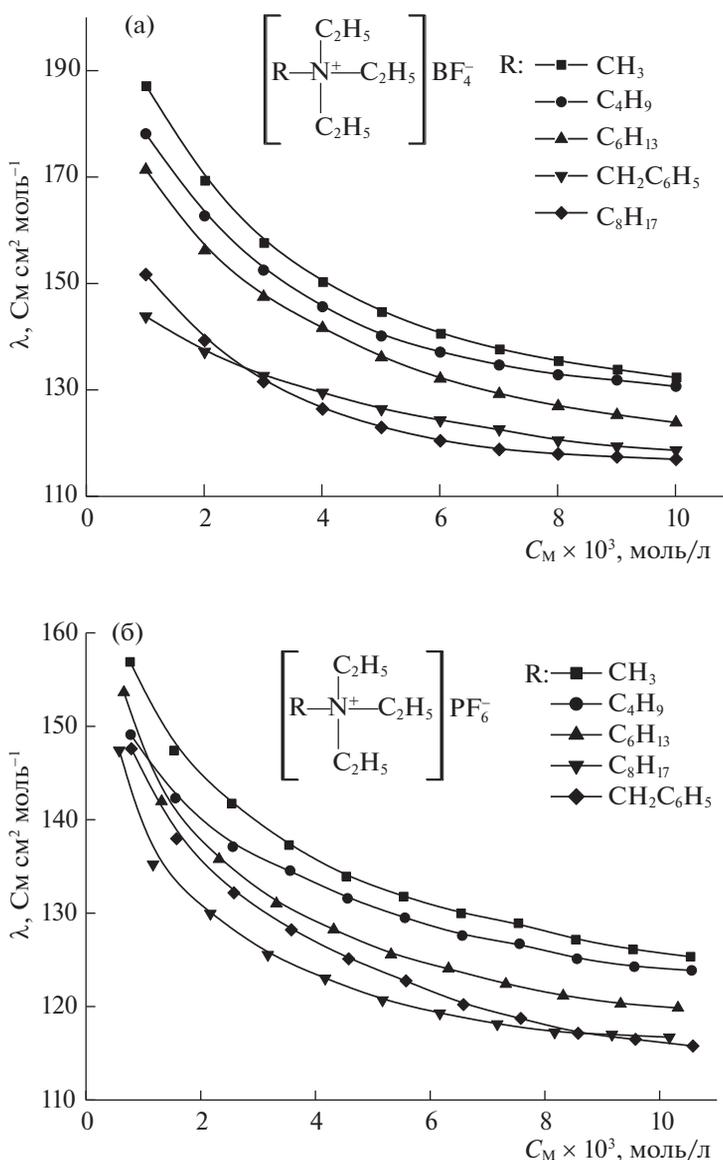
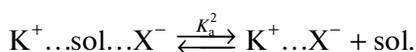
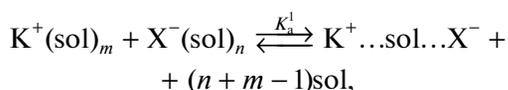


Рис. 1. Зависимости эквивалентной ЭП растворов тетрафторборатов (а) и гексафторфосфатов (б) четвертичных солей тетраалкиламмония в ацетонитриле от концентрации при 25°C.

цесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями:



Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{[K^+ \dots X^-] + [K^+ \dots sol \dots X^-]}{[K^+(sol)_m][X^-(sol)_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2,$$

следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+ \dots X^-$ и $K^+ \dots sol \dots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [17]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктометрических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Од-

ним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [18–20] в редакции Петтибриджа [21], которое было использовано нами, а также авторами работы [22] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k' + C_2 (\beta k')^2 + C_3 (\beta k')^3 \right] - \frac{\rho k'}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k' + C_5 (\beta k')^2 + \frac{t}{12} \right] \right\} \quad (1)$$

В выражении (1) λ – молярная электропроводность электролита, См см² моль⁻¹; λ_0 – предельная молярная ЭП, См см² моль⁻¹, α – степень диссоциации электролита; $\beta = 2q$, q – критическое расстояние Бьеррума, м.

$$q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 k T}, \quad (2)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

Значение параметра Дебая для I–I-электролита определяется выражением (3) [21]:

$$k' = 50.290128410^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}}, \quad (3)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}, \quad (4)$$

где F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η_0 – вязкость растворителя, Па с.

$C_n = f(k', r)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [23].

$$t = k'r, \quad (5)$$

где r – параметр наибольшего сближения ионов, м.

В уравнении (1) учитывается возможность образования сольватных оболочек вокруг ионов [19].

Обработку кондуктометрических данных для нахождения искомого параметра (K_a и λ_0) проводили путем минимизации функции $\sigma(\lambda)$ [17]:

$$\alpha(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2}{(x - y - 1)}, \quad (6)$$

где x – число экспериментальных точек; y – число неизвестных параметров.

