

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ДИЦИАНАМИДОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

О.Е. Журавлев, А.Д. Кафтанов, Г.С. Юлмасов, Л.И. Ворончихина

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости с катионом N-алкилпиридиния и дицианамид-анионом. Структура полученных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Проведены исследования электропроводности разбавленных растворов в ацетонитриле при 25°C. На основе кондуктометрических данных методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG^0) в растворах ацетонитрила.

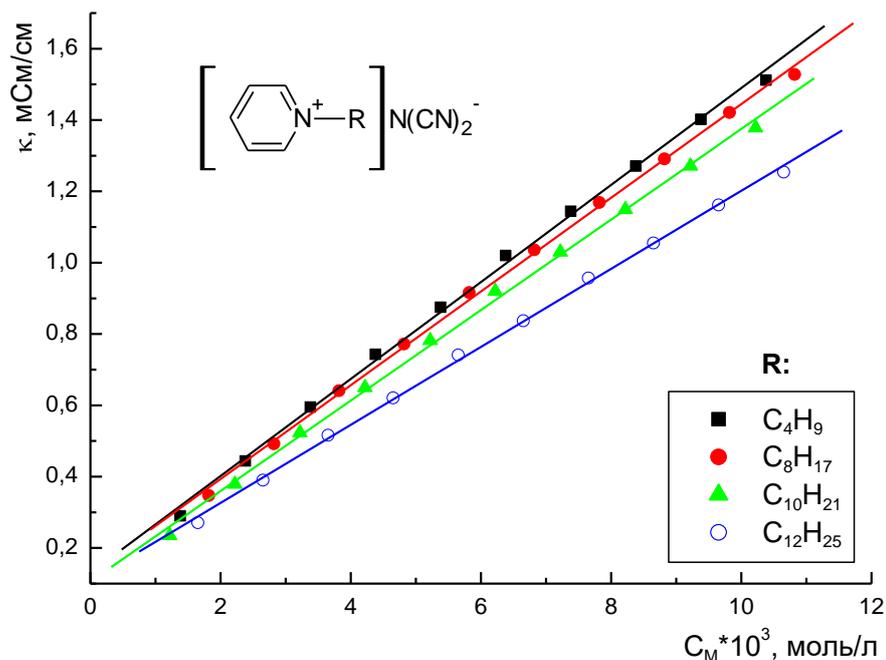
Ключевые слова: ионные жидкости, дицианамиды N-алкилпиридиния, электропроводность, ассоциация.

Ионные жидкости (ИЖ) обладают такими свойствами, как незначительное давление паров, отличная смешиваемость с растворителями, высокая термическая и электрохимическая стабильность, а также высокая ионная проводимость [1-2]. Такие свойства делают их подходящими для электрохимических применений в литиевые батареи, топливных элементах, электрических двухслойных конденсаторах и солнечных батареях [3-4]. Особенно важно то, что свойства ИЖ могут быть изменены путем варьирования структуры катиона и природы аниона [5-8]. Среди анионов, которые могут входить в состав ионных жидкостей, дицианамид-анион ($N(CN)_2^-$) в паре с 1,3-диалкиимидазолий-катионом обеспечивает высокую текучесть и электропроводность ионных жидкостей [9-13]. Поскольку ионные жидкости полностью состоят из ионов, как следует из названия, их физические и физико-химические свойства должны быть тесно связаны с межионными взаимодействиями, которые в свою очередь зависят от структуры ИЖ. В основном это два типа взаимодействий: кулоновские взаимодействия между катионом и анионом и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия катион-катион. Добавление органического растворителя, такого как дихлорметан [14], γ -бутиролактон [15], пропиленкарбонат [16] или ацетонитрил [17], позволяет увеличить подвижность ионов и перенос заряда в ионных жидкостях. Изучение электропроводности таких систем, а также ион-ионных и ион-дипольных

взаимодействий в смесях ионных жидкостей с органическими растворителями является актуальной задачей.

Целью данной работы было изучение электропроводности растворов ионных жидкостей – дицианамидов N-алкилпиридиния в растворах ацетонитрила.

