

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226;541

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОЛЕЙ N-ДЕЦИЛПИРИДИНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

О.Е. Журавлев, Л.И. Ворончихина

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Получены ионные жидкости с катионом N-децилпиридиния и различными неорганическими анионами (SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- , NO_2^- , BF_4^-). Состав и структура соединений подтверждена данными элементного анализа и ИК-спектроскопией. Изучена электропроводность водных растворов синтезированных соединений, определены критические концентрации мицеллообразования (ККМ).

Ключевые слова: ионные жидкости, синтез, электропроводность, критическая концентрация мицеллообразования.

В последние годы ионные жидкости (ИЖ), которые представляют собой низкотемпературные расплавы солей, превратились из перспективных функциональных материалов в объекты, которые рутинно используются в лабораторной практике и химических производствах [1–5]. Ионные жидкости имеют широкий круг использования: от растворителей для проведения органических реакций и растворения биополимеров до функциональных материалов на основе парамагнитных ИЖ [6]. Широкое использование ИЖ связано с их исключительным набором свойств, главными из которых являются: низкое давление насыщенных паров, широкий интервал жидкого состояния, термическая и электрохимическая устойчивость, высокая электропроводность, малотоксичность, негорючесть. Кроме этого, возможно колоссальное число комбинаций противоионов с структурой ионной жидкости, что позволяет синтезировать ИЖ практически с любыми заданными свойствами.

Особый интерес могут представлять ионные жидкости, в состав которых входит органический катион с одним или несколькими длинноцепочечными заместителями. Такие соединения, помимо всех вышеперечисленных свойств, должны обладать и присущими для поверхностно-активных веществ (ПАВ) свойствами (адсорбция на границе раздела, наличие критической концентрации мицеллообразования и др.).

В научной литературе присутствуют лишь несколько работ, посвященных изучению свойств ионных жидкостей с неорганическим анионами, такими, как NO_3^- , SCN^- , BF_4^- [7]. Данные по синтезу и исследованию свойств ионных жидкостей с вышеперечисленными анионами и катионом, содержащим длинноцепочечный заместитель отсутствуют. Большинство исследований агрегации ИЖ относятся к водным растворам 1-алкил-3-метилимидазолия $[\text{C}_n\text{mim}]\text{X}$, где анионом X^- является Br^- , Cl^- , BF_4^- или PF_6^- , а число атомов углерода в алкильной цепи молекулы ИЖ составляет от 2 до 16 [8–11].

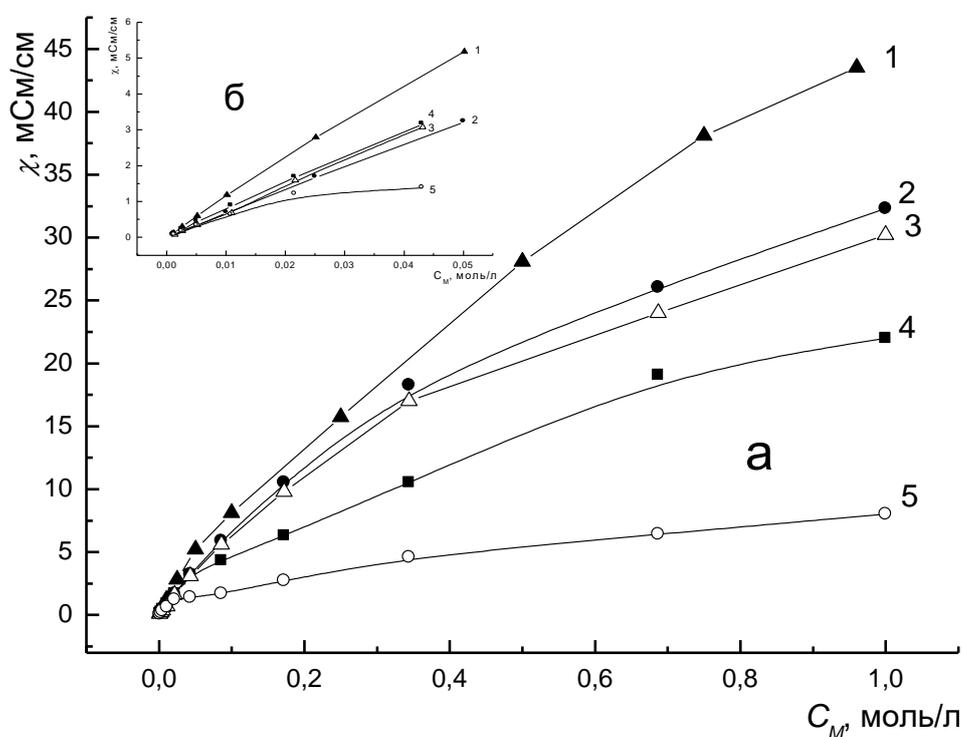
Целью данной работы был синтез ионных жидкостей с катионом N-децилпиридиния и различными неорганическими анионами (SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- , NO_2^- , BF_4^-) и изучение их свойств.

