

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С МЕТАЛЛАТНЫМИ АНИОНАМИ В АЦЕТОНЕ

О.Е. Журавлев, Г.С. Юлмасов, А.Д. Кафтанов, Л.И. Ворончихина

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости с катионом алкилтриэтиламмония и неорганическими металлными анионами NiHal_4^{2-} и FeHal_4^- . Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Проведены исследования электропроводности их растворов в ацетоне. Установлено влияние структуры катиона в составе ионной жидкости на электропроводность их растворов.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрагалогенникилаты, тетрагалогенферраты, электропроводность.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой класс соединений, потенциально способный заменить летучие органические растворители в химической и смежных отраслях промышленности. Они обладают такими свойствами, как: низкое давление насыщенного пара, негорючесть, высокая термическая и химическая стабильность, высокая растворимость, ионная проводимость. Набор этих свойств позволяет использовать их в качестве электропроводящих сред в электрохимических устройствах [1], растворителей/адсорбентов для улавливания парниковых газов, таких как CO_2 [2], растворителей в катализе [3] или в синтезе оксидов металлов [4] и т.д. Недостатками ИЖ являются высокая вязкость и умеренная электропроводность, которые можно регулировать путем смешивания с молекулярными жидкостями. Было обнаружено, что это приводит к значительному снижению вязкости и значительному повышению электропроводности, особенно при определенном составе смесей и используемых растворителях [5-14]. В литературе практически отсутствуют работы по изучению транспортных свойств ионных жидкостей с металлными анионами, содержащими никель и железо. В качестве растворителя для ионных жидкостей был выбран ацетон из-за его достаточно широкого применения в электрохимии и физической химии растворов электролитов.

Целью данной работы было изучение электропроводности растворов ионных жидкостей на основе тетраалкиламмония с металлными NiHal_4^{2-} и FeHal_4^- - анионами в ацетоне.

На основе кондуктометрических измерений и пересчета удельной электропроводности в эквивалентную по известной формуле были

построены зависимости удельной и эквивалентной электропроводности (ЭП) от концентрации.

