

ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Полимеры • Волокна • Текстиль • Композиты

КХИМИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

POLYMERS • FIBRES • TEXTILES • COMPOSITS

УДК 547.386

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРОЙНЫХ СИСТЕМ 1-АЛЛИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЙ ХЛОРИД–МОНОСАХАРИД–ВОДА

В.А. Липин, Д.Д. Эрнандес Гарсиа, Т.А. Пошвина, Д.Н. Пасичник

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна.
Высшая школа технологии и энергетики

Синтезирована ионная жидкость 1-аллил-3-метилимидазолий хлорид. Установлено, что увеличение концентрации моносахарида в системе приводит к повышению вязкости растворов, что может быть связано с увеличением межмолекулярного взаимодействия, сопровождающегося образованием ассоциатов. Показано, что электропроводность растворов снижается при повышении концентрации ионной жидкости и сахаридов. Увеличение концентрации ионной жидкости и сахаридов приводит к повышению вязкости. Изменение энергии Гиббса системы в результате ассоциации ионов имеет отрицательное значение, что свидетельствует о самопроизвольности процесса ассоциации в системе.

Ионные жидкости при комнатной температуре представляют собой класс материалов, которые являются важной темой исследований в последнее десятилетие. Их уникальные и необычные свойства [1-3], такие как нелетучесть, высокая термическая стабильность и универсальность для растворения полярных, неполярных и полимерных химических веществ, сделали их потенциальными растворителями для широкой области применений не только в процессе получения ценных химических компонентов [4-6] и процессах очистки веществ хроматографическим методом [7-9], но и в трибологии [10-12], и электрохимии [13-15].

Ионные жидкости обладают высокой растворяющей способностью по отношению к природным волокнистым материалам, включая целлюлозу, в том числе к их исходным мономерам [16,17]. Моносахариды представляют собой простейшие углеводы, на основе которых можно смоделировать процесс растворения целлюлозы [2]. Они имеют низкую растворимость в апротонных растворителях и способны к структурным превращениям в среде других растворителей [18,19].

Целью рассматриваемой в статье работы являлось исследование термодинамических свойств водных растворов ионной жидкости в присутствии моносахаридов (D-глюкозы и L-арабинозы) при различных температурах и разных соотношениях концентраций ионной жидкости и моносахаридов.

Для исследования использовали следующие исходные соединения – аллилхлорид (АО «Вектон», 98%), 1-метилимидазол («Acros Organics», 99%), изопропиловый спирт (АО «Вектон», 99.9%), L-арабиноза (АО «Вектон», 99.9%), D-глюкоза (АО «Вектон», 99.9%). Все реагенты использовали без дополнительной очистки. 1-аллил-3-метилимидазолий хлорид (ИЖ) был получен пу-

тем смешения аллилхлорида и метилимидазола в соотношении 1:1 в среде изопропилового спирта. Смесь выдерживали в течение 4 суток, после чего изопропиловый спирт отгоняли под вакуумом [20].

Были приготовлены растворы на основе систем L-арабиноза–вода–ИЖ и D-глюкоза–вода–ИЖ с изменением в растворах концентраций моносахаридов и ИЖ от 0.1 моль/л до 0.4 моль/л. Для исследования термодинамических свойств и взаимодействия компонентов в рассматриваемых растворах при температуре 298.15 К была измерена их относительная вязкость (в градусах Энглера, °Е) и электропроводность вискозиметрическим и кондуктометрическим методами соответственно.

Вязкость растворов определяли с помощью вискозиметра Уббелодде ВПЖ-1 с диаметром капилляра 1.17 мм, электропроводность измеряли с помощью кондуктометра Эксперт-002-2-6-п.

Для расчета изменения энергии Гиббса систем 1-аллил-3-метилимидазолий хлорид–моносахарид–вода в результате ассоциации ионов были рассчитаны их молярная электропроводность (λ_3) и константы ассоциации (K_a) [21]:

$$\lambda_3 = \frac{\lambda \cdot 1000}{C_m}, \quad (1)$$

где λ_3 – эквивалентная электропроводность растворов, См·моль⁻¹·см²; C_m – молярная концентрация ИЖ, моль/л.

Константу ассоциации рассчитывали по стандартной методике [21]:

$$K_a = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 \lambda^2 C_m}, \quad (2)$$

где K_a – константа ассоциации ИЖ, л/моль; α – степень диссоциации ИЖ; γ – коэффициент ак-

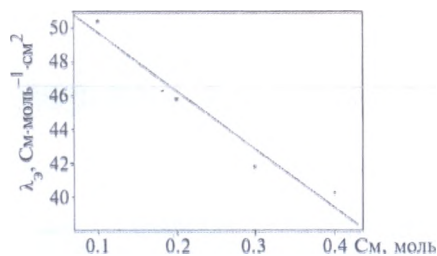


Рис. 1. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации ИЖ в растворе.

