

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

Карпуничкина Ирина Алексеевна



**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ИОННЫХ
ЖИДКОСТЕЙ В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И
ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва - 2023

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Научный руководитель

доктор химических наук, профессор
кафедры общей и неорганической химии
Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева

Щербаков Владимир Васильевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

Новоселов Николай Петрович

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет
промышленных технологий и дизайна»,
директор института прикладной химии и
экологии, заведующий кафедрой
теоретической и прикладной химии,
профессор

доктор химических наук, профессор

Сафонова Любовь Петровна

Институт химии растворов им. Г.А.
Крестова РАН, главный научный
сотрудник

кандидат химических наук, доцент

Райтман Олег Аркадьевич

Российский химико-технологический
университет имени Д.И. Менделеева,
заведующий кафедрой физической химии

Защита состоится «21» февраля 2024 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд.443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета РХТУ



доктор химических наук, доцент

Мурашова Наталья Михайловна

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Ионные жидкости (ИЖ) являются конкурентоспособными материалами для «Зеленой химии», в частности для экологически чистой электроники. Ионные жидкости способны растворять как полярные, так и неполярные вещества, обладают низкой летучестью и практически исключают возможность возгорания, а также могут быть многократно использованы после очистки. В сравнении со многими растворителями, используемыми на производстве, ИЖ обладают меньшей токсичностью. Можно назвать ИЖ «дизайнерскими» растворителями, поскольку подбором различных комбинаций катиона и аниона получают соединения с требуемыми свойствами. Затрудняет практическое использование ИЖ их высокая вязкость. По этой причине большой интерес для практического применения представляют их смеси с полярными растворителями.

Отличительной чертой ИЖ является их способность проводить электрический ток. Несмотря на большое количество исследований физико-химических свойств ИЖ, мало изучена электропроводность (ЭП) их растворов в полярных растворителях. Это замедляет и затрудняет возможность их практического применения.

Степень разработанности темы работы. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию ЭП растворов ИЖ, большая часть из них посвящена ИЖ, содержащим катион имидазолия или анион тетрабората. ЭП ИЖ, содержащих другие ионы мало изучены. Отсутствует теория, позволяющая предсказать ЭП ИЖ в различных растворителях. Мало работ посвящено изучению термодинамических параметров ассоциации ИЖ в растворах. Поэтому данная работа, посвященная исследованию растворов ИЖ, для которых практически отсутствуют данные по ЭП и ассоциации в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО), является актуальной.

Целью работы является исследование ЭП разбавленных и концентрированных растворов четырех ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО в зависимости от концентрации и температуры, определение энергии активации ЭП и термодинамических характеристик ассоциации ИЖ в растворах, установление связи проводимости растворов ИЖ с диэлектрическими свойствами растворителей, определение расстояния между ионами в

концентрированных растворах и возможной структуры образующихся ионных пар. Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Измерение электропроводности разбавленных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО и определение на основе полученных данных термодинамических параметров ассоциации.
2. Измерение электропроводности концентрированных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО и установление закономерностей изменения проводимости в широком интервале концентраций и температур. Установление типа ионных пар в концентрированных растворах.
3. Определение энергии активации проводимости растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО и установление ее зависимости от природы растворителя, концентрации раствора и температуры.
4. Установление зависимостей проводимости диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворов исследуемых ионных жидкостей от диэлектрических свойств растворителя.

Научная новизна работы. Впервые в интервале температур 20 – 85°C и в широком интервале концентраций определена удельная ЭП растворов 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида (ИЖ-2), тригексилтетрадецилфосфоний хлорида (ИЖ-3) и тригексилтетрадецилфосфоний бромида (ИЖ-4) в ДМФА и ДМСО. На основе термодинамических характеристик ассоциации показано, что в разбавленных растворах в ДМФА и ДМСО исследуемые ИЖ слабо ассоциированы. Рассчитано расстояние между ионами в концентрированных растворах ИЖ, на основании которого сделан вывод об образовании в этих растворах контактных ионных пар. Также установлена связь между величиной ЭП растворов ИЖ и диэлектрическими характеристиками растворителей: при повышении температуры удельная ЭП растворов ИЖ возрастает прямо пропорционально предельной высокочастотной ЭП полярного растворителя.

Теоретическая и практическая значимость работы. Полученные в данной работе численные величины удельной ЭП дают возможность проводить термодинамические расчеты процессов, протекающих в неводных растворителях, используя их в качестве справочного материала. Установленные в работе

закономерности изменения удельной ЭП в зависимости от концентрации и температуры позволяют без проведения измерений оценивать величины удельной ЭП в разбавленных и концентрированных растворах ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.

Методология и методы исследования. Для достижения целей работы применялся кондуктометрический метод анализа и современные методы обработки полученных результатов.

На защиту выносятся:

1. Результаты измерения ЭП разбавленных и концентрированных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО.
2. Величины энергий активации ЭП и термодинамические характеристики ассоциации четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО.
3. Результаты обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП концентрированных растворов четырех ИЖ в ДМФА и ДМСО.
4. Результаты расчета сольватных чисел ионов ИЖ и расстояния между ионами в диметилформаидных и диметилсульфоксидных растворах четырех ИЖ.
5. Закономерности изменения величины ЭП растворов ИЖ в зависимости от диэлектрических свойств растворителя.

Личный вклад автора. Поиск и анализ литературных источников, проведение расчетов и экспериментов, обработка и интерпретация полученных результатов выполнены непосредственно автором. Обсуждение результатов и написание научных публикаций проведено автором совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Результаты работы представлены на IX Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева (г. Москва, 2018 г.), XXIII Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии» (г. Тула, 2019 г.), IX, X, XI, XII и XIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, Ивановская обл., 2017 – 2022 г.г.), XXVIII Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Туапсе, 2021 г.), XXXIII, XXXIV, XXXV и XXXVI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (г. Москва, 2019 – 2022 г.г.),

XIV Международной научной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (г. Иваново, 2021 г.).

Публикации по теме диссертации. Основное содержание работы опубликовано в 16 статьях, в числе которых 2 в российских журналах из перечня ВАК, 2 в зарубежных журналах, которые индексируются в Scopus (Q2 и Q3) и 11 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 140 страницах и включает в себя 35 таблиц и 43 рисунка. Работа состоит из введения, трех глав, списка цитированной литературы, включающего 183 наименования и приложения.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы научно-квалификационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна и практическая значимость.

В первой главе представлен обзор литературы по теме диссертации. В ней приведены общие сведения об ионных жидкостях, их физико-химических свойствах, применении ИЖ в промышленности. Особое внимание уделено рассмотрению ЭП растворов ионных жидкостей, анализу процессов ассоциации ИЖ в растворах и методам обработки кондуктометрических данных.

Во второй главе описаны объекты исследования, которыми являлись растворы ионных жидкостей (рисунок 1): 1-бутил-3-метилимидазолий бис{(трифторметил)сульфонил}имид (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имид (ИЖ-2), тригексилтетрадецилфосфоний хлорид (ИЖ-3), тригексилтетрадецилфосфоний бромид (ИЖ-4) в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО).

