

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН**

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова
Кафедра химической и биохимической инженерии

Рахышева Шолпан Бекболатқызы

Исследование электрических свойств ионных жидкостей

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Специальность 6B05101 – «Химическая и биохимическая
инженерия»

Алматы 2025

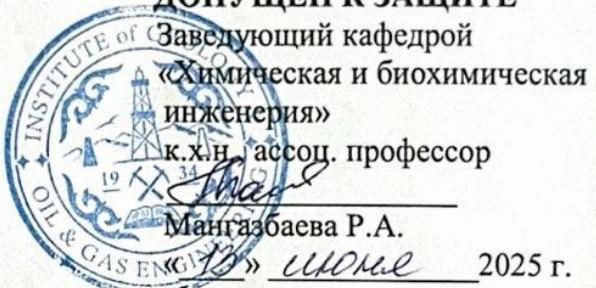
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова

Кафедра химической и биохимической инженерии

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ



ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: «Исследования электрических свойств ионных жидкостей»

6B05101 – Химическая и биохимическая инженерия

Выполнила

Рахышева Шолпан Бекболатқызы

Рецензент

Научный руководитель
PhD, ассоциированный
профессор

PhD, профессор

Кафедра биотехнологии, факультет
Биологии и биотехнологии КазНУ
им. Аль-Фараби

Акимбеков Н.Ш.

(Ф.И.О.)

Рафикова Х.С.

(Ф.И.О.)

«12» июнь 2025 г.

«12» июнь 2025 г.

Алматы, 2025 г.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

Институт Геологии и нефтегазового дела им. К.Турысова
Кафедра химической и биохимической инженерии

6B05101– Химическая и биохимическая инженерия

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«Химическая и биохимическая
инженерия»
к.х.н., ассоц. профессор

 Мангазбаева Р. А.

«13 » июнь 2025 г.

ЗАДАНИЕ
на выполнение дипломной работы

Обучающаяся Рахыпшева Шолпан Бекболатқызы

Тема: «Исследование электрических свойств ионных жидкостей»

Утверждена приказом проректора по академической работе № 26-П/Ө от 29 января 2025 г.

Срок сдачи законченной работы «26» мая 2025 г.

Исходные данные к дипломной работе: Синтез ионных жидкостей $[Emim][BF_4]$ и $[Bmim][PF_6]$, проведение измерений электропроводности при различных концентрациях и температурах, применение ИК-спектроскопии.

Краткое содержание дипломной работы: Работа направлена на исследование электрических свойств ионных жидкостей с анализом влияния температуры и концентрации.

а) *Литературный обзор:* Обзор включал анализ 24 научных источника.

б) *Исследовательская часть:* Описаны методики исследования.

в) *Результаты исследования, заключения и выводы:* Описаны результаты исследования, заключения и выводы.

Перечень графического материала: в работе предоставлены 11 рисунков и 4 таблицы.

Рекомендуемая основная литература: 24 научных источника

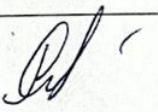
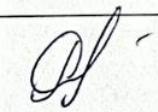
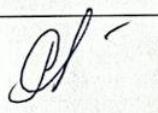
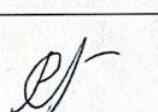
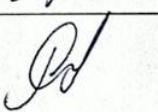
ГРАФИК

подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Обзор литературы	07.02.2025	Выполнено
Методика исследования	19.03.2025	Выполнено
Результаты исследования	20.04.2025	Выполнено
Заключение и выводы	30.04.2025	Выполнено

Подписи

консультантов и норм контролера на законченную дипломную работу с
указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты, Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Обзор литературы	Рафикова Х.С., PhD, ассоциированный профессор	07. 02. 2025	
Методика исследования	Рафикова Х.С., PhD, ассоциированный профессор	19.03.2025	
Результаты исследования	Рафикова Х.С., PhD, ассоциированный профессор	20.04.2025	
Заключение и выводы	Рафикова Х.С., PhD, ассоциированный профессор	30.04. 2025	
Нормоконтролер	Рафикова Х.С., PhD, ассоциированный профессор	11. 06. 2025	

Научный руководитель

 Рафикова Х.С.

подпись

Задание принял к исполнению обучающийся

 Рахышева Ш.Б.

подпись

Дата

« 72 » июня 2025 г.

АНДАТПА

Дипломдық жұмыс 35 беттен, 3 бөлімнен, 11 суреттен, 4 кестеден және 24 әдеби деректен тұрады.

Түйінді сөздер: иондық сұйықтықтар, электрлік қасиеттер, өткізгіштік, концентрация, температура, синтез әдістері.

Жұмыс мақсаты. Иондық сұйықтықтарды синтездеу және имидазолий катиондары негізінде иондық сұйықтықтардың электрлік қасиеттерін зерттеу.

Зерттеу нысандары - 1-этіл-3-метилимидазолий тетрафторборат [Эмим][BF₄] және 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторофосфат [BMIm][PF₆] негізіндегі иондық сұйықтықтар болып табылады.

Жұмыстың өзектілігі - жоғары электр өткізгіштік, төмен қаныққан бу қысымы және термиялық тұрақтылық сияқты бірегей физика-химиялық қасиеттеріне байланысты иондық сұйықтықтарды инновациялық электролиттер мен катализаторлар ретінде пайдалануға қызығушылықтың артуына байланысты.

Мақсатқа жету тәсілі - концентрация мен температураға байланысты кондуктометрияны пайдалана отырып, олардың электрлік қасиеттерін кейіннен зерттей отырып, қолданыстағы синтез әдістерін зерттеу мен талдауға негізделген.

Қойылған мақсатқа келесі міндеттерді шешу арқылы қол жеткізіледі:

1. Иондық сұйықтықтарды синтездеу әдісі мен оптимальды шарттарын таңдау.
2. Иондық сұйықтықтардың синтезі және сипаттамасы.
3. Концентрациялар мен температуралардың кең диапазонында меншікті және молярлық электр өткізгіштігін өлшеу және талдау.

Жұмыстың нәтижелері электрохимиялық құрылғыларда және катализдік процестерде қолдануға жарамды басқарылатын электрлік сипаттамалары бар иондық сұйықтықтарды алу мүмкіндігін көрсетті.

Жұмыстың маңыздылығы өнеркәсіпте және ғылымда энергияны үнемдейтін және экологиялық таза технологияларды дамытуға айтарлықтай үлес қоса алатын иондық сұйықтықтар негізінде жаңа материалдар мен технологияларды құрудың ғылыми негізін қамтамасыз етуде.

АННОТАЦИЯ

Дипломная работа состоит из 35 страниц, включает 3 раздела, 11 рисунков, 4 таблиц и список литературы из 24 источников.

Ключевые слова: ионные жидкости, электрические свойства, электропроводность, концентрация, температура, методы синтеза.

Цель работы – синтез ионных жидкостей и исследование электрических свойств ионных жидкостей на основе имидазолиевых катионов.

Объектами исследования являются ионные жидкости на основе 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат [Emim][BF₄] и 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфат [BmIm][PF₆].

Актуальность работы обусловлена возрастающим интересом к применению ионных жидкостей в качестве инновационных электролитов и катализаторов благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, таким как высокая электропроводность, низкое давление насыщенного пара и термическая стабильность.

Метод достижения цели основан на изучении и анализе существующих методов синтеза с последующим исследованием их электрических свойств с применением кондуктометрии в зависимости от концентрации и температуры.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

1. Подбор методики и оптимальные условия синтеза ионных жидкостей.
2. Синтез и характеристика ионных жидкостей.
3. Измерение и анализ удельной и молярной электропроводности в широком диапазоне концентраций и температур.

Результаты работы показали возможность получения ионных жидкостей с контролируемыми электрическими характеристиками, пригодными для применения в электрохимических устройствах и процессах катализа.

Значимость работы заключается в предоставлении научного обоснования для создания новых материалов и технологий на основе ионных жидкостей, что может существенно способствовать развитию энергоэффективных и экологически безопасных технологий в промышленности и науке.

ABSTRACT

This thesis consists of 35 pages, including 3 sections, 11 figures, 4 tables, and a bibliography comprising 24 references.

Key words: ionic liquids, electrical properties, electrical conductivity, concentration, temperature, synthesis methods.

The aim of this thesis - synthesis of ionic liquids and investigation of the electrical properties of ionic liquids based on imidazolium cations.

The objects of the study are ionic liquids based on 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [Emim][BF₄] and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [BMIm][PF₆].

The relevance of the research is due to the growing interest in the use of ionic liquids as innovative electrolytes and catalysts thanks to their unique physical and chemical properties, such as high electrical conductivity, low saturated vapor pressure, and thermal stability.

The method for achieving based on the study and analysis of existing synthesis methods, followed by research into their electrical properties using conductometry depending on concentration and temperature.

Research tasks:

1. Selection of methods and optimal conditions for the synthesis of ionic liquids.
2. Synthesis and characterization of ionic liquids.
3. Measurement and analysis of specific and molar electrical conductivity over a wide range of concentrations and temperatures.

The results demonstrated the possibility of obtaining ionic liquids with controlled electrical characteristics suitable for use in electrochemical devices and catalytic processes.

The significance of this research lies in providing a scientific basis for the creation of new materials and technologies based on ionic liquids, which could significantly contribute to the development of energy-efficient and environmentally friendly technologies in industry and science.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
1 Литературный обзор	10
1.1 Ионные жидкости: общая характеристика	10
1.2 Методы синтеза ионных жидкостей	12
1.3 Области применения ионных жидкостей	15
1.4 Электрические свойства ионных жидкостей	18
2 Экспериментальная часть	22
2.1 Материалы и реагенты	22
2.2 Исследовательская часть	22
2.2.1 Синтез 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат [Emim][BF ₄]	22
2.2.2 Синтез 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфат [BMIm][PF ₆]	24
2.2.3 Исследование синтезированных ионных жидкостей методом ИК-спектроскопии	24
2.2.4 Изучение удельной электропроводности (k) с использованием кондуктометра Metrohm 856 Conductivity Module with Touch Control	25
3 Результаты и обсуждения	27
3.1 Результаты и характеристика ИЖ [Emim][BF ₄] и [BMIm][PF ₆] на ИК-спектроскопии	27
3.2 Влияние концентрации на электропроводность ионных жидкостей	28
3.3 Расчет молярной проводимости ИЖ и анализ зависимости молярной проводимости от концентрации	30
3.4 Влияние температуры на электропроводность ионных жидкостей	31
Заключение	33
Список использованных источников	34

ВВЕДЕНИЕ

Ионные жидкости представляют собой относительно новый и уникальный класс химических соединений, которые отличаются наличием полностью ионного состава и способностью оставаться в жидком состоянии при температурах ниже 100 °С. В отличие от традиционных жидких растворителей, таких как вода или органические растворители, ионные жидкости состоят исключительно из ионов – катионов и анионов, благодаря чему обладают рядом особенных и часто уникальных физико-химических свойств.

Среди наиболее примечательных свойств ионных жидкостей можно выделить крайне низкое давление насыщенного пара, что делает их практически нелетучими и существенно безопаснее в использовании по сравнению с традиционными растворителями. Их термическая стабильность часто превосходит аналогичные параметры привычных органических жидкостей, что позволяет применять их в условиях высоких температур без значительного разложения.

Ключевой особенностью ионных жидкостей является их способность демонстрировать высокую ионную проводимость, что напрямую связано с наличием подвижных ионов в их структуре. Это свойство открывает широкие перспективы для использования ионных жидкостей в электрохимических системах, таких как аккумуляторы, суперконденсаторы, топливные элементы и различные электрохимические датчики.

