

УДК 54.057+544.537+543.42+543.57+536.6+547.233.4+547.867

О.С. СВЕРДЛІКОВСЬКА, М.В. БУРМІСТР

ВПЛИВ ЗОВНІШНІХ ФАКТОРІВ ТА СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІОННИХ РІДИН НА ОСНОВІ ПОХІДНИХ МОРФОЛІНУ З АНІОНОМ ЙОДУ НА ЇХ ІОННУ ПРОВІДНІСТЬ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Досліджено вплив різних факторів на іонну провідність нових іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном йоду. Встановлено, що іонна провідність іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном йоду в діапазоні температур 15–50°C складає 10^{-3} – 10^{-6} См·см⁻¹. Виявлено залежність іонної провідності іонних рідин на основі похідних морфоліну з аніоном йоду від будови їх катіонів.

Раніше у роботі [1] нами наведено синтез і дослідження фізико-хімічних властивостей низки іонних рідин на основі четвертинних амонієвих солей — похідних морфоліну (ІРЧАСМ) з аніоном йоду. Встановлено, що іонна провідність ІРЧАСМ з аніоном йоду складає 10^{-3} – 10^{-6} См·см⁻¹.

Іонні рідини (ІР) застосовують для іонних пристроїв, завдяки їх термічній стабільності, теплофізичним характеристикам, електрохімічним властивостям та ін. Температура плавлення, термічна,

гідролітична та електрохімічна стабільність, в'язкість, полярність, а також гідрофобність або гідрофільність ІР залежить від їх катіонної та аніонної частини. Тобто, шляхом підбору пари катіон—аніон можна варіювати властивостями ІР.

В основу наступних досліджень поставлено задачу систематичного дослідження впливу зміни зовнішніх факторів (температури); аналіз впливу структурних властивостей ІР (симетричності катіонної частини, наявності функціональних груп у радикалі катіона) на іонну провідність нових

© О.С. Свєрдлiковська, М.В. Бурмістр, 2012

ІРЧАСМ.

Експериментальна частина

Кондуктометричним методом на кондуктометрі CYBERCAN CON 1500 визначали іонну провідність досліджуваних ІРЧАСМ (таблиця). Вивчення іонної провідності ІРЧАСМ здійснювали у діапазоні температур 15–50°C. Молярну іонну провідність досліджуваних сполук розраховували згідно з [2].

Обговорення результатів експерименту

У роботі досліджено питому та молярну іонну провідність нових ІРЧАСМ (рис. 1–2, таблиця). Встановлено, що при температурі 40°C найбільша іонна провідність ІРЧАСМ складає 1,02 мСм·см⁻¹.

Вплив зовнішніх факторів (температури) на іонну провідність ІРЧАСМ. Температурна залежність питомої іонної провідності ІРЧАСМ наведено на рис. 1. Аналіз даних показав, що для всіх нових ІРЧАСМ питома провідність зростає зі збільшенням температури, однак, для С-3-1 – навпаки, що, ймовірно, обумовлено аномальною залежністю в'язкості даної сполуки від температури. Аналогічна залежність між електропровідністю та в'язкістю у широкому температурному інтервалі спостерігалась у роботах [3–4].

Вплив симетричності катіонної частини ІРЧАСМ на їх іонну провідність. З рис. 1 видно, що ІРЧАСМ з симетричними радикалами, що містять гідроксильні групи, мають більшу провідність, ніж ІРЧАСМ з асиметричними радикалами. Раніше [5] нами встановлено протилежну залежність іонної провідності ІРЧАСМ з аніоном бромю та хлору аналогічної структури від симетричності їх катіонної частини. Таким чином, симетричність радикалів у катіоні має важливе значення при визначенні іонної провідності ІРЧАСМ. Авторами [3] також показано, що значний вплив на іонну провідність ІР належить катіонній органічній частині.