При проведении расчетов использовались данные эквивалентной ЭП в концентрационном диапазоне 10^{-4} – 10^{-2} моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [23]. Стандартная энергия Гиббса ассоциации рассчитывалась по формуле: $\Delta G^0 = -RT \ln K_a$. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

При увеличении длины алкильного заместителя в катионе при одноименном анионе наблюдается снижение предельной молярной электропроводности (табл. 1). Увеличение размера катиона приводит к снижению его подвижности в растворе и, тем самым снижается его предельная молярная электропроводность. При увеличении размера аниона при одноименном катионе в структуре ионной жидкости (при переходе от BF_4^- к PF_6^-) также наблюдается снижение предельной ЭП для всех изученных ИЖ. Большой по размеру PF_6^- – анион обладает меньшей подвижностью в растворе по сравнению с BF_4^- – анионом, что приводит к снижению предельной ЭП.

Для изученных ионных жидкостей не наблюдается четкой зависимости между длиной алкильной цепи в катионе и константами ионной ассоциации. Анализируя данные по константам ионной ассоциации, можно утверждать, что тетрафторбораты тетраалкиламмония в растворах ацетонитрила более ассоциированы, чем гексафторфосфаты с одноименным катионом. Этот факт можно объяснить меньшим размером тетрафторборат-аниона, что облегчает его контакт с катионом посредством электростатического взаимодействия и водородного связывания. Гексафторфосфаты с катионами октилтриэтиламмония и бензилтриэтиламмония обладают меньшей склонностью к ассоциации в растворах ацетонитрила по сравнению с остальными изученными соединениями, на что указывают значения констант ассоциации.

Полученные значения предельной молярной ЭП ионных жидкостей были использованы для расчета параметров органических катионов. По закону Кольрауша $\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$, исходя из известных [24, 25] значений предельных молярных электропроводностей при бесконечном разведении для PF_6^- и BF_4^- анионов в ацетонитриле при 25°C, были вычислены предельные молярные электропроводности органических катионов, входящих в состав исследуемых ионных жидкостей. Радиус Стокса ионов (r_s , Å) рассчитывался по формуле 7 [26]:

$$r_{si} = \frac{|z_i| e F}{4\pi \eta_0 \lambda_{0i}}, \quad (7)$$

где λ_{0i} – предельная молярная ЭП i -го органического катиона, См м² моль⁻¹; z_i – заряд катиона; η_0 – вязкость растворителя, Па с; F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл.

Предельные коэффициенты диффузии ионов в растворе (D , м²/с) были рассчитаны с помощью уравнения Стокса–Эйнштейна [26] по формуле:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi\eta_0 r_{si}}, \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

Предельная подвижность ионов (i , м² с⁻¹ В⁻¹) в растворе рассчитана по формуле [26]:

$$i_i = \frac{|z_i|F}{RT} D_i. \quad (9)$$

Полученные данные представлены в табл. 2.

Эквивалентная ЭП при бесконечном разведении для катионов имеет тенденцию к снижению с увеличением их размера (в частности Стоксовского радиуса). Этот факт можно объяснить ростом размеров катионов при увеличении длины алкильного заместителя. Для большинства кати-

онов предельные коэффициенты диффузии, как и значения их предельных подвижностей в растворе ацетонитрила, меньше, чем у анионов. Исключением являются катионы метилтриэтиламмония и бутилтриэтиламмония, для которых значения этих параметров выше, чем для гексафторфосфат-аниона. Это указывает на то, что больший вклад в электропроводность растворов большинства изученных соединений вносят именно анионы.

Таким образом, изучена электропроводность разбавленных растворов тетрафторборатов и гексафторфосфатов тетраалкиламмония в ацетонитриле. Установлено, что электропроводность растворов гексафторфосфатов оказалась незначительно ниже, чем тетрафторборатов тетраалкиламмония. Показано, что определяющее влияние на ассоциацию исследованных ионных жидкостей оказывают природа и размер аниона. Установлено, что тетрафторбораты тетраалкиламмония более ассоциированы в растворе, чем гексафторфосфаты с одноименными катионами. Большой вклад в электропроводность растворов изученных ионных жидкостей вносят тетрафторборат- и гексафторфосфат-анионы.

Таблица 1. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0 , См см² моль⁻¹), константы ионной ассоциации (K_a , л/моль), стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG^0 , кДж/моль) изученных соединений при 25°C

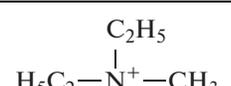
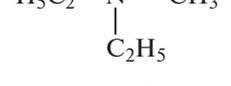
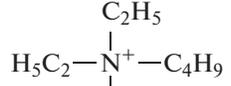
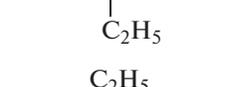
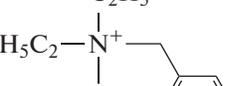
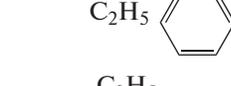
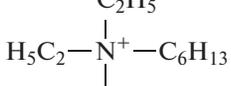
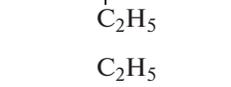
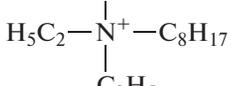
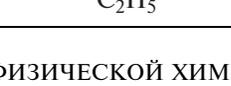
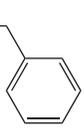
№	Структурная формула		λ_0	K_a	$-\Delta G^0$
	катион	анион			
1		BF ₄	203 ± 1	149 ± 5	12.40 ± 0.03
2		PF ₆	170 ± 2	123 ± 7	11.92 ± 0.06
3		BF ₄	198 ± 1	191 ± 2	13.01 ± 0.01
4		PF ₆	166 ± 1	116 ± 3	11.78 ± 0.03
5		BF ₄	171 ± 5	160 ± 5	12.57 ± 0.03
6		PF ₆	142 ± 1	109 ± 4	11.62 ± 0.04
7		BF ₄	184 ± 1	152 ± 1	12.45 ± 0.01
8		PF ₆	150 ± 2	135 ± 7	12.15 ± 0.05
9		BF ₄	179 ± 4	173 ± 4	12.77 ± 0.02
10		PF ₆	137 ± 1	91 ± 2	11.18 ± 0.02

