

UOT 546.863.22

İON MAYELƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ TƏDQİQİ

A.N.Məmmədov, Ş.C.Cahandarov, F.F.Cəlaləddinov, S.Ə.Quliyeva,
C.M.Əliyeva, S.Z.Cəfərova

AMEA M.F.Nağıyev adına Kimya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,113; itpcht@itpcht.ab.az

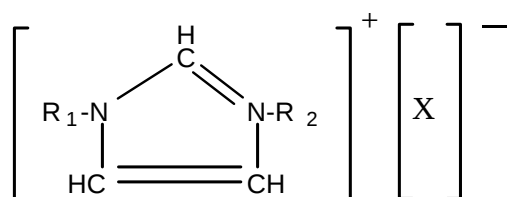
İon mayelərin alınması, fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi və onların biokütlədən bioyanacaq alınmasında istifadəsinə aid son illərdə görülmüş işlər təhlil edilir. İki ion mayenin evtektik qarışığının tərkibi və temperaturunun hesablanma üsulu təklif edilir.

Açar sözlər: ion mayeləri, evtektik qarışiq, bioyanacaq.

İon mayeləri (İM) aşağı temperaturlarda əriyən duzlardır. Onların əksəriyyətinin ərimə temperaturu 100°C -dən azdır. Otaq temperaturunda əriyən duzlar "RTIL" (Room-Temperature Ionic Liquids) adlanır. İon mayələrinin ərimə temperaturunun aşağı olmasının səbəbi onların tərkibində üzvi təbiətli ionların olmasıdır. İM-nin üzvi hissəsinin quruluşunda yaranan sterik

çətinliklər duzun kristallaşmasını çətinləşdirir. İon mayeləri həmçinin yüksək özlülüyə malikdir. Üzvi maddə kationun, anionun və həm kationun, həm də anionun tərkibində ola bilər[1,2].

İon mayələrin əsas nümayəndələri. İmidazol əsaslı halogenid ion mayələrin ümumi formulu belədir [3]:

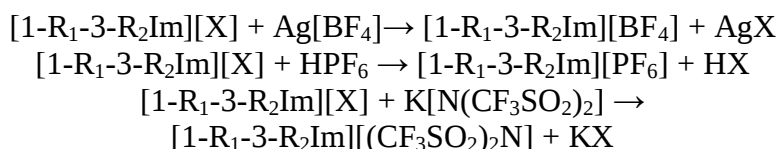


Burada $\text{X} = \text{Cl}^-; \text{Br}^-; \text{I}^-$. Kationu yaradan imidazol molekulunda R_1 – metil, etil; R_2 – propil, butil, pentil, heksil, heptil, oktil və s. Qısa formulları: $[1\text{-R}_1\text{-3-R}_2\text{Im}][\text{X}]$, Im-imidazoldur.

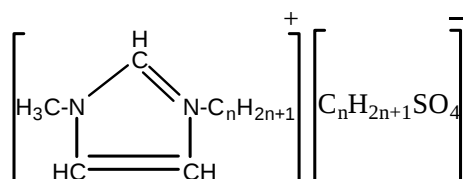
İon mayələrin anionu bu anionlardan da ibarət olur: tetraflüorborat $[\text{BF}_4]^-$,

heksaflüorborat $[\text{PF}_6]^-$, bis(triflüormetil-sulfanol)imid $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$, triflüormetan-sulfonat $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, disianamid $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$, metilsulfonat $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ və s.