Вплив функціональних груп у радикалі катіона ІРЧАСМ на їх іонну провідність. Залежно від наявності функціональних груп у радикалі ІР іонна провідність змінюється в широкому діапазоні: для ІРЧАСМ з катіоном на основі етиленхлоргідрину від 0,82 до 1,02 мСм·см⁻¹; для ІРЧАСМ з катіоном на основі бензил хлористого від 0,01 до 5,6 мСм·см⁻¹; для ІРЧАСМ з катіоном на основі аліл бромистого від 0,16 до 0,34 мСм·см⁻¹.

Іонна провідність лінійно зменшується в ряду

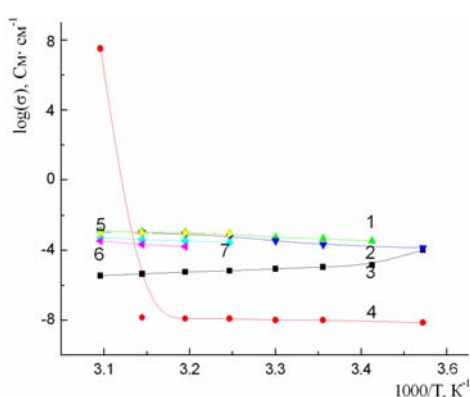
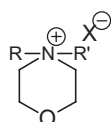


Рис. 1. Температурна (1000/Т) залежність питомої іонної провідності (logs) ІРЧАСМ з аніоном йоду: 1 – С-4*; 2 – С-4-2*; 3 – С-3-1*; 4 – С-3-3*; 5 – С-6-2*; 6 – С-6-1*; 7 – С-6*

Іонна провідність ІРЧАСМ з аніоном йоду загальної формули



, де R – залишок третинного аміну, R' – залишок галогенопохідного, X – галоген

Шифр сполуки	R	R'	X	Питома іонна провідність (σ), мСм·см ⁻¹ при 40°C	Молярна іонна провідність (λ), мСм·см ⁻¹ ·М ⁻¹ при 40°C
С-3-1*	—CH ₂ —	—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	0,0056	1,952
С-3-3*	—CH ₂ —	—(CH ₂) ₃ —CH ₃	I	0,00001	0,004
С-4*	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	1,0160	307,3
С-4-2*	—CH ₂ —CH ₂ —OH	—CH ₂ —CH=CH ₂	I	0,8189	158,3
С-6*	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH=CH ₂	I	0,3440	95,97
С-6-1*	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —CH ₂ —OH	I	0,1585	43,71
С-6-2*	—CH ₂ —CH=CH ₂	—CH ₂ —	I	0,9457	353,4

для ІРЧАСМ з катіоном на основі етиленхлоргідрину, де залишок третинного аміну має: гідроксильну групу (С-4*) > насичений зв'язок (С-6-1*) > алкілароматичний фрагмент (С-3-1*); для ІРЧАСМ з катіоном на основі аліл бромистого, де залишок третинного аміну має: гідроксильну групу (С-4-2*) > насичений зв'язок (С-6-1*).

У [3] вплив катіонної частини ІР на їх іонну провідність пояснюють розходженням коефіцієнтів дифузії складових іонів. У роботі [2] таке явище пояснюють підвищенням рухливості катіона за рахунок делокалізації негативного заряду на аніоні, що спричиняє послаблення іон-іонних взаємодій складових іонів.

Застосування ІР у різних областях науки і техніки обумовлено їх унікальними властивостями (ступенем дисоціації, допустимою рухомістю іонів, радіусом іону, в'язкістю рідини тощо) [2]. Тому дослідження молярної іонної провідності нових ІР є доцільним.

Аналіз результатів дослідження молярної іонної провідності при температурі 40°C нових ІР (таблиця) показав, що ІРЧАСМ з аніоном йоду мають високу молярну іонну провідність, максимальне значення якої складає 0,35 См·см⁻¹·М⁻¹.