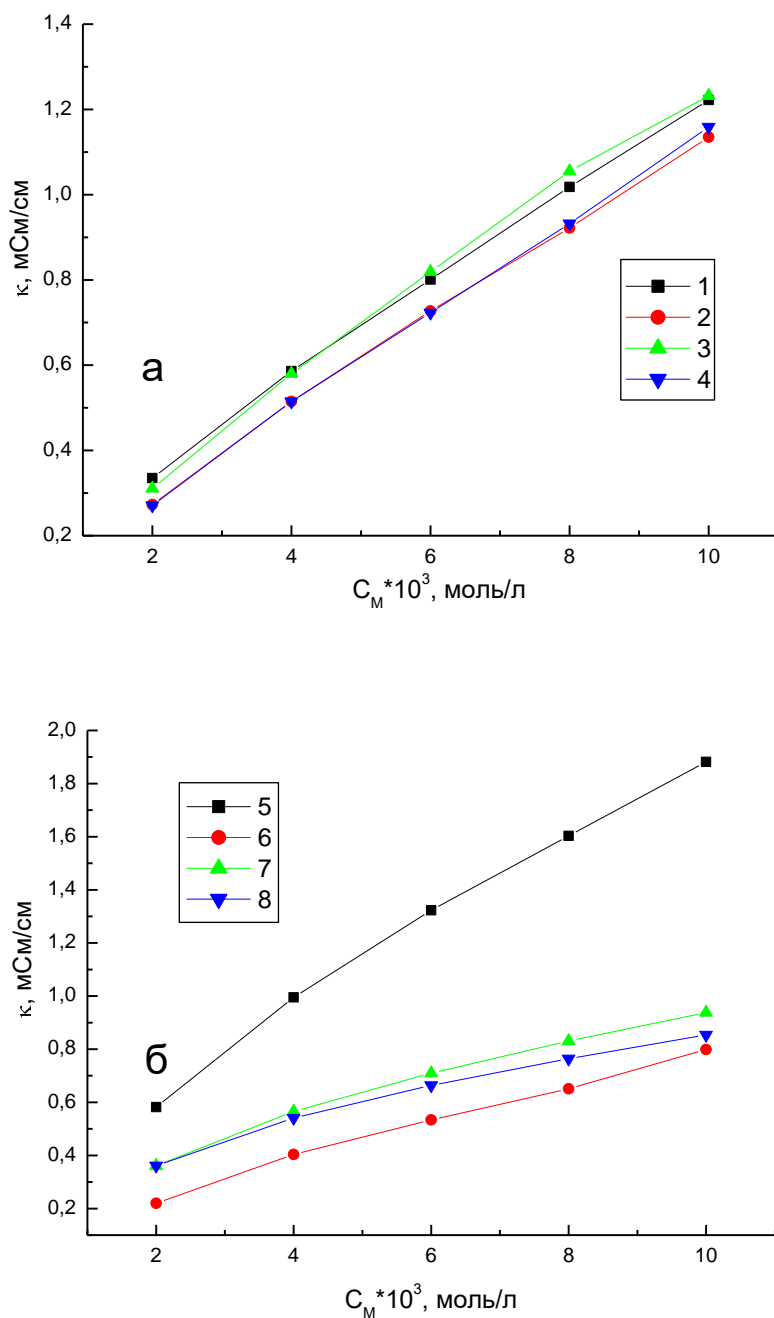
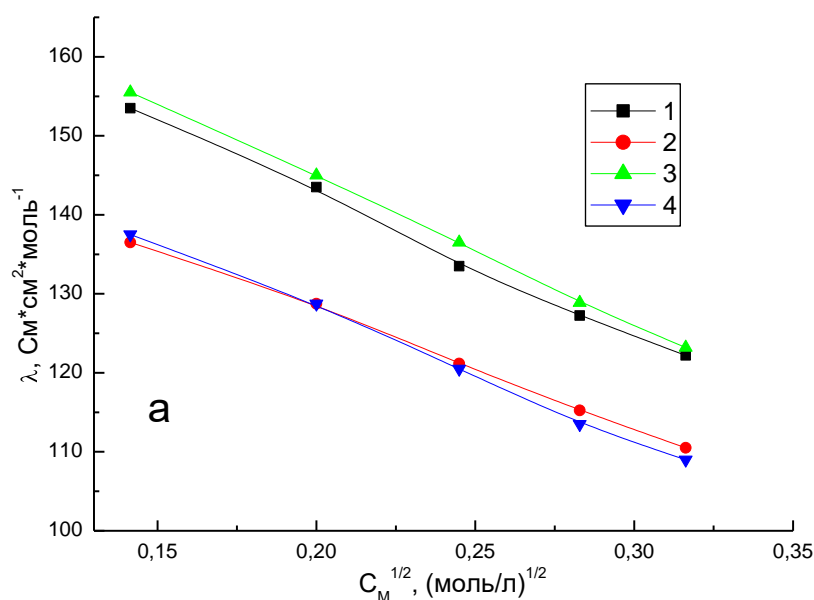
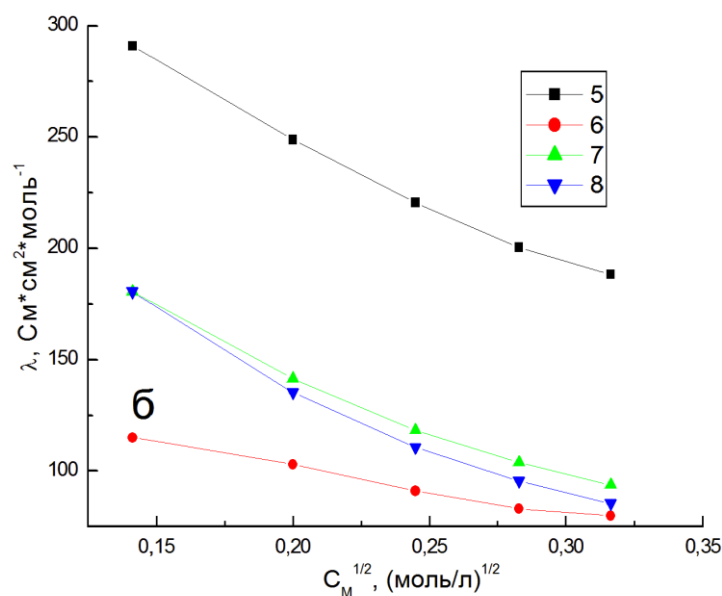


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности растворов тетрагалогенфератов (а) и тетрагалогенникелатов (б) тетраэлкиламмония от концентрации при 25 °С в ацетоне (номера соединений по табл.1).

