

УДК 544.354.5+544.163.2

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ [BMIM][TfO] В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТЕ**А. В. Рябчунова, Е. О. Гаврюкова, Е. В. Лукинова, О. Н. Калугин**

Представлены результаты кондуктометрического исследования разбавленных растворов трифторметансульфоната (трифлата) 1-бутил-3-метил-имидазолия [BMIM][TfO] в пропиленкарбонате (ПК) в интервале температур 5 – 115 °С. По экспериментальным кондуктометрическим данным с помощью уравнения Ли-Уитона рассчитаны значения предельных молярных электрических проводимостей и параметров наибольшего сближения исследованной ионной жидкости.

Установлено, что изученный электролит в пропиленкарбонате характеризуется отсутствием ассоциации ионов. Динамический радиус сольватированных ионов уменьшается с ростом температуры.

Ключевые слова: пропиленкарбонат, трифлат 1-бутил-3-метилимидазолия, электропроводность, ассоциация, ионная жидкость.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) – это низкотемпературные расплавы солей ($t_{пл} < 100^\circ\text{C}$), состоящие преимущественно из объемного органического катиона и органического или неорганического, как правило, многоатомного аниона. ИЖ применяются в различных процессах и используются как “зеленые” растворители, в органическом синтезе, экстракции и процессах разделения, синтезе новых материалов, электрохимии и энергетике, газовой и жидкостной хроматографии, газовой абсорбции [1-2]. Такое разнообразие сфер применения ИЖ обусловлено уникальной комбинацией свойств, присущих им: низкое давление паров, негорючесть, широкий интервал жидкого состояния, высокая термическая стабильность, хорошая растворяющая способность, широкое электрохимическое окно. ИЖ представляют особый интерес как электролиты для источников тока (батареи, суперконденсаторы). Таким образом, актуальным является экспериментальное исследование транспортных свойств в смесях на основе ИЖ и неводных растворителей.

Наиболее известными являются ИЖ на основе катиона имидазолия. В частности, ИЖ состава RMIMX (R: CH_3 -, C_2H_5 -, C_4H_9 -; X: $[\text{TFSI}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, Br^-) используются в химических источниках тока, электрокаталитических процессах, а также в процессах электроосаждения и очистки металлов [3]. Выбор ПК в качестве растворителя, обусловлен высокой электрохимической стабильностью его электролитных растворов, широким электрохимическим окном, наличием надежных данных по физико-химическим свойствам в широком интервале температур, а также высокой растворимостью в нем выбранных ионных жидкостей.

В настоящей работе кондуктометрическим методом исследованы растворы трифлата 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][TfO]) в пропиленкарбонате в области концентраций ИЖ $4.5 \cdot 10^{-4} - 8.0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при 9 температурах в интервале 5 – 115 °С. Структура ионов, входящих в состав ИЖ, полученная по результатам квантово-химических расчетов с использованием программного пакета Gaussian'03W [4] на уровне B3LYP/6-31+G(d) представлена на рис. 1.

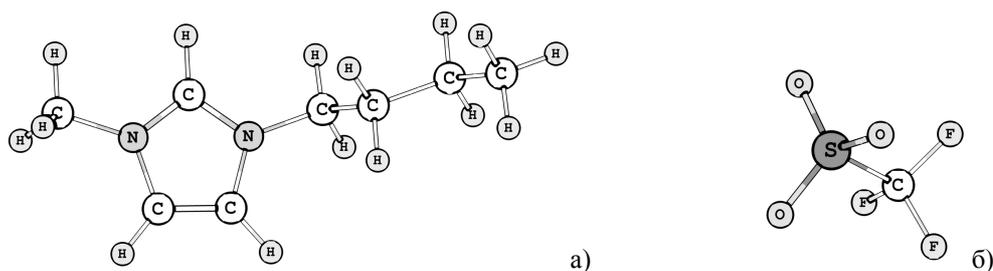


Рисунок 1. Структура катиона BMIM^+ (а) и аниона TfO^- (б) по результатам квантово-химических расчетов.

© А. В. Рябчунова, Е. О. Гаврюкова, Е. В. Лукинова, О. Н. Калугин, 2013

Экспериментальная часть

Для проведения кондуктометрического эксперимента использовали ИЖ компании MERCK, которую предварительно кипятили с активированным углем и сушили под вакуумом в ультразвуковой бане при температуре 45 °С [5]. Чистоту ионной жидкости контролировали методом ¹H ЯМР на отсутствие посторонних пиков, прежде всего, воды.

Пропиленкарбонат очищали перегонкой под вакуумом над прокаленными цеолитами (4 Å). Качество ПК контролировали по удельной ЭП ($\kappa_{25} = 8.7 \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [6]). Содержание воды в ПК и приготовленных растворах (массовая доля воды не превышает $2.2 \cdot 10^{-4}$) определяли методом кулонометрического титрования по Фишеру.