Исследование проводимости растворов электролитов является важнейшей задачей неорганической и физической химии. Несмотря на значительное количество работ, посвященных изучению природы электропроводности (ЭП) электролитов, до сих пор окончательно не выяснены и не объяснены важнейшие наблюдаемые экспериментально закономерности изменения ЭП растворов электролитов в зависимости от температуры, природы растворителя и концентрации. Это в первую очередь касается сравнительно нового класса веществ – ионных жидкостей.

Смеси ИЖ с растворителями можно рассматривать как растворы электролитов, структура и свойства которых определяются балансом таких типов взаимодействий, как «катион–анион», «катион–катион» и «анион–анион», которые обуславливают существование ионных ассоциатов и агрегатов высоких порядков, а также взаимодействий катиона и аниона с растворителем. Исследована зависимость удельной электропроводности синтезированных ионных жидкостей от концентрации в водном растворе в диапазоне от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1 моль/л (рис. 1).

Видно, что при увеличении концентрации ионных жидкостей в растворе удельная электропроводность возрастает в данном диапазоне, что характерно для разбавленных растворов электролитов. В диапазоне концентраций от $1 \cdot 10^{-3}$ до $6 \cdot 10^{-3}$ (т.е. при сильном разбавлении) зависимость электропроводности от концентрации ИЖ носит линейный характер (рис. 1,б), напротив, при более высоких концентрациях растворов возрастание электропроводности происходит не линейно. Такая зависимость удельной ЭП характерна для разбавленных растворов электролитов.

Поскольку катион во всех соединениях одинаков, различие в электропроводности растворов вызвано природой (точнее, подвижностью) анионов, которая, в свою очередь, зависит от размера, заряда аниона и температуры. Согласно литературным данным [12] исследованные анионы по значениям подвижности располагаются в ряд: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_2^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^-$. Исходя из рис. 1,а можно заключить, что электропроводность исследованных соединений полностью совпадают с вышеописанным рядом. Наибольшей электропроводностью из изученных соединений (при одинаковых концентрациях) обладает сульфат N-децилпиридиния, а наименьшей – тиоцианат. Вероятнее всего, такой эффект вызван тем, что двухзарядный сульфат анион имеет наибольший радиус и вследствие этого менее гидратирован в водном растворе, что приводит к его большей подвижности и увеличению электропроводности.

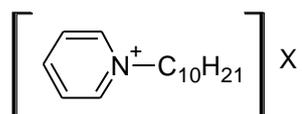


Р и с . 1. Зависимость удельной электропроводности ионных жидкостей от концентрации в водном растворе при 25°C. Номера соединений даны по табл. 1

В структуру исследуемых ионных жидкостей входит органический катион с длинноцепочечным заместителем – C₁₀H₂₁, который придает синтезированным соединениям такое свойство, как поверхностная активность. В свою очередь, одним из основных свойств поверхностно-активных веществ (ПАВ) является критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), которая зависит от природы и структуры как катиона, так и аниона. Для всех исследуемых соединений (кроме тетрафторбората N-децилпиридиния из-за его малой растворимости в воде) кондуктометрическим методом были определены значения ККМ. Исходя из того, что в данном случае ККМ зависит только от природы аниона, необходимо было установить влияние заряда и размера аниона на значения ККМ. На рис. 2 представлена зависимость электропроводности от концентрации в координатах $-\ln\chi$ от $-\ln C$. Перегибы на кривых соответствуют процессу мицеллообразования, и ККМ определяется графически. В табл. 1 представлены значения ККМ исследованных соединений. Видно, что при увеличении размера аниона ККМ уменьшается. По-видимому, это связано с тем, что с увеличением размера аниона происходит увеличение степени их связывания с катионом вследствие уменьшения гидратации анионов и их более интенсивными дисперсионными взаимодействиями с полярным катионом. За счет этого анионы легче адсорбируются на поверхности мицелл и более эффективно снижают электростатическое отталкивание между катионами ИЖ в «короне» мицеллы, что способствует агрегации. Соответственно, ККМ принимает более низкое значение.