Помимо электрохимических применений, ионные жидкости широко исследуются в качестве инновационных растворителей и катализаторов в органическом синтезе, поскольку способны растворять разнообразные соединения и создавать благоприятные условия для проведения химических реакций. Их универсальность обусловлена возможностью точной «настройки» свойств путем изменения структуры ионов, входящих в их состав.

В научной и технической практике продолжается активное изучение ионных жидкостей, направленное на выявление новых областей применения, оптимизацию существующих технологий и создание экологически чистых и эффективных производственных процессов. Благодаря многообразию доступных катионов и анионов, возможностям модификации свойств и высокой стабильности, ионные жидкости становятся незаменимым инструментом в современной химической технологии и электрохимии.

1 Литературный обзор

1.1 Ионные жидкости: общая характеристика

Ионными жидкостями (ИЖ) обычно называют соли, имеющие температуру плавления ниже 100 °C. Такие соединения состоят исключительно из ионов, причём, как правило, содержат громоздкий органический катион и неорганический или органический анион. Благодаря большому размеру и несимметричности хотя бы одного из ионов взаимодействие между ионными слоями ослабевает, кристаллическая решётка нарушается и вещество остаётся жидким при комнатной температуре. Например, на рис. 1 показано, что обычная соль NaCl при 27 °C является твёрдым кристаллическим веществом (температура плавления около 801 °C), тогда как ионная жидкость 1-бутил-3-метилимидазолий бис (трифторметилсульфонил) имид [BMIM]NTf₂ при той же температуре находится в жидком состоянии [1].



Рисунок 1 - Поваренная соль NaCl (слева) и ионная жидкость [BMIM]NTf₂ (справа) при температуре 27 °C; ИЖ остаётся жидкой при комнатной температуре, в отличие от типичной неорганической соли (NaCl)

К типичным катионам ИЖ относятся замещённые аммоний, фосфоний, сульфоний, а также гетероциклические катионы – имидазолий, пиридиний, пирролидиний и др. [1]. Распространённые анионы – галогениды (Cl⁻, Br⁻), сложные анионы типа BF₄⁻, PF₆⁻, CF₃SO₃⁻ (трифлат), [(CF₃SO₂)₂N]⁻ (бис(трифторметилсульфонил)имид, часто обозначаемый NTf₂), а также ацетат, AlCl₄⁻, N(CN)₂⁻ (дицианамид) и многие другие. Таким образом, возможна комбинация практически любого большого органического катиона с любым подходящим анионом; это обуславливает многообразие ионных жидкостей и настраиваемость их свойств под нужды конкретных задач.

Ионные жидкости выделяются рядом уникальных свойств. В первую очередь они практически не имеют давления насыщенного пара – т.е.

практически не испаряются при комнатной температуре. Это выгодно отличает ИЖ от летучих органических растворителей с точки зрения экологии и безопасности (их часто относят к «зелёным» растворителям). Кроме того, ИЖ обычно термически стабильны (не разлагаются до ~ 300 – 400 °C) [2], обладают сравнительно высокой ионной проводимостью (об этом подробнее в разд. 1.4) и широким электрохимическим окном – диапазоном потенциалов, при которых не происходит разложения жидкости. В то же время, из-за кулоновских взаимодействий, ИЖ характеризуются высокой вязкостью и плотностью по сравнению с молекулярными растворителями [3]. Многие чистые ИЖ – вязкие жидкости от бесцветного до бледно-жёлтого цвета, иногда похожие на растительное масло или расплавленный сахар.

В таблице 1 приведены сравнительные данные физических свойств некоторых типичных представителей ИЖ. Как правило, введение более крупного и фторсодержащего аниона приводит к снижению температуры плавления (например, $[\text{BMIM}] \text{BF}_4$ плавится около -70 °C, а $[\text{BMIM}] \text{PF}_6$ – при ~ -8 °C [4]) и к повышению гидрофобности, но сопровождается ростом плотности и заметным увеличением вязкости жидкости [3]. Так, 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат ($[\text{BMIM}] \text{PF}_6$) – одна из первых, изученных ИЖ – имеет плотность $\sim 1,37$ г/см³ и кинематическую вязкость порядка 300 сП при 25 °C, что значительно превышает вязкость воды ($\sim 0,9$ сП) или ацетонитрила ($\sim 0,4$ сП). Замена аниона PF_6^- на более гибкий бис(трифлимида) NTf_2^- приводит к резкому уменьшению вязкости: для $[\text{BMIM}] \text{NTf}_2$ она составляет всего ~ 50 сП при 25 °C при плотности около 1,44 г/см³ [5]. Снижение вязкости связано с делокализацией заряда и меньшим водородным связыванием в анионе NTf_2^- , что облегчает движение ионов. С другой стороны, протонные ионные жидкости, получаемые нейтрализацией органических аминов (см. разд. 1.2), нередко обладают меньшей вязкостью, чем аprotонные: например, этиламмония нитрат (EAN) при 25 °C имеет вязкость около 36,5 сП [6], сходную с вязкостью глицерина, и проводимость ~ 20 мСм/см благодаря подвижности протононосителя.

Таблица 1. Физико-химические свойства некоторых ионных жидкостей

Ионная жидкость (катион/анион)	Тпл, °C	Плотность, г/см ³ (25 °C)	Вязкость, сП (25 °C)
1-бутил-3-метилимидазолий тетрафтороборат $[\text{BMIM}] \text{BF}_4^-$	-71	1,37	1,20
1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат $[\text{BMIM}] \text{PF}_6^-$	-8	1,44	310
1-бутил-3-метилимидазолий бис(трифлимида) $[\text{BMIM}] \text{NTf}_2^-$	-4	1,44	48,8
Этил аммония нитрат (протонная ИЖ EAN) $[\text{EtNH}_3^+] \text{NO}_3^-$	9–12	1,26	IoLiTec

Примечание: температура плавления (Тпл) дана для чистых безводных веществ; многие ИЖ способны сильно переохлаждаться, оставаясь жидкими значительно ниже Тпл (стеклообразование вместо кристаллизации).

Плотность приведена при 20–25 °C; с ростом температуры она обычно монотонно уменьшается примерно линейно. Вязкость сильно зависит от температуры: повышение температуры на каждые 10 °C может уменьшить вязкость ИЖ в 1,5–2 раза [7].

По природе ионов выделяют несколько групп ионных жидкостей [1]:

(1) с полностью органическим катионом и неорганическим анионом (как большинство примеров в табл. 1);

(2) с неорганическим катионом и органическим анионом (реже, например, тетрахлорферрат(III) 1-этил-3-метилимидазолия);

(3) полностью органические ИЖ (редки, например, диалкилимидаэолий карбоксилаты);

(4) полностью неорганические ИЖ (расплавы солей металлов, например, $[NH_4]NO_3$ плавится при ~140 °C, а эвтектические смеси солей – при ещё более низкой температуре).

Отдельно выделяют *хиральные* ИЖ, имеющие оптически активные ионы, и *металлодержащие* ИЖ, в состав которых входит комплексный ион металла (подробнее см. [8]). Особый интерес представляют *глубоко эвтектические растворители* (DES), близкие по свойствам к ИЖ; они образуются смешением твёрдых солей или соединений (например, халидов холиния с карбоновыми кислотами) и обладают пониженной температурой плавления за счёт образования комплекса ионов и молекул [9]. Однако, в отличие от классических ИЖ, DES обычно содержат помимо ионов молекулярные компоненты и поэтому не всегда классифицируются как «настоящие» ионные жидкости.

1.2 Методы синтеза ионных жидкостей

Синтез и очистка ионных жидкостей – важная практическая задача, так как даже следовые примеси (например, воды или галогенидов) могут сильно влиять на свойства ИЖ. Существует несколько основных подходов к получению ИЖ [1]. Ниже рассматриваются четыре метода:

- 1) прямое алкилирование (кватернизация) гетероатомов;
- 2) протонирование (нейтрализация кислотой);
- 3) обмен анионов (метатезис);
- 4) синтез ИЖ с помощью комплексообразования (на примере реакций с кислотами Льюиса).

Для иллюстрации особое внимание уделяется получению двух конкретных солей, важных в каталитических и электрохимических исследованиях: комплекса хлорида палладия с ферrocенилфосфиновыми лигандами и 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфата.

(1) Кватернизация (алкилирование) гетероатомов. Данный метод является одним из наиболее распространённых для синтеза *апротонных* ИЖ с органическим катионом. Суть его заключается в реакции нуклеофильного присоединения по механизму SN_2 : нейтральное основание (как правило, третичный амин, фосфин или гетероцикл) алкилируют органическим электрофилом (например, алкилгалогенидом или диалкилсульфатом) [1]. В

результате образуется четвертичная соль – ионная жидкость с нужным органическим катионом и промежуточным анионом. Чаще всего в качестве электрофила используют галогеноалканы (например, 1-хлорбутан, 1-бромбутан) [1], либо диметил- или диэтилсульфат, метилтрифлат и т.п. (чтобы избежать появления галогенида в продукте). Примером первой стратегии служит получение *1-бутил-3-метилимидазолий бромида* [BMIM]Br реакцией 1-метилимидазола с бромбутаном при нагревании. Реакция экзотермична, протекает в отсутствие растворителя или в мягких условиях (ацетон, 50–60°C), с выходом >90%. Затем [BMIM]Br может быть превращён в другие соли обменом анионов (см. метод 3 ниже). Пример второй стратегии – одностадийный синтез *1-бутил-3-метилимидазолий бисульфата* [BMIM]HSO₄ при алкилировании 1-метилимидазола диметилсульфатом: при этом образующийся катион [BMIM]⁺ сразу сопряжён с анионом метилсульфата (HSO₄⁻), а летучий побочный продукт – диметиловый эфир. Аналогично, алкилированием триэтиламина 1-бромбутаном получают четвертичную соль бромид бутилтриэтиламмония [BuNEt₃]Br [10], которая затем служит прекурсором для синтеза различных ИЖ на основе катиона BuNEt₃⁺ (метод 3 ниже). Следует отметить, что кватернизация с использованием фторсодержащих алкильных агентов (например, трифлатов) напрямую не подходит для аминов – фторсодержащие анионы при таких условиях отщепляются [1], поэтому их вводят либо через метатезис, либо используют подход (4).

(2) Протонирование (нейтрализация кислоты). Этот метод применяется для получения *протонных* ионных жидкостей – катионов типа RNH₃⁺, R₂NH⁺ и т.д. Он предельно прост: органическое основание (аммиак, амин, гетероциклический азол и пр.) нейтрализуется эквивалентным количеством кислоты. Если образующаяся соль имеет достаточно низкую температуру плавления, она рассматривается как ионная жидкость. Классический пример – синтез *нитрата этиламмония* EtNH₃NO₃ (ЭАН) реакцией этиламина с разбавленной азотной кислотой. Полученный продукт [EtNH₃]NO₃ плавится при 12 °C и был первым описанным представителем ИЖ (Вальден, 1914). Протонирование гетероциклов даёт соответствующие имидазолиневые, пиридиневые и другие соли. Например, 1-метилimidazol можно протонировать концентрированной метансульфоновой кислотой, получив *метансульфат 1-метил-3-мидазолия* [HMIM]CH₃SO₃ – эту ИЖ применяют как высокотемпературный протонный проводник в топливных элементах. Метод нейтрализации часто даёт ИЖ, более гидрофильные, чем аprotонные аналоги, и способные образовывать развитую сеть водородных связей (например, ЭАН смешивается с водой во всех отношениях). Заметим, что протонные ИЖ обычно имеют более узкое электрохимическое окно из-за возможности окислительно-восстановительных процессов с участием протоны, но зато могут проявлять *суперпроводимость* за счёт механизма Гrottусса (переноса протона между молекулами) [8].

