

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ 1-ДЕЦИЛПИРИДИНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ АНИОНАМИ

Н.И. Белоцерковец¹, С.С. Рясенский²

Тверской государственный университет

¹Кафедра физической химии

²Кафедра неорганической и аналитической химии

Приведены результаты исследования термических свойств хлорида, бромида, иодида, бисульфата и пара-толуолсульфоната 1-децилпиридиния, представляющих интерес в качестве ионных жидкостей, с помощью методов термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Определены температуры и энтальпии плавления, температуры разложения, дана сравнительная характеристика процесса термической деструкции соединений. Установлено, что температура и энтальпия плавления исследованных солей возрастают с ростом ионного радиуса аниона. В случае анионов, содержащих сульфо-группу, процесс термодеструкции является экзотермическим в отличие от солей с галогенид-анионами.

Ключевые слова: соли 1-децилпиридиния, ионные жидкости, термический анализ, термическая деструкция, температура плавления, энтальпия плавления.

Соли 1-алкилпиридиния с высшими углеводородными радикалами в молекуле хорошо известны как поверхностно-активные вещества, антибактериальные средства, антистатики и модификаторы поверхностных свойств различных материалов [1–3]. В настоящее время большое внимание к ним обусловлено, главным образом, их использованием в качестве ионных жидкостей [4–8]. Термические свойства, такие, как температуры и энтальпии фазовых переходов и процесса термического разложения, являются важнейшими характеристиками ионных жидкостей и определяют возможности их эффективного использования. В связи с развитием техники современных методов термического анализа в литературе в настоящее время накопился ряд сведений по исследованию термического поведения бромидов [4; 5], тетрафторборатов [7], гексафторфосфатов [6] и некоторых других [8] 1-алкилпиридиниевых солей, содержащих как низшие (C2, C3, C4, C6) [4; 5; 7], так и высшие (C8, C12, C14, C16, C18) [6; 8] углеводородные радикалы в молекуле. Из имеющихся данных следует, что на свойства и эффективность применения солей 1-алкилпиридиния в качестве ионных жидкостей влияют как величина углеводородного радикала в катионе, так и природа аниона. Известно, что от природы аниона в молекуле ионной жидкости зависят температуры фазовых переходов [7; 9] и термической деструкции соединения [5; 10].

В настоящей работе методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы хлорид (ДПХ), бромид (ДПБ), иодид (ДПИ), бисульфат (ДПБС) и пара-толуолсульфонат (тозилат) (ДПТ) 1-децилпиридиния общей формулы: $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{-NC}_5\text{H}_5^+ \text{X}^-$ (или $10\text{py}^+ \text{X}^-$), где X^- – анион Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- , $\text{C}_7\text{H}_7\text{-SO}_3^-$ (или TsO^-), для которых данные по термическим свойствам практически отсутствуют в литературе.

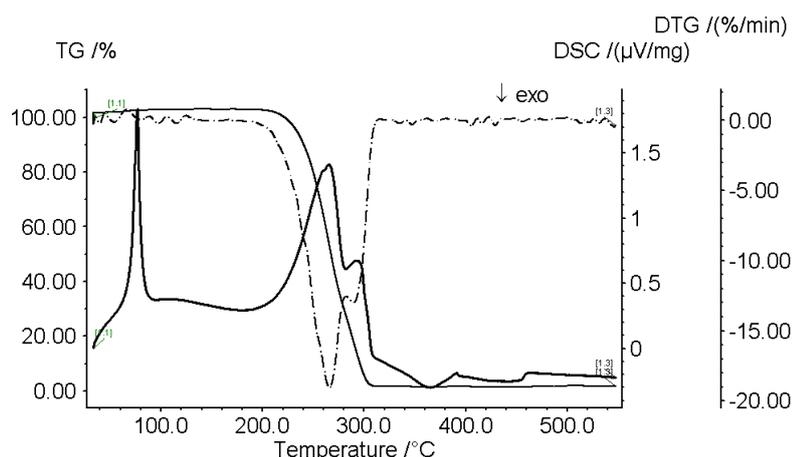
Экспериментальная часть. Исследование термических свойств проводили синхронным методом ТГА-ДСК в динамическом режиме на воздухе со скоростью нагрева 10 градусов в минуту при атмосферном давлении в интервале температур от 25 °С до 550 °С с помощью прибора STA 449F3 (производитель – фирма NETZSCH) в закрытом алюминиевом тигле. Массы образцов составляли 5–12 мг. Калибровку прибора и корректировку сигнала проводили согласно стандартным методикам, заложенным в программном обеспечении.

