

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226:541.18:542.61

DOI 10.26456/vtchem2020.2.14

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИМ АНИОНОМ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, М.Ю. Тараскина, К.А. Шторих

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, г. Тверь

Получены новые ионные жидкости – тетрахлолпалладаты протонированного N-алкиламмония с различной структурой радикала в катионе. Изучена их термическая стабильность на воздухе в интервале температур 20-500°C. Установлено, что ионные жидкости с металлным анионом по термической стабильности превосходят галоидные соли протонированного N-алкиламмония.

Ключевые слова: ионные жидкости, термогравиметрия, синтез, термическая стабильность, комплексный металлсодержащий анион.

В последние годы значительно вырос интерес к ионным жидкостям (ИЖ), что связано со специфическими свойствами этих органических солей. Они используются в синтезе, биокатализе, электрохимии, а также в качестве растворителей. Типичные ионные жидкости, как правило, представлены органическими катионами (в основе имидазолиевыми) и различными анионами, включая тетрафторборат, гексафторфосфат, хлорид и др. Как правило, такие ионные жидкости имеют температуру плавления ниже 100°C и являются жидкими при комнатной температуре. В том случае, если в качестве аниона выступают комплексные металлсодержащие анионы, представленные переходными металлами, эти ионные жидкости являются твердыми при комнатной температуре за исключением солей с FeCl_4^- . Физико-химические свойства таких соединений (плотность, вязкость, проводимость, гидрофобность или гидрофильность), а также биологические свойства можно легко модифицировать соответствующей комбинацией катиона и аниона [1-5].

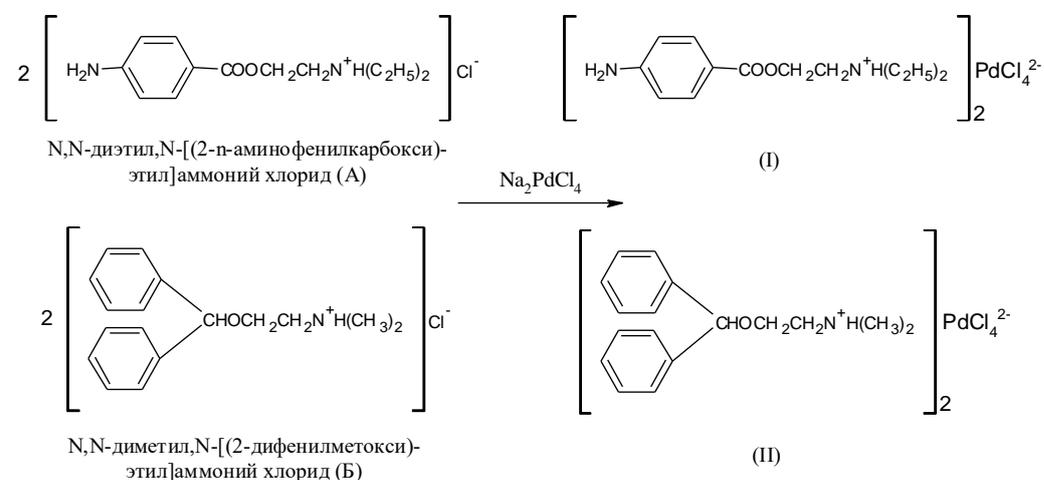
В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью, и температура разложения определяется природой катиона в случае одноименных анионов и наоборот. Для металлсодержащих ионных жидкостей природа аниона существенно влияет на их устойчивость к нагреванию

[6-7], и в ряду однотипных катионов термическая стабильность солей в значительной степени не зависит от строения катиона.

В настоящей работе изучена термическая стабильность новых металлсодержащих ионных жидкостей – тетрахлорпалладатов, стабилизированных протонированными N-алкиламмониевыми катионами. В отличие от классических ИЖ, содержащих кватернизированный катион, исследованные соединения содержат протонированный катион аммония с различной структурой алкильного радикала. Как правило, классические ионные жидкости с четвертичным катионом являются нейтральными, в то время как протонированные ИЖ имеют небольшую кислотность и могут существенно отличаться по своему физико-химическому поведению от классических ИЖ. Протонированные ИЖ могут быть одновременно и реакционной средой и источником некоторого каталитического эффекта [8].