Растворы для измерения ЭП готовили разбавлением по массе. Взятие навески и приготовление концентрированного раствора проводили в сухом боксе. Сопротивление растворов измеряли с помощью цифровых мостов переменного тока LCR 821 и P-5083 на частоте 1 кГц (с точностью 0.1%) в широком интервале температур. Температуру в ходе эксперимента поддерживали постоянной с помощью водных (5 – 55°C) и масляных (75 – 115°C) термостатов с точностью $\pm 0.01 - 0.05^\circ\text{C}$.

Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике [7].

Экспериментальные данные молярной ЭП исследованных растворов представлены на рис. 2.

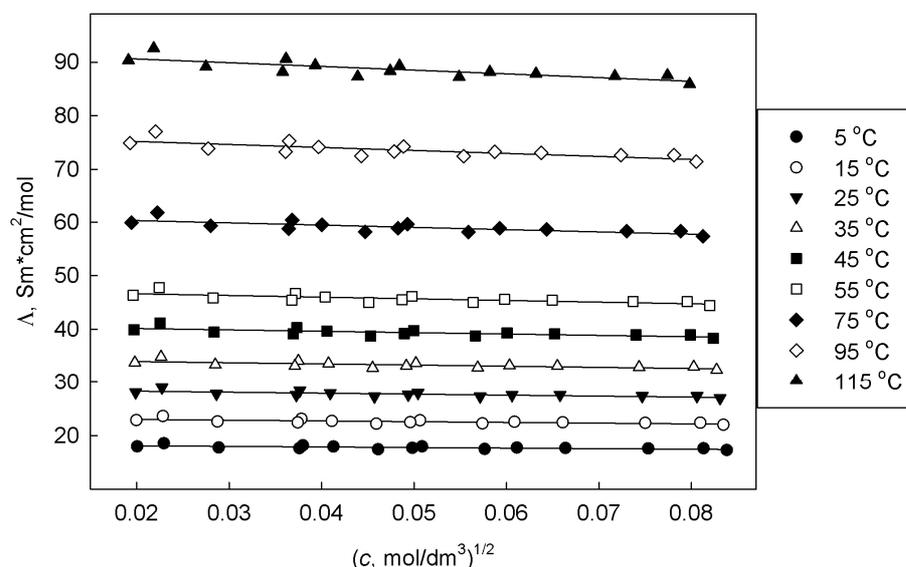


Рисунок 2. Концентрационная зависимость молярной ЭП растворов ВМИМТfО в ПК.

Результаты и их обсуждение

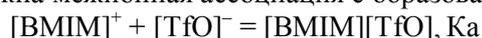
Обработку кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов путем минимизации суммы квадратов отклонений теоретически рассчитанных значений ЭП (Λ_j^{th}) от экспериментальных (Λ_j^{exp}) [8]:

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

где 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 в модификации Пэтибриджа для симметричных электролитов [9, 10]. Для коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая-Хюккеля. При обработке кондуктометрических данных использовали значения вязкости и диэлектрической проницаемости ПК, приведенные в работе [11].

Изначально обработку кондуктометрических данных проводили в предположении, что в исследованных растворах возможна межионная ассоциация с образованием ионной пары:



Однако результаты оптимизации с учетом ионной ассоциации показали нефизичность такого подхода, поскольку все оптимизированные значения константы ассоциации стремились к нулю. На основании этого результата был сделан вывод об отсутствии ассоциации [BMIM][TfO] в ПК во всем интервале температур. В связи с этим обработку кондуктометрических данных проводили в модели неассоциированного электролита, при этом вектор искомых параметров содержал две величины: Λ_0 и R . Результаты определения значений Λ_0 , R представлены в таблице 1.

Таблица 1. Значения предельной молярной электропроводности Λ_0 (См·см²/моль), параметра наибольшего сближения R (Å) и дисперсии аппроксимации σ_Λ (См·см²/моль), полученные в результате оптимизации кондуктометрических экспериментальных данных

t, °C	Λ_0	R	σ_Λ
5	18.5±0.1	23±13	0.2
15	23.5±0.2	22±13	0.3
25	28.9±0.2	18±10	0.3
35	34.7±0.2	18±11	0.4
45	41.0±0.3	18±11	0.5
55	47.6±0.3	16±10	0.6
75	61.5±0.4	12±9	0.7
95	76.6±0.5	8±7	0.9
115	92.2±0.5	5±6	1.0

Как видно из таблицы 1, значения Λ_0 монотонно возрастают с увеличением температуры, а параметр наибольшего сближения ионов уменьшается.