(3) Обмен анионов (метатезис). Данный подход применяется для замены промежуточного аниона (например, галогенида) на требуемый анион ИЖ [1]. В случае, если четвертичная соль-прекурсор растворима в воде или другом

растворителе, её смешивают с эквимольным количеством соли, содержащей нужный анион, либо с соответствующей кислотой. При выборе нерастворимого побочного продукта процесс упрощается – например, добавление AgBF_4 к раствору $[\text{BMIM}] \text{Br}$ приводит к образованию нерастворимого AgBr (выпадает осадок) и целевой $[\text{BMIM}] \text{BF}_4^-$ в растворе. Альтернативно можно использовать сильную кислоту, которая переведёт исходный анион в легко удаляемую летучую форму: так, добавлением избытка гексафторфосфорной кислоты к 1-бутил-3-метилимидазолий бромиду получают *1-бутил-3-метилимидазолий гексафторфосфат* $[\text{BMIM}] \text{PF}_6^-$ с выходом ~100%, при этом побочный HBr удаляется из органической фазы в виде водного раствора. Именно таким способом был впервые синтезирован $[\text{BMIM}] \text{PF}_6^-$, одна из наиболее изученных ИЖ.

Следует учитывать, что метод метатезиса требует тщательной отмычки продукта от примесей (например, следов кислот или солей) и сушки. Для удаления галогенид-аниона широко используют *ионный обмен на твердых матрицах* («сухой метод») – пропускание раствора через колонку с ионообменной смолой, содержащей нужные противоионы. Например, $[\text{BMIM}] \text{Cl}$ можно пропустить через катионит, насыщенный NTf_2^- , и получить $[\text{BMIM}] \text{NTf}_2^-$ без посторонних примесей. Важное преимущество метода обмена – его универсальность: почти любой анион можно ввести в ИЖ, начиная от удобного прекурсора (четвертичного галогенида или метилсульфата). Так, вышеупомянутый $[\text{BuNEt}_3] \text{Br}$ легко превращается реакцией обмена в $[\text{BuNEt}_3] \text{BF}_4^-$, $[\text{BuNEt}_3] \text{PF}_6^-$ или $[\text{BuNEt}_3] \text{N}(\text{CN})_2^-$ [10]. Эти соли бутилтриэтиламмония оказались твёрдыми веществами с температурой плавления выше комнатной, однако их эвтектические смеси плавятся при низкой температуре и могут служить ионными жидкостями для электрохимических исследований (например, в работах предлагаются смеси $[\text{EtNH}_3]^+ \text{NO}_3^-$ с солями $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ для аккумуляторов). В целом, метод обмена анионов считается простым и безопасным, однако требует удаления побочных продуктов (осадка или летучей кислоты) и часто даёт целевой продукт в виде раствора, из которого его нужно выделить выпариванием растворителя.

(4) Синтез ИЖ с участием кислот Льюиса (комплексообразование). Особый класс ионных жидкостей – *металлодержащие ИЖ*, получаемые в результате координации металлических анионов или катионов. Наиболее известный пример – хлор-алуминийсодержащие ИЖ: при смешении хлорида 1-этил-3-метилимидазолия ($[\text{EMIM}] \text{Cl}$) с трихлоридом алюминия (AlCl_3) в молярном соотношении 1:1 образуется жидкая соль $[\text{EMIM}]^+ [\text{AlCl}_4]^-$, а при избытке AlCl_3 (соотношение 1:2) – ионная жидкость на основе комплексного аниона Al_2Cl_7^- . Эти *хлор-алуминиевые* ИЖ были среди первых комнатнотемпературных ИЖ, исследованных в 1980-х, и проявили себя как удобные неводные электролиты для электрохимического осаждения алюминия. Аналогично можно получать ИЖ и с другими комплексными анионами металлов (GaCl_4^- , SnCl_5^- , FeCl_4^- и т.д.) путём смешения соответствующих халькогенидов металлов с органическими галидными солями [8].

Другой вариант – синтез ИЖ, где комплексный металл – часть катиона. В этом случае за основу берётся существующий комплекс металла с органическим лигандом, который в присутствии подходящего реагента превращается в соль. Например, комплекс дихлорид бис(дифенилфосфин)ферроценпалладия(II) ($\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$) при взаимодействии с иодметаном подвергается *кватернизации* координированных фосфиновых групп, приводя к образованию катионного комплекса $[\text{Pd}(\text{dppf-Me})_2]\text{Cl}_2^-$ – анион в котором представлен хлоридом. Если получить аналогичный комплекс с непарным числом хлорид-ионов (например, используя $\text{Pd}(\text{II})$ и монофосфиновый лиганд с одной свободной фосфиновой группой), то возможен выход на катионную структуру $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$, которая будет вести себя как ионная жидкость при достаточно громоздких лигандах. В частности, синтезирован комплекс хлорид (*1-диамантанофосфино-1'-дифенилфосфиноферроцен*) палладия(II), обладающий ионными свойствами. Его получают в несколько стадий: сперва литирование ферроцена позволяет присоединить дифенилхлорфосфин и диамантанофосфин к разным циклопентадиенильным кольцам, формируя смешанный бифосфиновый лиганд, который затем координируют к PdCl_2 . В присутствии подходящего реагента (например, AgBF_4) один хлорид-ион удаляется, образуя конечный продукт – $[\text{Pd}(\text{L-L})\text{Cl}]\text{BF}_4^-$, представляющий собой ионную пару. Данный комплекс (партия № 65 от 10.02.2024, 0.5 кг) – твёрдое вещество, но растворяясь, полностью диссоциирует на ионы и может рассматриваться как металлсодержащая ионная жидкость. Его структурная формула содержит громоздкий катион на основе палладия(II) с координированным ферроцилфосфиновым лигандом и относительно небольшой противоион BF_4^- . Такие соединения перспективны как катализитические системы (см. разд. 1.3) [11].

Отметим, что помимо вышеперечисленных основных подходов разрабатываются и другие методы синтеза ИЖ – например, электрохимические методы (анодное растворение металлов в присутствии органических солей для получения металлсодержащих ИЖ), а также непрерывные поточные технологии синтеза в миксерных реакторах [12]. В промышленности стремятся к безотходным методам, исключающим применение летучих растворителей и образование токсичных побочных продуктов. Так, фирмой Solvent Innovation запатентован и реализован процесс получения ИЖ под торговым названием EcoEng 212, в котором единственным побочным продуктом является этанол – это указывает на использование диэтилкарбоната или этилатов для алкилирования, что полностью устраняет галогенсодержащие отходы.

1.3 Области применения ионных жидкостей

Благодаря своим уникальным свойствам (нелетучесть, широкое жидкое состояние, ионная проводимость, термоустойчивость и др.) ионные жидкости нашли применение во многих областях химии и техники. Ниже перечислены ключевые направления использования ИЖ с конкретными примерами.

ИЖ широко используются как неводные электролиты в различных электрохимических устройствах: суперконденсаторах, литий-ионных и натрий-

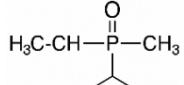
ионных аккумуляторах, электрохимических сенсорах, топливных элементах. Например, имидазолийные ИЖ (такие как [BMIM]PF₆, [BMIM]BF₄, [BMIM]NTf₂) применяются в качестве электролита в сверхконденсаторах (двойнослойных конденсаторах) вместо традиционных органических растворителей на основе ацетонитрила. Это повышает безопасность и расширяет рабочий температурный диапазон. В работе [2] показано, что емкостные характеристики алюминиевых электродов в [BMIM]BF₄ и [BMIM]NTf₂ превосходят таковые в ацетонитриле, особенно при повышенной температуре. Ионные жидкости на основе четвертичных аммоний (например, [EMIM]BF₄) исследуются как *ионные добавки* в литий-ионных батареях: добавка ~10% ИЖ к карбонатному электролиту повышает стабильность и улучшает перенос заряда при низких температурах. Также изучаются полностью ИЖ-электролиты с растворёнными солями LiBF₄, LiTFSI для литиевых аккумуляторов – так называемые «двух-» и «многоионные» системы, где помимо ионов самой ИЖ переносятся ионы металла (Li⁺, Na⁺). Такие *гибридные электролиты* (иногда называемые «5-ионными» системами, т.к. содержат несколько типов катионов и анионов) сочетают негорючесть и широкий диапазон температур ИЖ с высокой ионной проводимостью солевых расплавов.

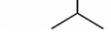
Перспективно применение ИЖ в *топливных элементах*: протонопроводящие ИЖ (например, смеси [HMIM]HSO₄ с ортофосфорной кислотой) служат электролитом в безводных мембранных топливных элементах, работоспособных при 120–180 °C, где традиционные тефлоновые мембранны (Nafion) уже недерживают воду. Ионные жидкости также применяются как электролиты в электрохимических сенсорах (например, кислородных, хлорных), позволяя создавать *компактные сенсоры без жидкого электролита*, у которых ИЖ иммобилизована в пористом матрице и не испаряется. Стабильность ИЖ к сильным электрическим полям (высокое напряжение пробоя ~ >4 В) и температурам делает их кандидатами на роль диэлектриков в конденсаторах, жидких изоляторах в электрооборудовании, теплоносителях для электроохлаждения мощных систем и др.

Применение ионных жидкостей как *реакционных сред* в органическом синтезе – одно из первых и самых разветвлённых направлений их использования [13]. ИЖ выступают в роли негорючих, термостабильных растворителей, способных растворять широкий круг органических и неорганических веществ. Многие реакции (алкилирования, ацилирования, гидрирование, перегруппировки и др.) успешно проводятся в ИЖ вместо летучих растворителей, что снижает выбросы ЛОС и облегчает выделение продуктов. Так, классическим примером является *процесс BASIL* (Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids) компании BASF: в реакции ацилирования *гидрохлорид пиридина* (побочный продукт) связывается до образования ионной жидкости [N- этилпиридиний]Cl, которая образует *отдельную фазу* и легко отделяется, позволяя выделить целевой продукт с высокими выходами [1]. Этот процесс внедрён промышленно для производства алкилированных карбамидов, показав 80% снижение затрат. В лабораторной практике ИЖ широко используют в

биназных катализитических системах: металлические комплексы-катализаторы (например, комплексы Ru, Pd) растворяют в полярной ИЖ, а субстрат – в органической фазе; после реакции фазы разделяют, возвращая катализатор в ИЖ-фазу, пригодную для повторного использования. Подобным образом ведут катализ *переходным металлом в ИЖ* при реакциях гидрирования, окисления, кросс-сочетания. Например, комплекс хлорида палладия с фероценилфосфиновым катионом (упомянутый в разд. 1.2) применяется как гомогенный катализатор в реакциях Сузуки и Сончагаширы в ИЖ [BMIM]BF₄: такая система эффективно проводит реакцию, а после добавления воды катализатор возвращается в ИЖ-фазу, отделяясь от органических продуктов. Кроме того, сами ИЖ могут выступать *катализаторами или со-катализаторами*. В реакции алкилирования изобутана хлорметаном хлорид алюминия, растворённый в ИЖ на основе хлоридового аниона, образует катализитически активный переносчик карбкатионов («жидкий суперкислотный катализатор») [8]. Ионные жидкости на основе хлоридов цинка, железа, меди используются как Lewis-кислотные катализаторы в ацетилировании, Фридель-Крафтсовских реакциях, изомеризации олефинов. В биокатализе ИЖ применяются как среды для реакций с участием ферментов – было показано, что липазы и некоторые оксидоредуктазы сохраняют активность в гидрофобных ИЖ (например, [BMIM]PF₆) и позволяют проводить стереоселективные превращения, эстерификацию, когда субстраты нерастворимы в воде [13].