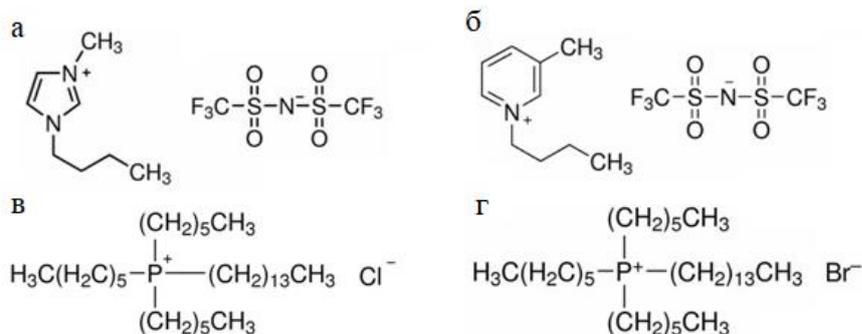


Рисунок 1 - Графические формулы ИЖ-1 (а), ИЖ-2 (б), ИЖ-3 (в) и ИЖ-4 (г)

В этой главе также проанализированы плотность, вязкость и диэлектрические характеристики растворителей, описаны методики измерений электропроводности и плотности исследуемых растворов ИЖ, а также методики расчета энергий активации ЭП, термодинамических характеристик ассоциации ионных жидкостей по уравнению Ли и Уитона в разбавленных растворах и расстояния между ионами в концентрированных растворах. Приводятся примеры результатов измерений и расчетов удельной и молярной ЭП растворов исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО, энергий активации ЭП и термодинамических характеристик ассоциации ИЖ. Рассматриваются погрешности измерений и расчетов.

В третьей главе обсуждаются полученные данные по температурным и концентрационным зависимостям и энергиям активации ЭП, термодинамическим характеристикам ассоциации ИЖ их диметилформамидных и диметилсульфоксидных растворов, рассматривается связь ЭП с диэлектрическими свойствами растворителей.

Удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ увеличивается с ростом их концентрации, в то время как молярная ЭП уменьшается при её повышении, рисунок 2.

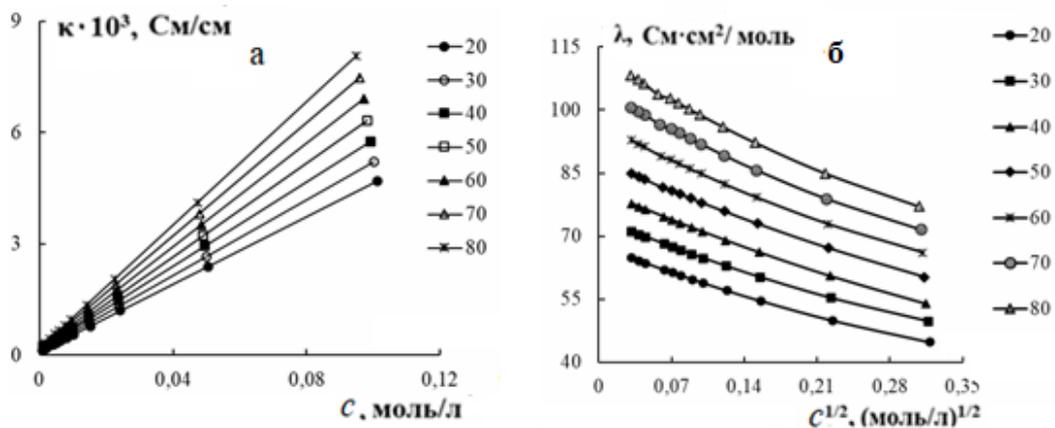


Рисунок 2 - Зависимости удельной ЭП растворов ИЖ-2 от концентрации (а) и молярной ЭП ИЖ-2 от корня квадратного из концентрации (б) в ДМФА; значения температур (°С) указаны на графике

Во всем исследованном диапазоне концентраций и температур удельная и молярная ЭП в ДМФА выше, чем в ДМСО: $\kappa_{\text{ДМФА}} > \kappa_{\text{ДМСО}}$; $\lambda_{\text{ДМФА}} > \lambda_{\text{ДМСО}}$. Рассчитанные на основании уравнения Ли-Уитона молярные ЭП при бесконечном разведении λ_0 растворов ИЖ в исследуемых растворителях изменяются также, как изменяются при одинаковых концентрациях и величины λ , т.е. уменьшаются при переходе от растворов в ДМФА к растворам в ДМСО.

На основе анализа температурной зависимости молярной ЭП при бесконечном разведении может быть получена энтальпия активации электрической проводимости Эйринга $\Delta H^\ddagger_{\lambda_0}$. На рисунке 3 в качестве примера для ИЖ-2 в ДМФА и ДМСО приведена используемая для нахождения энтальпии $\Delta H^\ddagger_{\lambda_0}$ зависимость $\ln\lambda_0 + (2/3)\ln\rho$ (ρ – плотность растворителя) от обратной температуры. Рассчитанные на основании таких зависимостей энтальпии активации проводимости Эйринга $\Delta H^\ddagger_{\lambda_0}$ для исследуемых ИЖ в ДМФА представлены в таблице 1.

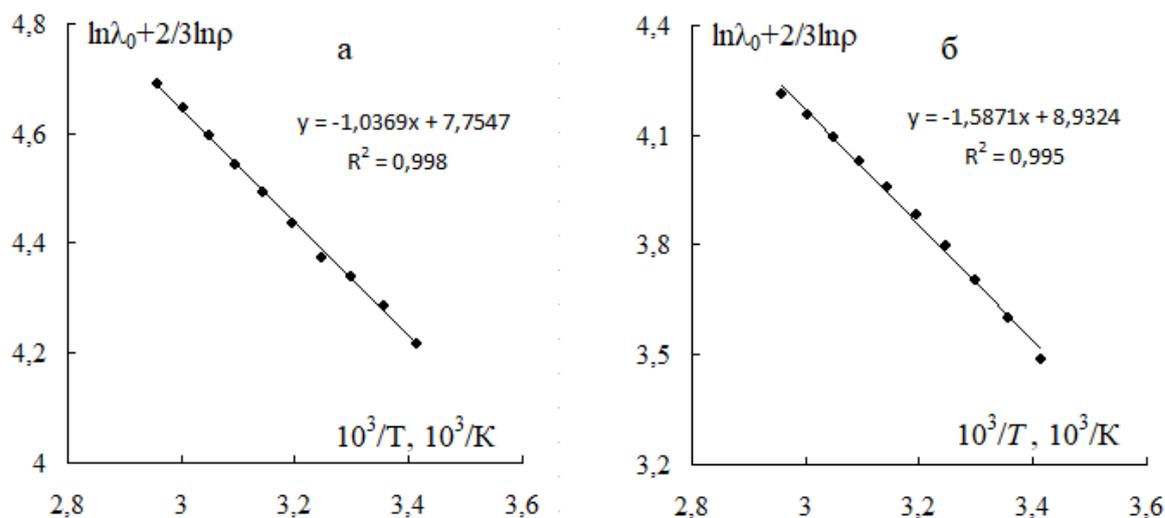


Рисунок 3. Зависимость $\ln\lambda_0 + (2/3)\ln\rho$ растворов ИЖ-1 в ДМФА (а) и ИЖ-2 в ДМСО (2) от обратной абсолютной температуры

Таблица 1 - Энтальпии активации ЭП Эйринга $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ и энтальпия ассоциации ΔH_a° ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.

