

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ И ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2010 Ю. В. Ворошилова, Е. А. Дахова, В. В. Чабан, О. Н. Калугин

Представлены результаты кондуктометрического исследования тетрафтороборатов 1-этил-3-метилимидазолия, 1-бутил-3-метилимидазолия, 1-гексил-3-метилимидазолия, 1-бутил-4-метилпиридиния и трифторметилсульфата (трифлата) 1-бутил-3-метилимидазолия в ацетонитриле в интервале температур 5–55°C. По экспериментальным кондуктометрическим данным с помощью уравнения Ли-Уитона определены значения предельных молярных электрических проводимостей, констант ионной ассоциации и параметров наибольшего сближения исследованных ионных жидкостей.

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

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) – это новый класс низкотемпературных расплавов солей, для которых характерно жидкое состояние при комнатных температурах. Как правило, ИЖ состоят из большого органического катиона и неорганического аниона. ИЖ и их смеси с молекулярными жидкостями находят широкое применение в качестве каталитических сред, электролитов для батарей и суперконденсаторов, в производстве сенсоров, смазок и т.д. [1, 2]. Таким образом, актуальным является экспериментальное исследование транспортных свойств в смесях на основе ИЖ и неводных растворителей.

В настоящей работе изучена электропроводность (ЭП) и ассоциация растворов тетрафторобората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIMBF₄), тетрафторобората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBF₄), тетрафторобората 1-гексил-3-метилимидазолия (HexMIMBF₄), тетрафторобората 1-бутил-4-метилпиридиния (BMPBF₄) и трифторметилсульфата (трифлата) 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMTf) в ацетонитриле (АН) в области концентраций ИЖ $1.5 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при температурах 5, 15, 25, 35, 45 и 55°C. Структура ионов, входящих в состав ИЖ, полученная по результатам квантово-химических расчетов с использованием программного пакета Gaussian'03W [3] на уровне B3LYP/6-31+G(d) представлена на рис. 1.

Экспериментальная часть

ИЖ компании Merck чистотой 99.3% – 100% использовали без дальнейшей очистки. Качество АН контролировали по удельной ЭП, $\kappa_{25} = (1 \div 3) \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹, что согласуется с литературными данными [4].

Для каждой ИЖ готовили по пятнадцать растворов для измерения ЭП разбавлением по массе. Молярную концентрацию растворов c_i рассчитывали по уравнению

$$c_i(t) = \tilde{m}_i \cdot d_i(t), \quad (1)$$

где \tilde{m}_i – концентрация, выраженная в моль электролита на килограмм раствора, $d_i(t)$ – плотность i -го раствора при температуре измерения.

Плотность растворов $d(t)$ определяли по формуле

$$d(t) = d_0(t) + B\tilde{m}_i, \quad (2)$$

где $d_0(t)$ – плотность чистого ацетонитрила при температуре измерений, B [(кг·г)/(моль·см³)] – угол наклона зависимости плотности от концентрации.

Значения коэффициента B были определены по экспериментальной зависимости плотности растворов ИЖ в АН с использованием плотномера ВИП-2 по методике [5] и соответственно составили: $B(\text{EMIMBF}_4) = 0.070$; $B(\text{BMIMBF}_4) = 0.077$; $B(\text{HexMIMBF}_4) = 0.076$; $B(\text{BMPBF}_4) = 0.075$; $B(\text{BMIMTf}) = 0.105$. Плотность (d), вязкость (η) и диэлектрическую проницаемость (ϵ) чистого растворителя при различных температурах находили по уравнениям (3) – (5) [6]

$$d^{-1} = 1.24446 + 1.6458 \cdot 10^{-3} (T - 273.15) +$$

$$+ 2.92 \cdot 10^{-6} (T - 273.15)^2, \quad (3)$$

$$\ln \eta = -3.5164 + 0.620 \cdot 10^{-3} T^{-1} +$$

$$+ 0.0325 \cdot 10^{-6} T^{-2}, \quad (4)$$

$$\epsilon = -21.06 + 20.23 \cdot 10^{-3} T^{-1} -$$

$$- 0.963 \cdot 10^{-6} T^{-2}, \quad (5)$$

где T – абсолютная температура.