Особенностью протонированных металлных ИЖ является устойчивость к влаге и вакууму. Исходя из этих свойств, их можно использовать как мембраны для разделительных процедур как жидкие матрицы для наноматериалов, или как поверхностные катализаторы. Однако эти соединения исследованы в значительно меньшей степени, чем классические ИЖ.

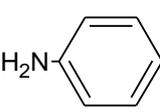
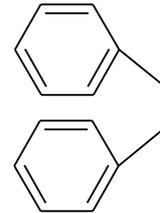
В настоящей работе ионные жидкости с протонированным катионом и тетрахлорпалладат анионом были получены реакцией метатезиса (реакция обмена с комплексной солью щелочного металла) в среде абсолютного этанола при комнатной температуре в соотношении органической соли и Na_2PdCl_4 2:1 по следующей схеме:



Соединения перекристаллизованы из абсолютного этанола, представляют собой окрашенные соединения, стабильные на воздухе,

не гигроскопичны, что является отличительной особенностью от других металлогалогенидных ИЖ, например, хлоралюминатов (AlCl_4^-). Согласно гидрофильно-липофильному тесту соединения являются гидрофильными, что вероятно обусловлено структурой алкильного радикала в аммонийном катионе, содержащем полярные функциональные группы, $(-\text{O}-)$ и $(-\text{COO}-)$, обеспечивающие значительное водородное связывание с молекулами воды. Физико-химические свойства синтезированных соединений приведены в табл.1.

Таблица 1
Физико-химические свойства тетрахлорпалладатов общей формулы

№	К	M_r , г/моль	$T_{\text{пл.}}$, °C	Rf	ИК, cm^{-1}
I	 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	722	210- 212	0,4	$\nu_{\text{Car-H}}$ 3572 $\nu_{\text{C-Car}}$ 1600, 1540 $\nu_{\text{C-H}}$ 2920 $\nu_{\text{C=O}}$ 1746 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1239 $\nu_{\text{N}^+\text{-H}}$ 2350
II	 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	760	125- 128	0,5	$\nu_{\text{Car-H}}$ 3024 $\nu_{\text{C-Car}}$ 1598, 1450 $\nu_{\text{C-H}}$ 2925 $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1210 $\nu_{\text{N}^+\text{-H}}$ 2410

Термическую стабильность исходных галоидных солей и их комплексов с тетрахлорпалладат-анионом изучали термогравиметрическим методом в интервале температур 20-500°C на воздухе. Результаты исследования термической стабильности приведены на рис. 1 и 2.

При сравнении термостабильности исходных гидрохлоридов (А и Б) необходимо отметить, что характер процессов разложения подобен, однако соединение А более термически стабильно: при 156°C наблюдается четко выраженный эндотермический эффект плавления соли, и в расплавленном состоянии соединение устойчиво до 225°C, и разложение происходит в интервале температур 225-300°C в одну стадию быстро с эндотермическим эффектом при 300°C. Необходимо отметить, что 50% массовых потерь наблюдается при 300°C, затем

процесс разложения несколько замедляется; при 500°C неразложившийся остаток вещества составляет 10%. Гидрохлорид Б, содержащий простую эфирную связь, несколько менее стабилен; при 168°C наблюдается эндотермический эффект плавления без массовых потерь, и в расплавленном состоянии он устойчив до 200°C, затем быстро разлагается в одну стадию в интервале 200-300°C. Общие массовые потери составляют 90%, а 50% массовых потерь наблюдается при 200°C.