тивности ИЖ; c_m – молярная концентрация ИЖ, моль/л.

Для расчета эквивалентной электропроводности для бесконечно разбавленного раствора была проведена линейная интерполяция зависимости эквивалентной электропроводности полученных растворов от концентрации ИЖ (рис.1). Из полученной зависимости следует, что численное значение эквивалентной электропроводности для бесконечно разбавленного раствора ИЖ составляет $50.78 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$. Расчет коэффициента активности осуществляли по уравнению Дебая–Хюккеля.

Изменение энергии Гиббса ассоциации ионов в рассматриваемых системах (3) рассчитывалось с использованием уравнения изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln K_a, \quad (3)$$

где $R = 8.31 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; K_a – константа ассоциации ИЖ.

Для анализа экспериментальных данных, оценки уравнения регрессии использовали пробное программное обеспечение Design-Expert версии 11 [22]. Эмпирическая связь между искомыми значениями функции и независимыми переменными – концентрацией ИЖ и сахара в растворе – была определена путем применения уравнения регрессии, которое включает линейное, квадратичное, кубическое и перекрестное влияние переменных:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{112} X_1^2 X_2 + a_{122} X_1 X_2^2 + a_{111} X_1^3 + a_{222} X_2^3 \quad (6)$$

В формуле (6) Y применительно к экспериментальным данным равняется численному значению электропроводности или вязкости раствора; X_1, X_2 – независимые переменные – концентрации моносахарида и ИЖ в растворе; a_0 – модельная постоянная, показывающая, чему будет

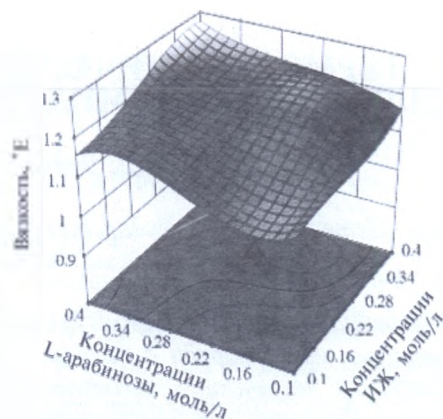


Рис. 2. Зависимость вязкости системы ионная жидкость – моносахарид – вода от концентрации ИЖ и L-арабинозы при 298.15 К.

равно значению функции при равенстве всех независимых переменных нулю; a_1, a_2 – линейные коэффициенты; a_{12}, a_{112}, a_{122} – интерактивные коэффициенты; a_{11}, a_{22} – квадратичные коэффициенты, учитывающие квадратичную зависимость функции от независимых переменных; a_{111}, a_{222} – кубические коэффициенты, учитывающие кубическую зависимость функции от независимых коэффициентов. Дисперсионный анализ (ANOVA) применялся для оценки несоответствия коэффициента детерминации (R^2) и адекватности модели. Взаимодействие между независимыми переменными процесса – концентрациями компонентов системы – оценивалось с использованием трехмерных графиков поверхностей.

В табл. 1 и 2 приведены результаты определения вязкости. На их основе построены математические модели, а также трехмерные зависимости вязкости ($\eta_{\text{отн}}$) от концентрации ИЖ и L-арабинозы/D-глюкозы при фиксированной температуре 298.15 К (рис.1 и 2).

Полученные данные описываются следующими уравнениями:

для L-арабинозы

$$Y = 1.09 - 0.62X_1 + 0.44X_2 + 0.98X_1X_2 + 3.40X_1^2 - 1.16X_2^2 - 0.51X_1^2X_2 - 0.34X_1X_2^2 - 4.58X_1^3 + 1.26X_2^3,$$

для D- глюкозы:

$$Y = 0.95 + 1.22X_1 + 0.81X_2 - 2.8X_1X_2 - 3.0X_1^2 - 0.82X_2^2 + 1.71X_1^2X_2 + 4.33X_1X_2^2 + 3.35X_1^3 - 0.44X_2^3,$$

где Y – вязкость; X_1, X_2 – независимые переменные концентрации ИЖ и концентрации L-арабинозы или D-глюкозы соответственно.