Сопротивление растворов измеряли с помощью прецизионного измерителя Instek LCR 821 на частоте 1 кГц в ячейках с платинированными платиновыми электродами (с точностью 0.1%). Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике [7]. Термостатирование ячеек осуществляли в водных термостатах с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Экспериментальные данные по молярной ЭП исследованных растворов представлены на рис. 2.

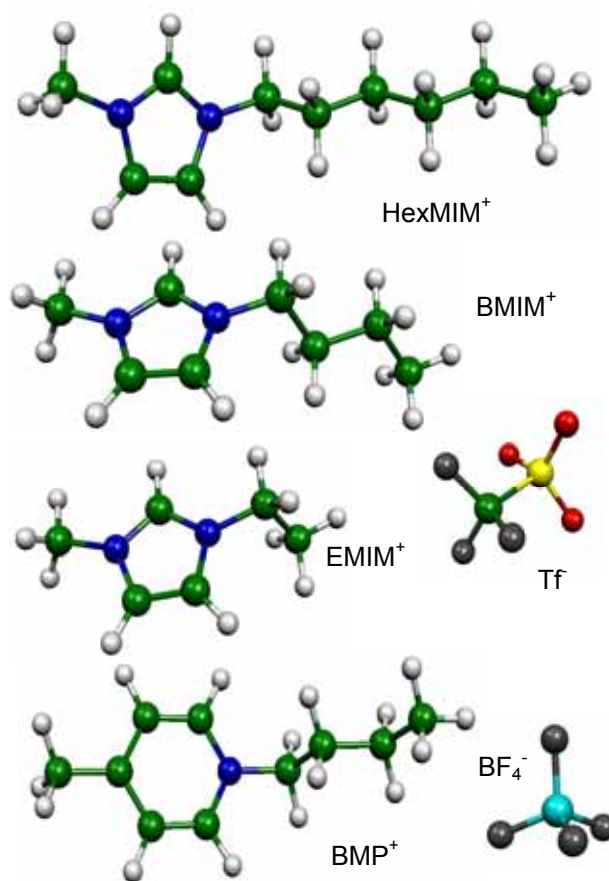


Рис. 1. Структура ионов, входящих в состав ИЖ, по результатам квантово-химического моделирования.