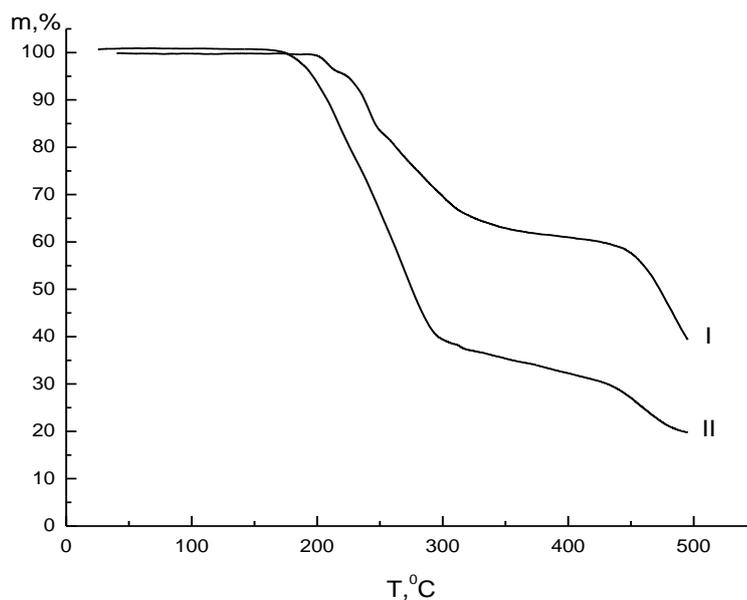


Рис. 1. Кривые потери массы тетрахлорпалладатов (соединения I, II).

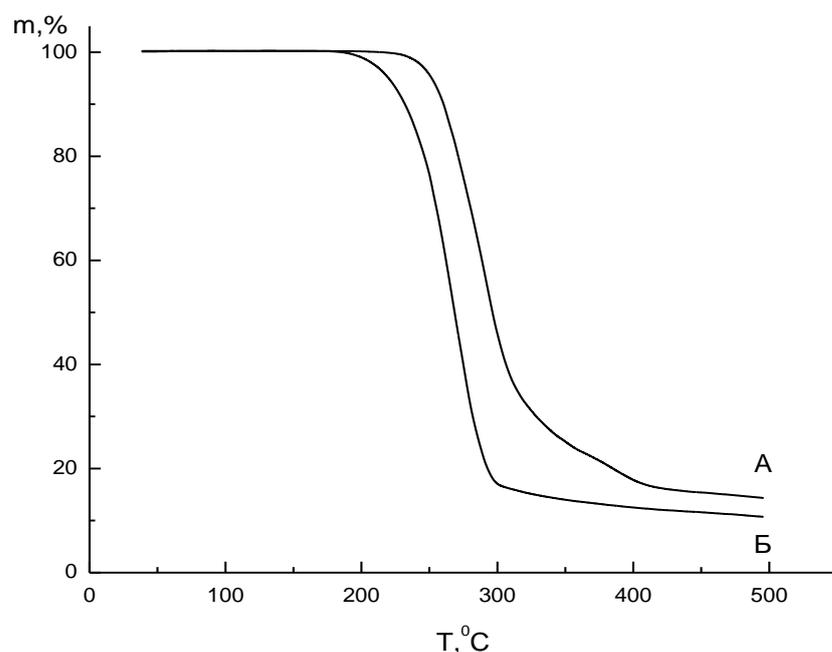


Рис. 2. Кривые потери массы соединений А и Б

Замена Cl^- иона на комплексный металлатный анион PdCl_4^{2-} заметно изменяет картину разложения солей. Термическое разложение солей I и II протекает в две стадии. Характер процессов, протекающих при разложении соединений I и II подобен, хотя есть и отличительные особенности. В обоих случаях процессу разложения солей предшествуют фазовые переходы твердое–жидкость, связанные с плавлением солей. Жидкая фаза существует до 200°C для соединения(II) и до 250°C для соединения (I), и в этой фазе начинается разложение. Более высокая температура начала разложения соединения I, указывает на большую стабильность этой ИЖ в расплаве; на первой (медленной) стадии в интервале температур $200\text{--}440^\circ\text{C}$ потеря массы составляет 40%, на второй (быстрой) стадии теряется 15% массы, которая сопровождается экзотермическим эффектом при 475°C , что вероятно связано со сгоранием летучих веществ разложения; 50% массовых потерь наблюдается при 470°C . Соединение II в отличие от соединения I быстро разлагается на первой стадии в интервале температур $200\text{--}300^\circ\text{C}$ с потерей массы 60%; вторая (медленная) стадия наблюдается в интервале $300\text{--}450^\circ\text{C}$, и общие массовые потери составляют 80%; 50% массовых потерь наблюдаются при 275°C .

Различная термическая стабильность исследованных соединений I и II, имеющих одинаковый PdCl_4^{2-} –анион может быть связана с различной структурой катиона. Известно, что начальная стадия разложения солей аммония, пиридиния и др. начинается с разрыва связи между алкильным радикалом и полярной группой, то в случае соединения I большая термостабильность может быть обусловлена большей энергией этой связи.