Температуры фазовых переходов определяли по кривым ДСК (в точке «onset»). Учитывая, что площади пиков на кривых ДСК пропорциональны величинам энтальпии регистрируемого процесса, энтальпию фазового перехода ΔH определяли общепринятым способом по формуле $\Delta H = \Delta H^{\text{ст}} \cdot A / A^{\text{ст}}$, где $\Delta H^{\text{ст}}$ – энтальпия плавления стандартного образца, Дж/г; A и $A^{\text{ст}}$ – площадь пика на кривых ДСК исследуемого и стандартного образцов соответственно. В качестве стандарта использовали индий ($\Delta H_{\text{пл}} = 28,71 \pm 0,08 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ [11]).

За температуру разложения $T_{\text{разл}}$ принимали температуру начала процесса потери массы, которую находили по ДТГ-кривой с помощью программного обеспечения прибора STA 449F3.

Все исследуемые соединения получены авторами по методике [12–14], перед исследованием перекристаллизованы и высушены в вакууме. Соединения гигроскопичны, по данным количественного анализа хлорид и бромид 1-децилпиридиния выделены в виде моногидрата и дигидрата соответственно. Степень чистоты образцов составляла 98–99%.

На рис. 1 представлена типичная для исследованных солей 1-децилпиридиния экспериментальная термограмма, полученная методом ТГА-ДСК в динамическом режиме с помощью прибора STA 449F3.



Р и с . 1. Экспериментальные ТГ- и ДСК-кривые для иодида 1-децилпиридиния (ДПИ); скорость нагрева 10⁰/мин

Анализ всех полученных экспериментальных термограмм указывает на протекание двух основных процессов: 1) плавления кристаллической фазы в области 50–100 °С и 2) термической деструкции, сопровождающейся потерей массы при температурах выше 200 °С. Кроме того, для гидратов хлорида и бромид а 1-децилпиридиния наблюдаются небольшие потери массы до 7–8% в области 100–180 °С, связанные с эндотермическим процессом дегидратации и испарения воды.

Процесс плавления исследованных соединений является фазовым переходом первого рода и сопровождается эндотермическим пиком на кривой ДСК, положение которого зависит от природы аниона (табл. 1).

Т а б л и ц а 1
Температуры $T_{пл1}$ и $T_{пл2}$ фазовых переходов на кривых ДСК солей 1-децилпиридиния $10py^+X^-$ с различными анионами

Со- еди- нение	Анион X	Эндотермический пик 1		Эндотермический пик 2	
		$T_{пл1}$, °С	ΔH_1 , кДж•мол ль ⁻¹	$T_{пл2}$, °С	ΔH_2 , кДж•мо ль ⁻¹
ДПХ	Cl ⁻	46,7	17,3	63,7	0,32
ДПБ	Br ⁻	53,7 *)	-	-	-
ДПИ	I ⁻	69,7	24,3	-	-
ДПБ С	HSO ₄ ⁻	64,2	30,4	106,4	0,52
ДПТ	C ₇ H ₇ -SO ₃ ⁻ (TsO ⁻)	102,4	30,1	84,3	0,42

*) Tg (glass transition) - температура перехода из аморфного состояния в жидкую фазу при нагревании.

В случае хлорида и бисульфата 1-децилпиридиния наблюдается второй эндотермический пик в области более высоких температур (рис. 2). Как известно из литературы [5; 6; 9; 15; 16], такое поведение характерно для длинноцепочечных поверхностно-активных веществ и связано с образованием мезофазы при плавлении кристаллов, которая при дальнейшем нагревании переходит в изотропное состояние.