Как и ожидалось, удельная электропроводность изученных ионных жидкостей в растворах ацетона возрастает с увеличением концентрации. Концентрационная зависимость электропроводности близка к линейной. Значения удельной ЭП для тетрагалогенферратов тетраалкиламмония (рис. 1а) очень близки и для пар соединений 1, 3 и 2, 4 совпадают в пределах погрешностей измерений. Значения удельной ЭП для тетрагалогенферратов лежат в диапазоне 0,2 до 1,2 мСм/см. Удельная электропроводность растворов тетрагалогенниклатов тетраалкиламмония в ацетоне оказалась ниже, чем для тетрагалогенферратов (рис. 1б) во всем диапазоне концентраций. Этот факт можно объяснить большей сольватацией тетрагалогенниклат-анионов молекулами растворителя из-за большего заряда аниона. Однако исключением является соединение 5. Электропроводность его раствора в ацетоне значительно выше остальных изученных нами соединений. Для изученных ионных жидкостей не прослеживается четкой зависимости между длиной алкильной цепи в катионе и удельной ЭП.



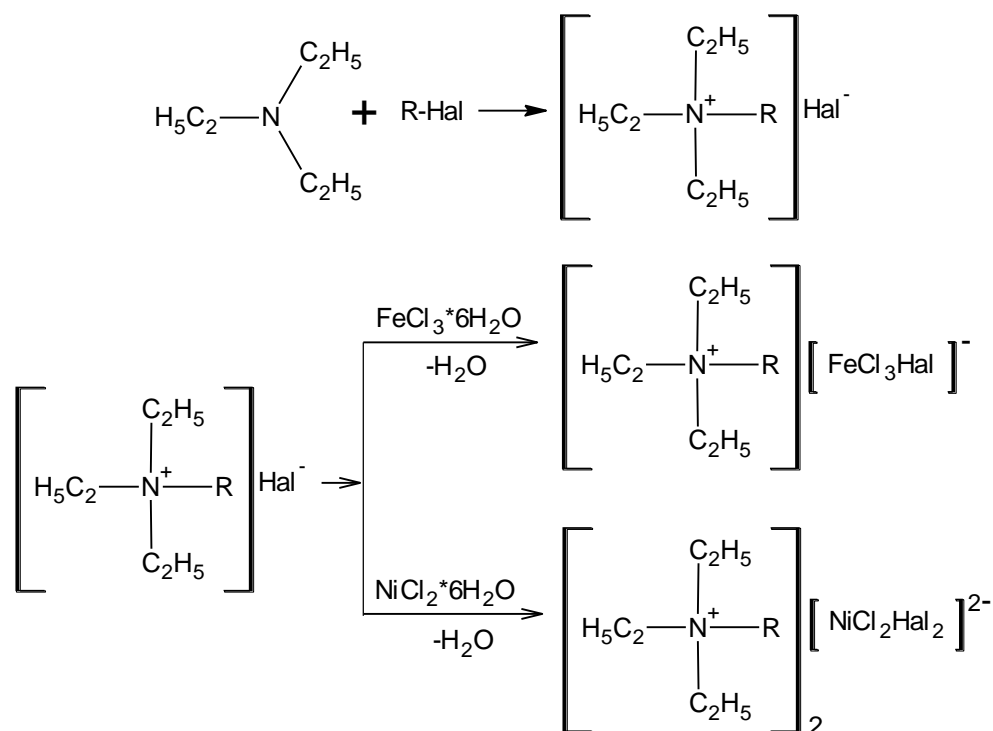


Р и с . 2 . Зависимость эквивалентной электропроводности растворов тетрагалогенферратов (а) и тетрагалогенниклатов (б) тетраэкиламмония от концентрации при 25 °С в ацетоне (номера соединений по табл.1).