В общем случае, повышенная термическая стабильность исследованных тетрахлорпалладатов протонированного N-алкиламмония по сравнению с галогенидами вероятно связана с механизмом разрыва связей в комплексах при повышенных температурах. Учитывая, что термический распад солей аммония протекает по механизму внутримолекулярного β -элиминирования, включающего образование 5-центрового переходного состояния, наличие объемных противоионов дестабилизирует переходное состояние за счет стерического отталкивания более объемных анионов. Аналогичные результаты были получены при изучении термической стабильности ИЖ с другими объемными анионами; тетрахлорферрат [9, 10], тетрафторборат [11], гексафторфосфат [12].

Экспериментальная часть

Синтез бис{N,N-диэтил-N-[(2-n-аминофенилкарбоксит)этил]аммоний} тетрахлорпалладата (соединение I)

В плоскодонной колбе на 100 мл растворяют 0,002 моль протонированной соли аммония (А) в 10 мл этанола и добавляют 0,001 моль (0,348 г) тетрахлорпалладата натрия, Na_2PdCl_4 растворенного в 10 мл этанола. Сразу же выпадает желто-коричневый осадок. Для завершения реакции реакцию смесь перемешивают на магнитной мешалке 2 часа и оставляют на сутки, затем растворитель упаривают, а продукт реакции перекристаллизовывают из абс. этанола. Выход 60%. Соединение растворяется в воде, спирте и не растворяется в эфире и гексане.

Соединение (II) бис-{N,N-диметил-N-[(2-дифенилметокси)этил]аммоний} тетрахлорпалладат (II) получен аналогично на основе гидрохлорида аммония (Б). Выход 70%.

Выводы

1. Синтезированы новые металлсодержащие ионные жидкости с тетрахлорпалладат анионом и протонированным катионом N-алкиламмония.

2. Установлено, что исследованные тетрахлорпалладаты аммония по термической стабильности превосходят галоидные соли протонированного N-алкиламмония.

3. Показано, что исследованные соединения устойчивы до 250 °С, разлагаются в две стадии и при 450 °С теряют 80-85% массы.

Список литературы

1. Rico E., Sesto D., McCleskoy T.M. et.al. // Chem. Commun. 2008. P. 447-449.
2. Chiappe C., Christian S. // Phys. Chem. Phys. 2012. V.14. P. 5045-5051.
3. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. // Успехи химии. 2010. Т. 79. №6. С. 7-15.
4. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Рос.хим. журн. 2004. Т. 84. №6. С. 13-15.
5. Yoshida Y., Guuzi S. // I. Mater. Chem. 2006. V.16. P. 1254-1262.
6. Chen S., Gao Sh., Yang X., Hu R. // I. Therm. Anal. Cal. 2003. V.73. P. 967.
7. Ferenc W., Walkow A., Sadowski P.// Therm. Anal. Cal. 2006. V.84. P. 377.
8. MacFarlane Douglas R., Pringle I.M., Iohansson K.M. at.al. // Chem. Commun. 2006. P. 1905.
9. Wyrzykowski D., Maniecki T., Pattek-Ianczyk A., Stanek I., Warnke I. // Thermochemica Acta 2005.V.435. P. 92-98.
10. Журавлев О.Е. Веролайнен Н.В. Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т.84. №7. С. 1086-1092.
11. Рыжков Ю.А., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 1994. Т.67. №5. С. 821-824.
12. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2013. Т.86. №6. С. 881-887.

Об авторах:

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

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

ТАРАСКИНА Мария Юрьевна – студентка 4-го курса бакалавриата, кафедра органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

ШТОРИХ Ксения Алексеевна – студентка 4-го курса бакалавриата, кафедра органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета.

SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY METAL ION-CONTAINING IONIC LIQUIDS

**L.I. Voronchihina, O.E. Zhuravlev, M.Yu. Taraskina,
K.A. Shtorih**

Tver State University

Synthesized new ionic liquids containing tetrachloropalladate with protonic N-alkylammonium. Studied their thermal stability in air in the range 20-500°C. It is found that the tested compounds more stable than protonic N-alkylammonium compounds.

Keywords: ionic liquids, synthesis, thermal stability, metal ions.