В рамках гидродинамического описания динамики иона в бесконечно разбавленном растворе предельная молярная ЭП иона (λ_0^i) может быть выражена через коэффициент трения иона ζ_v [12]:

$$\lambda_0^i = |z|eF / \zeta_v, \quad (2)$$

где $|z|e$ – заряд иона, F – число Фарадея.

Учитывая, что коэффициента трения можно выразить, используя закон Стокса, выражение для λ_0^i примет вид известного правила Вальдена-Писаржевского:

$$\lambda_0^i \eta = \frac{|z|eF}{yR_{St}^i}, \quad (3)$$

где η – вязкость растворителя, $y = 4\pi$ в случае “скольжения” или $y = 6\pi$ в случае “прилипания” иона при движении в вязкой среде растворителя, R_{St}^i – радиус Стокса иона, соответствующий размеру движущегося сольватированного иона в вязком диэлектрическом континууме.

Для электролита уравнение (3) можно записать в следующем виде:

$$\Lambda_0 \eta = \frac{|z|eF}{yR_{St}^+} + \frac{|z|eF}{yR_{St}^-}, \quad (4)$$

где R_{St}^+ , R_{St}^- – радиус Стокса катиона и аниона соответственно.

Температурная зависимость произведения $\Lambda_0 \eta$ (рис. 3 (а)) возрастает, что указывает на уменьшение стоксовских радиусов ионов, или другими словами на уменьшение размера их

динамических сольватных оболочек. Следует отметить, что этот результат согласуется с уменьшением параметра наибольшего сближения ионов с ростом температуры (рис. 3 (б)).

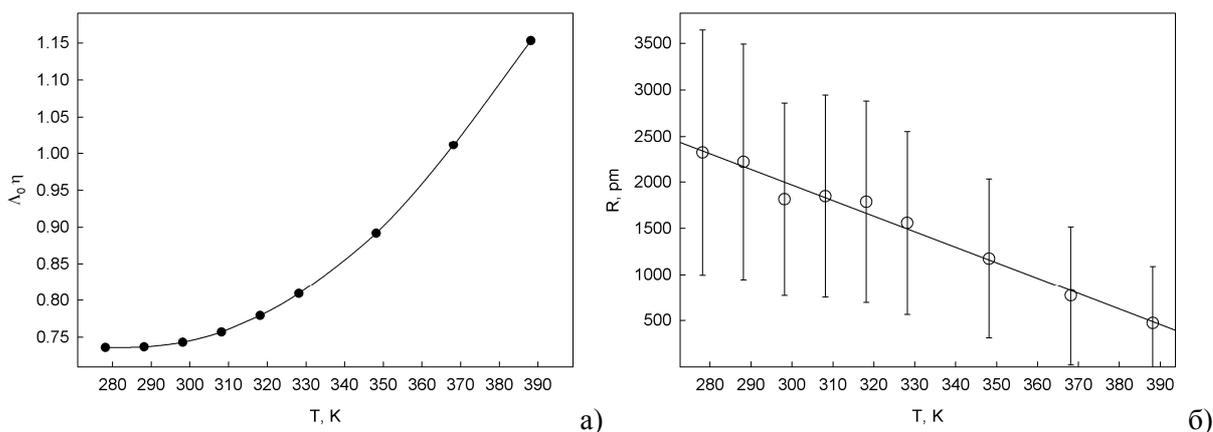


Рисунок 3. Температурная зависимость произведения $\Lambda_0 \eta$ (а) и параметра наибольшего сближения ионов (б) для [BMIM][TfO] в пропиленкарбонате.

Таким образом, рост температуры существенно влияет на размер как статических, так и динамических сольватных оболочек ионов [BMIM]⁺ и [TfO]⁻ в ПК.

Как следует из ЯМР исследований [13,14], атомы водорода имидазольного кольца [BMIM]⁺ склонны к образованию водородных связей с частицами, имеющими электроотрицательные атомы. По-видимому, молекулы ПК, ориентируясь дипольными моментами на относительно положительно заряженных атомах имидазольного кольца, склонны к образованию подобного рода водородных связей через атом кислорода карбонильной группы. Достаточно слабая энергетика данного рода взаимодействий приводит к существенному ослаблению ион-молекулярных взаимодействий с ростом температуры. С другой стороны, образование водородных связей катион – молекулы растворителя могут быть ответственными за отсутствие межкатионной ассоциации в растворах [BMIM][TfO] в ПК.