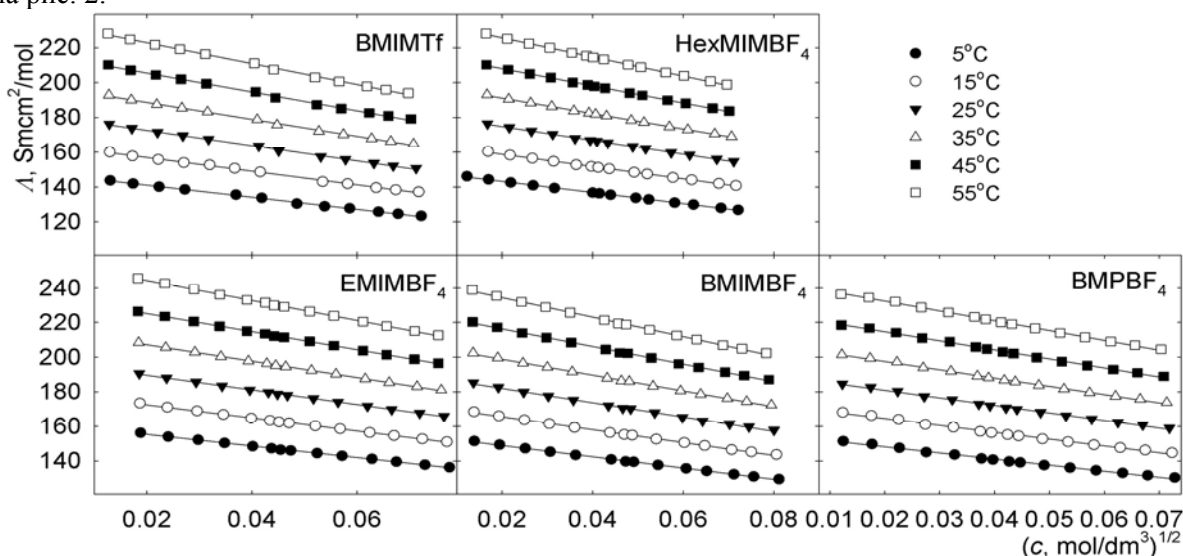


Рис. 2. Концентрационная зависимость молярной ЭП растворов ИЖ в АН.

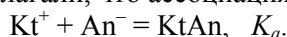
Результаты и их обсуждение

Обработку кондуктометрических данных проводили путем минимизации суммы квадратов отклонений теоретически рассчитанных значений ЭП от экспериментальных [8]

$$Q = \sum_{j=1}^n \left[\Lambda_j^{\text{exp}} - \Lambda_j^{\text{th}}(c_{st}; \Lambda_0, K_a, R) \right]^2 \Rightarrow \min, \quad (6)$$

где Λ_j^{exp} – экспериментальное значение молярной ЭП для j -го раствора, Λ_j^{th} – теоретически рассчитанное, c_{st} – стехиометрическая концентрация электролита, Λ_0 – предельная молярная ЭП, K_a – константа ассоциации, R – параметр наибольшего сближения ионов. В качестве теоретической зависимости молярной ЭП от концентрации использовали уравнение Ли-Уитона для симметричных электролитов [9, 10]. Для коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая-Хюккеля.

При проведении расчетов предполагали, что ассоциация идет с образованием ионных пар:



Использовали два варианта обработки экспериментальных кондуктометрических данных. В первом варианте искомыми параметрами были Λ_0 и $\lg K_a$, при этом параметр наибольшего сближения ионов R рассчитывали как сумму радиусов катиона и аниона: $R = R^+ + R^-$. При втором варианте обработки вектор искомых параметров содержал три величины: Λ_0 , $\lg K_a$ и R .

Для оценки собственных радиусов ионов, входящих в состав исследованных ИЖ, были выполнены квантово-химические расчеты на уровне B3LYP/6-31+G(d). В предположении о сферичности ионов были получены следующие значения радиусов: $R(\text{EMIM}^+) = 364$ пм, $R(\text{BMIM}^+) = 402$ пм, $R(\text{HexMIM}^+) = 434$ пм, $R(\text{BMP}^+) = 415$ пм, $R(\text{Tf}^-) = 332$ пм. Радиус BF_4^- (232 пм) был взят из [11].

Значения параметра наибольшего сближения, полученные при оптимизации экспериментальных кондуктометрических данных по трем параметрам, представлены на рис. 3. Из рисунка видно, что R для исследованных ИЖ в АН практически не зависит от температуры (кроме EMIMBF_4 , для которого наблюдается более выраженная зависимость), а также в пределах погрешности равен сумме структурных радиусов ионов ИЖ (см. табл. 1).