Таблица 1

Критические концентрации мицеллообразования солей N-децилпиридиния общей формулы:



№	Анион, X	M, г/моль	$-\ln C$	ККМ*10 ² , моль/л	Радиус аниона, Å [12]
1	SO ₄ ²⁻	536.3	2.99	5.03	2.30
2	Cl ⁻	255.6	2.61	7.42	1.81
3	NO ₂ ⁻	266.1	2.31	10.10	1.77
4	NO ₃ ⁻	282.1	3.14	4.33	1.89
5	SCN ⁻	278.2	3.68	2.52	1.95
6	BF ₄ ⁻	306.9	-	-	2.14

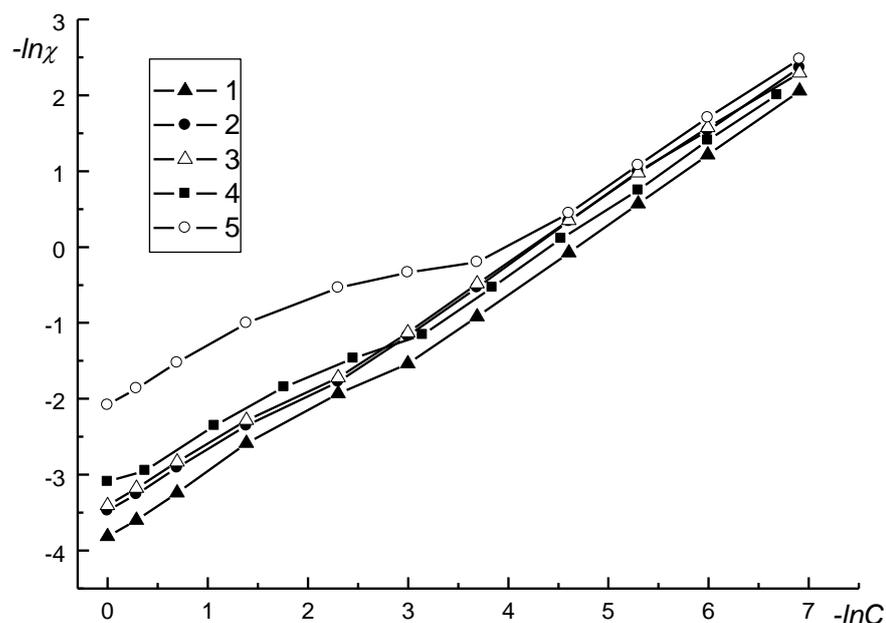


Рис. 2. Зависимость электропроводности от концентрации в координатах $-\ln\chi$ от $-\ln C$ в водном растворе при 25°C. Номера соединений даны по табл. 1

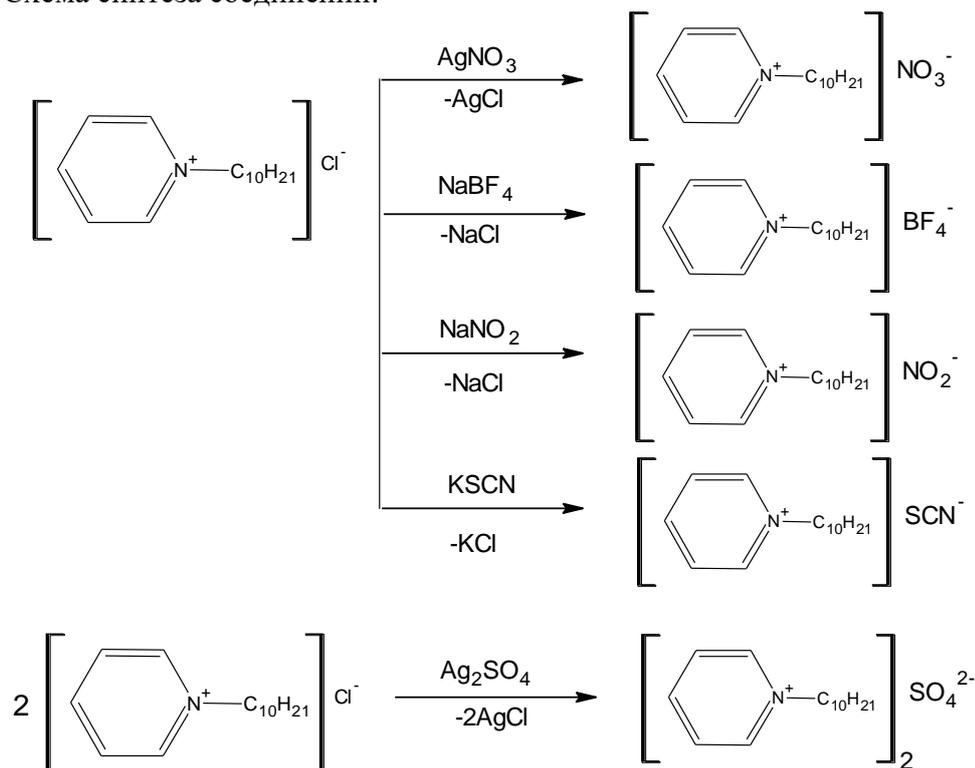
Таким образом, нами синтезированы не описанные в литературе ионные жидкости с длинноцепочечным катионом N-децилпиридиния и различными неорганическими анионами. Показано определяющее влияние природы аниона на удельную электропроводность изученных ионных жидкостей. В разбавленных растворах ИЖ ведут себя как растворы сильных электролитов. Установлено, что исследованные соединения обладают поверхностной активностью. Определены критические концентрации мицеллообразования. Установлено, что с увеличением радиуса аниона ККМ понижается.