Литература

1. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // *Adv. Mater.* - 2010. - Vol. 22. Iss. 11. - P. 1196-1221.
2. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // *Chem. Rec.* - 2012. - Vol. 12. Iss. 3. - P. 329-355.
3. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // *Рос. хим. ж.* -2004. - Т. XLVIII. - № 6. - С. 59-73.
4. 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., Dannenberg 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.
5. Jaroslav Klomfar, Monika Soucukova', Jaroslav Pa'tek. Temperature dependence measurements of the density at 0.1 MPa for 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with the

- trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - Vol. 55. - P. 4054-4057.
6. Ue M. Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium salts in propylene carbonate and γ -butyrolactone // *J. Electrochem. Soc.* -1994. - Vol. 141. No.12. - P. 3336-3342.
 7. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // *J. Solution Chem.* - 1980. - Vol. 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. Barthel J. Dielectric properties of propylene carbonate and propylene carbonate solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // *J. Solution Chem.*- 1984.- Vol. 13. No. 6.- P. 393-417.
 12. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания // *Вестник Харьковского университета.* - 2002. - No 573. Сер. Хим. Вып. 9 (32). - С. 13-45.
 13. Bonhôte, P., A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* - 1996. -Vol.35. No. 5. - P. 1168-1178.
 14. Hsu, W.-Y., C.-C. Tai, W.-L. Su, C.-H. Chang, S.-P. Wang and I. W. Sun A criterion for proper cosolvents used for ionic liquids: The Lewis acidic and basic dual nature of propylene carbonate // *Inorg. Chim. Acta* - 2008.- Vol. 361. No. 5. - P. 1281-1290.

Reference

1. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. New frontiers in materials science opened by ionic liquids // *Adv. Mater.* - 2010. - Vol. 22. Iss. 11. - P. 1196-1221.
2. Patel D. D., Lee J.-M. Applications of ionic liquids // *Chem. Rec.* - 2012. - Vol. 12. Iss. 3. - P. 329-355.
3. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // *Рос. хим. ж.* -2004. - Т. XLVIII. - No 6. - С. 59-73.
4. 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., Dannenberg 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.
5. Jaroslav Klomfar, Monika Soucvcikova', Jaroslav Pa'tek. Temperature dependence measurements of the density at 0.1 MPa for 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with the trifluoromethanesulfonate and tetrafluoroborate anion // *J. Chem. Eng. Data.* - 2010. - Vol. 55. - P. 4054-4057.
6. Ue M. Mobility and ionic association of lithium and quaternary ammonium salts in propylene carbonate and γ -butyrolactone // *J. Electrochem. Soc.* -1994. - Vol. 141. No.12. - P. 3336-3342.
7. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // *J. Solution Chem.* - 1980. - Vol. 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. - No 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. Barthel J. Dielectric properties of propylene carbonate and propylene carbonate solutions / J. Barthel, F. Feuerlein // J. Solution Chem.- 1984.- Vol. 13. No. 6.- P. 393-417.
12. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания // Вестник Харьковского университета. - 2002. - No 573. Сер. Хим. Вып. 9 (32). - С. 13-45.
13. Bonhôte, P., A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram and M. Grätzel Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // Inorg. Chem. - 1996. -Vol.35. No. 5. - P. 1168-1178.
14. Hsu, W.-Y., C.-C. Tai, W.-L. Su, C.-H. Chang, S.-P. Wang and I. W. Sun A criterion for proper cosolvents used for ionic liquids: The Lewis acidic and basic dual nature of propylene carbonate // Inorg. Chim. Acta - 2008.- Vol. 361. No. 5. - P. 1281-1290.

Поступила в редакцию 24 октября 2013 г.

А. В. Рябчунова, Е. О. Гаврюкова, О. В. Лукинова, О. М. Калугин. Електрична провідність та сольватація [BMIM][TfO] в пропіленкарбонаті.

Наведено результати кондуктометричного дослідження розведених розчинів 1-бутил-3-метилімідазолій трифлуорометансульфонату (трифлату) [BMIM][TfO] в пропіленкарбонаті в інтервалі температур 5 – 115 °С. За експериментальними кондуктометричними даними за допомогою рівняння Лі-Уїтона розраховані значення граничних молярних електричних провідностей та параметрів найбільшого зближення дослідженої іонної рідини. Динамічний радіус сольватованих іонів зменшується з ростом температури.

Встановлено, що досліджений електроліт в пропіленкарбонаті характеризується відсутністю асоціації іонів.

Ключові слова: пропіленкарбонат, трифлат 1-бутил-3-метилімідазолія, електропровідність, асоціація, іонна рідина.

A. V. Riabchunova, Ie. O. Gavriukova, O. V. Lukinova, O. N. Kalugin. Electrical conductance and solvation of 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethane sulfonate in propylene carbonate.

The results of conductometric investigation on 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate (triflate) in propylene carbonate over the temperature range 5-115°C are presented. By using Lee-Wheaton equation the limiting molar conductivities and parameters of the closest approach for the investigated ionic liquid were determined from experimental conductivity data.

It was established that the studied electrolyte in propylene carbonate is characterized by the absence of the ionic association. Dynamical radii of solvated ions decrease when temperature increases.

Key words: propylene carbonate, 1-butyl-3-methylimidazolium triflate, conductance, association, ionic liquid.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).