Таблица 1. Зависимость вязкости системы от концентрации ионной жидкости и L-арабинозы при 298.15 К

Концентрация ИЖ, моль/л	Концентрация моносахарида, моль/л	$\eta_{отн}, ^\circ E$
0.1	0.1	1.1132
	0.2	1.1084
	0.3	1.1655
	0.4	1.1659
0.2	0.1	1.1263
	0.2	1.1468
	0.3	1.1939
	0.4	1.1895
0.3	0.1	1.1309
	0.2	1.2149
	0.3	1.2012
	0.4	1.2550
0.4	0.1	1.1635
	0.2	1.2107
	0.3	1.2281
	0.4	1.2776

Таблица 2. Зависимость вязкости системы от концентрации ионной жидкости и D-глюкозы при 298.15 К

Концентрация ИЖ, моль/л	Концентрация моносахарида, моль/л	$\eta_{отн}, ^\circ E$
0.1	0.1	1.0974
	0.2	1.1427
	0.3	1.1546
	0.4	1.1827
0.2	0.1	1.1363
	0.2	1.1642
	0.3	1.1940
	0.4	1.2030
0.3	0.1	1.1507
	0.2	1.1695
	0.3	1.2238
	0.4	1.2286
0.4	0.1	1.1803
	0.2	1.2021
	0.3	1.2199
	0.4	1.2806

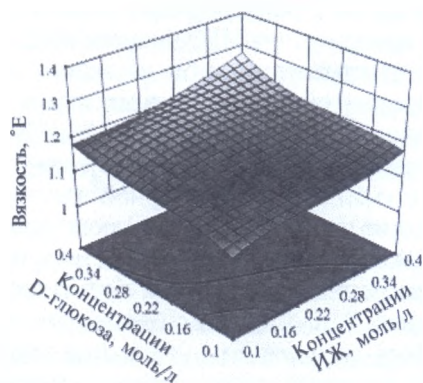


Рис. 3. Зависимость вязкости системы ионная жидкость – моносахарид – вода от концентрации ИЖ и D-глюкозы при 298.15 К.

Из полученных зависимостей следует, что коэффициенты корреляции данных моделей для растворов L-арабинозы и D-глюкозы соответственно равны $R_L^2=0.92$ и $R_D^2=0.97$.

Рис. 2 и 3 показывают, что добавление моносахарида в водный раствор ионной жидкости способствует увеличению вязкости системы. Это свидетельствует о том, что происходит ассоциация между компонентами системы: ионы ИЖ образуют водородные связи с гидроксильными группами L-арабинозы и D-глюкозы. Ассоциация компонентов системы приводит к снижению их подвижности и, как следствие, увеличению вязкости растворов [18].

На рис. 2 и 3 видно неоднородное распределение функциональной зависимости значений вяз-

Таблица 3. Эквивалентная электропроводность, константа ассоциации, изменение энергии Гиббса в процессе ассоциации растворов D-глюкозы при 298.15 К

Концентрация ИЖ, моль/л	Концентрация моносахарида, моль/л	$\lambda_\theta, \text{См моль}^{-1} \text{см}^2$	$\alpha, \%$	γ	$K_a, \text{л/моль}$	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
0.1	0.1	50.40	99.41	0.690	0.125	5.15
	0.2	51.00	100		-	-
	0.3	50.90	100		-	-
	0.4	50.00	98.62		0.294	3.03
0.2	0.1	45.80	90.34	0.592	1.69	-1.29
	0.2	43.45	85.70		2.78	-2.53
	0.3	43.05	84.91		2.98	-2.7
	0.4	42.90	84.62		3.06	-2.77
0.3	0.1	41.96	82.76	0.526	3.03	-2.75
	0.2	41.20	81.26		3.42	-3.05
	0.3	40.53	79.94		3.78	-3.29
	0.4	40.63	80.14		3.73	-3.26
0.4	0.1	40.22	79.33	0.476	3.62	-3.19
	0.2	40.05	78.99		3.71	-3.25
	0.3	37.58	74.12		5.19	-4.01
	0.4	37.85	74.66		5.02	-3.99

Таблица 4. Эквивалентная электропроводность, константа ассоциации, изменение энергии Гиббса в процессе ассоциации растворов L-арабинозы при 298.15 К