Для всех исследованных соединений эквивалентная ЭП разбавленных растворов в ацетоне снижается при увеличении концентрации. Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов. Для тетрагалогенниклатов прослеживается падение эквивалентной ЭП с увеличением длины алкильного заместителя в катионе. Ряд по уменьшению эквивалентной ЭП: 5>6>7>8 (рис.2б). Уменьшение электропроводности для ИЖ с большей длиной алкильной цепи согласуется с тем фактом, что электропроводность в значительной степени зависит от вязкости системы [15]. Схожие результаты были получены нами ранее для разбавленных растворов имидазолиевых [16], бис-четвертичных аммониевых [17] и тетраалкиламмониевых [18] ИЖ с BF_4^- , PF_6^- и Hal^- анионами в растворах ацетонитрила и ацетона. Эквивалентная ЭП растворов тетрагалогенниклатных ИЖ оказалась выше, чем для тетрагалогенферратных, из-за большего числа переносчиков заряда в растворе.

Экспериментальная часть

Все соединения, изученные в данной работе, были нами синтезированы и очищены по ранее описанной методике [19]. Схема синтеза представлена ниже:



где R: CH₃, C₄H₉, C₈H₁₇, CH₂C₆H₅.

Hal: I(CH₃), Br(C₄H₉, C₈H₁₇), Cl(CH₂C₆H₅).

Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. ИК-спектры записаны на спектрометре ALPNA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидкостей и в таблетках KBr для твердых соединений. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10⁻³ – 10⁻² моль/л. Растворы готовились непосредственно перед процедурой измерения. Первый раствор готовился гравиметрическим путем, последующие растворы – путем разбавления. Чтобы избежать попадания влаги в рабочий раствор, все колбы после приготовления были полностью герметизированы парафиновой пленкой. Электропроводность растворов ИЖ в ацетоне измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo, снабженном кондуктометрическим датчиком InLab738 (IP67). Измерения проводились в кондуктометрической герметичной ячейке объемом 30 мл. Ячейка калибровалась по водным растворам KCl с концентрациями 0.1 и 0.01 моль/л по стандартной методике. Константа ячейки составляла 0.98 см⁻¹ при 25°C. Суммарная максимальная относительная погрешность измерительной системы при измерении удельной ЭП составляла не более 5%. Термостатирование ячейки осуществляли в водном термостате с точностью ±0.1°C. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле. Ацетон марки «ч.д.а.»

предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над CaCl_2 . Чистота ацетона контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (5-6) \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). 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.

Таблица 1
Выход, температуры плавления и спектральные характеристики
синтезированных ИЖ

№	Структурная формула	$T_{\text{плав}},$ $^\circ\text{C}$	$M,$ г/моль	Выход, %	ИК, см^{-1}
1	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \left[\text{FeCl}_3\text{I} \right]^-$	100-102	405,5	83	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2983, 2949, 2856; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1453, 1429, 1395.
2	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \left[\text{FeCl}_3\text{Br} \right]^-$	92-94	400,5	95	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2978, 2968, 2946; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1454, 1443, 1393; δ_{CH_3} 1379.
3	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \left[\text{FeCl}_3\text{Br} \right]^-$	47-49	501,5	81	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2926, 2856, 2915; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1483, 1467, 1395.
4	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] \left[\text{FeCl}_4 \right]^-$	105-107	390,0	68	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2985, 2982, 2975; $\nu_{\text{C-H sp}^2}$ 3085; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1476, 1463, 1398; $\nu_{\text{C-C ap}}$ 1608, 1601, 1478; $\delta_{\text{C-C ap}}$ 752, 701.