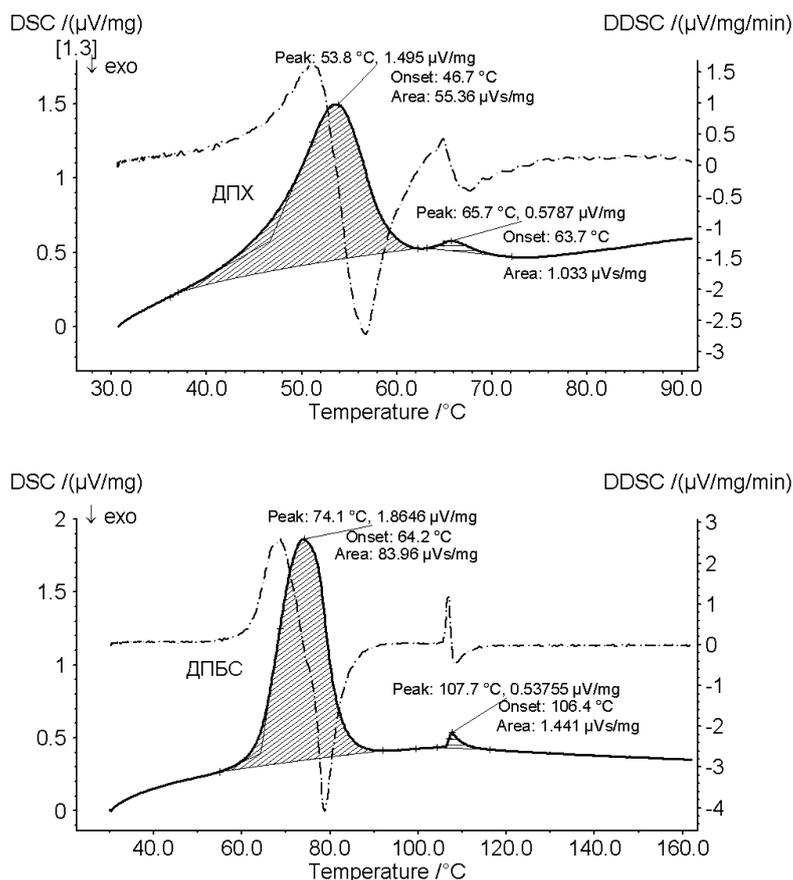


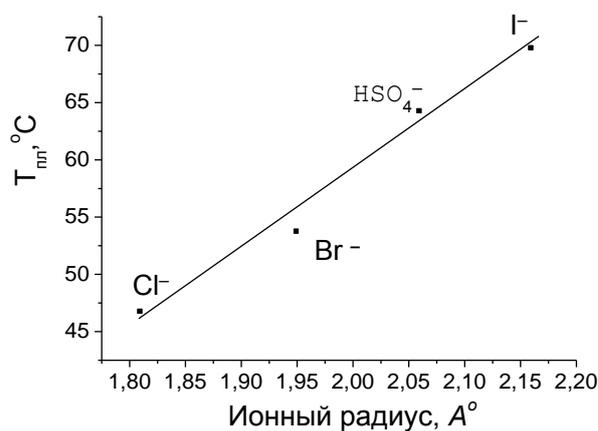
Рис. 2. Экспериментальные кривые ДСК для солей ДПХ и ДПБС

Температуры и энтальпии наблюдаемых фазовых переходов представлены в табл. 1. Найденные величины энтальпии плавления кристаллов ΔH_1 с образованием мезофазы примерно на два порядка превышают энтальпию ΔH_2 последующего перехода мезофазы в изотропное состояние, что характерно для ряда ионных жидкостей [9; 15; 16] и объясняется тем, что для разрушения трехмерной кристаллической решетки (первый эндотермический пик) требуется значительно больше энергии, чем для дальнейшего перехода мезофазы в изотропное состояние в результате разрушения ван-дер-ваальсовых взаимодействий алкильных цепей [9; 15].

Для иодида 1-децилпиридиния ДПИ образование мезофазы не выявлено. В случае бромид 1-децилпиридиния ДПБ в области 50–55 °C

наблюдается только фазовый переход второго рода – из аморфного состояния в жидкую фазу (glass transition).