Tərkibində belə anionlar olan ion mayeləri mübadilə reaksiyaları ilə alınır [3-6]:



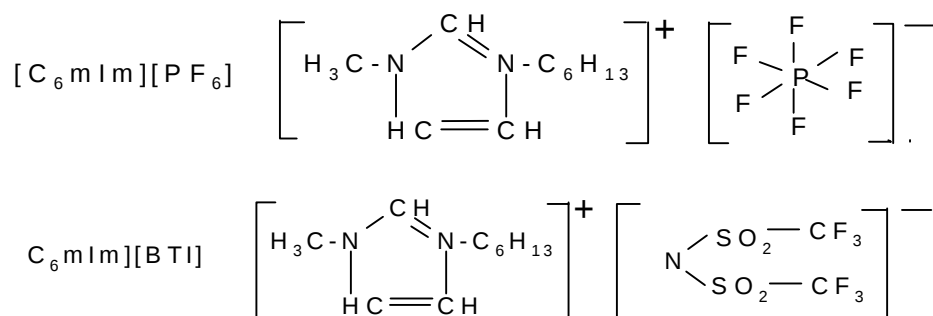
Tərkibində alkilsulfonat anionları olan imidazol əsaslı ion mayeləri aşağıdakı reaksiyalarla alınır [6-8]:



Burada $n=2-10$.

1-Heksil-3-metilimidazol-heksaflüorfosfat $[C_6mIm][PF_6]$ və 1-heksil-3-metil-imidazolbis

(tri-flüormetilsulfanol)imid $[C_6mIm][BTI]$ ion mayeləri aşağıdakı formullara malikdir [4,7,9,10]:



Yüksək təmizliyə (99.999%) malik imidazol əsaslı ion mayeləri müxtəlif firmalar, məsələn “Məhlullar İnnovasiyası” (Solvent Innovation Germany) və Mersk firması (Darmçtat, Almaniya) tərəfindən sintez edilir.

İon mayelərin fiziki-kimyəvi xassələri.

1-Heksil-3-metilimidazolheksaflüorfosfatın $[C_6mIm][PF_6]$ ərimə temperaturu 212 K [10], 1-heksil-3-metil-imidazolbis (triflüor-metilsulfanol) imid $[C_6mIm][BTI]$ -in ərimə temperaturu 266 K, sıxlıqları isə 298K-də uyğun olaraq 1.29 və 1.37 kq/m³[3]. 1-etil-3-metilimidazol disianamid $[C_2mim][N(CN)_2]$ üçün $T_{ər} = -21^\circ C$ [11], piridin-xlorid $[PyH]Cl$ üçün $T_{ər} = 144.5^\circ C$ [12], 1-butil-3,5-dimetilpiridin bromid $[N-butil-3,5-dimetil-Py]Br$, isə yalnız $-24^\circ C$ temperaturda bərkiyərək şüşəyə çevrilir[13]. İM bərk halda ağ və ya sarımtıl rəngli toz əmələ gətirirlər. Maye halda rəngsizdirlər. Qarışığı olduqda İM sarımtıl olur.

$[C_6mIm][PF_6]$, $[C_6mIm][BTI]$ və $[C_4mIm][PF_6]$ ion mayelərin özlülüyü, elektroislatması, səthi gərilməsi, izafi səthi entropiyası və dipol momentinin səthi sıxlığı haqqında məlumat [14,15] işlərində verilmişdir. [16-18] işlərində 1-butil-3-metilpuridin tetraflüorborat $[C_4mpyr][BF_4]$, 1-butil-3-metilimidazol disianamid $[b_3mIm][N(CN)_2]$, 1-butil-4-metilpuridin tetraflüorborat $[b_4mpy][BF_4]$ maddələrinin təzyiq, sıxlıq və temperatur (p,ρ,T) qiymətləri $T=283.15-393.15K$ və $P=100 MPa$ təzyiqdə təyin edilmiş və hal tənlikləri əsasınımda izotermik sıxılma, izobar istidən genişlənmə, izobar və izotermiki istilik tutumlarının fərqi

hesablanmışdır. [19] işində 1-butil-3-metilimidazol tetraflüorborat $\{[b_3mIm][BF_4](1)+metanol(2)\}$ kvazibinar sisteminin termodinamiki xassələri müəyyən edilmişdir.