Концентрация ИЖ, моль/л	Концентрация моносахарида, моль/л	λ_{Σ} , См·моль ⁻¹ ·см ²	α , %	γ	K_a , л/моль	ΔG , кДж/моль
0.1	0.1	51.40	100	0.690	-	-
	0.2	46.32	91.36		2.17	-1.92
	0.3	48.60	95.85		0.9488	0.13
	0.4	51.40	100		-	-
0.2	0.1	44.41	87.60	0.592	2.31	-2.07
	0.2	43.15	85.11		2.94	-2.67
	0.3	45.00	88.76		2.04	-1.77
	0.4	45.35	89.41		1.95	-1.65
0.3	0.1	40.73	80.34	0.526	3.67	-3.22
	0.2	40.96	80.79		3.55	-3.14
	0.3	38.57	76.08		4.98	-3.97
	0.4	38.47	75.88		5.05	-4.01
0.4	0.1	39.29	77.49	0.476	4.14	-3.52
	0.2	39.98	78.86		3.75	-3.27
	0.3	36.05	71.11		6.30	-4.56
	0.4	37.08	73.14		5.54	-4.24

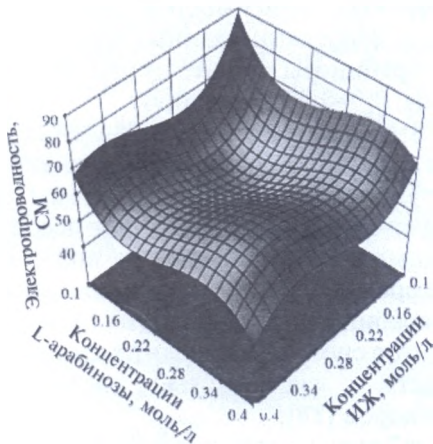


Рис. 4. Зависимость эквивалентной электропроводности системы ионная жидкость – моносахарид – вода от концентрации ИЖ и L-арабинозы при 298.15 К.

кости системы от независимых параметров. Можно предположить, что такое изменение вязкости системы связано также с изомеризацией моносахаридов в водных растворах ИЖ; учитывая, что моносахариды при растворении в воде или других полярных растворителях представляют сложную систему, которая состоит из нескольких изомерных форм [3]. При различных условиях устойчивость изомерных форм моносахаридов изменяется, таким образом, образуется система, состав и свойства которой при изменении внешних условий и изменении соотношения растворителя и растворенного вещества будут меняться.

В табл. 3 и 4 представлены рассчитанные значения молярной электропроводности и рассчитанные на ее основе константы ассоциации растворов ИЖ и моносахаридов, изменения энергии Гиббса ассоци-

ации. Молярная электропроводность уменьшается с увеличением концентрации ИЖ и моносахарида. Увеличение концентрации ионной жидкости может вызывать образование новых ионных пар и более сильную ассоциацию в исследуемых смесях. В большинстве случаев происходит увеличение константы ассоциации с уменьшением молярной электропроводности. Можно предположить, что происходит увеличение межмолекулярного взаимодействия, приводящее к образованию ассоциатов и снижению подвижности ионов. Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса ассоциации имеют отрицательное значение, что свидетельствует о самопроизвольности процесса взаимодействия между водным раствором ИЖ и моносахаридами.

Полученные данные описываются следующими уравнениями:

для L-арабинозы

$$Y = 270.04 - 1398.50 X_1 - 1422.73 X_2 + 1295.35 X_1 X_2 + 4983.96 X_1^2 + 5270.19 X_2^2 - 1642.68 X_1^2 X_2 - 0.34 X_1 X_2^2 - 4.58 X_1^3 + 1.26 X_2^3,$$

для D- глюкозы

$$Y = 151.51 + 91.73 X_1 - 1075.81 X_2 + 375.67 X_1 X_2 - 874.73 X_1^2 - 4244.05 X_2^2 + 507.08 X_1^2 X_2 + -948.01 X_1 X_2^2 - 5713.10 X_1^3 - 6401.62 X_2^3,$$

где Y – электропроводность; X_1, X_2 – независимые переменные концентрации ИЖ и концентрации L-арабинозы или D-глюкозы соответственно.

Из полученных зависимостей следует, что коэффициенты корреляции данных моделей для

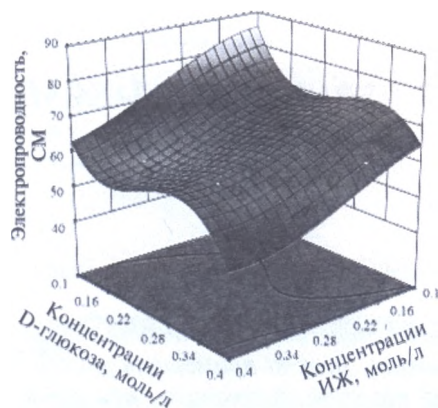


Рис. 5. Зависимость эквивалентной электропроводности системы ионная жидкость – моносахарид – вода от концентрации ИЖ и D-глюкозы при 298.15 К.

