

УДК 541.8

И.О. Костюченко¹, А.Н. Машина¹, Ю.М. Артемкина¹, Н. В. Плешкова²,
К. Р. Седдон², В.В. Щербаков^{1*}¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия²Королевский университет Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия* e-mail: shcherb@muctr.ru**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА И 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛПИРИДИНИЙ БИС{(ТРИФТОРМЕТИЛ)СУЛЬФОНИЛ}ИМИДА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

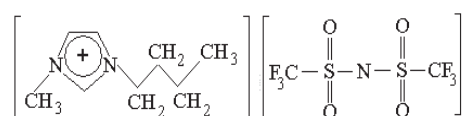
В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) разбавленных растворов двух ионных жидкостей (ИЖ) в диметилсульфоксиде. Определена зависимость температурного коэффициента ЭП от температуры. Установлена связь между диэлектрическими характеристиками растворителя и удельной ЭП растворов ИЖ.

Ключевые слова: диметилсульфоксид, ионная жидкость, удельная электропроводность, диэлектрические характеристики.

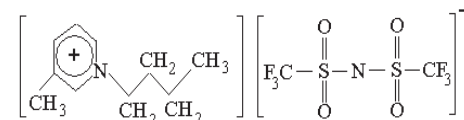
Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой низкотемпературные расплавы органических солей и относятся к «зелёным растворителям». В настоящее время ИЖ являются перспективными объектами химической технологии и научных исследований. ИЖ имеют ряд преимуществ по сравнению с обычными органическими растворителями. Ионные жидкости мало токсичны, обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к ионным и ковалентным веществам, они химически стойки даже при высоких температурах и мало летучи. Кроме того ИЖ и их растворы в полярных растворителях имеют достаточно высокую удельную проводимость. Следует отметить, однако, что, несмотря на отмеченные преимущества ИЖ, их физико-химические свойства еще мало изучены. В первую очередь это касается удельной электропроводности (ЭП) самих ИЖ и проводимости их растворов. Не изучено также ион-молекулярное состояние ИЖ в полярных растворителях. Поэтому актуальным является изучение физико-химических свойств, в частности удельной и молярной электропроводности (ЭП) растворов ИЖ в полярных растворителях. На кафедре общей и неорганической химии проведены кондуктометрические исследования некоторых ИЖ в ацетонитриле [1-5]. Кондуктометрическому исследованию двух ИЖ: 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ-1) и 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил) сульфонил} имида (ИЖ-2) в диметилсульфоксиде (ДМСО) посвящена настоящая работа.

Графические формулы ионных жидкостей приведены на рис. 1. Эти ИЖ были синтезированы в Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста. 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} имид ([bmim][NTf₂]), был получен реакцией метатезиса между водными растворами 1-бутил-3-метилимидазолий хлорида и избытком 1,1 М

раствора лития бис{(трифторметил) сульфонил} имида, а 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил) сульфонил} имид (ИЖ-IV) был получен реакцией метатезиса между водными растворами хлорида 1-бутил-3-метилпиридиния и избытком бис{(трифторметил) сульфонил} имида лития.



1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил) сульфонил} имид (I)



1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил) сульфонил} имид (IV)

Рис. 1. Графические формулы исследуемых ионных жидкостей (ИЖ-1) и ИЖ-2 (IV)

Удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 увеличивается с повышением концентрации во всем исследованном интервале концентраций и температур, рис. 2. Молярная ЭП растворов ИЖ наоборот монотонно уменьшается с ростом концентраций во всем исследованном интервале концентраций и температур. Следует отметить, что при данной концентрации ЭП раствора ИЖ-1 превышает таковую для ИЖ-2, что согласуется с известным в литературе фактом большей проводимости ИЖ с катионом имидазолия по сравнению с другими ИЖ [6,7].