Son illərdə ion mayelərinin ekstraksiya və katalitik xassələri də geniş tədqiq olunur [20,21].

İon mayelərin evtektik qarışıqları.

Evtektik qarışıqların ərimə temperaturu onları əmələ gətirən birləşmələrin ərimə temperaturlarından xeyli aşağı olur. İon qarışıqlarının evtektikası haqqında ədəbiyyatda məlumat çox azdır. Hal diaqramının məlum hesablama üsulları isə komponentlərin ərimə istiliyinin qiymətinə əsaslanır.

Bu işdə evtektikanın tərkibini və temperaturunu yalnız ərimə temperaturunun qiymətinə əsasən hesablama üsulu təklif edilir. A və B ion mayelərinin $A(x_A)B(x_B)$ evtektik tərkibi (şəkil 1) aşağıdakı formulla hesablanı bilər

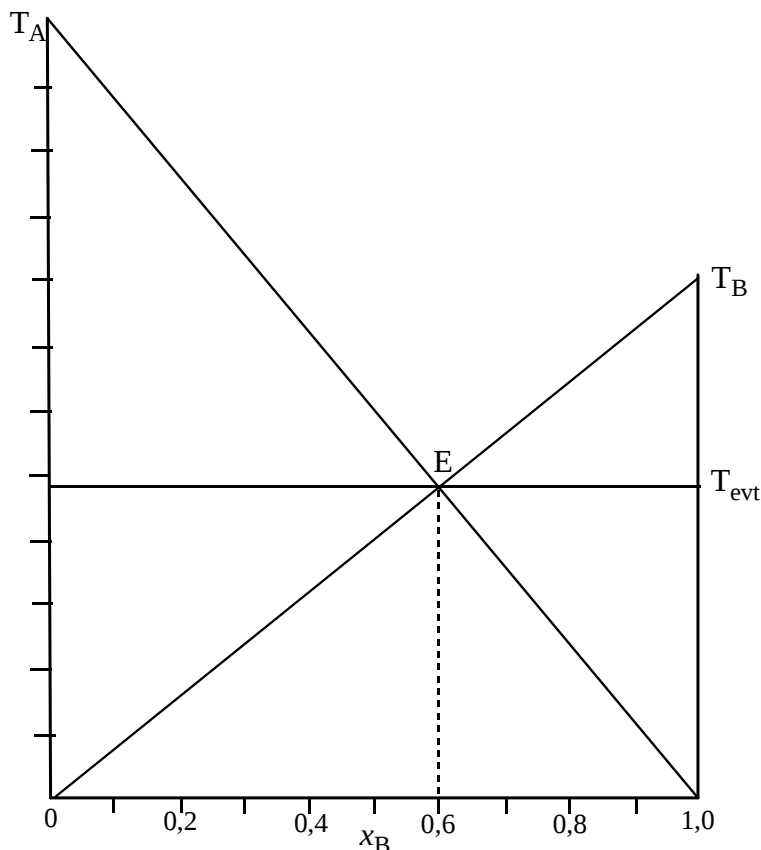
$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{x_B}{x_A} \quad (1)$$

Burada T_A və T_B -A və B ion mayelərinin ərimə temperaturları, x_A və x_B – isə onların evtektik qarışıqda mol paylarıdır. (1) formulu göstərir ki, komponentlərin mol payları ilə onların ərimə temperaturları tərs mütənəsidir. Yəni evtektika ərimə temperaturu az olan komponentə yaxın olur (şəkil 1). (1) tənliyində $x_A=1-x_B$ olduğunu nəzərə alsaq evtektik tərkibləri hesablamaq üçün aşağıdakı formulları alırıq:

$$x_A = \frac{T_B}{T_A + T_B} \text{ və } x_B = \frac{T_A}{T_A + T_B} \quad (2)$$

$$T_{\text{evt}} = T_A x_B \text{ və ya } T_{\text{evt}} = T_B x_A \quad (3)$$

Üçbucaqların oxşarlığı şərtindən istifadə etsək (şəkil 1), evtektik tərkibə görə evtektik temperaturu hesablamaq üçün formullar alırıq:



Sadə evtektik kvazibinar sistemlərdə evtektik tərkibin qrafiki təyini.