Экстракция и разделение веществ. Ионные жидкости открыли новые возможности в процессах жидкостной экстракции. За счёт гибкости строения их можно «подстроить» под конкретную задачу, добившись высокой селективности



разделения. Так, ИЖ на основе аниона  эффективно экстрагируют тяжёлые и цветные металлы из водных растворов, образуя ионные ассоциации в органической фазе. В гидрометаллургии ионов редкоземельных металлов применяются *смеси ИЖ с растворителями*: например, добавка 5% триоктилметиламмоний нитрата $[N_8,8.8_1^+]NO_3^-$ к керосину существенно повышает коэффициент извлечения U(VI) и Pu(IV) по сравнению с традиционной нитратной экстракцией. В газовой хроматографии ИЖ используются как стационарная фаза для разделения сложных смесей – благодаря неулетучести их можно наносить на колонку, а подбирая катион/анион, можно изменять полярность фазы и селективность разделения [14]. Отдельное направление – *абсорбция газов* с помощью ИЖ. Поскольку ИЖ практически не испаряются, их можно применять для поглощения и хранения газов, например, диоксида углерода: было показано, что одна молекула [BMIM][AcO] (ацетат) химически связывает до 0,5 молекулы CO₂, образуя карбоксилат, а ИЖ с анионом иттрия способны абсорбировать до 40 л CO₂ на 1 л жидкости при умеренном давлении. Такие системы рассматриваются для улавливания CO₂ из дымовых газов электростанций как более энергоэффективная альтернатива этаноламинам. Другой пример – *обезвоживание газов* (осушка): ИЖ типа [BMIM]BF₄ и [EMIM]acetate обладают

высокой гигроскопичностью и используются для удаления водяных паров из потоков природного газа и воздуха; поглощённая вода затем отгоняется нагреванием ИЖ.

Другие применения. В ядерной промышленности исследуются ИЖ как среда для переработки отработавшего ядерного топлива – в них растворяются актиниды и лантаноиды, а затем электрическим током металлы осаждаются на катод. В металлургии расплавов ИЖ предлагаю использовать для электроосаждения реактивных металлов (Al, Mg, Ti) при менее высоких температурах, чем в расплатах солей (например, Al успешно осаждается из [EMIM]Al₂Cl₇ при 100 °C). Ионные жидкости нашли применение в анализе: например, в масс-спектрометрии разработаны *матрицы на основе ИЖ* для мягкой ионизации (MALDI), представляющие собой смесь солей, которая заменяет собой классические кристаллические матрицы и даёт более равномерное испарение/анализ образца [15]. В химии высокочистых веществ ИЖ применяются для глубокой очистки соединений – за счёт высокого донорно-акцепторного сродства они способны селективно удерживать примеси (например, ионные жидкие соли на основе Crown-эфиров удаляют щелочные металлы из органических растворов до уровня ppb). Наконец, разрабатываются *полимерные ионные жидкости* и композиты на их основе – твердые или гелеобразные материалы, обладающие ионной проводимостью. Они перспективны для создания *ионных проводников* в электронике (например, твердых протонных мембран для топливных элементов нового поколения, где полимерный ИЖ обеспечивает проводимость H⁺ при отсутствии воды).

1.4 Электрические свойства ионных жидкостей

Одной из важных характеристик ионных жидкостей является их способность проводить электрический ток за счёт переноса заряженных частиц (ионов). К основным электрическим свойствам ИЖ относятся ионная (электрическая) проводимость, диэлектрическая проницаемость и подвижность ионов (связанная с диффузией). Рассмотрим эти свойства подробнее.

Проводимость (удельная электропроводность) характеризует способность жидкости переносить электрический ток под действием электрического поля. В случае ИЖ переносчиками заряда выступают собственные катионы и анионы (в отличие от, например, растворов солей, где переносчиками служат растворённые ионы, а растворитель не проводит ток). Удельная электропроводность κ обычно выражается в Сименсах на сантиметр (См/см) или миллисименсах на сантиметр (мСм/см). Значения κ для ионных жидкостей при 25 °C обычно лежат в диапазоне 0,1–10 мСм/см (что на 2–3 порядка ниже, чем у водных растворов электролитов, но сопоставимо с безводными растворами солей в органических растворителях) [2]. Величина κ сильно зависит от температуры: с ростом T проводимость резко возрастает, подчиняясь закону Аррениуса или эмпирическому уравнению Вогеля-Фульчера-Таммана (VFT). В стеклообразующемся состоянии (при низких T) κ падает экспоненциально; при высоких T в жидкой фазе её рост замедляется. Температурная зависимость часто

представляют в виде графика в координатах $\log(\kappa) - 1/T$ либо $\log(\kappa \cdot \eta) - 1/T$ (где η – вязкость, для анализа отклонения от закона Вальдена).

На рисунке 2 приведены экспериментальные зависимости электропроводности от температуры для трёх ИЖ с общим катионом [BMIM]⁺: (I) [BMIM]NTf₂, (II) [BMIM]OTf (трифлат) и (III) [OMIM]OTf (омим – 1-октил-3-метилимидазолий). Видно, что во всём диапазоне температур проводимость увеличивается с ростом T . При 25 °C значения κ составляют порядка 0,3–0,7 мСм/см для этих жидкостей. Ионная жидкость с более коротким алкильным заместителем и менее координирующим анионом (I: [BMIM]NTf₂) обладает наибольшей проводимостью при низких T (за счёт низкой вязкости), однако у неё выше энергия активации переноса (≈ 26 кДж/моль при 25 °C), поэтому при повышении температуры κ_I растёт медленнее, чем у (II). В результате при $T > 90$ °C [BMIM]OTf (II) догоняет и перегоняет по проводимости [BMIM]NTf₂ (I). Для [OMIM]OTf (III) наблюдаются самые низкие значения κ вследствие большей вязкости из-за длинного алкильного радикала; однако с ростом T эта жидкость тоже достигает проводимости ~ 20 мСм/см при 150 °C. Экспериментально наблюдается, что энергия активации электропроводности E_κ у всех ИЖ уменьшается с ростом температуры – например, для (II) падает с ~ 28 кДж/моль (при 25 °C) до ~ 14 кДж/моль (при 150 °C) [17], что указывает на облегчение подвижности ионов в разреженной жидкой фазе.

Разброс значений проводимости у различных классов ИЖ связан в основном с разницей в вязкости и степени ионной ассоциации. Протонные ИЖ обычно имеют более высокую κ , чем аprotонные с тем же анионом, благодаря механизму протонной проводимости (скачкообразной передаче протона между молекулами кислоты и основания). Например, упомянутый EAN при 20 °C имеет $\kappa \sim 20,3$ мСм/см [6] – на порядок выше, чем у большинства аprotонных ИЖ при той же температуре. Однако с повышением T прирост проводимости у протонных ИЖ меньше из-за нарастающей диссоциации водородных связей, поэтому при 100 °C различия сглаживаются. Ароматические органические катионы (имидазолий, пиридиний) обычно дают более высокую проводимость, чем алифатические четвертичные аммоний/фосфоний – последние чаще обладают большей вязкостью из-за гибкости и разветвлённости алкильных цепей. Среди анионов наибольшую электропроводность обеспечивают делокализованные моноанионы: [NTf₂]⁻, [BF₄]⁻, [CF₃SO₃]⁻. Многоатомные анионы с повышенной вязкостью (например, [C₄F₉SO₃]⁻, карбоксилаты) снижают κ . Наличие водорода на катионе (протонированные ИЖ) способствует образованию ионных пар и кластеров, что может понижать эффективную концентрацию свободных ионов и проводимость.

Статическая диэлектрическая проницаемость (ϵ_0) отражает способность среды экранировать внешнее электрическое поле за счёт поляризации. Для обычных молекулярных растворителей ϵ_0 характеризует их полярность (например, вода ~ 80 , ацетонитрил ~ 37 , хлороформ ~ 4). Измерение ϵ_0 ионных жидкостей затруднено из-за их электропроводности – на низких частотах они экранируют поле путем переноса заряда (то есть короткозамыкают конденсатор).

Зависимость электропроводности ионных жидкостей от температуры

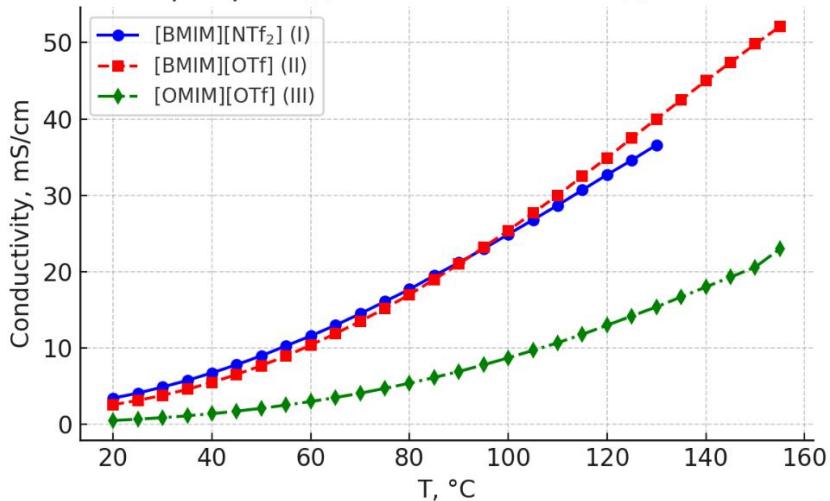


Рисунок 2 - Зависимость удельной электропроводности κ (в мСм/см) от температуры для трёх имидазолийных ионных жидкостей: (I) [BMIM]NTf₂, (II) [BMIM]OTf и (III) [OMIM]OTf. Экспериментальные точки взяты из работы

Тем не менее, с помощью ВЧ-диэлектрической спектроскопии с экстраполяцией к нулевой частоте удалось определить истинные статические ϵ_0 ряда ИЖ. Оказалось, что большинство аprotонных ИЖ относятся к *умеренно полярным* растворителям с $\epsilon_0 \sim 10\text{--}15$. Например, для [BMIM]BF₄ и [BMIM]PF₆ получены значения $\epsilon_0 \sim 11\text{--}12$, для [EMIM]NTf₂ ~ 13, а введение более полярного аниона этилсульфата [EtSO₄] – повышает ϵ_0 до ~15–18. Диэлектрическая проницаемость слабо зависит от катиона (при сходном анионе) и в большей степени – от поляризуемости и основности аниона. Протонные ИЖ, как правило, имеют более высокое эффективное ϵ из-за возможности ориентационной поляризации связанных молекул и переносов протона. Иногда вместо ϵ_0 используют косвенные меры полярности ИЖ: параметры сольватохромных индикаторов, постоянную Дебая на гигагерцовых частотах, коэффициенты распределения пробных соединений и др. [14]. Эти методы показывают, что по *полярности* ИЖ занимают промежуточное положение между классическими полярными органическими растворителями, и водой/метанолом, приближаясь к диметилсульфоксиду и нитрометану. В то же время, способность ИЖ растворять как полярные, так и неполярные вещества обусловлена не только высокой диэлектрической проницаемостью, сколько специфическим сольватационным взаимодействием ионов с растворёнными молекулами (донорно-акцепторные, π - π , гидрофобные взаимодействия и др.).