ИЖ	ДМФА		ДМСО	
	$\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$, кДж/моль	ΔH_a° , кДж/моль	$\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$, кДж/моль	ΔH_a° , кДж/моль
ИЖ-1	9,39	–	14,7	10,8
ИЖ-2	7,62	–	13,7	11,6
ИЖ-3	8,16	1,90	12,7	6,70
ИЖ-4	8,75	4,19	13,6	5,10

Энтальпия активации Эйринга $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ для растворов ИЖ в ДМСО примерно в полтора раза выше, чем в ДМФА. При этом, полученные нами величины $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ в ДМФА и ДМСО в пределах погрешности их определения (5 %) практически совпадают опубликованными в литературе значениям $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ для растворов других ИЖ в ДМФА и ДМСО.

С ростом температуры для всех исследованных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО (кроме ИЖ-2 в ДМФА) наблюдается увеличение рассчитанных на основании уравнения Ли-Уитона констант ассоциации K_a . Данную тенденцию можно объяснить усилением межмолекулярного взаимодействия за счет уменьшения при нагревании диэлектрической проницаемости растворителя. При этом ИЖ сильнее ассоциированы в ДМФА, диэлектрическая проницаемость (ДП) которого ($\epsilon=37$) меньше, чем ДМСО ($\epsilon=47$). В целом константы ассоциации исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО не велики (не превышают 50 л/моль в ДМФА и 15 л/моль в ДМСО), т.е. разбавленные растворы ИЖ в ДМФА и ДМСО слабо ассоциированы.

На основании анализа зависимости констант ассоциации от температуры в координатах $\ln K_a - 1/T$ для каждой ИЖ была проведена оценка средней в исследуемом интервале температур энтальпии ассоциации ΔH_a° (таблица 1). На рисунке 4 в качестве примера приведена используемая для нахождения ΔH_a° зависимость натурального логарифма константы ассоциации ИЖ-3 в ДМФА и ИЖ-1 в ДМСО от обратной температуры.

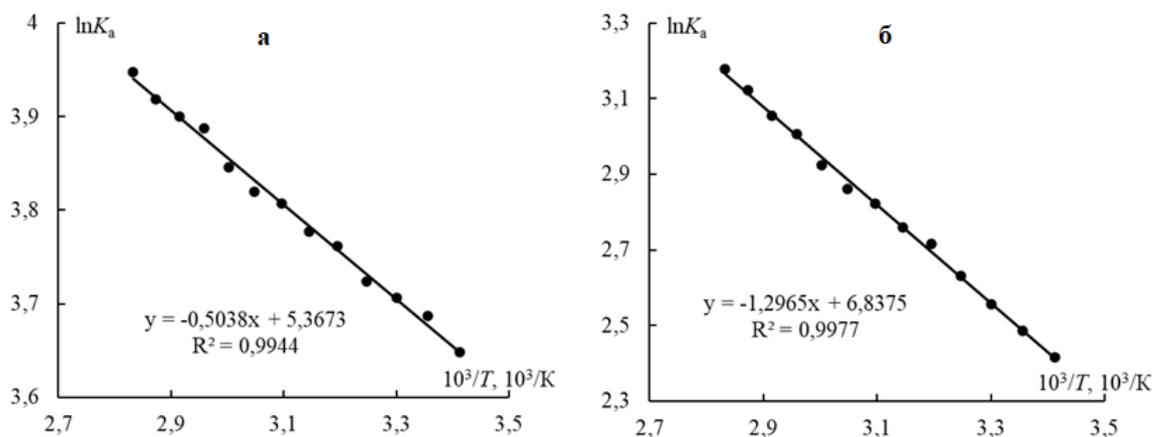


Рисунок 4 - Зависимость натурального логарифма константы ассоциации ИЖ-3 в ДМФА (а) и ИЖ-1 в ДМСО (б) от обратной температуры

Константы ассоциации ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА очень малы и не превышают $12,1 \pm 3,2$ л/моль для ИЖ-1 и $8,4 \pm 2,3$ л/моль для ИЖ-2. Погрешность определения констант ассоциации для растворов с такими низкими значениями K_a может достигать 30 – 40 % поэтому нельзя однозначно утверждать о понижении K_a с ростом температуры в случае растворов ИЖ-2 в ДМФА. В результате не представляется возможным также определить и энтальпии ассоциации ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА.

Энтропия ассоциации ΔS_a° исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО больше нуля. Этот факт может указывать на активный переход молекул растворителя из сольватных оболочек ИЖ в раствор в процессе ассоциации. Для всех ИЖ в ДМФА и ДМСО $T\Delta S_a^\circ > \Delta H_a^\circ$. Следовательно, на повышение константы ассоциации и увеличение отрицательного значения ΔG° , оказывает влияние энтропийный фактор $T\Delta S_a^\circ$. Значения энтальпии ассоциации в ДМСО больше, чем в ДМФА для всех исследуемых ИЖ.

Энергия активации удельной ЭП E_k рассчитывалась на основании измеренных величин ЭП $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ при температурах T_1, T_2, T_3 (с шагом 5 К) по формуле:

$$E_k = RT_2^2 \cdot \frac{\kappa_3 - \kappa_1}{\kappa_2(T_3 - T_1)}, \quad (1)$$

в которой T – абсолютная температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Энергия активации ЭП E_k разбавленных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО уменьшается с ростом температуры и в пределах погрешности расчета этой величины (5-7%) не зависит от концентрации. Повышение с ростом температуры удельной ЭП разбавленных растворов ИЖ и снижение энергии активации их ЭП объясняется характером температурной зависимости диэлектрических свойств растворителей – абсолютной ДП $\varepsilon\varepsilon_0$ (ε_0 – ДП вакуума, $\varepsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м) и времени дипольной диэлектрической релаксации τ , отношение которых определяет предельную высокочастотную (ВЧ) ЭП κ_∞ растворителей:

$$\kappa_\infty = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\tau}. \quad (2)$$

Также, как и в случае растворов ИЖ предельная ВЧ ЭП κ_∞ ДМФА и ДМСО увеличивается, а энергия её активации $E(\kappa_\infty)$ уменьшается при повышении температуры.