Şəkildə $T_A=120$, $T_B=80^\circ\text{C}$. (2) və (3) formulları vasitəsi ilə müəyyən edilmişdir ki, evtektika (E) nöqtəsində $x_B=0.6$ və $T_{\text{evt}}=48^\circ\text{C}$ -dir.

İon mayələrinin evtektik qarışıqlarından ekstraqent və katalizator kimi bioyanacaq kimi istifadə olunur [21]. Bioyanacaqlara biokütlədən alınan biodizel, biospirtlər (etanol, butanollar) və pirolizdən alınan bioyağlar aiddir. Biokütlə - fotosintez reaksiyası ilə alınan üzvi maddələrdir: şəkər məhsulları, nişasta, bitgi yağları, kənd

təsərrüfatı və meşə təsərrüfatı tullantıları və onların emalı məhsulları (liqnosellüloza, hemisellüloza, liqnin, və s.).

[21-26] işlərində ion mayələrinin evtektik qarışıqlarının biokütlədən bioyanacağın alınmasında katalizator və ekstragent kimi istifadəsinin effektivliyi göstərilir. Bunun səbəbi evtektik qarışıqların həlledicilik və katalitik xassələrinin daha yüksək olmasıdır. Beləliklə, ion mayələri və onların evtektik qarışıqları “yaşıl” kimyada müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur.

Ə D Ə V İ Y Y A T

1. Мехдиев И.Г., Мамедов А.Н. Межфазные явления в металлических и ионных жидкостях. Баку: «Голиаф». 2012. 375 с.

2. Шахвердиев А.Н., Мамедов А.Н., Мехдиев И.Г. и др. Теплофизические свойства и термодинамические функции молекулярных и немoleкулярных