Экспериментальная часть

ИК-спектры снимали на Фурье спектрометре ALPHA. Элементный анализ выполнялся на анализаторе Perkin Elmer CHNS/O PE 2400-II. Электропроводность измеряли на кондуктометре с термокомпенсацией SevenGo Pro Mettler Toledo при 25°C.

Хлорид N-децилпиридиния был коммерческим продуктом марки х.ч. Перед использованием перекристаллизован из ацетона и высушен в вакууме.

Схема синтеза соединений:

*Тетрафторборат N-децилпиридиния*

В плоскодонной колбе объемом 100 мл растворяли при нагревании в минимальном количестве воды 0.02 моль (5.1 г) децилпиридиний хлорида. Затем, по каплям при перемешивании добавляли эквимольное количество тетрафторбората натрия (NaBF_4). В результате реакции образуются две фазы: верхняя – водный раствор NaCl , нижняя – ионная жидкость. Фазы разделяют на делительной воронке. Высушивают в вакууме в течение 24 час. Полученный тетрафторборат N-децилпиридиния после осушки представляет собой прозрачные кристаллы, плохо растворимые в воде, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил и т.д.). Состав и структура подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопией (табл. 2).

Нитрат N-децилпиридиния

Навеску 4 г N-децилпиридиний хлорида растворяли в 10 мл воды и добавляли по каплям при перемешивании раствор нитрата серебра 2.48 г в 10 мл воды. Смесь перемешивали в течение двух часов в темноте. Осадок AgCl отфильтровывали, полученный фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Сушили в вакууме в течение 1 суток. Продукт – светло-жёлтая вязкая жидкость.

Нитрит N-децилпиридиния

Навеску 4.19 г N-децилпиридиний хлорида растворяли в 10 мл воды и добавляли по каплям при перемешивании раствор нитрита натрия 1.05 г в 10 мл воды. Смесь перемешивали в течение трех часов. Полученную смесь упаривали на ротационном испарителе для удаления воды. Затем добавляли сухой ацетон для растворения нитрита N-децилпиридиния, осадок хлорида натрия отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Сушили в вакууме в течение 1 суток. Продукт – светло-жёлтая аморфная масса.

Сульфат N-децилпиридиния

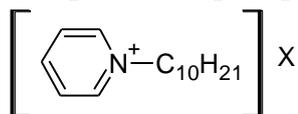
К раствору сульфата серебра (2.12 г) в 200 мл воды предварительно разогретом до 80°C (для полного растворения Ag_2SO_4) при тщательном перемешивании добавляли раствор N-децилпиридиний хлорида (3.73 г) в воде (10 мл). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение трех часов при нагревании. Осадок AgCl отфильтровывали, полученный фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Сушили в вакууме в течение 1 суток. Продукт – светло-жёлтая аморфная масса.