Температурна залежність молярної іонної провідності ІРЧАСМ наведено на рис. 2. Для нових ІРЧАСМ спостерігається зменшення молярної іонної провідності при зниженні температури. Тобто, температурна залежність молярної іонної провідності ІРЧАСМ відповідає рівнянню Арреніуса [6]. Температурна залежність іонної провідності ІРЧАСМ, ймовірно, обумовлено комплексом близьких та дальніх взаємодій, на які впливає природа катіона та аніона.

Необхідно зазначити, що не можна однозначно встановити температурну залежність іонної провідності ІРЧАСМ. Так, на температурній залежності молярної іонної провідності С-3-1* спостерігається збільшення провідності зі зменшенням температури, тобто відхилення від арреніусівської залежності [6], що свідчить про здатність таких ІР утворювати рідке скло при температурах

близьких до температури склування.

Крім того, значення молярної іонної провідності ІРЧАСМ корелюють із значеннями питомої іонної провідності цих сполук.

Необхідно зазначити, що фізичні властивості (густина, молекулярна маса, розмір іона та ступінь дисоціації) ІР також впливають на їх іонну провідність. Однак, достатньо важко встановити кореляції між окремими параметрами та іонною провідністю.

Встановлено, що ІРЧАСМ з аніоном йоду мають високу іонну провідність $\sim 10^{-3} - 10^{-6}$ См·см⁻¹. Завдяки цьому досліджувані ІРЧАСМ можуть бути рекомендованими в якості компонентів рідких електролітів для сонячних батарей тощо.

Висновки

Досліджено вплив зовнішніх факторів і структурних властивостей нових ІРЧАСМ з аніоном йоду на їх іонну провідність. Встановлено, що іонна провідність ІРЧАСМ з аніоном йоду в діапазоні температур 15–50°C складає $10^{-3} - 10^{-6}$ См·см⁻¹. Показано, що температурна залежність іонної провідності досліджуваних ІРЧАСМ з аніоном йоду відповідає рівнянню Арреніуса. Виявлено вплив симетричності катіонної частини, наявності функціональних груп у радикалі катіона ІРЧАСМ з аніоном йоду на їх іонну провідність. Нові ІРЧАСМ з аніоном йоду можуть бути рекомендованими в якості компонентів рідких електролітів для сонячних батарей тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Свердликівська О.С., Бурмистр М.В. Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну з аніоном йоду / Вопр. химии и хим. технологии. – 2012. – № 3. – С.69-72.
2. Ионные жидкости в электрохимических процессах / О.К. Лебедева, Д.Ю. Культин, Л.М. Кустов, С.Ф. Дунаев. // Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С.59-72.
3. Wasserscheid P., Welton T. Ionic liquids in synthesis // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2002. – P.103-126.
4. Noda A., Susan Md.A.B.H., Kudo K.e.a. Ionic liquids // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol.107. – P.4024-4033.
5. Свердликівська О.С., Бурмистр М.В., Шанка В.Х. Перспективні іонні рідини на основі похідних морфоліну / Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 3. – С.35-38.
6. Supported Ionic Liquid Catalysis – A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis / С.Р. Mehnert, R.A. Cook, N.D. Dispenzire, M. Afeworki // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol.124. – P.12932-12933.

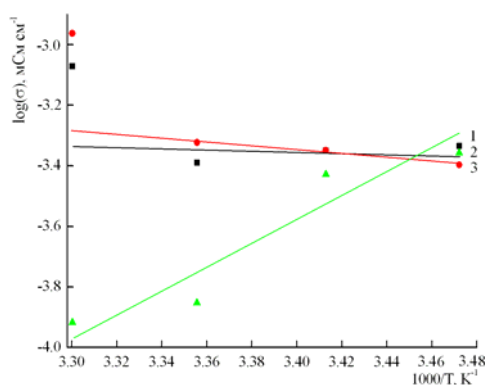


Рис. 2. Температурна (1000/T) залежність питомої іонної провідності (log₁₀) ІРЧАСМ з аніоном йоду: 1 – С-20-4*; 2 – С-20-1*; 3 – С-20-2*

Надійшла до редакції 9.07.2012