- соединений и их растворов. Баку: «ЭЛМ». 2013. 313 с.
3. Rogers R., Seddon K. Ionic liquids as green solvents: Progress and Prospects. New York: Amer. Chem. Soc. Publ., 2003. 599p.
 4. Wasserscheid P. and Welton T. Ionic liquids in synthesis. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2003. 380p.
 5. Papaiconomou N., Yakelis N., Salminen J. et al. Synthesis and properties of seven ionic liquids containing 1-methyl-3-octylimidazolium or 1-butyl-4-methylpyridinium cations. // J. Chem. Eng. Data. 2006. v.51. № 4. p.1389-1393.
 6. Kolle P., Dronskowski R. Synthesis crystal structures and electrical conductivities of the ionic liquid compounds butyl-dimethylimidazoliumtetrafluoroborate, hexafluorophosphate and hexafluoroantimonate. // Eur. J. of Inorg. Chem., 2004. v.11. p.2313-2320.
 7. Dzyuba S. Influence of structural variations in 1-alkyl-3-methyl-imidazoliumhexafluorophosphates and bis(trifluoromethylsulfonyl)imides on physical properties of the ionic liquids. // Chem. Phys. Chem., 2002. v.3. p.161-166.
 8. Gwan-Hong M., Taeun Y., Hyun L. Synthesis and properties of ionic liquids. // Bull. Korean Chem. Soc., 2006. v.27. № 6. p.847-852.
 9. Vasiltsova T., Verevkin S., Heintz A. Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. // J. Chem. Eng. Data. 2006. v.51. p.213-218.
 10. Boesmann A., Wasserscheid P., Schmitz C. Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids. // Chem. Communications. 2001. p.2494-2497.
 11. Wasserscheid P. Ionic liquids. Innovative solvents. // Nachrichten aus der Chemie. 2001. v.49. p.12-18.
 12. Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. // Progress in Polym. Science. 2004. v.29. p.3-12.
 13. Stenzel O., Brulle R., Wahner U. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid. // J. of Molecular Catalysis A, 2003. v.192. p.217-222.
 14. Halka V., Tsekov R., Mechdiev I., Freyland W. Order-disorder transition at the liquid/vapor interface of Imidazolium based ionic liquids: A surface light scattering study. // Zeitschrift für Phys. Chem., 2007. v.221. p.549-558.
 15. Mehdiiev I.G. and Freyland W. Electro-wetting of ionic liquids under high vacuum conditions. // Azerb. chem. Journal. 2008. № 1. p.88-93.
 16. Safarov J, Kul I, Waleed A. El-Awady, Shahverdiyev A., Hassel E. Thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylpyridinium tetrafluoroborate. // J. Chem. Thermodynamics. Vol. 43 (2011). p.1315-1322
 17. Engelmann M., Schmid H., Safarov J. et al. Thermal properties of 1-butyl-3-methylimidazoliumdicyanamide at high pressures and temperatures. // Acta Chimica Slovaca, Vol.5. No.1. 2012. pp. 86-94.
 18. Safarov J, Kul I, Waleed A. El-Awady, Shahverdiyev A., Hassel E. Thermophysical properties of 1-butyl-4-methylpyridinium tetrafluoroborate. // J. Chem. Thermodynamics. Vol. 51 (2012). p. 82-87.
 19. Abdulagatov I.M., Tekin A., Safarov J. et al. // J. Chem. Thermodyn. 40 (2008) 1386-1401.
 20. Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Асланбейли А.М., Новрузова Ф.М. Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов. // Нефтехимия. 2007. т.47. № 5. С.1-10.
 21. Xie H., Zhao Z.K. Biofuel Production with Ionic Liquids. Ch.7., p.171-193. © Springer Science+Business Media Dordrecht 2014.
 22. Zhao H, Baker G. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review. // J Chem Technol Biotechnol. 2013;88(1):p.3-12.
 23. Zhao H, Baker G, Holmes S. New eutectic ionic liquids for lipase activation and enzymatic preparation of biodiesel. // Org Biomol Chem. 2011;9(6):1908-16.
 24. Abbott A, Cullis P, Gibson M. et al. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. // Green Chem. 2007;9(8):868-72.

25. Shahbaz K, Mjalli F, Hashim M, AlNasheff I. Eutectic solvents for the removal of residual palm oil-based biodiesel catalyst. //Sep Purif Technol. 2011;81(2):216–22.
26. Young G, Nippgen F, Titterbrandt S, Cooney M. Lipid extraction from biomass using co-solvent mixtures of ionic liquids and polar covalent molecules. Sep Purif Technol. 2010;72(1):118-21.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

**А.Н.Мамедов, Ш.Д.Джахандаров, Ф.Ф.Джалаладдинов, С.А.Гулиева,
Д.М.Алиева, С.З.Джафарова**

Анализируются работы, проведенные в последние годы, по синтезу, изучению физико-химических свойств ионных жидкостей и по применению их для получения биотоплива из биомасс. Предлагается способ расчета температуры и состава эвтектической смеси двух ионных жидкостей.

Ключевые слова: ионные жидкости, эвтектические смеси, биотопливо.

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH INTO IONIC LIQUIDS

**A.N.Mammadov, Sh.J.Jahandarov, F.F.Jalaladdinov, S.A.Qulieva,
D.M.Alieva, S.Z.Jafarova**

The latest publications in synthesis, physico-chemical properties of ionic liquids and in their application for biofuel production out of biomass have been analysed. A method of calculation of temperature and compound of an eutectic mixture of two ionic liquids has been proposed.

Keywords: ionic liquids, eutectic mixtures, bio-fuel.

Redaksiyaya daxil olub 18.11.2013.