растворов L-арабинозы и D-глюкозы соответственно равны $R_L^2=0.95$ и $R_D^2=0.89$.

На рис. 4 и 5 видно неоднородное распределение функциональной зависимости значений электропроводности системы от независимых параметров. Можно предположить, что такое изменение электропроводности аналогично зависимости поведения вязкости системы от концентраций ионной жидкости и моносахарида.

– Из полученных зависимости вязкости от концентраций ионной жидкости и моносахарида установлено, что добавление моносахаридов различной концентрации увеличивает вязкость системы, что может быть связано с возрастанием ассоциации ионов.

– Установлено, что молярная электропроводность уменьшается с увеличением концентрации ионной жидкости и моносахарида.

– Рассчитанные значения изменения энергии Гиббса ассоциации показывают, что процесс ассоциации в водной системе ионная жидкость–сахарид является самопроизвольным, а также численные значения энергии Гиббса уменьшаются со снижением подвижности ионов

Библиографический список

1. Visser A.E., Swatloski R.P., e. a. // NATO Science Series, Springer, Dordrecht. Springer. Dordrecht. 2003. V. 92. DOI:10.1007/978-94-010-0127-4_8
2. Brennecke J.F., Maginn E.J. // Aiche J. 2001. V. 47. –

- P. 2384-2389. DOI:10.1002/AIC.690471102
3. Welton T. // Chemical reviews. 1999. V. 998. – P. 2071-2084. DOI:10.1021/cr980032t
- Kragl U., Eckstein M., Kaftzik N. // Current opinion in biotechnology. 2002. V. 136. – P. 565-571. DOI:10.1016/S0958-1669(02)00353-1
5. Riisager A., Fehrmanna R., e. a. // Topics in Catalysis. 2006. V. 40. – P. 91-102. DOI:10.1007/S11244-006-0111-9
6. Tao F.R., Song H.L., Chou L.J. // Carbohydr. Res. 2011. V. 346. – P. 58-63. DOI:10.1016/j.carres.2010.10.022
7. Soto A., Arce A., Khoshkbarchi, M.K. // Separation a. Purification Technol. 2005. V. 44. – P. 242-246. DOI:10.1016/J.SEPPUR.2005.01.013
8. Arce A., Rodriguez H., Soto A. // Green Chem. 2007. V. 9. – P. 247-253. DOI:10.1039/B611139D
9. Baltus R.E., Counce R.M., e. a. // Sep. Sci. Technol. 2005. V. 40. – P. 525-541. doi.org/10.1081/SS-200042513
10. Liu W., Ye C., e. a. // Tribol Lett. 2002. V. 13. – P. 81-85. doi.org/10.1023/A:1020148514877
11. Wang P., Zakeeruddin S.M., Moser J.E. // J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. – P. 13280-13285. DOI:10.1021/jp0355399
12. ajad S., Moghbeli M.R. // Coll. Polym. Sci. 2021. V. 299. – P. 1419-1437. DOI:10.1007/s00396-021-04864-z
13. Shekaari H., Kazempour A. // J. Solution Chem. 2011. V. 40. – P. 1582-1595. DOI:10.1007/s10953-011-9738-7
14. Shekaari H., Kazempour A. // Electrochim. Acta. 2012. V. 80. – P. 196-201. DOI:10.1016/j.electacta.2012.06.112
15. Remsing R.C., Hernandez G., e. a. // J. Phys. Chem. B. 2008. V. 112. – P.11071-11078. DOI:10.1021/jp8042895
16. Swatloski R.P., Spear S.K., e. a. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124(18). – P. 4974-4975. DOI:10.1021/ja025790m
17. Li, X., Li, H., e. a. // ACS Sustainable Chem. & Eng. 2019. V. 7. – P.19176-19184. DOI:10.1021/acssuschemeng.9b05159
18. Carneiro A.P., Rodriguez O., Macedo E.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. – P. 3424-3435. DOI:10.1021/IE3024752
19. Hassan E.R., Mutelet F., Pontvianne S. // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 476. – P. 2809-2816. DOI:10.1021/es303884n
20. Zhang H., Wu J., Zhang J., He J. // Macromolecules. 2005. V. 38. – P. 8272-8277. DOI:10.1021/ma0505676
21. Che Y.J., Xua X.P., e. a. // Fluid Phase Equilibria. 2012. V. 316. – P. 164-171. DOI:10.1016/j.fluid.2011.11.028
22. Montgomery D.C. Design and Analysis of Experiments. – 10th Ed. John Wiley & Sons, Inc. USA. 2019. – 688 p.