Зависимости энергий активации удельной ЭП разбавленных растворов ИЖ и предельной ВЧ ЭП растворителей от температуры приведены на рисунке 5. В исследованном интервале температур (20 – 80 °С) энергия активации E_k разбавленных растворов ИЖ совпадает с энергией активации $E(\kappa_\infty)$ растворителя. В концентрированных растворах ИЖ E_k ЭП также снижается с ростом температуры (рис. 6а) и увеличивается при возрастании концентрации ИЖ (рис. 6б).

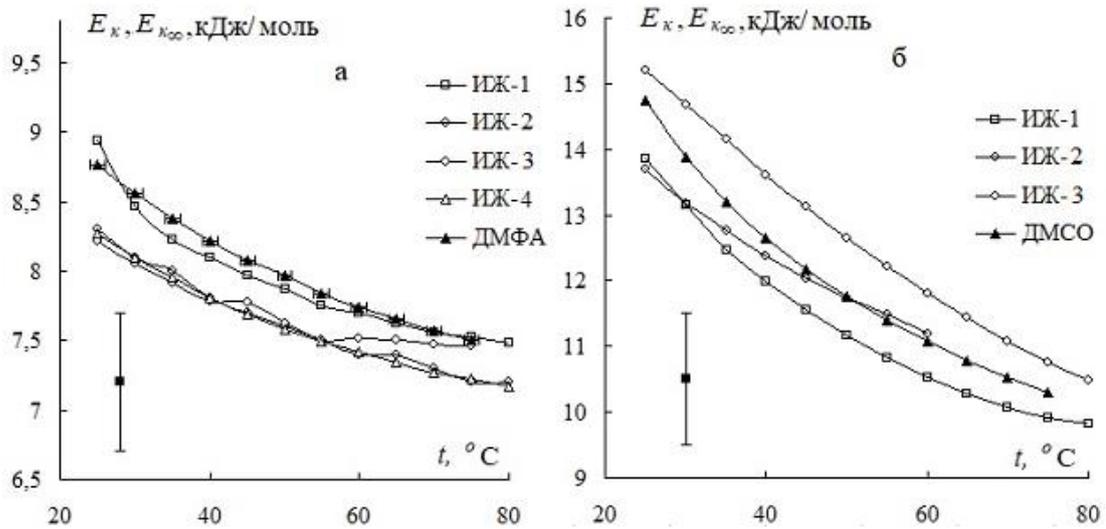


Рисунок 5 - Зависимость энергии активации ЭП растворов ИЖ и растворителей от температуры: а – ДМФА; б – ДМСО

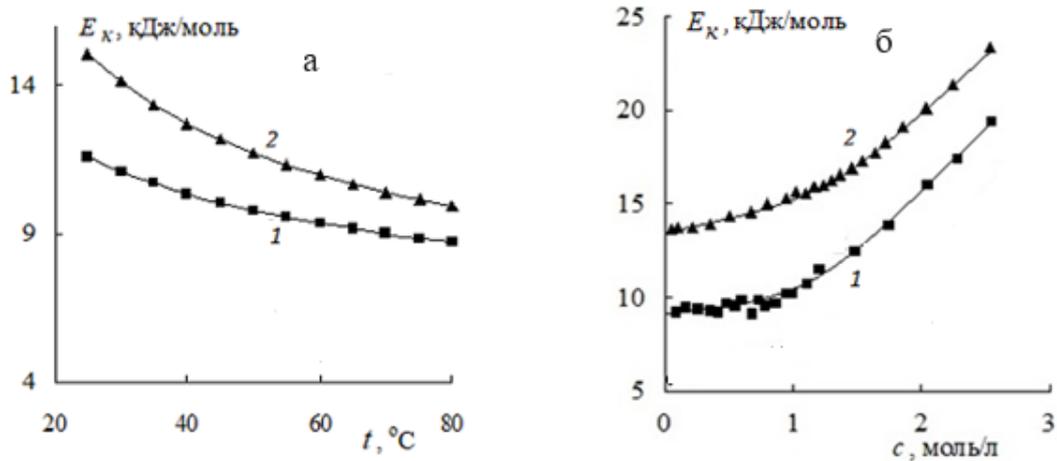


Рисунок 6 - Зависимость энергии активации ЭП E_k 0,1 М растворов ИЖ-1 от температуры (а) и от концентрации (б) при $t=25^\circ\text{C}$ в ДМФА (1) и ДМСО (2)

Представленные на рисунке 6б зависимости описываются единым уравнением:

$$E_k = E_k^0 + K c^2, \quad (3)$$

в котором E_k^0 – определяемый диэлектрическими свойствами растворителя его вклад в энергию активации ($8,8 \pm 1,0$ и $13,8 \pm 1,5$) кДж/моль соответственно для ДМФА и ДМСО) и K – вклад ИЖ в энергию активации, который одинаков для всех растворителей и составляет $1,50 \pm 0,07$ кДж·моль/л².

При повышении удельная ЭП разбавленных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО к возрастает прямо пропорционально величине κ_∞ растворителя, рисунок 7. В концентрированных растворах такая пропорциональность выполняется вплоть до концентрации, отвечающей максимуму удельной ЭП c_{max} .

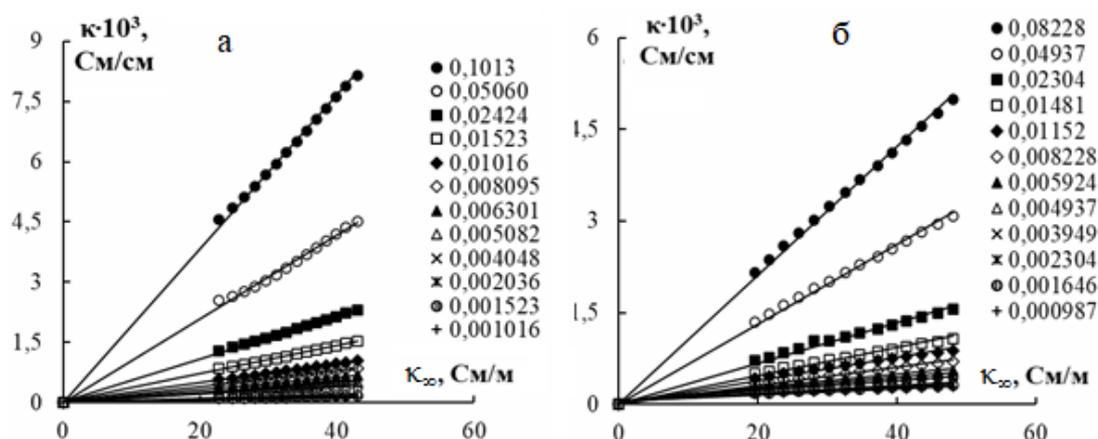


Рисунок 7 - Зависимость удельной ЭП растворов ИЖ-2 в ДМФА и ИЖ-1 в ДМСО (б) от предельной ВЧ ЭП растворителя

В проведенных на кафедре ОНХ РХТУ им. Д.И. Менделеева исследованиях установлено, что температурная зависимость удельной ЭП растворов электролитов и растворов ИЖ от диэлектрических свойств растворителя описывается уравнением:

$$\kappa = k\kappa_{\infty} = \frac{cN}{c_0} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\tau}, \quad (4)$$

в котором c и c_0 – концентрации ИЖ (моль/л) и растворителя соответственно, N – количество молей растворителя, связанных с одним молем ИЖ. Величину N можно рассматривать в качестве сольватных чисел ионов ИЖ.