На основе кондуктометрических измерений и пересчета удельной электропроводности в эквивалентную по известной формуле были построены зависимости удельной (рис. 1) и эквивалентной (рис. 2) электропроводности (ЭП) от концентрации.



Р и с . 1 . Зависимость удельной электропроводности разбавленных растворов дицианамидов N-алкилпиридиния от концентрации при 25 °С в ацетонитриле

Как и ожидалось, удельная электропроводность изученных ионных жидкостей в растворах ацетонитрила возрастает с увеличением концентрации (рис.1). Концентрационная зависимость электропроводности линейна ($R^2=0.9980-0.9990$). Значения удельной ЭП для дицианамидов N-алкилпиридиния очень близки и лежат в диапазоне от 0,2 до 1,5 мСм/см. Удельная ЭП для N-додецилпиридиний дицианамиды оказалась ниже, чем для остальных изученных соединений.

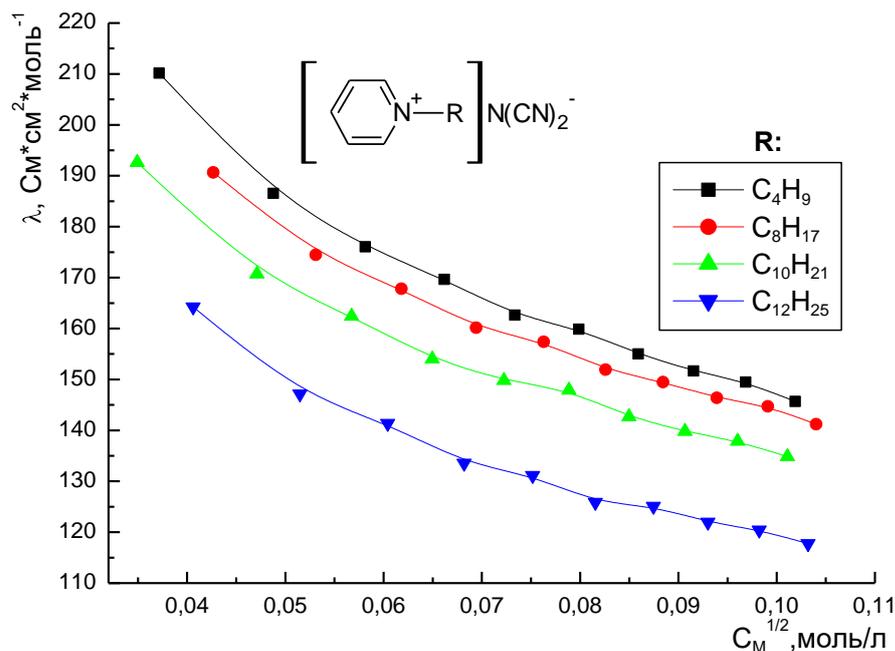
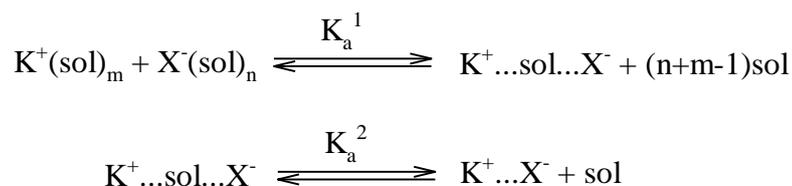


Рис. 2. Зависимость эквивалентной электропроводности разбавленных растворов дидианамидов N-алкилпиридиния от концентрации при 25 °С в ацетонитриле