Ионная проводимость κ связана с индивидуальной подвижностью катионов u^+ и анионов u^- соотношением Кольрауша:

$$\kappa = F (c_+ z_+ u_+ + c_- z_- u_-),$$

где F – число Фарадея, c – концентрация, z – заряд ионов. В идеальной полностью диссоциированной ИЖ $c_+=c_-=c$ (моль/см³) равны концентрации

формальных ионов, обычно $\sim 3\text{--}5$ моль/л (для ИЖ с $M \approx 200\text{--}300$ г/моль, плотностью $\sim 1,2\text{--}1,4$ г/см³). Таким образом, типичные подвижности ионов в ИЖ при 25 °C составляют порядка $10\text{--}4\text{--}10\text{--}3$ см²/(В·с). Это на 1–2 порядка ниже, чем у ионов в воде ($\sim 3\text{--}8 \times 10\text{--}3$ см²/(В·с) для K⁺, Cl⁻). Низкие и обусловлены высокой вязкостью и сильным взаимодействием ионных слоёв.

Интересно отметить, что произведение $\kappa \cdot \eta$ для многих ИЖ удовлетворяет правилу Вальдена: $\kappa \cdot \eta = \text{const}$ (приблизительно). В более удобной форме сравнивают $\Lambda \cdot \eta$, где Λ – молярная проводимость. Для идеально диссоциированных электролитов $\Lambda \cdot \eta$ не зависит от вязкости (кривая Вальдена проходит в области «идеальных ионов»). У ряда ИЖ наблюдается отклонение: продукт $\Lambda \cdot \eta$ несколько ниже ожидаемого – это объясняют *ионной ассоциацией*, т.е. образованием ионных пар или кластеров, снижающих эффективную концентрацию зарядов. Так, квартет [BMIM]Cl демонстрирует «дефицит» $\Lambda \cdot \eta$ в сравнении с лимитирующим законом Вальдена, что указывает на значительную долю связанных ионов (поскольку Cl⁻ склонен к образованию водородных связей с C(2)-протоном имидазолия). Напротив, [BMIM]NTf₂ близок к идеальному поведению, отражая более свободное движение ионов в отсутствии прочной ассоциации (NTf₂⁻ является слабокоординирующим анионом) [17]. Методами диффузионного ОНЯ-спектроскопии (PGSE NMR) определяют коэффициенты самодиффузии D⁺ и D⁻ ионов ИЖ, которые позволяют оценить индивидуальные подвижности: $u = D/(kBT)$ (по отношению к единичному заряду). Для многих ИЖ оказалось, что D⁺ и D⁻ заметно отличаются: обычно меньший по размеру ион (чаще анион) диффундирует быстрее [7]. Например, в [BMIM]NTf₂ при 25 °C DBMIM $\approx 3 \times 10\text{--}7$ см²/с, тогда как DNt₂ $\approx 5 \times 10\text{--}7$ см²/с; отсюда больший вклад аниона в проводимость. В протонных ИЖ перенос протона может происходить через перегруппировку Grotthuss, повышая эффективную мобильность H⁺ сверх ожидаемой из диффузии иона-носителя. Это приводит к аномально высоким значениями транспортных номеров ионных компонентов: напр., в [EtNH₃][NO₃] при 25 °C переносчик H⁺ отвечает за $\sim 0,6$ общей проводимости, тогда как нитрат-ион – за $\sim 0,4$ (несмотря на одинаковую стехиометрическую концентрацию), что указывает на дополнительный механизм протонной проводимости.

Подводя итог, электрические свойства ионных жидкостей находятся в прямой связи с их структурой: изменения состав и природу ионов, можно в широких пределах варьировать проводимость, вязкость, диэлектрическую проницаемость. Это даёт возможность рационально подходить к выбору ИЖ для конкретного применения – будь то высокопроводящие электролиты для батарей, или малопроводящие, но крайне полярные среды для катализа и экстракции.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы и реагенты

Все химические вещества, используемые в ходе синтеза и исследования ионных жидкостей (ИЖ), были получены из лаборатории Satbayev University и использовались в исходном виде.

Для синтеза 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторобората $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ использовались следующие реагенты: 1-метилимидазол, этилхлорид и тетрафтороборат натрия (NaBF_4). В качестве растворителя применялся ацетонитрил, а экстракция продукта проводилась с использованием дихлорметана.

Для синтеза 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфата $[\text{BMIm}][\text{PF}_6]$ применялись: 1-метилимидазол, 1-бромбутан и гексафторофосфат калия KPF_6 . Растворение также осуществлялось в ацетонитриле, а последующая экстракция проводилась с использованием дихлорметана.

Оборудование, использованное в работе, включало стандартную лабораторную стеклянную посуду, роторный испаритель, магнитную мешалку с подогревом и кондуктометр для измерения проводимости.

ИК-спектроскопический анализ полученных соединений осуществлялся на базе «Института химических наук имени А.Б.Бектурова». Измерения проводились с использованием метода Фурье-преобразование ИК-спектроскопии на спектрометре «Bruker IFS 66».

Модельные растворы ИЖ готовились на основе деионизированной воды и органических растворителей с целью комплексного изучения их физико-химических свойств.

2.2 Исследовательская часть

2.2.1 Синтез 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$

С помощью прямого алкилирования (кватернизации) гетероатомов и анионного обмена (метатезиса) ионная жидкость $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ была синтезирована в два этапа. Первым шагом было взаимодействие 1-метилимидазола и этилхлорида, что привело к образованию галогенидной соли хлорида 1-этил-3-метилимидазолия $[\text{Emim}]Cl$.

В круглодонную реакционную колбу, снабженную обратным холодильником, загружали эквимолярное соотношение (6,4 г, 0,1 моль) этилхлорида и (8,2 г, 0,1 моль) 1-метилимидазола. Добавление 30 мл ацетонитрила в качестве растворителя обеспечивало полную растворимость соединений и однородность реакционной среды. Смесь перемешивали и нагревали в течение 6–8 часов при 50–60°C с помощью магнитной мешалки с подогревом. После завершения реакции и достижения жидкостью комнатной температуры фазы разделяли с помощью делительной воронки. Затем для удаления растворителя использовали роторный испаритель, работающий при

пониженном давлении. Полученная ионная жидкость [Emim]Cl была гигроскопичной, вязкой и бледно-желтой.

Второй этап синтеза 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторобората ([Emim][BF₄]) проводился путём реакции анионного обмена между полученным 1-этил-3-метилимидазолия хлоридом ([Emim]Cl) и тетрафтороборатом натрия (NaBF₄).

К перемешиваемому раствору из [emim]Cl (5,23 г, 0,03 моль) и водного раствора тетрафторбората натрия (3,3 г, 0,03 моль) добавили 30 мл ацетонитрила и непрерывно перемешивали в течение шести часов при комнатной температуре. Осадок хлорида натрия, образовавшийся в результате добавления, отделяли с помощью простой фильтрации. Ацетонитрил и оставшуюся воду экстрагировали при пониженном давлении с помощью роторного испарителя. Используя дихлорметан для экстракции продукта и затем удаляя растворитель при более низком давлении каждый раз, получали чистый тетрафторборат 1-этил-3-метилимидазолия [emim]BF₄.

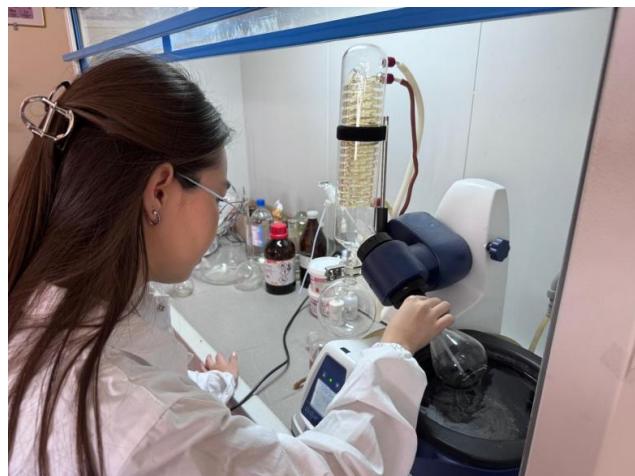


Рисунок 3 - Синтез 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат [Emim][BF₄] на роторном испарителе.



Рисунок 4 – Синтезированная ионная жидкость 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат [Emim][BF₄].

2.2.2 Синтез 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфат [Bmim][PF₆].

Ионная жидкость [Bmim][PF₆] также была синтезирована в два этапа. На первом этапе получали промежуточное соединение — 1-бутил-3-метилимидазолия бромид ([Bmim]Br).

В круглодонную колбу с обратным холодильником добавили 0,1 моль (13,7 г) 1-бромбутана и 1 моль (8,2 г) 1-метилимидазола. В качестве растворителя добавили 50 мл ацетонитрила, чтобы обеспечить однородность реакции. Смесь нагревали до 70–80°C при перемешивании в течение 8-ми часов. После завершения реакции смесь охлаждали до комнатной температуры. К реакционной смеси добавляли гексан по мере необходимости для удаления избытка реагента и примесей, и фазы разделяли с помощью делительной воронки. Затем для удаления растворителя использовали роторный испаритель, работающий при пониженном давлении. Полученный [Bmim]Br, вязкая светло-желтая жидкость, использовали на следующем этапе без дополнительной очистки.

Затем, на втором этапе гексафторфосфат калия (KPF₆) использовался в процедуре анионного обмена для замены бромид-аниона на PF₆⁻. 5,19 г (0,03 моль) гексафторфосфата калия (KPF₆) и 6,57 г (0,03 моль) [Bmim]Br были помещены в круглодонную колбу. Затем был добавлен ацетонитрил (30 миллилитров). Смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 6-8 часов. Побочный продукт процедуры, бромид калия (KBr), выпадал в осадок и был удален путем фильтрации.

Раствор после фильтрации экстрагировали дихлорметаном, а затем проводили разделение фаз с использованием разделительной воронки. Органическую фазу, содержащую ионную жидкость [Bmim][PF₆], упаривали на роторном испарителе при пониженном давлении. Полученный [Bmim][PF₆] представлял собой гигроскопичную вязкую жидкость слабожёлтого оттенка.

2.2.3 Исследование, синтезированных ионных жидкостей методом ИК-спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (FTIR) является хорошим методом для подтверждения структуры органических и ионных соединений путем распознавания характерных функциональных групп и обнаружения примесей в образцах. Этот метод особенно популярен для анализа ионных жидкостей благодаря своей чувствительности и быстрой диагностике состава [18].

В данном исследовании использовался метод FTIR с ослабленным полным отражением (ATR-FTIR), который позволяет проводить анализ без предварительной обработки образца. Спектроскопическое исследование проводилось в «Институте химических наук им. А. Б. Бекетурова» с использованием ИК-Фурье-спектрометра Bruker ALPHA II, оснащенного модулем ATR. Измерения проводились в диапазоне от 4000 до 400 см⁻¹.



Рисунок 5 – ИК-спектрометр Bruker ALPHA II

Применение метода ATR позволило получить высококачественный спектральный отклик без необходимости приготовления таблеток или растворения образца. Ослабленная волна, возникающая в результате отражения инфракрасного излучения от поверхности кристалла (ZnSe), может использоваться для регистрации спектров даже в том случае, когда исследуемые жидкости имеют небольшой объем и высокую вязкость [19].

Полученные спектры синтезированных ионных жидкостей $[Emim][BF_4]$ и $[Bmim][PF_6]$ были использованы для подтверждения состава продуктов и оценки их чистоты. Инфракрасные полосы и их интерпретация будут подробно рассмотрены в разделе 3.1, посвященном обсуждению результатов.

2.2.4 Изучение удельной электропроводности (k) с использованием кондуктометра Metrohm 856 Conductivity Module with Touch Control

Одним из основных физико-химических свойств ионных жидкостей является их электропроводность, которая показывает подвижность ионов и силу их взаимодействия в растворе. Изучая удельную электропроводность соединений, мы можем оценить эффективность переноса ионов и потенциальное использование этих соединений в качестве электролитов [10].