5	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2 [\text{NiCl}_2\text{I}_2]^{2-}$	233- 23 5	616,0	57	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2985, 2982, 2975; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1446, 1402, 1358.
6	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2 [\text{NiCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$	112- 11 4	606,0	51	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2991, 2987, 2985; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1456, 1396, 1367.
7	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2 [\text{NiCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$	53-55	718,0	73	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2954, 2926, 2856; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1487, 1458, 1396.
8	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_2 [\text{NiCl}_4]^{2-}$	222- 22 4	585,0	52	$\nu_{\text{C-H sp}^3}$ 2963, 2875, 2871; $\nu_{\text{C-H sp}^2}$ 3087; $\delta_{\text{C-H sp}^3}$ 1474, 1458, 1396; $\nu_{\text{C-C ap}}$ 1619, 1601, 1486; $\delta_{\text{C-C ap}}$ 754, 749.

Список литературы

1. Macfarlane D.R., Tachikawa N., Forsyth M., Pringle J.M., Howlett P.C., Elliott G.D., Davis J.H., Watanabe M., Simon P., Angell C.A. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. N. 1. P. 232.
2. Wang S., Wang X. // Angew. Chem. 2016. V. 55. N.7. P. 2308.
3. Pârvulescu V.I., Hardacre C. // Chem. Rev. 2007. V. 107. N. 6. P. 2615.
4. Oprea O., Ciocirlan O., Badanoiu A., Vasile E. // Centr. Eur. J. Chem. 2014. V. 12. N. 7. P. 749.
5. Fu Y., Cui X., Zhang Y., Feng T., He J., Zhang X., Cheng, Q. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. N. 5. P. 1180.
6. Chaban V.V., Voroshylova I.V., Kalugin O.N., Prezhdo O.V. // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. N. 26. P. 7719.
7. Zhang Q., Liu D., Li Q., Zhang X., Wei Y. // J. Chem. Eng. Data. 2018. V. 63. N. 5. P. 1256.
8. Zhu A., Wang J., Han L., Fan M. // Chem. Eng. J. 2009. V. 147. N. 1. P. 27.

9. Kalugin O.N., Voroshylova I.V., Riabchunova A.V., Lukinova E.V., Chaban V.V. // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 105. P. 188.
10. Stoppa A., Hunger J., Buchner R. // *J. Chem. Eng. Data*. 2009. V. 54. P. 472.
11. Li W., Zhang Z., Han B., Hu S., Xie Y., Yang G. // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. N. 23. P. 6452.
12. Bhat M.A., Dutta C.K., Rather G.M. // *J. Mol. Liq.* 2013. V. 181. P. 142.
13. Conway B., Uitvlugt C., Maroncelli M. // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. N. 29. P. 7385.
14. Zhang Y., He H., Zhang S., Fan M. // *ACS Omega*. 2018. V. 3. N. 2. P. 1823.
15. Rilo E., Vila J., García M., Varela L.M., Cabeza O. // *J. Chem. Eng. Data*. 2010. V. 55. N. 11. P. 5156.
16. Журавлев О.Е. // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. №2. С. 226.
17. Журавлев О.Е. // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. №12. С. 1922.
18. Журавлев О.Е., Лебедев И.И., Юлмасов Г.С. // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 97. №7. С. 989.
19. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И., Герасимова К.П. // *Журнал общей химии*. 2016. Т. 86. № 12. С. 1969.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 3 года кафедры органической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: kaftanov98@mail.ru

ЮЛМАСОВ Глеб Сергеевич – аспирант 4 года кафедры органической химии химико-технологического факультета, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: gle722@yandex.ru

ELECTRICAL CONDUCTIVITY SOLUTIONS OF AMMONIUM IONIC LIQUIDS WITH METALLATE ANIONS IN ACETONE

O.E. Zhuravlev, G.S. Yulmasov, A.D. Kaftanov, L.I. Voronchihina

Tver State University, Tver

Ionic liquids with alkyltriethylammonium cation and inorganic metallate anions NiHal_4^{2-} and FeHal_4^- were synthesized. The structure of the obtained compounds was confirmed by IR spectroscopy data. Studies of the electrical conductivity of their solutions in acetone have been carried out. The influence of the cation structure in the composition of an ionic liquid on the electrical conductivity of their solutions has been established.

Keywords: ionic liquids, quaternary ammonium salts, tetrahalogenickelates, tetrahalogenferrates, electrical conductivity.

Дата поступления в редакцию: 01.09.2023.

Дата принятия в печать: 20.09.2023.