Известно, что размер аниона в молекуле ионной жидкости влияет на температуру фазовых переходов [5; 9]. В случае исследованных нами солей 1-децилпиридиния температура плавления возрастает с ростом ионного радиуса аниона (рис. 3). Величина энтальпии плавления тоже зависит от природы аниона и возрастает в ряду $10\text{py}^+\text{Cl}^- < 10\text{py}^+\text{Br}^- < 10\text{py}^+\text{HSO}_4^- \approx 10\text{py}^+\text{TsO}^-$.



Р и с . 3. Зависимость $T_{\text{пл}}$ солей $10\text{py}^+ \text{X}^-$ от радиуса аниона (значения ионных радиусов взяты из [17])

Различия в температурах и величинах энтальпии плавления солей с одинаковым катионом указывают на изменение силы ионной связи в молекуле в зависимости от природы аниона. Увеличение энтальпии плавления ΔH_1 коррелирует со значением сродства к электрону [18] отрицательно заряженного атома в анионе (рис. 4). Следует отметить, что бисульфат и пара-толуолсульфонат 1-децилпиридиния имеют практически одинаковые значения ΔH_1 , несмотря на то что размер и структура анионов у них существенно отличаются. Близкие значения энтальпии плавления кристаллической фазы свидетельствуют о близости значений энергии кристаллической решетки, что может быть связано со сходством электронной структуры сульфогруппы рассматриваемых анионов, а именно с наличием отрицательно заряженного атома кислорода, определяющего вклад аниона в энергию межмолекулярного взаимодействия.

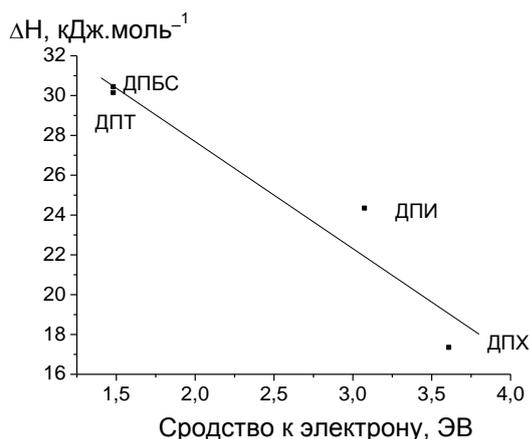


Рис. 4. Зависимость энтальпии плавления ΔH_1 солей $10py^+ X^-$ от сродства к электрону отрицательно заряженного аниона

При нагревании исследованных солей 1-децилпиридиния выше $200\text{ }^\circ\text{C}$ начинается процесс их термического разложения, сопровождающийся образованием летучих продуктов и интенсивной потерей массы (рис. 5). Согласно ранее полученным результатам [10; 14], состав основных летучих продуктов начальной стадии термической деструкции азотсодержащих четвертичных солей зависит от природы аниона. При разложении галогенидов 1-алкилпиридиния состав основных летучих продуктов (алкен-1 и пиридин) определяется структурой катиона соли [10], а в случае бисульфатов – природой аниона (основной продукт – диоксид серы) [14].

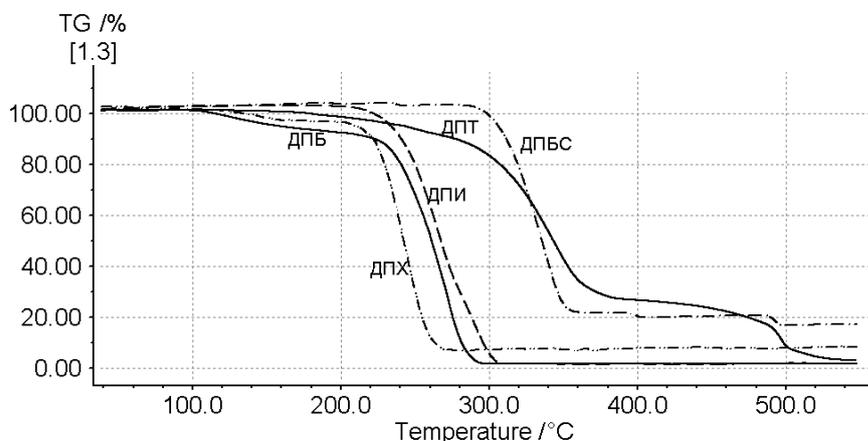


Рис. 5. Термогравиметрические кривые солей $10py^+ X^-$ с разными анионами

В отличие от солей с галогенид-анионами в случае анионов, содержащих сульфо-группу (HSO_4^- , $C_7H_7-SO_3^-$), процесс термодеструкции является экзотермическим, что согласуется с литературными данными для имидазольевых солей с органическими анионами, содержащими сульфонильную группу [19]. В табл. 2 дана характеристика основного процесса термического разложения исследованных солей 1-децилпиридиния.