Измерения проводились с помощью кондуктометра Metrohm 856 с сенсорным управлением, который содержит высокоточную четырехэлектродную ячейку и встроенный датчик температуры. Перед началом испытаний оборудование было откалибровано с помощью стандартного калибровочного раствора KCl (0,01 М) с известным значением удельной проводимости (1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Растворы ИЖ различной концентрации в деионизированной воде были помещены в измерительную ячейку. Для измерения электропроводности

использовалась единица измерения $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (микросименс на сантиметр). Затем были проведены три параллельных измерения, чтобы усреднить результаты.



Рисунок 6 - Кондуктометр Metrohm 856 Conductivity Module with Touch Control

Полученные значения использовались для вычисления молярной проводимости и изучение зависимости электропроводности от концентрации. В разделе 3.2 представлены результаты.

3 Результаты и обсуждения

3.1 Результаты и характеристика ИЖ [Emim][BF₄] и [Bmim][PF₆] на ИК-спектроскопии

Структура синтезированных ионных жидкостей [Emim][BF₄] и [Bmim][PF₆] подтверждена ИК-спектроскопическим анализом, а полученные спектры позволили идентифицировать как катионные, так и анионные фрагменты в составе исследуемых веществ.

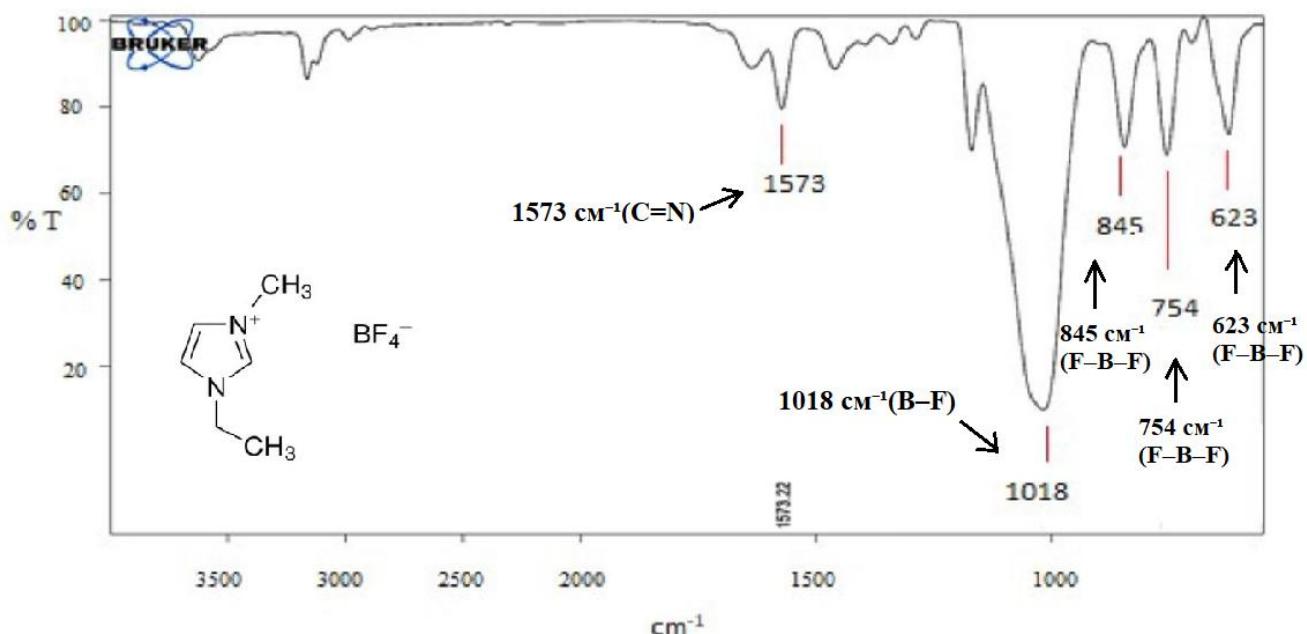


Рисунок 7- ИК-спектр ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторобората [Emim][BF₄].

На рисунке 7, на котором представлен инфракрасный спектр ионной жидкости [Emim][BF₄], видны характерные полосы аниона BF₄⁻, а также имидазольного кольца. Присутствие ароматической гетероциклической системы подтверждается широкой полосой в области 1573 см⁻¹, которая соответствует деформационным колебаниям кольца имидазолия и колебаниям связи C=N. Сильная полоса при 1018 см⁻¹ демонстрирует симметричное растяжение связей B–F, характеризующее тетраэдрический анион BF₄⁻. Асимметричные изгибы колебания F–B–F обозначены дополнительными полосами поглощения при 845 см⁻¹ и 754 см⁻¹, тогда как симметричный изгиб (ν_2) в структуре аниона BF₄⁻ показан полосой при 623 см⁻¹. Все наблюдаемые колебания хорошо согласуются с литературными данными для тетрафторобората-ионных жидкостей [20].

Таким образом, ИК-Фурье спектр доказывает, что полученное вещество представляет собой ионную жидкость [Emim][BF₄] с характерными структурными фрагментами и без следов исходных галогенидов. Спектр демонстрирует наличие типичных полос, соответствующих колебаниям C–H, C=N и C–F связей, что подтверждает успешный синтез. Отсутствие пиков,

характерных для примесей, таких как этилгалогениды или солевые остатки, указывает на высокую степень чистоты конечного продукта.

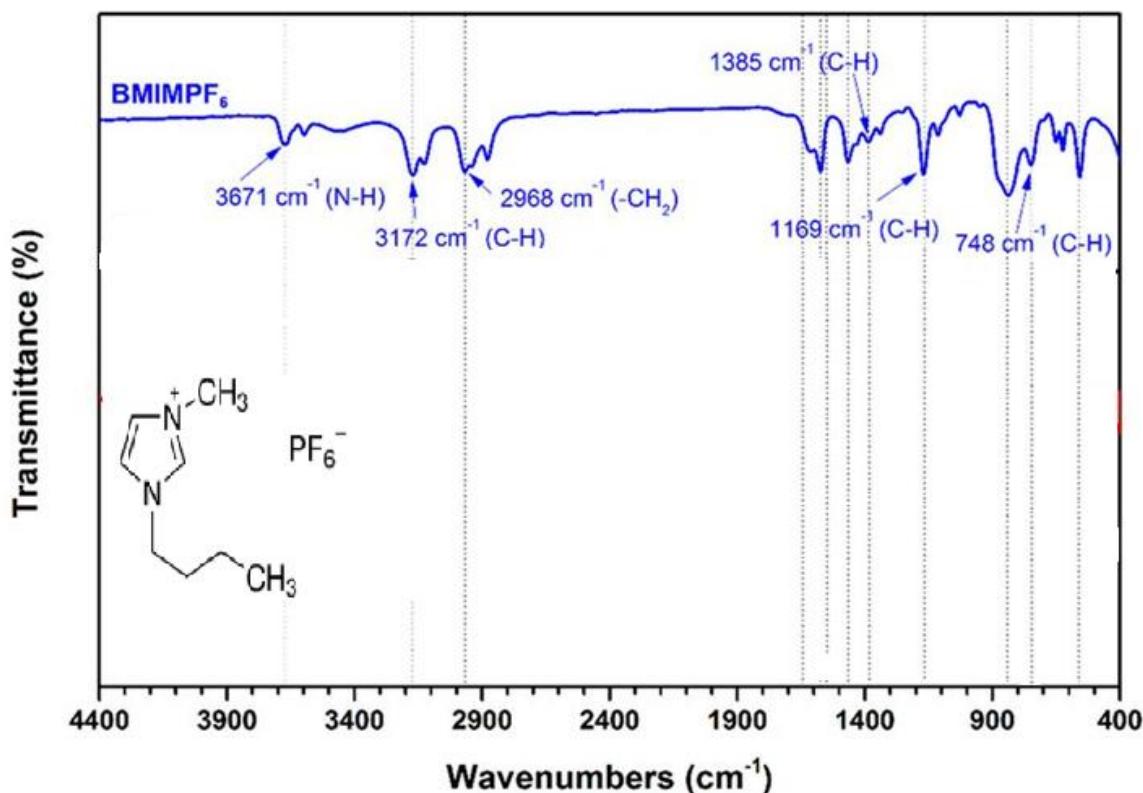


Рисунок 8- ИК-спектр ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторофосфата $[\text{Bmim}]\text{[PF}_6^-$.

Как видно на рисунке 8, инфракрасный спектр гексафторофосфата 1-бутил-3-метилимидазолия ($[\text{Bmim}]\text{[PF}_6^-$) также показывает характерные полосы, соответствующие катиону и аниону PF_6^- .

Полосы при 3172 cm^{-1} и 2968 cm^{-1} показывают валентные колебания связей C–H в метиленовых и метильных группах, подтверждая наличие бутильного заместителя в катионе имидазолия. Полоса при 1169 cm^{-1} обусловлена асимметричными валентными колебаниями связей P–F в гексафторофосфатном анионе PF_6^- , тогда как полоса при 1385 cm^{-1} может быть вызвана деформационными колебаниями группы CH_3 [20].

Деформационные колебания связей P–F, которые также проявляются полосой при 748 cm^{-1} , дополнительно описывают тетраэдрическую структуру аниона PF_6^- . Эти полосы соответствуют полученному ИЖ $[\text{Bmim}]\text{[PF}_6^-$, процесс обмена анионов был успешным.

3.2 Влияние концентрации на электропроводность ионных жидкостей

Концентрация является одним из существенных факторов, влияющих на электропроводность ИЖ. В этом исследовании была изучена электропроводность двух ионных жидкостей $[\text{Emim}]\text{[BF}_4^-$ и $[\text{Bmim}]\text{[PF}_6^-$ с помощью концентраций в диапазоне от 0,005 М до 0,050 М.

Для измерений при температуре 25 ± 0.1 °С использовался кондуктометр Metrohm 856 Conductivity Module with Touch Control. Для начальной калибровки использовался стандартный калибровочный раствор KCl (0,01М, 1413 $\mu\text{S}/\text{см}$).

Результаты исследования таблице 2 и представлены графически на рисунках 9 и 10.

Концентрация (M)	Электропроводимость [Emim][BF ₄] ($\mu\text{S}/\text{см}$)	Электропроводимость [Bmim][PF ₆] ($\mu\text{S}/\text{см}$)
0.005 М	~0.6	~0.3
0.010 М	~1.2	~0.8
0.020 М	~2.5	~1.5
0.050 М	~6.0	~3.5

Таблица 2 – Экспериментальные данные электропроводности ионных жидкостей [Emim][BF₄] и [Bmim][PF₆] при разных концентрациях (25°C).