Тиоцианат N-децилпиридиния

К раствору KSCN (1.55 г) в 10 мл H_2O небольшими порциями добавляли раствор хлорида N-децилпиридиния (4.37 г) в 10 мл H_2O . Смесь перемешивали в течение 5 суток при комнатной температуре. Полученную смесь упаривали на ротационном испарителе для удаления воды. Затем добавляли сухой ацетон, для растворения тиоцианата N-децилпиридиния, осадок хлорида натрия отфильтровывали, а фильтрат упаривали на ротационном испарителе. Сушили в вакууме в течение 1 суток. Продукт – светло-жёлтая аморфная масса.

Таблица 2

Выход, физико-химические константы и спектральные характеристики солей N-децилпиридиния общей формулы:



№	Анион, X	Выход, %	Тпл, °С	Найдено/вычислено, %			ИК-спектр, см ⁻¹
				С	Н	N	
1	SO ₄ ²⁻	95	107-109	66.4/ 67.2	10.5/ 9.7	5.2/ 5.2	3062 (C-H _{ар}), 2925, 2855 (C-Н _{алиф}), 1583, 1489, 1457 (C-C _{ар}), 1083 (SO ₄ ²⁻),
3	NO ₂ ⁻	85	81-83	67.1/ 67.7	10.1/ 9.8	10.0/ 10.5	3061 (C-H _{ар}), 2956, 2925, 2855 (C-Н _{алиф}), 1489, 1466 (C-C _{ар}), 1231 (NO ₂ ⁻),
4	NO ₃ ⁻	96	-	63.0/ 63.8	9.6/ 9.2	9.6/ 9.9	3060 (C-H _{ар}), 2955, 2925, 2855 (C-Н _{алиф}), 1489, 1466 (C-C _{ар}), 1350, 830 (NO ₃ ⁻),
5	SCN ⁻	90	98-100	68.5/ 69.1	10.0/ 9.4	9.9/ 10.1	3054 (C-H _{ар}), 2955, 2855 (C-Н _{алиф}), 1580, 1487, 1467 (C-C _{ар}), 2056 (SCN ⁻),
6	BF ₄ ⁻	93	48-50	58.6/ 58.6	8.5/ 8.9	4.7/ 4.6	3045 (C-H _{ар}), 2978, 2843 (C-Н _{алиф}), 1490, 1473 (C-C _{ар}), 1048 (BF ₄ ⁻),

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (грант №14.Z56.15.4358-МК), а также при софинансировании Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К).

Список литературы

1. Hallett J. P., Welton T // Chem. Rev. 2011. V. 111. Iss. 5. P. 3508–3576.
2. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K. I., Kuwabata S. // Adv. Mater. 2010. V. 22. Iss. 11. P. 1196–1221.
3. Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morvan D. // Appl. Catal., A: General. 2010. V. 373. Iss. 1–2. P. 1–56.
4. Giernoth R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. Iss. 16. P. 2834–2839.
5. Patel D. D., Lee J.-M. // Chem. Rec. 2012. V. 12. Iss. 3. P. 329–355.
6. Zhuravlev O.E., Ivanova A.I, Grechishkin R.M. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2015. V. 9. Iss. 5. P. 904–907.
7. Груздев М.С., Раменская Л.М., Червонова У.В., Кумеев Р.С. // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 8. С. 1360–1368.
8. Bowers J., Butts C.P., Martin P.J. et al. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 2191–2198.
9. Bai G., Lopes A., Bastos M. // J. Chem. Thermodyn. 2008. V. 40. P. 1509–1516.
10. Baltazar Q.Q., Chandawalla J., Sawyer K. et al. // Colloids Surf. A. 2007. V. 302. P. 150–156.
11. Jungnickel C., uczak J., Ranke J. et al. // Colloids Surf. A. 2008. V. 316. P. 278–284.
12. Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин Л.: Химия, 1974. 200 с.

**PREPARATION AND PROPERTIES OF SALT
N-DETSILPIRIDINIYA WITH INORGANIC ANIONS**

O.E. Zhuravlev, L.I. Voronchihina

Tver State University

The paper presents the ionic liquid with the cation N-detsilpiridiniya and various inorganic anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , SCN^- , NO_2^- , BF_4^-). The composition and structure of the compounds was confirmed by elemental analysis and IR spectroscopy. Studied the electrical conductivity of aqueous solutions of the synthesized compounds, the critical micelle concentration are defined.

Keywords: ionic liquid synthesis, electrical conductivity, the critical micelle concentration

Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: pifchem@mail.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: katerina2410@mail.ru