На основании тангенса наклона прямых k (рисунок 7) для всех растворов ИЖ в ДМФА и в ДМСО были рассчитаны величины сольватных чисел ионов N ($N = kc_0/c$) и получены зависимости N от концентрации c . На рисунке 8 в качестве примера приведены зависимости N от корня квадратного из концентрации для растворов ИЖ-1 и ИЖ-2 в ДМФА и ДМСО. Сольватные числа ионов N исследуемых ИЖ в ДМФА и ДМСО при концентрации 0,1 М приведены в таблице 2.

Как следует из приведенных в таблице 2 данных, величина N уменьшается при переходе от ИЖ-1 к ИЖ-4. Следовательно, в этом направлении будет уменьшаться и удельная ЭП разбавленных растворов исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО.

Полученные данные позволяют объяснить характер изменения величин удельной κ и молярной λ ЭП разбавленных растворов ИЖ в различных растворителях. Поскольку выполняются следующие неравенства:

$$N(\text{ДМФА}) > N(\text{ДМСО}), \quad \kappa_{\infty}(\text{ДМФА}) > \kappa_{\infty}(\text{ДМСО}), \quad (5)$$

то в соответствие с уравнением (3) будет выполняться неравенство:

$$\kappa(\text{ДМФА}) > \kappa(\text{ДМСО}), \quad (6)$$

т.е. при данной концентрации удельная электропроводность разбавленных растворов ИЖ в рассматриваемых растворителях будет уменьшаться при переходе от ДМФА к ДМСО.

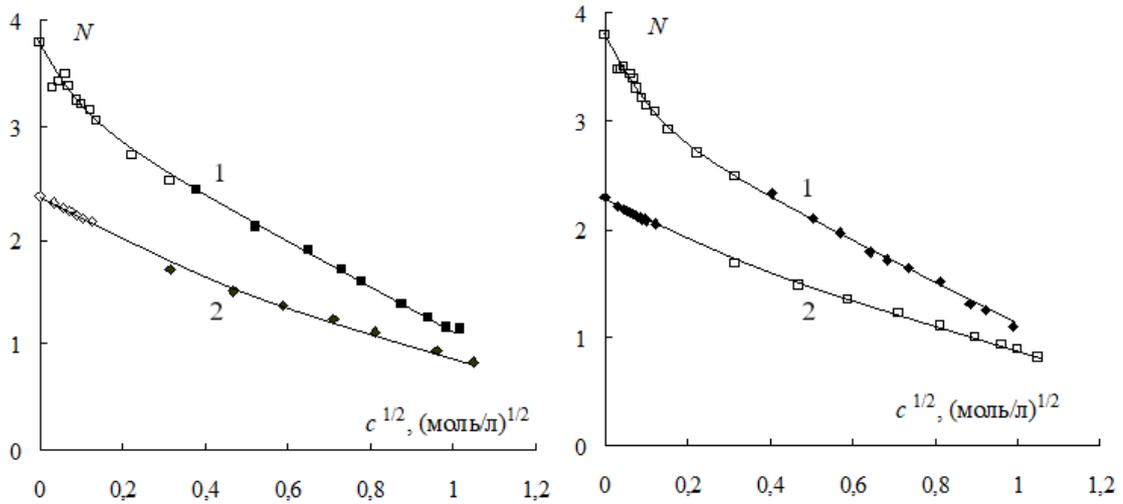


Рисунок 8 - Зависимость сольватных чисел ионов для растворов ИЖ-1 (а) и ИЖ-2 (б) в ДМФА (1) и ДМСО (2) от корня квадратного из концентрации

Таблица 2 - Сольватные числа ионов в 0,1 М растворах исследуемых ИЖ

Растворитель	N			
	ИЖ-1	ИЖ-2	ИЖ-3	ИЖ-4
ДМФА	3,02	2,92	2,84	2,65
ДМСО	1,89	1,80	1,66	1,60

Сопоставление энергий активации удельной ЭП E_k растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО (рисунок 5) и энтальпий активации молярной ЭП при бесконечном разведении Эйринга $\Delta H\lambda_0^\ddagger$ (таблица 1) показывает, что величина $\Delta H\lambda_0^\ddagger$ совпадает со средним значением E_k в интервале температур 20 – 80 °С. При этом, также как и в случае $\Delta H\lambda_0^\ddagger$ величина E_k , для растворов ИЖ в ДМСО примерно в полтора раза выше, чем в ДМФА. Это отличие обусловлено различной температурной зависимостью предельной ВЧ ЭП рассматриваемых растворителей.

Во всем исследуемом интервале температур и концентраций удельная ЭП концентрированных растворов всех исследуемых в данной работе ИЖ в ДМСО и ДМФА при повышении концентрации проходит через максимум (рисунок 9). При этом при повышении температуры максимум ЭП возрастает и смещается в сторону более высоких концентраций (рисунок 9). На этом рисунке в качестве примера

приведены зависимости удельной ЭП растворов ИЖ-1 в ДМФА и ИЖ-2 в ДМСО от концентрации.

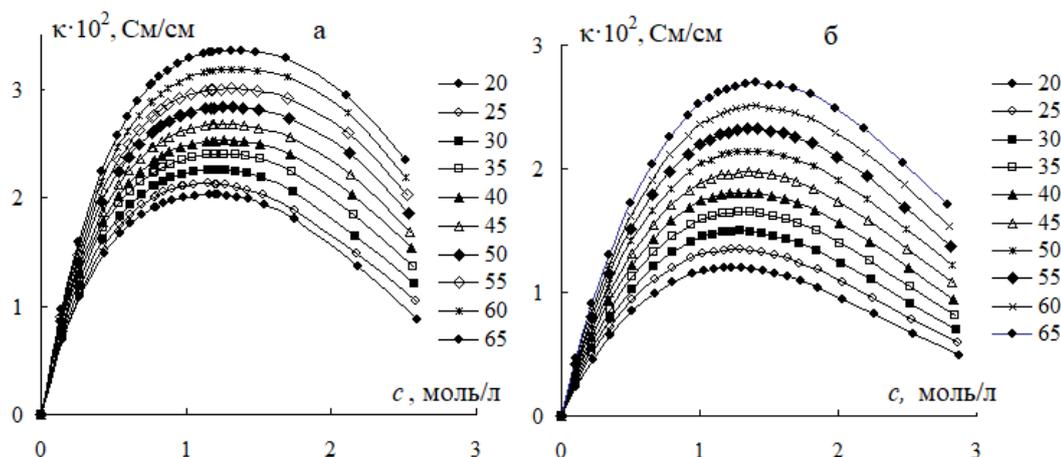


Рисунок 9 - Зависимость удельной электропроводности растворов ИЖ от концентрации: а – ИЖ-1 в ДМФА, б – ИЖ-2 в ДМСО; значения температур (°С) указаны на графике

Для обобщения температурной и концентрационной зависимостей удельной ЭП концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и ДМСО были использованы нормированная ЭП (отношение κ/κ_{\max}) и нормированная концентрация – отношение концентрации раствора к её значению, соответствующему максимальной при данной температуре величине удельной ЭП (c/c_{\max}). В таблице 3 в качестве примера приведены значения κ_{\max} и c_{\max} для растворов ИЖ-2 в ДМСО.