Таблица 2. Предельные эквивалентные ЭП (λ_0 , См см² моль⁻¹), радиусы Стока (r_s , Å), предельные коэффициенты диффузии (D , м²/с) и предельная подвижность (i , м² с⁻¹ В⁻¹) катионов тетраалкиламмония и анионов в растворах ацетонитрила при 25°C

№	Ион	λ_0	r_s	$D \times 10^{10}$	$i \times 10^8$
1	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	90 ± 2	2.46 ± 0.06	24.0 ± 0.4	9.4 ± 0.1
2	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	86 ± 1	2.58 ± 0.03	22.9 ± 0.3	8.9 ± 0.1
3	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 	62 ± 1	3.58 ± 0.06	16.5 ± 0.3	6.4 ± 0.1
4	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	70 ± 2	3.17 ± 0.07	18.7 ± 0.4	7.3 ± 0.2
5	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	57 ± 1	3.89 ± 0.07	15.2 ± 0.3	5.9 ± 0.1
6	BF ₄ ⁻ [24]	115	1.93	30.7	11.9
7	PF ₆ ⁻ [25]	80	2.77	21.4	8.3

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. // J. Power Sources. 2009. V. 194. P. 601. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.089>
- Quijano G., Couvert A., Amrare A. // Bioresour. Technol. 2010. V. 101. P. 8923. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.161>
- Tarasova N.P., Smetanniko Y.V., Zanin A.A. // Russ. Chem. Rev. 2010. V. 79. P. 463. <https://doi.org/10.1070/RC2010v079n06ABEH004152>
- Han D., Row K.H. // Molecules. 2010. V. 15. P. 2405. <https://doi.org/10.3390/molecules15042405>
- Wasserscheid P., Welton T. Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. P. 721. <https://doi.org/10.1002/9783527621194>
- Ohno H. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. New York: John Wiley and Sons, 2005. P. 408.
- Kim J.K., Matic A., Ahn J.H., Jacobsson R. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7639. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.005>
- Pires J., Timperman L., Jacquemin J. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2013. V. 59. P. 10. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.020>
- Lalia B.S., Yoshimoto N., Egashira M., Morita M.A. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 7426. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.040>
- Guerfi A., Dontigny M., Charest P. et al. // J. Power Sources. 2010. V. 195. P. 845. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.08.056>
- Barthel J., Krienke H., Kunz W. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects. Steinkoff: Springer, 2002. 402 p.
- Papovic S., Gadzovic S., Bešter-Rogac M., Vraneš M. // J. Chem. Thermodynamics. 2016. V. 102. P. 367. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.07.039>
- Ciocirlan O., Stefanu A. // Rev. Chim. 2020. V. 71. № 2. P. 392. <https://doi.org/10.37358/RC.20.2.7942>
- Roy M.N., Roy M.C., Choudhury S. et al. // Thermochemical Acta. 2015. V. 599. P. 27. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.11.010>

15. Zhang Q., Li Q., Liu D. et al. // J. Mol. Liq. 2018. V. 249. P. 1097. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.153>
16. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // Журн. общ. химии. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.
17. Safonova L.P., Kolker A.M. // Russ. Chem. Rev. 1992. V. 61. № 9. P. 959. <https://doi.org/10.1070/RC1992v061n09ABEH001009>
18. Lee W.H., Wheaton R.J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743. <https://www.doi.org/10.1039/F29787400743>.
19. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456. <https://www.doi.org/10.1039/F29787401456>
20. Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128. <https://www.doi.org/10.1039/f29797501128>
21. Pethybridge A.D., Taba S.S. // Ibid. 1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368. <https://www.doi.org/10.1039/F19807600368>
22. Короткова Е.Н. Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2016. 164 с.
23. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
24. Wang H., Wang J., Zhang S. et al. // Chem. Phys. Chem. 2009. V. 10. P. 2516. <https://www.doi.org/10.1002/cphc.200900438>.
25. Safonova L.P., Patsatsiya B.K., Kolker A.M. // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 1992. V. 66. № 8. P. 2201.
26. Bockris J.O., Reddy A.N., Modern Electrochemistry. 2nd ed., Plenum 1 Press. New York. 1998. P. 552.