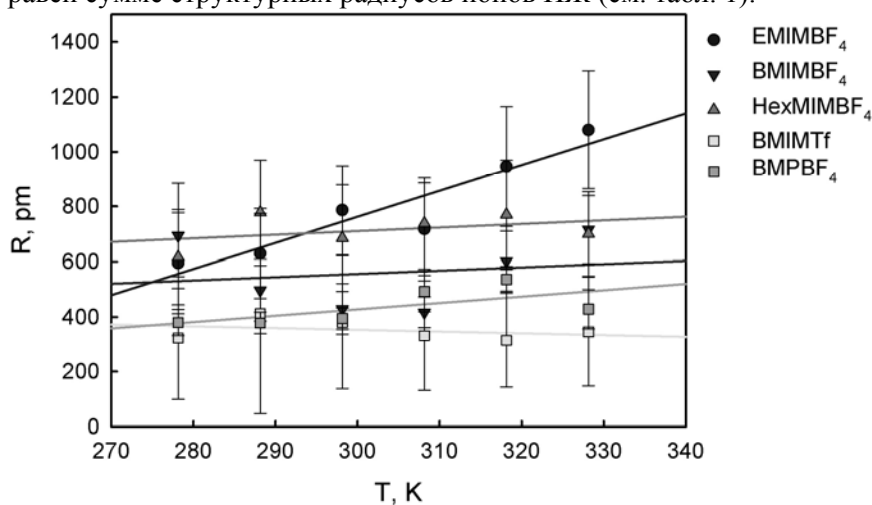


Рис. 3. Температурная зависимость параметра наибольшего сближения ИЖ в АН.

В таблице 1 приведены результаты обработки экспериментальных кондуктометрических данных для исследованных систем при 25°C по двум вариантам обработки. Как видно из табл. 1, значения Λ_0 и $\lg K_a$ для исследованных ИЖ в АН, полученные по обоим методам оптимизации, в пределах погрешности совпадают. Температурные зависимости предельной молярной ЭП и константы ассоциации, полученные оптимизацией по двум параметрам для исследованных ИЖ в АН, представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, значения Λ_0 монотонно возрастают с увеличением температуры и закономерно уменьшаются с ростом размера катиона в соответствии с законом Стокса. Исследованные ИЖ в АН характеризуются относительно невысокими значениями констант ионной ассоциации, слабо меняющимися с температурой. Интересно отметить, что значения констант ассоциации для всех исследованных ИЖ с одним и тем же анионом – тетрафторборатом – очень близки между собой. Это позволяет сделать вывод о том, что значение констант ассоциации практически не зависит от размера и природы катиона ИЖ, однако существенно зависят от

природы и размера аниона. Последний факт указывает на то, что ИЖ образуют в ацетонитрильных растворах контактные ионные пары со схожей структурой, при этом расстояние между ионами в такой паре зависит главным образом от размера аниона.

Таблица 1. Значения предельной молярной электропроводности Λ_0 (См·см²/моль), константы ассоциации $\lg K_a$ ($[K_a] = \text{дм}^3/\text{моль}$), параметра наибольшего сближения R (пм) и дисперсии аппроксимации σ_Δ (См·см²/моль), полученные в результате оптимизации кондуктометрических экспериментальных данных по двум вариантам оптимизации при 25°C.

ИЖ	Λ_0	$\lg K_a$	R	σ_Δ
Оптимизация по двум параметрам				
EMIMBF ₄	198.28 ± 0.07	1.26 ± 0.01	596	0.13
BMIMBF ₄	190.36 ± 0.09	1.26 ± 0.01	634	0.15
HexMIMBF ₄	183.06 ± 0.07	1.24 ± 0.01	666	0.12
BMPBF ₄	188.54 ± 0.09	1.27 ± 0.01	647	0.10
BMIMTf	181.01 ± 0.20	1.38 ± 0.01	734	0.31
Оптимизация по трем параметрам				
EMIMBF ₄	198.18 ± 0.13	1.28 ± 0.02	790 ± 160	0.11
BMIMBF ₄	190.37 ± 0.17	1.25 ± 0.02	620 ± 160	0.15
HexMIMBF ₄	183.05 ± 0.13	1.24 ± 0.03	690 ± 190	0.12
BMPBF ₄	188.84 ± 0.05	1.24 ± 0.01	390 ± 40	0.06
BMIMTf	181.25 ± 0.27	1.34 ± 0.03	380 ± 240	0.32