Таблица 2

Характеристика основного процесса термического разложения на воздухе солей 1-децилпиридиния $10\text{py}^+\text{X}^-$

Анион, X^-	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Основная стадия процесса термодеструкции			
		Интервал температур, $^\circ\text{C}$	Температура наибольшей скорости разложения, $^\circ\text{C}$	Тип процесса	Потери массы, %
Cl^-	217	200-300	246	Эндо-термический	88
Br^-	226	210-310	273	Эндо-термический	89
I^-	227	200-310	266	Эндо-термический	98
HSO_4^-	296	280-370	354	Экзо-термический	82
$\text{C}_7\text{H}_7\text{-SO}_3^-$	294	300-400	346	Экзо-термический	74

Температурный интервал основного процесса термодеструкции также зависит от природы аниона соли: галогениды ДПХ, ДПБ, ДПИ разлагаются в области $200\text{--}300^\circ\text{C}$, а бисульфат ДПБС и паратолуолсульфонат ДПТ – в области $250\text{--}400^\circ\text{C}$.

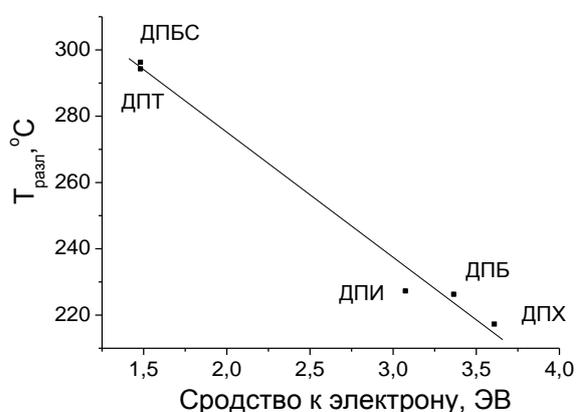


Рис. 5. Зависимость температуры разложения солей 1-децилпиридиния от сродства к электрону отрицательно заряженного атома в анионе

Температура разложения возрастает аналогично температуре плавления в ряду $10\text{py}^+\text{Cl}^- < 10\text{py}^+\text{Br}^- < 10\text{py}^+\text{I}^- < 10\text{py}^+\text{HSO}_4^- \approx 10\text{py}^+\text{TsO}^-$ и коррелирует со сродством к электрону отрицательно заряженного атома аниона (рис. 5).

Выводы. По данным ТГА/ДСК измерений определены температуры и энтальпии плавления, температуры разложения, дана сравни-

тельная характеристика фазовых переходов и процесса термической де- струкции хлорида, бромида, иодида, бисульфата и пара- толуолсульфоната 1-децилпиридиния. Установлено, что температура и энтальпия плавления, а также температура разложения исследованных солей возрастают с ростом ионного радиуса аниона. В случае анионов, содержащих сульфогруппу, процесс термодеструкции является экзо- термическим в отличие от солей с галогенид-анионами.