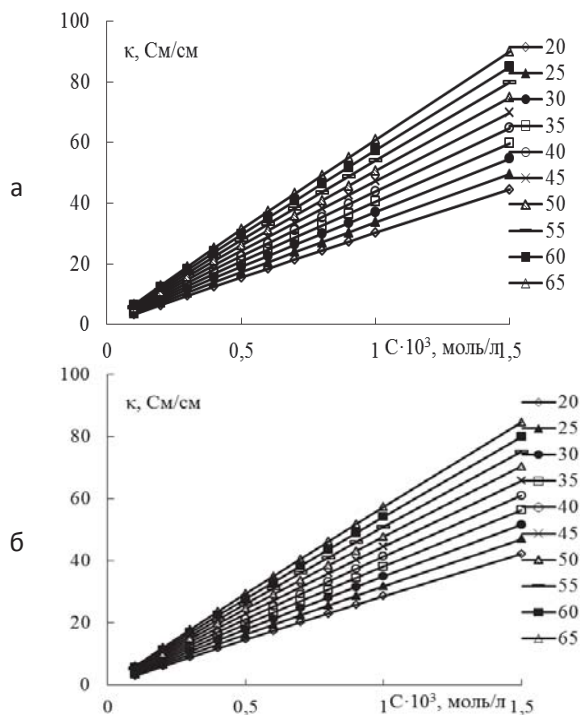


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) от концентрации; значения температур указаны на графике

Наблюдаемое возрастание удельной ЭП обусловлено увеличением подвижности ионов и снижением вязкости раствора с ростом температуры. Относительный температурный коэффициент электропроводности β исследуемых ИЖ в ДМСО уменьшается при увеличении температуры, рис. 2. Уменьшение температурного коэффициента β с ростом температуры вызвано, по-видимому, разрушением структуры растворителя при нагревании. При этом происходит разрыв межмолекулярных связей и облегчается перемещение ионов ИЖ под действием электрического поля.

Важно также подчеркнуть, что энергия активации и температурный коэффициент ЭП разбавленных растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в пределах погрешности его определения не зависит от концентрации и одинаков для обеих ионных жидкостей. Это означает, что изменение с температурой ЭП растворов ИЖ определяется, главным образом, свойствами растворителя, а не природой растворенного вещества.

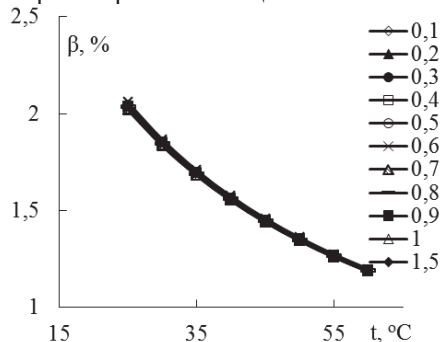


Рис. 3. Зависимость температурного коэффициента удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМСО от температуры; концентрации ($\cdot 10^3$ М) указаны на графике

Проведенные ранее на кафедре общей и неорганической химии исследования [8] показали, что при повышении температуры удельная ЭП растворов неорганических солей возрастает прямо пропорционально величине предельной ВЧ ЭП растворителя. Эта пропорциональность выполняется не только для водных растворов неорганических солей [8], но также и для некоторых растворов ИЖ в ацетонитриле [2]. Интересно было проверить выполнение рассматриваемой пропорциональности для исследованных в данной работе ИЖ-1 и ИЖ-2.

На рис. 4 приведена построенная по измеренным в настоящей работе величинам удельной ЭП и рассчитанным величинам предельной ВЧ ЭП зависимость $k - k_{\infty}$. Как и ожидалось, с ростом температуры удельная ЭП ИЖ возрастает прямо пропорционально величине предельной ВЧ ЭП ДМСО.