Для всех исследованных ионных жидкостей эквивалентная ЭП их разбавленных растворов в ацетонитриле увеличивается с разбавлением (рис.2). Такая зависимость характерна для водных растворов сильных электролитов. Для дидианамидов N-алкилпиридиния прослеживается падение эквивалентной ЭП с увеличением длины алкильного заместителя в катионе. При концентрации 5 ммоль/л значения эквивалентной ЭП лежат в диапазоне 135-175 См·см²·моль⁻¹. Эквивалентная ЭП имеет обратную зависимость от длины алкильной цепи в катионе ИЖ. Снижение эквивалентной ЭП для ИЖ с большей длиной алкильной цепи согласуется с тем фактом, что электропроводность в значительной степени зависит от размера катиона в структуре ионной жидкости при одноименном анионе. Схожие результаты были получены нами ранее для разбавленных растворов имидазолиевых [18], бис-четвертичных аммониевых [19] и тетраалкиламмониевых [20] ИЖ с BF₄⁻, PF₆⁻ и NaI⁻ анионами в растворах ацетонитрила и ацетона.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями:



Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид:

$$K_a = \frac{[K^+ \dots X^-] + [K^+ \dots sol \dots X^-]}{[K^+(sol)_m][X^-(sol)_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2,$$

следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+ \dots X^-$ и $K^+ \dots sol \dots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [21]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктометрических данных достаточно субъективен, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Одним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли – Уитона [22-24] в редакции Петтибриджа [25], которое было использовано нами, а также авторами работы [26] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным. Подробное описание модели расчета представлено в работе [26], а также в работах авторов [18,19].

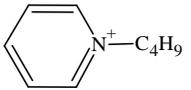
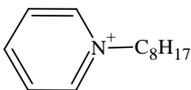
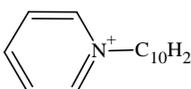
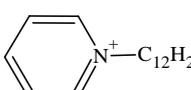
При проведении расчетов использовались данные эквивалентной ЭП в концентрационном диапазоне $10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, описанной в работе [27]. Результаты расчетов λ_0 , K_a и ΔG^0 представлены в таблице 1.

Предельная молярная электропроводность дицианамидов N-алкилпиридиния снижается, по мере увеличения длины углеводородной цепи (табл. 1). Такой эффект может быть вызван увеличением размера катиона и как следствие уменьшением его подвижности в растворе. Самыми высокими значениями предельной ЭП из изученных соединений обладает дицианамид N-бутилпиридиния $237 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Эквивалентная ЭП остальных дицианамидов лежит в интервале $223-194 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Самой ассоциативной ионной жидкостью из изученных, является дицианамид N-додецилпиридиния. В случае ионных жидкостей с длинными алкильными заместителями в катионе (от C_{10}) на них большое влияние оказывают Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, которые приводят к усилению процесса ассоциации в растворе. Катион с

короткоцепочечным заместителем в катионе, например, C₄ обладает меньшим размером и меньшей делокализацией положительного заряда, что может приводить к усилению как процесса сольватации, так и процесса ионной ассоциации за счет кулоновского взаимодействия. Такая зависимость прослеживается для констант ионной ассоциации ИЖ 1 и 4 (табл.1).

Таблица 1

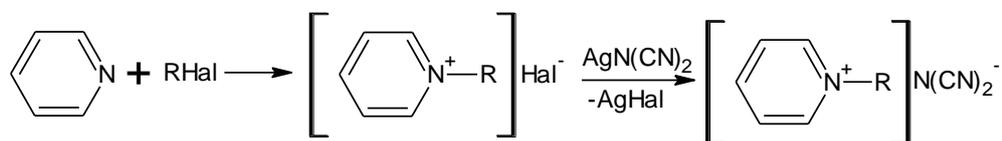
Значения предельной молярной электропроводности λ_0 , константы ассоциации K_a , и энергия Гиббса ассоциации ΔG исследованных соединений

№	Ионная жидкость	M, г/моль	λ_0 , См*см ² *моль ⁻¹	K_a , л/моль	$-\Delta G^0$, кДж/моль
1	 N(CN) ₂	202,4	237±4	120±5	11,9±0,2
2	 N(CN) ₂	258,5	223±4	100±6	11,4±0,3
3	 N(CN) ₂	286,6	213±2	109±6	11,6±0,3
4	 N(CN) ₂	314,6	194±3	131±7	12,1±0,3

Экспериментальная часть

Синтез галогенидов N-алкилпиридиния проводили по ранее описанной методике [28].