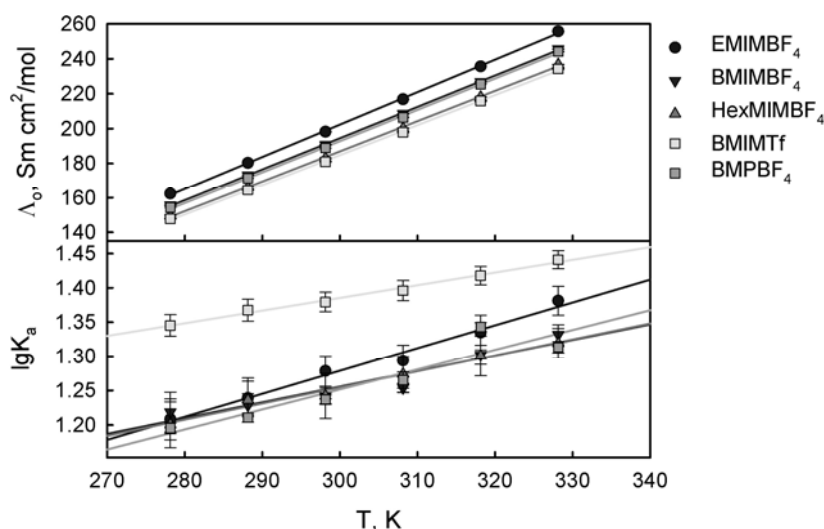


Рис. 4. Температурная зависимость предельных молярных ЭП и констант ассоциации исследованных ИЖ в АН.

Литература

- Endres F., El Abedin Sh.Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2006. – Vol 8 – P. 2101-2116.
- Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2004. – Т. XLVIII. – №6 – С. 59-73.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P.,

- Dannenbergh J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A. Gaussian 03, Revision B.01, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
4. Evans D., Zawoyski C., Kay R. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in acetonitrile at 25°C // J. Phys. Chem. – 1965. – Vol. 69. – № 11. – P. 3878-3885.
 5. Kalugin O.N., Gorobetz M.A., Jalah R.M.N., Vjunnik I.N., Zavgorodnij Y.N. Z. Phys. Chem. – 1997. – Bd. 199. – S. 145-164.
 6. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Modern aspects of electrochemistry. – No. 13. New York: Plenum Press, 1979. – P. 1-79.
 7. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // J. Sol. Chem. – 1980. – V. 9. – No. 3. – P. 209-219.
 8. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журн. общей химии. – 1989. – Т. 59. – № 7. – С. 1628-1633.
 9. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. – Relaxation terms // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 4. – P. 743-766.
 10. Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. – Hydrodynamic terms and complete conductance equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 8. – P. 1456-1482.
 11. Bartel J., Gores H.J., Schmeer G., Wachter R. Non-aqueous electrolyte solution in chemistry and modern technology // Phys. and Inorg. Chem. – 1983. – Vol. 111 – P. 33-144.

Поступила в редакцию 15 марта 2010 г.

Ю. В. Ворошилова, Е. А. Дахова, В. В. Чабан, О. Н. Калугин. Электропроводность і асоціація імідазолієвих та піридинієвих іонних рідин в ацетонітрилі.

Наведено результати кондуктометричного дослідження тетрафлюороборатів 1-етил-3-метилімідазолію, 1-бутил-3-метилімідазолію, 1-гексил-3-метилімідазолію, 1-бутил-4-метилпіридинію та трифлюорометилсульфату (трифлату) 1-бутил-3-метилімідазолію в ацетонітрилі в інтервалі температур 5–55°C. За експериментальними кондуктометричними даними за допомогою рівняння Лі-Уїтона визначені значення граничних молярних електричних провідностей, констант іонної асоціації та параметрів найбільшого зближення досліджених іонних рідин.

Ключові слова: ацетонітрил, електропроводність, асоціація, іонні рідини.

Iu. V. Voroshylova, E. A. Dakhova, V. V. Chaban, O. N. Kalugin. Conductivity and association of imidazolium and piridinium ionic liquids in acetonitrile.

The results of conductometric investigation on tetrafluoroborates of 1-ethyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-3-methylimidazolium, 1-hexyl-3-methylimidazolium, 1-butyl-4-methylpyridinium and 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate) in acetonitrile over the temperature range 5-55°C are presented. By using Lee-Wheaton equation the limiting molar conductivities, constants of ionic association and parameter of closest approach for the investigated ionic liquids were determined from experimental conductivity data.

Key words: acetonitrile, conductance, association, ionic liquids.