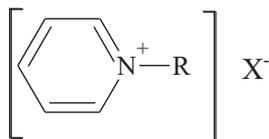


ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРОЦЕССЫ АССОЦИИИ В РАСТВОРАХ АЦЕТОНИТРИЛА

Суратова Е.С.

Тверской государственный университет
170100, г. Тверь, ул. Желябова, д. 33

Ионные жидкости (ionic liquids, ИЖ) – это органические соли, находящиеся в жидком состоянии при температурах ниже 100 °С. Большой интерес представляют электрохимические свойства ионных жидкостей. В данной работе синтезированы ионные жидкости на основе четвертичных солей пиридиния.



Структура исследуемых четвертичных солей пиридиния,
где R: CH₃-, C₄H₉-, C₆H₅CH₂-, C₈H₁₇-, C₁₀H₂₁- ;
X: I-, Br-, Cl-, BF₄⁻, PF₆⁻

На основе кондуктометрических измерений были рассчитаны константы – ионной ассоциации (K_a), предельные молярные электропроводности (λ_0), а также энергия Гиббса ассоциации ΔG методом Ли – Уитона. В качестве теоретических зависимостей для коэффициентов активности и электропроводности использовали второе приближение теории Дебая – Хюккеля и уравнение Ли – Уитона:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k + C_2 (\beta k)^2 + C_3 (\beta k)^3 \right] - \frac{\rho k}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k + C_5 (\beta k)^2 + \frac{1}{12} \right] \right\},$$

где λ – молярная электропроводность электролита, См·см²/моль; λ_0 – предельная молярная электропроводность; α – степень диссоциации электролита.

Энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле: $\Delta G = -RT \ln K_a$.

Значения констант ассоциации ионных жидкостей с одноименным катионом увеличивается в ряду $\text{BF}_4^- \approx \text{PF}_6^- < \text{Na}^+$. Значение ΔG лежат в пределе от –9,4 до –12,0 кДж/моль. Для галогенидов N-алкилпиридиния наблюдается уменьшение констант ассоциации с увеличением длины алкильного заместителя в катионе. Для тетрафторборатов N-алкилпиридиния такой зависимости не прослеживается. Эти различия свидетельствуют о том, что значение K_a зависит не только от размера и природы катиона, но и от размера и природы аниона в структуре ионных жидкостях.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20084, <https://rscf.ru/project/22-23-20084/>.