Дицианамиды N-алкилпиридиния были получены по обменной реакции между свежеприготовленным AgN(CN)₂ и галогенидом N-алкилпиридиния в водном растворе, с последующей экстракцией ИЖ дихлорметаном и упариванием растворителя в вакууме (схема).

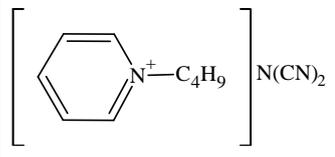


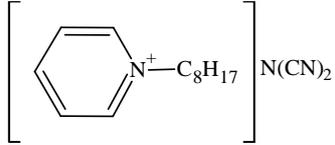
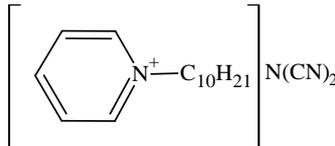
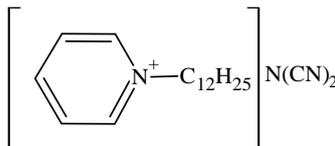
R: C₄H₉, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅.
Hal: Cl, Br.

Структура соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии (табл. 2). ИК-спектры записывали на спектрометре ALPHA фирмы Bruker в тонкой пленке между стеклами КВг для жидкостей и в таблетках КВг для твердых соединений. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10^{-3} – 10^{-2} моль/л. Растворы готовились непосредственно перед процедурой измерения. Первый раствор готовился гравиметрическим путем, последующие растворы – путем разбавления. Чтобы избежать попадания влаги в рабочий раствор, все колбы после приготовления были полностью герметизированы парафиновой пленкой. Электропроводность растворов ИЖ в ацетоне измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo, снабженном кондуктометрическим датчиком InLab738 (IP67). Измерения проводились в кондуктометрической герметичной ячейке объемом 30 мл. Ячейка калибровалась по водным растворам KCl с концентрациями 0.1 и 0.01 моль/л по стандартной методике. Константа ячейки составляла 0.98 см^{-1} при 25°C . Суммарная максимальная относительная погрешность измерительной системы при измерении удельной ЭП составляла не более 5%. Термостатирование ячейки осуществляли в водном термостате с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Измерение ЭП каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную ЭП пересчитывали в эквивалентную по известной формуле. Ацетонитрил марки «ч.д.а.» предварительно осушали путем кипячения и последующей перегонки над CaCl_2 . Чистота ацетонитрила контролировалась по значению удельной электропроводности ($\kappa_{25} = (1-3) \cdot 10^{-8} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$). Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости осушались в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Таблица 2

Выход и спектральные характеристики дицианамидов N-алкилпиридиния

№	Ионная жидкость	М, г/моль	Выход, %	ИК, см^{-1}
1		202,4	43	$\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 3130, 3055 $\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 2962, 2935, 2874 $\nu(\text{C-N})_{\text{sp}}$ 2232, 2134, 2132 $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ 1634, 1487 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 1317 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 1172, 1117

2		258,5	44	$\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 3130, 3057 $\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 2928, 2857 $\nu(\text{C-N})_{\text{sp}}$ 2231, 2192, 2131 $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ 1634, 1582 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 1312 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 1218
3		286,6	10	$\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 3131, 3056 $\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 2925, 2856 $\nu(\text{C-N})_{\text{sp}}$ 2232, 2193, 2132 $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ 1634, 1582, 1488 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 1376, 1314 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 1218, 1175
4		314,6	17	$\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 3131, 3059 $\nu(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 2923, 2853 $\nu(\text{C-N})_{\text{sp}}$ 2232, 2193, 2134 $\nu(\text{C-C})_{\text{ar}}$ 1634, 1487, 1466 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^3}$ 1313 $\delta(\text{C-H})_{\text{sp}^2}$ 1218, 1174