Таблица 3 - Значения c_{\max} и κ_{\max} для растворов ИЖ-2 в ДМСО

$t, ^\circ\text{C}$	$c_{\max},$ МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2,$ СМ/СМ	$t, ^\circ\text{C}$	$c_{\max},$ МОЛЬ/Л	$\kappa_{\max} \cdot 10^2,$ СМ/СМ
20	1,234	1,200	45	1,351	1,974
25	1,295	1,346	50	1,346	2,145
30	1,290	1,496	55	1,416	2,324
35	1,286	1,649	60	1,410	2,507
40	1,355	1,808	65	1,405	2,692

На рисунке 10 представлены зависимости $\kappa/\kappa_{\max} - c/c_{\max}$ для растворов всех исследованных в данной работе ИЖ в ДМФА (рисунок 10а) и ДМСО (рисунок 10б). На единую кривую укладываются более 1000 значений нормированной ЭП κ/κ_{\max} от нормированной концентрации c/c_{\max} в ДМФА и в ДМСО.

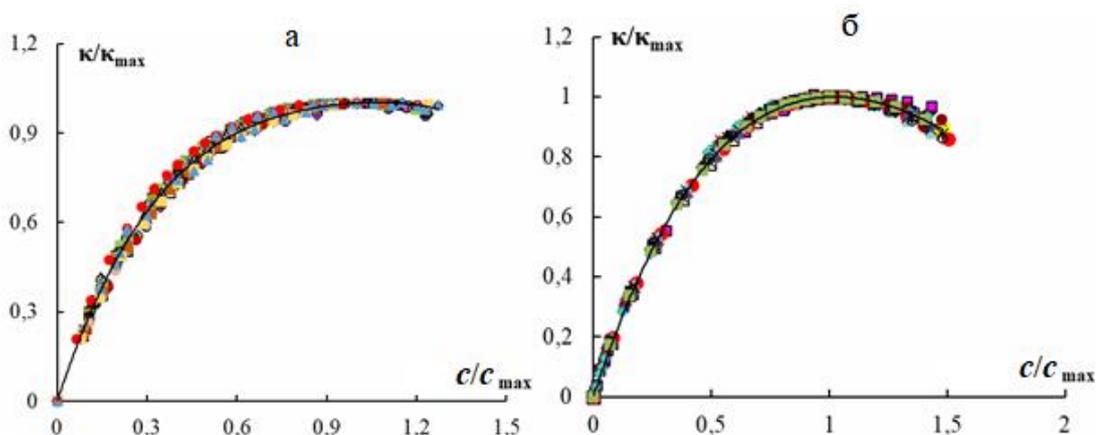


Рисунок 10 - Зависимость нормированной ЭП растворов ИЖ от нормированной концентрации в ДМСО (а) и в ДМФА (б)

Приведенные на рисунке 10 обобщенные зависимости могут быть описаны математическими уравнениями (в первом приближении – полиномами), с использованием которых на основании полученных величин κ_{\max} и c_{\max} представляется возможным оценивать величины удельной ЭП концентрированных растворов ИЖ в ДМФА и в ДМСО. В результате для растворов в ДМФА и ДМСО были получены следующие уравнения:

$$\text{ДМФА: } \kappa/\kappa_{\max} = -0,5924(c/c_{\max})^4 + 2,3072(c/c_{\max})^3 - 3,7801(c/c_{\max})^2 + 3,0656(c/c_{\max}) \quad (7)$$

$$\text{ДМСО: } \kappa/\kappa_{\max} = -0,1117(c/c_{\max})^4 + 0,6811(c/c_{\max})^3 - 1,9956(c/c_{\max})^2 + 2,4254(c/c_{\max}) \quad (8)$$

Погрешность рассчитанных с использованием уравнений (7) и (8) величин удельной электропроводности κ растворов ИЖ не превышает 5%.

Существование максимума на зависимостях $\kappa - c$ (рисунок 9) обусловлено ассоциацией ионов в этих растворах. Для объяснения возможной причины образования максимума на кривых $\kappa - c$, рисунок 9, и смещения максимума κ в сторону более высоких концентраций при повышении температуры была использована методика оценки расстояний между ионами в растворах l_{\pm} .

Расстояние между ионами l_{\pm} в растворах может быть оценено на основе его молярной концентрации c (моль/л). Для расчета l_{\pm} использовалось уравнение:

$$l_{\pm} = \sqrt[3]{\frac{10^{-3}}{N_A n c}} = \frac{11,84 \cdot 10^{-10}}{\sqrt[3]{2c}}, \text{ м} = \frac{11,84}{\sqrt[3]{2c}}, \text{ \AA} \quad (9)$$

в котором N_A – число Авогадро, n – число ионов, на которое диссоциирует молекула ИЖ.

В концентрированных растворах ИЖ возможны следующие варианты образования ионных пар: контактные ионные пары (КИП) и сольваторазделенные ионные пары (СИП). Сольваторазделенные ионные пары могут содержать одну

(1СИП) и две (2СИП) молекулы растворителя. В таблице 4 представлены оценочные величины диаметров молекул растворителя (d_s), расстояния между ионами (l_{\pm}) при концентрациях, отвечающих максимуму удельной ЭП ($c(\kappa_{\max})$), расстояния между ионами в растворах при концентрациях, отвечающей максимуму удельной ЭП в предположении полной диссоциации ИЖ ($l_{\pm}, n=2$) и ее отсутствия ($d, n=1$) а также концентрации, при которых образуются КИП, 1СИП и 2СИП. Концентрации при различных расстояниях между ионами рассчитывались по формуле:

$$c = \frac{10^{-3}}{n N_A l_{\pm}^3} = \frac{1,66 \cdot 10^3}{n l_{\pm}^3}, \text{ моль/л.} \quad (10)$$

Таблица 4 - Величины диаметров молекул растворителей (d_s), расстояния между ионами в растворах (l_{\pm} и d), а также концентрации c (моль/л), выше которых в растворах возможно образование ионных пар различных типов (КИП, 1СИП и 2СИП).