Список литературы

1. Paria S., Yuet P.K. Effects of chain length and electrolyte on the adsorption of n-alkylpyridinium bromide surfactants at sand-water interfaces // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. V. 46, № 2. P. 712–718.
2. Rodriguez-Morales S., et al. 3D-QSAR, synthesis, and antimicrobial activity of 1-alkylpyridinium compounds as potential adents to improve food safety // *Eur. J. Med. Chem.* 2005. V. 40, № 9. P. 840–849.
3. Белоцерковец Н. И. Влияние структуры галогенидов, бисульфатов и пара-толуолсульфонатов 1-алкилпиридиния на адсорбцию и мицеллообразова- ние в водных растворах // *Вестник ТвГУ. Серия «Химия».* 2012. Вып. 13. С. 123–127.
4. Tong B., et al. Thermochemistry of alkyl pyridinium bromide ionic liquids: Calorimetric mesurment and calculations // *J. Phys. Chem. A.* 2010. V. 114. P. 3782–3787.
5. Crosthwaite J.M., et al. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids // *J. Chem. Thermodynamics.* 2005. V. 37. P. 559–568.
6. Gordon C.N., et al. Ionic liquid crystals: Hexafluorophosphate salts // *J. ma- ter. Chem.* 1998. V. 8. P. 2627–2636.
7. Bandrés J., et al. Anion influence on thermophysical properties of ionic liq- uids: 1-butylpyridinium tetrafluoroborate and 1-butylpyridinium triflate // *J. Phys. Chem. B.* 2010. V. 114. P. 3601–3607.
8. Yunus N.M., et al. Thermophysical properties of 1-alkylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids // *J. Chem Thermodynamics.* 2010. V 42, № 4. P. 491–495.
9. Xu F., et al. Effects of alkyl chain length and anion size on thermal and struc- tural properties for 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorocomplex salts // *Dalton Trans.* 2012. V. 41. P. 3494–3502.
10. Аксенова В.П., Харьков С.Н., Логоватовская В.Д., Белоцерковец Н.И., Чеголя А.С. Термические свойства четвертичных аммониевых и пиридиние- вых соединений // *Журн. прикл. химии.* 1982. Т. 55. № 6. С. 1349–1356.
11. Handbook of thermal analysis and calorimetry. Vol. 1 Principles and prac- tice / Ed. M. E. Brown. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 1998. 692 p.
12. Белоцерковец Н.И. Синтез поверхностно-активных азотсодержащих четвертичных солей на основе доступного сырья // *Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение: межвуз. сб. науч. тр.* Тверь: Изд-во Твер. гос. ун-та, 2001. С. 15–22.
13. Белоцерковец Н.И., Ворончихина Л.И., Харьков С.Н., Чеголя А.С. Влияние строения углеводородного радикала на некоторые физические свой-

ства N-алкилпиридиний хлоридов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21, №1. С.34–39.

14. Белоцерковец Н.И., Харьков С.Н., Ворончихина Л.И., Аксенова В.П., Чеголя А.С. О строении и свойствах N-алкилпиридиний бисульфатов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 22, №3. С.278–282.

15. Chen Zh. et al. Liotropic liquid crystalline phase behaviour in amphiphile protic ionic liquid systems. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 3825–3836.

16. Alvarez-Fernandez A. et al. Towards room-temperature ionic liquid crystals. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 354–357.

17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 456 с.

18. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 544 с.

19. Ngo H.L. et al. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. // Thermochemica Acta. 2000. V. 357-358. P. 97-102.

THERMAL PROPERTIES OF 1-DECYLPYRIDINIUM SALTS WITH DIFFERENT ANIONS

N.I. Belotserkovets¹, S.S. Ryasenskii²

Tver State University

¹Department of Physical Chemistry

²Chair of inorganic and analytical chemistry

The thermal properties of 1-decylpyridinium ionic liquids (chloride, bromide, iodide, hydrogen sulfate and p-toluenesulfonate) using TGA /DSC data were investigated. The melting temperature, the enthalpy of melting and the decomposition temperature were determined. The comparative characteristic of phase transitions and the process of thermal degradation of the compounds are given. It is found that the melting temperature, enthalpy of melting and the decomposition temperature increase with increasing ionic radius of the anion. When anion contains the sulfo-group, a thermal decomposition is an exothermic process, in contrast to salts with halide anions.

Keywords: 1-decylpyridinium salts, ionic liquids, thermal analysis, thermal decomposition, the melting temperature, enthalpy of melting.

Об авторах:

БЕЛОЦЕРКОВЕЦ Нина Ивановна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии Тверского государственного университета, e-mail: n-belotserkovets@mail.ru.

РЯСЕНСКИЙ Сергей Станиславович – кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и аналитической химии Тверского государственного университета, e-mail: p000199@tversu.ru.