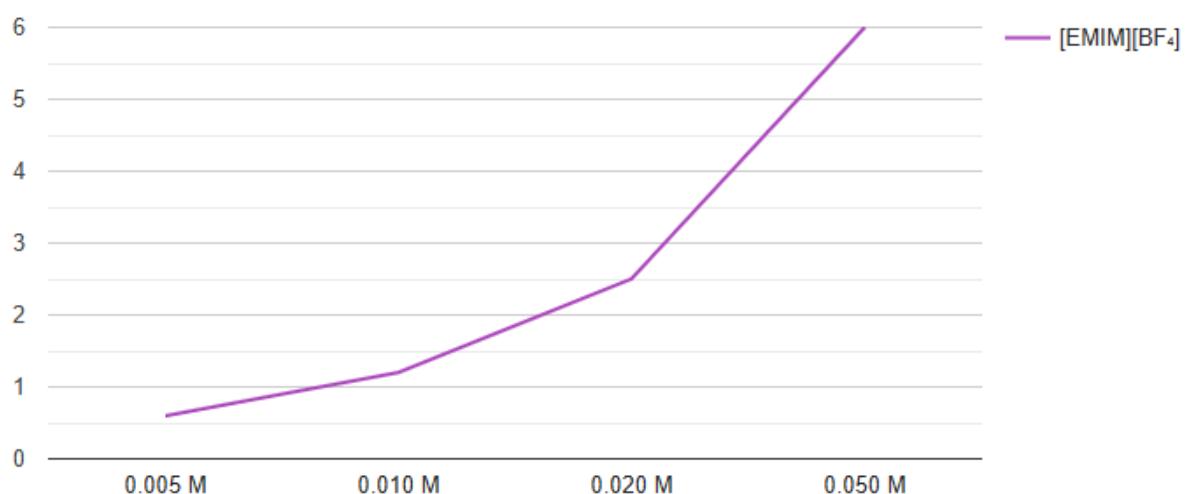


Рисунок 9- График зависимости удельной электропроводности 1-этил-3-метилимидазолия тетрафторобората от концентрации.

Рисунок 9 иллюстрирует, как электропроводность [Emim][BF₄] растет с концентрацией, достигая пика при 0,050 М (~6,0 мСм/см). На рисунке 10, значения электропроводности [Bmim][PF₆] ниже (~3,5 мСм/см), чем у [Emim][BF₄] при тех же концентрациях.

Это несоответствие может быть связано с меньшим размером аниона BF₄⁻ по сравнению с PF₆⁻ и более высокой подвижностью ионов [Emim]⁺ [21]. Уменьшение степени диссоциации и подвижности ионов в растворе также является результатом повышенной гидрофобности и вязкости [Bmim][PF₆]. Кроме того, наличие более длинной бутильной цепи в структуре [Bmim]⁺

усиливает ван-дер-ваальсовы взаимодействия, что приводит к снижению подвижности катионов. Это снижает общую ионную проводимость по сравнению с более компактной и менее вязкой жидкостью $[Emim][BF_4]$.

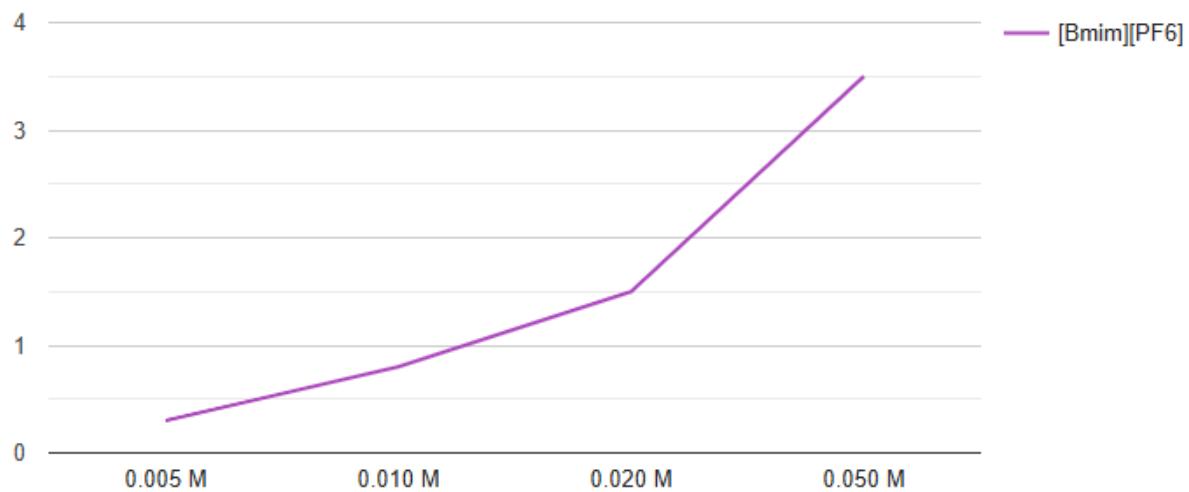


Рисунок 10- График зависимости удельной электропроводности 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфата от концентрации.

Эти данные показывают, что электропроводность ионных жидкостей линейно растет с концентрацией, несмотря на то, что значения проводимости изменяются в зависимости от размера и типа ионов. Поскольку 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтороборат показал максимальную проводимость в изученном диапазоне концентраций, он является предпочтительным выбором для использования в качестве электролита.

3.3 Расчет молярной проводимости ИЖ и анализ зависимости молярной проводимости от концентрации

Молярная проводимость (Λ , $Cm \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ или $Cm \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$) - это физическая величина, которая описывает электропроводность раствора электролита по отношению к единице молярной концентрации растворенного компонента [23]. Она определяется как отношение удельной электропроводности (κ) раствора к его молярной концентрации (c):

$$\Lambda = \kappa/C$$

Ниже представлены расчёты молярной проводимости для синтезированных ионных жидкостей (таблица 3).

Из таблицы видно, что молярная проводимость падает с ростом концентрации, хотя удельная проводимость растет. Причина этого в том, что при увеличении концентрации увеличиваются: ионная ассоциация (т.е ионы начинают сильнее взаимодействовать между собой, снижая подвижность); вязкость η -ра.

Ионные жидкости с большим размером ионов и высокой склонностью к ионной ассоциации имеют наибольшие значения молярной проводимости при низких концентрациях (0.005 М–0.010 М) [22,23].

Концентрация (М)	Электропроводимость $[Emim][BF_4]$, ($\mu\text{S}/\text{см}$)	Молярная проводимость $[Emim][BF_4]$, ($\text{мСм}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$)	Электропроводимость $[Bmim][PF_6]$ ($\mu\text{S}/\text{см}$)	Молярная проводимость $[Bmim][PF_6]$ ($\text{мСм}\cdot\text{см}^2/\text{моль}$)
0.005	0.60	120	0.30	60
0.010	1.20	120	0.80	80
0.020	2.50	125	1.50	75
0.050	6.0	120	3.50	70

Таблица 3- Расчётные значения молярной проводимости (Λ) для ИЖ.

3.4 Влияние температуры на электропроводность ионных жидкостей

Степень ионной ассоциации, подвижность ионов и вязкость среды напрямую зависят от изменений температуры. Поскольку кинетическая энергия молекул увеличивается с температурой, вязкость падает, облегчая перенос зарядов [24].

Чтобы оценить общую связь, были измерены измерения удельной электропроводности при фиксированной концентрации 0,050М.

Температура, °C	Электропроводность $[Emim][BF_4]$, мСм/см	Электропроводность $[Bmim][PF_6]$, мСм/см
25	3.25	2.10
35	4.05	2.85
45	4.92	3.56
55	5.78	4.32

Таблица 4- Экспериментальные данные электропроводности ионных жидкостей $[Emim][BF_4]$ и $[Bmim][PF_6]$ при разных температурах (0,050М).

Если сравнивать эти ионные жидкости, то можно заметить, что $[Emim][BF_4]$ демонстрирует более высокую электропроводность на всём интервале температур по сравнению с $[Bmim][PF_6]$. Это связано с меньшим размером аниона BF_4^- и, как следствие, с его большей подвижностью, что способствует более эффективной транспортировке ионов. Кроме того, $[Emim][BF_4]$ обладает меньшей вязкостью по сравнению с $[Bmim][PF_6]$, что также способствует повышенной ионной подвижности. Более короткий алкильный радикал в катионе $[Emim]$ (этил против бутил-группы у $[Bmim]$)

снижает объемную стерическую нагрузку и улучшает ионную проводимость за счёт меньших межионных взаимодействий. Таким образом, совокупность факторов — меньшая молекулярная масса, низкая вязкость и высокая подвижность ионов — делает $[Emim][BF_4]$ более эффективным электролитом в условиях исследуемых температур.

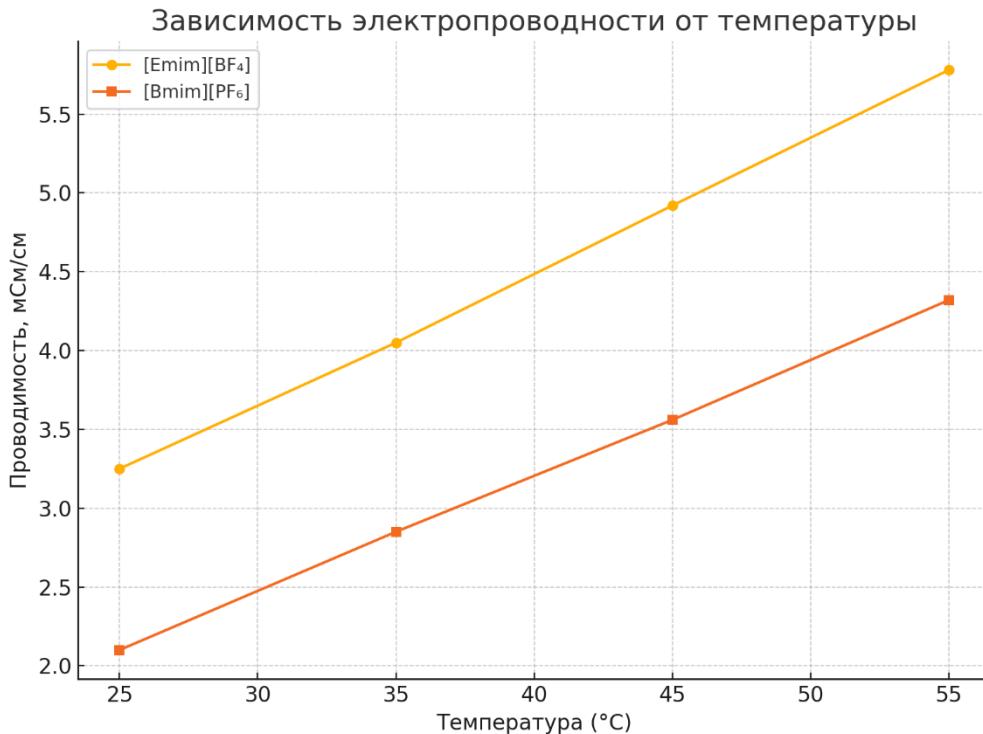


Рисунок 11- График зависимости удельной электропроводности 1-этил-3-метилимидозоля тетрафторобората и 1-бутил-3-метилимидазоля гексафторофосфата от температуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной дипломной работы был проведен синтез, характеристика и исследование электрических свойств двух ионных жидкостей, содержащих имидазолиевые катионы: 1-этил-3-метилимидазолия тетрафтторобората $[Emim][BF_4]$ и 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторофосфата $[Bmim][PF_6]$.

Были сделаны следующие выводы:

- был проведен успешный двухэтапный синтез ионных жидкостей 1-этил-3-метилимидазолий тетрафттороборат $[Emim][BF_4]$ и 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторофосфат $[Bmim][PF_6]$, который включал этап алкилирования, за которым следовал анионный метатезис. Идеальные условия для синтеза были созданы с помощью дихлорметана для экстракции и ацетонитрила в качестве растворителя.

- ИЖ были охарактеризованы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии на приборе Bruker ALPHA II. Полученные спектры подтвердили наличие функциональных групп, соответствующих структурам ионных жидкостей $[Emim][BF_4]$ и $[Bmim][PF_6]$, что указывает на эффективное получение целевых продуктов.