Список литературы

1. Welton, T. Chem. ReV. 1999, 99, 2071-2083.
2. Wasserscheid, P.; Keim, W. Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 3772-3789.
3. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids; Ohno, H., Ed.; John Wiley and Sons: New York, 2005; Chapters 14-17.
4. Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. ChemPhysChem 2004, 5, 1106-1120.
5. Hagiwara, R.; Ito, Y. J. Fluorine Chem. 2000, 105, 221-227.
6. Wilkes, J. S. J. Mol. Catal. A: Chem. 2004, 214, 11-17
7. Chiappe, C.; Pieraccini, D. J. Phys. Org. Chem. 2005, 18, 275-297.
8. Poole, C. F. J. Chromatogr., A 2004, 1037, 49-82.
9. Yoshida, Y.; Baba, O.; Saito, G. J. Phys. Chem. B 2007, 111, 4742-4749.
10. Yoshida, Y.; Muroi, K.; Otsuka, A.; Saito, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. Inorg. Chem. 2004, 43, 1458-1462.
11. Yoshida, Y.; Fujii, J.; Muroi, K.; Otsuka, A.; Saito, G.; Takahashi, M.; Yoko, T. Synth. Met. 2005, 153, 421-424.

12. MacFarland, D. R.; Golding, J.; Forsyth, S.; Forsyth, M.; Deacon, G. B. *Chem. Commun.* 2001, 1430-1431.
13. Gerhard, D.; Alpaslan, S. C.; Gores, H. J.; Uerdingen, M.; Wasserscheid, P. *Chem. Commun.* 2005, 5080-5082.
14. Borun A., Bald A. // *Ionics*. 2016. Vol. 22. P. 859.
15. Papovic S., Gadz S., Bester-rozac M., Vranes M. // *J. Chem. Thermodyn.* 2016. Vol. 102. P. 367.
16. Lam P.H., Tran A.T., Walczyk D.J., Miller A.M., Yu L. // *J. Mol. Liq.* 2017. Vol. 246. P. 215.
17. Timperman L., Galiano H., Lemordant D., Anouti M. // *Electrochem. Commun.* 2011. Vol. 13. P. 1112.
18. Журавлев О.Е. // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. №2. С. 226.
19. Журавлев О.Е. // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. №12. С. 1922.
20. Журавлев О.Е., Лебедев И.И., Юлмасов Г.С. // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 97. №7. С. 989.
21. Safonova L.P., Kolker A.M. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. V. 61. № 9. P. 959.
22. Lee W.H., Wheaton R.J. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978. Part 2. V. 74. № 4. P. 743.
23. Lee W.H., Wheaton R.J. // *Ibid.* 1978. Part 2. V. 74. № 8. P. 1456.
24. Lee W.H., Wheaton R.J. // *Ibid.* 1979. Part 2. V. 75. № 8. P. 1128.
25. Pethybridge A.D., Taba S.S. // *Ibid.* 1980. Part 1. V. 76. № 9. P. 368.
26. Короткова Е.Н. Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: Дис. ... канд. хим. наук. М.: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 2016. 164 с.
27. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В. и др. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
28. Zhuravlev O.E., Verolainen N.V., Voronchikhina L.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. V. 80. N 5. P. 1025.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 4 года кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: kaftanov98@mail.ru

ЮЛМАСОВ Глеб Сергеевич – аспирант 4 года кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ (170002, Тверь, Садовый пер., 35); e-mail: gle722@yandex.ru

STUDY OF ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF DILUTE SOLUTIONS OF DICYANAMIDES OF N-ALKYLPYRIDINIUM IN ACETONITRILE

O.E. Zhuravlev, A.D. Kaftanov, G.S. Yulmasov, L.I. Voronchihina

Tver State University, Tver

Ionic liquids with N-alkylpyridinium cation and dicyanamide anion have been synthesized. The structure of the obtained compounds is confirmed by IR spectroscopy data. Studies of the electrical conductivity of dilute solutions in acetonitrile at 25°C. Based on the conductometric data, the Lee–Wheaton method calculated the ionic association constants K_a , the limiting molar electrical conductivity (λ_0) and the standard Gibbs energy of association (ΔG^0) in acetonitrile solutions.

Keywords: *ionic liquids, dicyanamides of N-alkylpyridinium, electrical conductivity, association.*

Дата поступления в редакцию: 20.11.2024.

Дата принятия в печать: 27.11.2024.