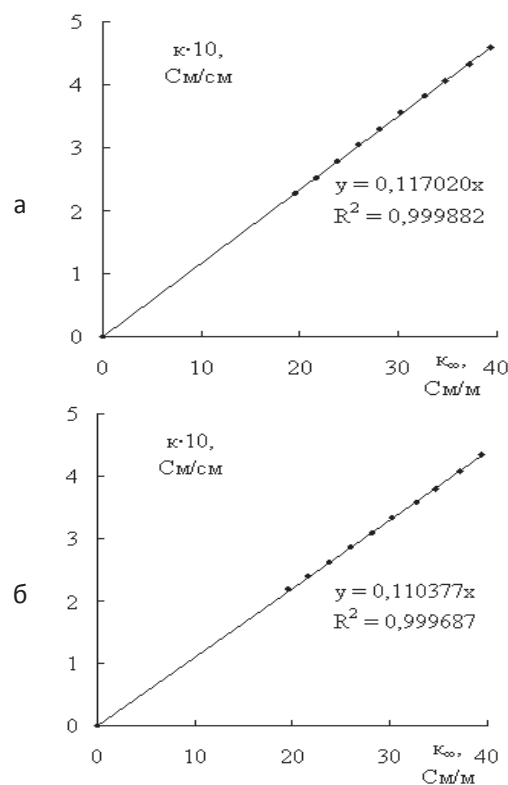


Рис. 4. Зависимость $k - k_{\infty}$ для 0,1 М раствора ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМСО

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что температурная зависимость ЭП исследованных растворов ИЖ определяется диэлектрическими характеристиками растворителя (ДМСО). При повышении температуры удельная ЭП растворов ИЖ возрастает прямо пропорционально величине отношения статической ДП к времени дипольной диэлектрической релаксации, т.е. пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя (ДМСО).

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Костюченко Илья Олегович, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Машина Анна Николаевна, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия,

Артемкина Юлия Михайловна к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Плешкова Наталья Владимировна к.х.н., научный исследователь Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия.

Седдон Кеннет Ричард, профессор, директор Лаборатории ионных жидкостей Королевского университета Белфаста, Белфаст, Северная Ирландия.

Щербаков Владимир Васильевич д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

Литература

1. Артемкина Ю.М., Ворошилова Ю.В., Плешкова Н.В., Калугин О.Н., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Ассоциация некоторых ионных жидкостей в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // Успехи в химии и химической технологии. - М.: 2008. Т. 22. № 3. С. 11-15.
2. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Предельная высокочастотная проводимость растворителя и электропроводность растворов электролитов // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 8. С. 986-988.
3. Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Электропроводность концентрированных растворов тригексилтетрадецилфосфоний хлорида в ацетонитриле // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 25, № 3. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. С. 41-45.
4. Короткова Е.Н., Артемкина Ю.М., Кузнецов Н.М. Плотность тригексилтетрадецилфосфоний бис((трифторметил)сульфонил)амида и его растворов в ацетонитриле // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Т. 26, № 2. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 32-35.
5. Артемкина Ю.М., Короткова Е.Н., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Чумак В.Л., Щербаков В.В. Ассоциация три-гексилтетрадецилфосфоний бис ((трифторметил) сульфони́л) амида в ацетонитриле по данным кондуктометрических измерений // В сб. научн. Трудов «Успехи в химии и химической технологии». - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. Т. 28. № 2 (151). С. 100-102.
6. Асланов Л.А. Ионные жидкости в ряду растворителей/ Л.А. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. – М.: Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005. – 272 с.
7. Koel M. Physical and chemical properties of ionic liquids based on the dialkylimidazolium cation/ M. Koel, K. Mihkel // Proc. Estonian Acad. Sci. Chem., 2000. – V. 49, №3. – P. 145-155
8. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. Saarbrücken, Palmarium Academic Publishing. 2012. - 132 с.

Kostyutchenko Ilya Olegovitch¹, Mashina Anna Nikolaevna¹, Artemkina Yuliya Mikhayloyna¹, Natalia Vladimirovna Plechkova², Kenneth Richard Seddon², Shcherbakov Vladimir Vasilyevitch¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

²Queen's University of Belfast, Northern Ireland, UK.

* e-mail: shcherb@muctr.ru

CONDUCTIVITY 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL}IMIDE AND 1-BUTYL-3-METHYLPIRIDINIUM BIS{(TRIFLUOROMETHYL)SULFONYL}IMIDE SOLUTIONS IN DIMETHYL SULFOXIDE

Abstract

Specific conductivity (SC) of the diluted solutions of two ionic liquids (IL) in a dimethyl sulfoxide in the range of temperatures of 20 - 65 °C is measured. Dependence of temperature coefficient of the SC on temperature is defined. Connection between dielectric characteristics of solvent and the specific SC of IL solutions is established.

Keywords: dimethyl sulfoxide, ionic liquid, specific conductivity, dielectric characteristics.