- были проведены исследования температурной и концентрационной зависимости удельной и молярной электропроводности. Было установлено, что 1-этил-3-метилимидазолий тетрафттороборат $[Emim][BF_4]$ обладает лучшей электропроводностью, чем 1-бутил-3-метилимидазолий гексафторофосфат $[Bmim][PF_6]$, благодаря меньшему размеру аниона и более высокой подвижности ионов. Также было показано, что электропроводность обоих ИЖ увеличивается с ростом температуры, что связано со снижением вязкости и увеличением подвижности ионов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Greaves T.L., Drummond C.J. Ionic liquids as amphiphile self-assembly media // *Chemical Society Reviews.* – 2015. – Т. 44, № 7. – С. 1720–1737.
2. Zhang Q., Vigier K.O., Royer S., Jérôme F. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications // *Chemical Society Reviews.* – 2015. – Т. 41, № 21. – С. 7108–7146.
3. Hallett J.P., Welton T. Ionic liquids: a brief history // *Biophysical Reviews.* – 2018. – Т. 10, № 3. – С. 691–706.
4. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chemical Society Reviews.* – 2018. – Т. 37, № 1. – С. 123–150.
5. Lei Z., Chen B., Koo Y.-M., MacFarlane D.R. Introduction: Ionic liquids // *Chemical Reviews.* – 2017. – Т. 117, № 10. – С. 6633–6635.
6. Dai C., Zhang J., Huang C., Lei Z. Ionic liquids in selective extraction of aromatic hydrocarbons // *Chinese Journal of Chemical Engineering.* – 2017. – Т. 25, № 11. – С. 1532–1540.
7. Shi R., Wang Y. Dual functional ionic liquids as catalysts and solvents in organic synthesis // *Chemistry – A European Journal.* – 2017. – Т. 23, № 7. – С. 1621–1630.
8. Marrucho I.M., Branco L.C., Rebelo L.P.N. Ionic liquids in pharmaceutical applications // *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering.* – 2016. – Т. 5. – С. 527–546.
9. Welton T. Ionic liquids in catalysis // *Coordination Chemistry Reviews.* – 2018. – Т. 400–401. – С. 213–231.
10. Wishart J.F. Energy applications of ionic liquids // *Energy & Environmental Science.* – 2018. – Т. 11, № 12. – С. 3545–3557.
11. Kar M., Matuszek K., MacFarlane D.R. Ionic liquids as electrolytes for lithium batteries // *Energy Storage Materials.* – 2019. – Т. 21. – С. 93–106.
12. Zhu S., Chen R., Wu Y. Ionic liquids as green solvents: Progress and prospects // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2018. – Т. 97. – С. 343–356.
13. Domańska U. Ionic liquids: Physicochemical properties and application perspectives // *Molecules.* – 2019. – Т. 24, № 12. – С. 2165.
14. González A.S., Robles J.M.M., López-Salas N., Gutiérrez M.C., Ferrer M.L., del Monte F. Ionic liquids for energy and environmental applications // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2018. – Т. 6, № 32. – С. 15558–15575.
15. Yan F., Zhu Y., Xiong J., Wang X. Ionic liquids in electrochemical energy storage devices // *Advanced Materials.* – 2017. – Т. 29, № 48. – С. 1703450.
16. Yang J., Lu X., Bai J., Jiang Y., Qiu Z. Ionic liquids in gas separation // *Chemical Engineering Journal.* – 2019. – Т. 374. – С. 1153–1169.
17. Xue Z., Qin L., Jiang J., Mu T., Gao G. Thermal, electrochemical and chemical stability of ionic liquids for energy applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* – 2017. – Т. 79. – С. 1579–1593.

18. Núñez N. O., Domínguez Á., Gracia I., Ayllón J. A. Recent advances in the application of FTIR spectroscopy for the characterization of ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – T. 210. – C. 169–178.
19. Kazarian S. G., Chan K. L. A. ATR-FTIR spectroscopic imaging: Recent advances and applications to biological systems // Analyst. – 2017. – T. 142, № 3. – C. 441–447.
20. Yamada T., Mizuno M. Characteristic spectroscopic features because of cation–anion interactions observed in the 700–950 cm⁻¹ range of infrared spectroscopy for various imidazolium-based ionic liquids // ACS Omega. – 2018. – T. 3, № 7. – C. 8034–8041.
21. Nazet A., Sokolov S., Sonnleitner T., Makino T., Kanakubo M., Buchner R. Densities, viscosities, and conductivities of the imidazolium ionic liquids [Emim][Ac], [Emim][FAP], [Bmim][BETI], [Bmim][FSI], [Hmim][TFSI], and [Omim][TFSI] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2015. – T. 60, № 8. – C. 2400–2411.
22. Guettaf H., Belarbi E.H., Benkhetou N., Haddad B. The study of dielectric properties of some ionic liquids based on imidazolium by dielectric spectroscopy and data mining // Procedia Computer Science. – 2016. – T. 83. – C. 1044–1049.
23. Xu Y., Guo Y. New local composition model for correlating of the molar conductivity of ionic liquid–solvent systems over the whole concentration range // Journal of Physical Chemistry B. – 2024. – T. 128, № 9. – C. 2181–2189.
24. Yamaguchi T., Yonezawa T., Koda S. Study on the temperature-dependent coupling among viscosity, conductivity and structural relaxation of ionic liquids // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – T. 17, № 28. – C. 19126–19133.

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.Сатпаева»

**ОТЗЫВ НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ
НА ДИПЛОМНУЮ РАБОТУ
РАХЫШЕВОЙ ШОЛПАН БЕКБОЛАТҚЫЗЫ**

Специальность 6B05101- «Химическая и биохимическая инженерия»

Тема: «Исследование электрических свойств ионных жидкостей»

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Темой дипломной работы Раҳышевой Ш.Б. является актуальной и посвящена исследованию электрических свойств ионных жидкостей, представляющих интерес как новые функциональные материалы с потенциалом применения в электрохимических системах и экологически безопасных технологиях.

Проведён синтез ионных жидкостей $[Emim][BF_4]$ и $[Bmim][PF_6]$, выполнена их идентификация с помощью ИК-спектроскопии, а также исследована удельная и молярная проводимость в зависимости от температуры и концентрации с помощью кондуктометрии. Результаты были представлены в виде таблиц и графиков, отражающих динамику ионного транспорта в исследуемых соединениях. Работа отличается логичностью структуры, корректностью интерпретации данных и аккуратным оформлением.

В процессе выполнения дипломной работы Раҳышева Ш.Б. проявила высокую степень самостоятельности, аккуратность в работе с лабораторным оборудованием, инициативность в обработке экспериментальных данных и способность к аналитическому мышлению. Она грамотно применила методы обработки результатов, корректно оформила графический и текстовый материал, что говорит о её хорошем уровне подготовки.

Оценка работы:

Дипломная работа соответствует требованиям, предъявляемым к квалификационным работам бакалавра, и заслуживает оценки «отлично» (98%). Автор заслуживает присвоения степени **бакалавра** по направлению «Химическая и биохимическая инженерия». Работа допускается к защите.

Научный руководитель
PhD, ассоциированный профессор
 Рафикова Х.С.
«12 » июн.р 2025 г

РЕЦЕНЗИЯ

**на дипломную работу студентки 4 курса НАО «Казахский национальный исследовательский университет имени К.И.Сатпаева» специальности 6В05101 – «Химическая и биохимическая инженерия»
Рахышева Шолпан Бекболатқызы
На тему: «Исследования электрических свойств ионных жидкостей»**

Дипломная работа посвящена актуальному направлению современной химии — изучению электрических свойств ионных жидкостей, представляющих интерес как инновационные материалы для электрохимических и энергетических применений. Работа направлена на синтез, идентификацию, исследование и сравнительному анализу электропроводности ионных жидкостей на основе имидазолиевого катиона: [Emim][BF₄] и [Bmim][PF₆].

В работе рассмотрены современные подходы к синтезу и очистке ионных жидкостей с использованием стандартных органических реакций и анионной метатезы. Автором проведена спектроскопическая идентификация продуктов реакции методом ИК-Фурье спектроскопии. Особое внимание удалено методике измерения удельной и молярной электропроводности с применением кондуктометрии, а также исследованию температурной и концентрационной зависимости этих параметров.

Научная новизна работы заключается в комплексном подходе к сопоставлению электрических характеристик двух ионных жидкостей с учётом различных условий (температура, концентрация). Практическая значимость исследования определяется возможностью применения синтезированных ИЖ в качестве перспективных электролитов и функциональных жидкостей для энергоэффективных технологических процессов.

Структура работы логична и последовательна, каждая глава соответствует поставленным задачам. В литературном обзоре представлены современные научные публикации.

Оценка работы:

Дипломная работа Рахышева Шолпан Бекболатқызы полностью соответствует требованиям, предъявляемым к выпускным квалификационным работам бакалавра, и достойна оценки «отлично» 98%, а ее автор — присуждения академической степени бакалавра по направлению «Химическая и биохимическая инженерия».

Рецензент:

**PhD, профессор
кафедры биотехнологии
КазНУ имени Аль-Фараби**



Акимбеков Н.Ш.



Отчет подобия

Метаданные

Название организации

Satbayev University

Название

Исследования электрических свойств ионных жидкостей

Автор Научный руководитель / Эксперт

Рахышева ШолпанХадичахан Рафикова

Подразделение

ИГиНГД

Объем найденных подобий

КП-ия определяют, какой процент текста по отношению к общему объему текста был найден в различных источниках.. Обратите внимание! Высокие значения коэффициентов не означают плагиат. Отчет должен быть проанализирован экспертом.



25

Длина фразы для коэффициента подобия 2

7642

Количество слов

57499

Количество символов

Тревога

В этом разделе вы найдете информацию, касающуюся текстовых искажений. Эти искажения в тексте могут говорить о ВОЗМОЖНЫХ манипуляциях в тексте. Искажения в тексте могут носить преднамеренный характер, но чаще, характер технических ошибок при конвертации документа и его сохранении, поэтому мы рекомендуем вам подходить к анализу этого модуля со всей долей ответственности. В случае возникновения вопросов, просим обращаться в нашу службу поддержки.

Замена букв		18
Интервалы		0
Микропробелы		42
Белые знаки		0
Парафразы (SmartMarks)		2

Подобия по списку источников

Ниже представлен список источников. В этом списке представлены источники из различных баз данных. Цвет текста означает в каком источнике он был найден. Эти источники и значения Коэффициента Подобия не отражают прямого плагиата. Необходимо открыть каждый источник и проанализировать содержание и правильность оформления источника.

10 самых длинных фраз

Цвет текста

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ И АДРЕС ИСТОЧНИКА URL (НАЗВАНИЕ БАЗЫ)	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	https://worldwidescience.org/topicpages/a/absorption+refrigeration+system.html	13 0.17 %
2	Kovalenko_diplom_Chemozhuk_chemistry_04-12-2019.docx 12/5/2019 V. N. Karazin Kharkiv National University (KKNU) (Хімічний факультет - кафедра неорганічної хімії)	12 0.16 %
3	https://worldwidescience.org/topicpages/a/absorption+refrigeration+system.html	5 0.07 %

из базы данных RefBooks (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из домашней базы данных (0.00 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	----------	---

из программы обмена базами данных (0.16 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	НАЗВАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	Kovalenko_diplom_Chernozhuk_chemistry_04-12-2019.docx 12/5/2019 V. N. Karazin Kharkiv National University (KKNU) (Хімічний факультет - кафедра неорганічної хімії)	12 (1) 0.16 %

из интернета (0.24 %)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	ИСТОЧНИК URL	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
1	https://worldwidescience.org/topicpages/a/absorption+refrigeration+system.html	18 (2) 0.24 %

Список принятых фрагментов (нет принятых фрагментов)

ПОРЯДКОВЫЙ НОМЕР	СОДЕРЖАНИЕ	КОЛИЧЕСТВО ИДЕНТИЧНЫХ СЛОВ (ФРАГМЕНТОВ)
------------------	------------	---