Растворитель	$d_s, \text{ \AA}$	$c(\kappa_{\max}),$ моль/л	$l_{\pm}, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$	$c_{\text{КИП}},$ моль/л	$c_{\text{1СИП}},$ моль/л	$c_{\text{2СИП}},$ моль/л
ИЖ-2							
ДМФА	5,05	1,00- 1,43	8,34- 9,40	10,5- 11,8	0,377	0,141	0,067
ДМСО	4,91	1,23- 1,41	8,38- 8,77	10,6- 11,1	0,390	0,148	0,071
ИЖ-4							
ДМФА	5,05	0,54- 0,61	11,1- 11,5	14,0- 14,5	0,246	0,103	0,052
ДМСО	4,91	0,66 - 0,81	10,1- 10,8	12,7- 13,6	0,253	0,108	0,055

На основании представленных в таблице 4 величин можно сделать следующие выводы об ион-молекулярном состоянии частиц в концентрированных растворах исследуемых ИЖ:

- при концентрациях, превышающих $c_{\text{1СИП}}$ и $c_{\text{2СИП}}$ (таблица 4) во всех растворах ИЖ происходит увеличение удельной ЭП с повышением концентрации; из этого следует, что в исследуемых растворах не образуются сольваторазделенные ионные пары;
- расстояние между катионом и анионом в максимуме удельной ЭП l_{\pm} меньше суммы радиусов ионов и диаметра молекулы растворителя d_s ; это означает, что в концентрированных растворах образуются контактные ионные пары.

Ассоциация ионов в концентрированных растворах ИЖ начинается при концентрациях, превышающих $c_{\text{сип}}$ (таблица 4). При этом в растворе образуются контактные ионные пары и остаются ионы ИЖ, разделенные одной молекулой растворителя вплоть до концентрации $c_{1\text{сип}}$, ниже которой ионы ИЖ разделены уже двумя молекулами растворителя. При концентрациях, не превышающих $c_{2\text{сип}}$, между ионами ИЖ уже могут размещаться три молекулы растворителя.

При увеличении концентрации как в разбавленных, так и в концентрированных растворах исследованных ИЖ в ДМФА и ДМСО происходит непрерывное уменьшение сольватных чисел N ионов, рисунок 8, величина которых совместно со значением предельной ВЧ ЭП растворителей κ_{∞} согласно уравнению (4) определяет слева от максимума (при $c < c_{\text{max}}$, рисунок 9) величину удельной ЭП. При концентрациях $c > c_{\text{max}}$ величина удельной ЭП концентрированных растворов будет уже определяться диэлектрическими характеристиками (ϵ_s и τ) концентрированных растворов. Температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости ϵ_s и времени дипольной диэлектрической релаксации τ ионных жидкостей (отношение которых и определяет предельную ВЧ ЭП) в настоящее время практически не изучена. С учетом вышеизложенного определить сольватные числа ионов в растворах ИЖ при концентрациях $c > c_{\text{max}}$ в настоящее время не представляется возможным. Необходимы дальнейшие исследования концентрационной и температурной зависимостей удельной ЭП и диэлектрических свойств концентрированных растворов ИЖ в полярных растворителях для дальнейшего установления связи электропроводности этих растворов с их диэлектрическими свойствами.

Заключение

На основании результатов проведенных исследований сформулированы следующие **выводы**:

1. Впервые проведено исследование термодинамических и кинетических характеристик растворов четырех ионных жидкостей (1-бутил-3-метилимидазолий бистрифторметилсульфонилимид (ИЖ-1), 1-бутил-3-метилпиридиний бистрифторметилсульфонилимид (ИЖ-2), тригексил(тетрадецил)фосфоний хлорид (ИЖ-3) и тригексил(тетрадецил)фосфоний бромид (ИЖ-4) в диметилформамиде (ДМФА) и диметилсульфоксиде (ДМСО): измерена удельная электропроводность (ЭП) разбавленных и концентрированных растворов этих ИЖ, рассчитаны

термодинамические характеристики ассоциации и ионного транспорта ИЖ в этих растворах.

2. Показано, что в разбавленных растворах ДМФА и ДМСО ИЖ являются слабо ассоциированными электролитами и ведут себя как растворы простых неорганических электролитов в полярных растворителях. Константы ассоциации ИЖ в растворах (K_a) увеличиваются при повышении температуры, при этом в ДМФА ИЖ сильнее ассоциированы, чем в ДМСО ($K_{a(\text{ДМФА})} > K_{a(\text{ДМСО})}$).

3. Установлена связь между величиной ЭП разбавленных растворов ИЖ и диэлектрическими характеристиками полярных растворителей: при повышении температуры удельная ЭП κ возрастает прямо пропорционально отношению абсолютной диэлектрической проницаемости $\epsilon_0\epsilon_s$ к времени дипольной диэлектрической релаксации τ , т.е. прямо пропорционально предельной высокочастотной (ВЧ) ЭП полярного растворителя κ_∞ . Предложено уравнение, позволяющее оценивать величину удельной ЭП ионных жидкостей в ДМФА и ДМСО.

4. Показано, что в разбавленных растворах ($c < 0,01$ моль/л) величина E_k растворов ИЖ не зависит от концентрации и совпадает с энергией активации предельной ВЧ ЭП растворителя E_{k_∞} . Повышение температуры приводит к снижению величин E_k и E_{k_∞} . В концентрированных растворах E_k увеличивается с ростом концентрации ИЖ, а вклад растворителя в энергию активации ЭП определяется величиной его E_{k_∞} .

5. Установлено, что в концентрированных растворах ИЖ, также как и в водных растворах электролитов температурные и концентрационные зависимости удельной ЭП могут быть обобщены при использовании нормированных величин удельной электропроводности κ/κ_{\max} и нормированных концентраций c/c_{\max} , при этом для данного растворителя имеет место единая для всех исследованных ИЖ зависимость $\kappa/\kappa_{\max} = f(c/c_{\max})$.

6. Рассчитаны числа молекул растворителя связанных с ионами (сольватные числа ионов) N в разбавленных и концентрированных растворах, а также расстояние между ионами в концентрированных растворах ИЖ. Показано, что с ростом концентрации происходит уменьшение сольватных чисел ионов.

7. Показано, что максимум на концентрационных зависимостях удельной ЭП растворов возникает, когда расстояние между ионами в растворе оказывается меньше

диаметра молекулы растворителя. При этом в растворе образуются контактные ионные пары.

Перспективы по дальнейшей разработке темы.

Дальнейшее развитие темы диссертации возможно по следующим направлениям: изучение электропроводности растворов ионных жидкостей в смесях воды с ДМФА и ДМСО в широком интервале концентраций и температур; определение термодинамических параметров ассоциации ИЖ в этих растворах и установление связи электропроводности этих растворов с диэлектрическими свойствами смешанных растворителей.

Список работ, опубликованных автором:

1. Shcherbakov Vladimir V., Artemkina Yuliya M., **Akimova (Karpunichkina) Irina A.**, Artemkina Irina M. Dielectric Characteristics, Electrical Conductivity and Solvation of Ions in Electrolyte Solutions. // Materials. V.14(19), 5617, 2021 (DOI:10.3390/ma14195617; Q2)
2. Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V., **Akimova (Karpunichkina) I.A.** The Temperature Dependence of the Electrical Conductivity Activation Energy of the of Aqueous Electrolyte Solutions. //Key Engineering Materials. 2021. V. 1031. P. 228-233 (ISSN: 1662-9752 doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.1031.228; Q3)
3. **Karpunichkina I.A.**, Artemkina Yu.M., Pleshkova N.V., Shcherbakov V.V. Electrical conductivity and association of 1-butyl-3-methylpyridinium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide in some polar solvents. Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences. 2023. No. 3 (108). P. 145–163.
4. **Карпуничкина И.А.**, Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Естественные науки. 2023. № 5, с. 90 – 121.
5. **Артемкина Ю. М.**, **Акимова (Карпуничкина) И. А.**, Машина А. М., Артемкина И. М., Щербаков В. В. Диэлектрические характеристики и высокочастотная проводимость полярных растворителей. //Физико-химические характеристики растворов и неорганических веществ. Сборник научных трудов. Вып. 189. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2017. С. 12 – 23.
6. **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков, Н.В. Плешкова, К.Р. Седдон, В.Л. Чумак. Электропроводность и ассоциация 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. //Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31. № 4. С. 19-21.
7. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Щербаков В.В. Энергия активации электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис{(трифторметил)

сульфонил}имида в диметилсульфоксиде // Успехи в химии и химической технологии. 2018. Т. 32. № 7. С. 77-79.

8. **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов некоторых ионных жидкостей в диметилформамиде. Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 3 (213). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2019 – С. 50-52

9. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Диэлектрические характеристики и предельная высокочастотная проводимость диметилформамида. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 3 (213). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019 – С. 74-76

10. Гороховская Э.А., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Особенности определения энергии активации удельной электропроводности растворов электролитов. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIII, № 3 (213). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2019 – С. 92-94

11. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Щербаков В.В. Возможности применения кондуктометрического метода для оценки солености сточных вод и состава регенерированных растворов электролитов. // Современные проблемы экологии. Доклады XXIII Международной научно-практической конференции. 15 октября 2019 года. -Тула. «Инновационные технологии». 2019. С. 41 – 44

12. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Дуров В.А., Щербаков В.В. Расстояние между ионами и удельная электропроводность концентрированных водных растворов электролитов. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 7 (230). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020 – С. 58-60.

13. **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. О природе максимума на концентрационной зависимости удельной электропроводности растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил)сульфонил} имида в диметилсульфоксиде и диметилформамиде. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, № 7 (230). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. С. 71-73

14. **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Трухина О.Д., Стаханова С.В., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Энергия активации электропроводности растворов тетрафторобората N,N-диметилпирролидиния в ацетонитриле. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXV, № 8 (243). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2021. С. 40- 43.

15. Карпуничкина И.А., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Электропроводность и ассоциация тригексилтетрадецилфосфоний бромид в диметилформамиде. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 8 (257). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – С. 38-40.

16. Артемкина Ю.М., Дзюба В.Ю., **Карпуничкина** И.А., Одинаев У.Н., Свириденкова Н.В., Щербаков В.В. Плотность и молярный объем некоторых ионных жидкостей в интервале температур 10 – 60 °С. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVI, № 13 (262). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022. – С. 13- 15.

Тезисы докладов на международных и российских конференциях:

17. **Акимова (Карпуничкина)** И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Седдон К.Р., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил)сульфонил}имида в ацетонитриле и диметилсульфоксиде. //Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». IX Всероссийская (с международным участием) научная конференция Тезисы докладов 4 – 8 сентября 2017 г. Плес, Ивановская обл. С. 59.

18. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина)** И.А., Короткова Е.Н. Поглощение микроволновой энергии растворами неэлектролитов на частоте 2455 МГц и их диэлектрические свойства. // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. VIII Международная конференция РХО им. Д. И. Менделеева : тезисы докладов. РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, тезисы, с. 24-25.

19. Машина А.Н., Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина)** И.А. Электропроводность и ассоциация 1-октил-3-метилимидазолий трифлата в диметилформамиде. //Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. IX Международная конференция Российского химического общества имени Д. И. Менделеева : тезисы докладов. – М. : РХО им. Д. И. Менделеева, 31.10.2018. С. 37 – 39.

20. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина)** И.А., Щербаков В.В. Возможности применения кондуктометрического метода для оценки солености сточных вод и состава регенерированных растворов электролитов. // Современные проблемы экологии. Доклады XXIII Международной научно-практической конференции. 15 октября 2019 года. -Тула. «Инновационные технологии». 2019. С. 41 – 44.

21. **Акимова (Карпуничкина)** И.А., Артемкина Ю.М., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Исследование электропроводности концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил)сульфонил} имида в ДМФА// Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». XI Всероссийская (с междунар. участием) научная конференция Тез. Докл. 7.09–11.09. 2020 г. Плес, Ивановская обл. С. 73.

22. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина)** И.А., Плешкова Н.В., Щербаков В.В. Электропроводность концентрированных растворов 1-бутил-3-метилпиридиний бис {(трифторметил) сульфонил}имида в диметилсульфоксиде и диметилформамиде// Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». XI

Всероссийская (с междунар. участием) научная конференция Тез. Докл. 7.09–11.09. 2020 г. Плес, Ивановская обл. С. 76.

23. Щербаков В.В., Дуров В.А., Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.** Электропроводность и расстояние между ионами в водных растворах// Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». XI Всероссийская (с междунар. участием) научная конференция Тез. Докл. 7.09–11.09 2020 г. Плес, Ивановская обл. С. 134.

24. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Щербаков В.В. Сольватация ионов в растворах и расстояние между ионами в полярных растворителях. Тезисы докладов. Кластер конференций 2021: XIV Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» XI Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения" VI Международная научная конференция по химии и химической технологии XIII Всероссийская школа-конференция молодых ученых «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Крестовские чтения). 20-24 сентября 2021 г. Иваново. С. 112.

25. Щербаков В.В., Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Артемкина И.М. Комплексообразование в водных растворах неэлектролитов и расстояние между молекулами в растворе. XXVIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Сборник тезисов. 3-8 октября 2021 г. Туапсе. С. 470.

26. Артемкина Ю.М., **Акимова (Карпуничкина) И.А.**, Артемкина И.М., Щербаков В.В. О природе максимума концентрационной зависимости удельной электропроводности растворов электролитов в полярных растворителях. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XII Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 13-17 сентября 2021 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2021. С. 126.

27. **Карпуничкина И.А.**, Артемкина Ю.М., Щербаков В.В. Влияние температуры на электропроводность разбавленных растворов тригексилтетрадецилфосфоний бромида в диметилформамиде. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», XIII Международная научная конференция, г. Плес, Ивановская обл., 05-09 сентября 2022 г. Тезисы докладов. Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2022. С. 77.