

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ФЕРРОЦЕНИЛМЕТИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ В КАТИОНЕ

Л.И. Ворончихина, А.С. Грязнов, О.Е. Журавлев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Получены новые аммониевые ионные жидкости с ферроценилметильным радикалом в катионе с различной длиной гидрофобной цепи (C_7H_{15} ; $C_{12}H_{25}$; $C_{16}H_{33}$). Изучена термическая стабильность соединений на воздухе в интервале температур 20-500°C в сравнении с ионной жидкостью с бензильным радикалом в катионе. Показана более высокая термическая стабильность диметилферроценилметилалкиламмоний хлоридов в сравнении с бензалконием.

Ключевые слова: ионные жидкости, синтез, термическая стабильность, ферроценилметильный радикал.

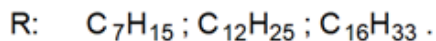
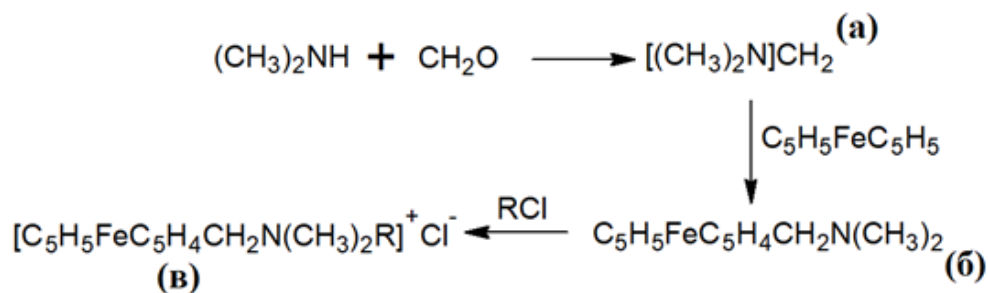
В последние годы на тему ионных жидкостей (ИЖ) было опубликовано много статей, обзоров монографий, что связано со специфическими свойствами этих органических солей. Они используются в синтезе, биокатализе, электрохимии, а также в качестве растворителей [1–4]. Типичные ИЖ, как правило, представлены органическими катионами и различными неорганическими анионами. Они имеют температуру плавления ниже 100°C и являются жидкими при комнатной температуре. Физико-химические свойства таких соединений (плотность, вязкость, проводимость, гидрофобность или гидрофильность), а также биологические свойства можно легко модифицировать соответствующей комбинацией катиона и аниона [5–7].

Ионные жидкости, как и все соли, образованы ионами, но по крайней мере один из составляющих ионов органический, причём катион и анион сильно отличаются по геометрическим характеристикам. Обычно массивным органическим ионом является катион. Стерические факторы препятствуют тому, чтобы сильные кулоновские взаимодействия привели к образованию ионами кристаллической структуры. Значительное число органических солей кристаллизуется при температурах ниже 100°C. Многие ИЖ являются амфифильными веществами с выраженными гидрофильными и липофильными молекулярными фрагментами, что определяет их поверхностную активность и делает способными к самоорганизации в индивидуальном состоянии в растворах. Такими свойствами обладают в частности, соли алкиламмония, диалкилпиридиния, диалкилимидазолия, относящиеся к

наиболее распространенным ИЖ. С учётом того, что в некоторых процессах органического синтеза приходится использовать ионные жидкости при повышенных температурах, важными факторами становятся их стабильность и температура разложения, поскольку от природы катиона и аниона ИЖ будут обладать различной термической стабильностью. Для одного и того же аниона термическое разложение солей определяется природой и структурой катиона. В этом случае аммониевые ионные жидкости оказываются наименее термостабильными по сравнению с пиридиниевыми и имидазолиевыми солями, поскольку при повышенных температурах (до 180°C) четвертичные соли аммония претерпевают реакции трансалкилирования и деалкилирования.

В настоящей работе получены новые аммониевые ионные жидкости, содержащие ферроценилметильный радикал в катионе – диметилферроценилметилалкиламмоний хлориды и изучена их термическая стабильность на воздухе в интервале температур 20-500°C. Проведена сравнительная характеристика термической стабильности этих соединений с термостабильностью диметилбензилдодециламмоний хлорида (бензалкония) – аналогичного соединения с бензильным радикалом в катионе.

Аммониевые ионные жидкости с ферроценилметильным радикалом в катионе получены в три стадии [8]: на первой стадии был получен бис-(диметиламино) метан по реакции нуклеофильного присоединения аминов к формальдегиду (а) и при взаимодействии с ферроценом синтезирован N,N-диметиламинометилферроцен (б), кватернизацией которого получены ионные жидкости с ферроценилметильным радикалом в катионе (в) (схема):



В условиях реакции при соотношении реагентов 1:1 образуется монозамещённый ферроцен, что подтверждено литературными данными [9].

Строение солей подтверждено данными ИК-спектроскопии. Состав подтвержден данными элементного анализа (таблица 1). Ионная

жидкость, содержащая бензильный радикал в аммонийном катионе (бензалконий) была получена кватернизацией диметилдодециламина хлористым бензилом в ацетоне по реакции:

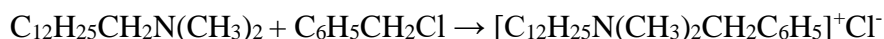


Таблица 1

Выход, температура плавления и данные элементного анализа соединений общей формулы $[C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2R]^+Cl^-$

№	R	Выход, %	T _{пл} , °C	M, г/моль	Брутто формула	Данные элементного анализа, %, *		
						H	C	Fe
1	C ₇	40	130–135	363	C ₂₀ H ₃₂ NFeCl	8,81	66,11	15,42
						8,70	66,0	15,35
1	C ₁₂	30	136–139	447	C ₂₅ H ₄₂ NFeCl	9,25	67,32	12,31
						9,39	67,11	12,53
3	C ₁₆	36	135–140	503	C ₂₉ H ₅₀ NFeCl	9,58	68,98	11,25
						9,54	69,18	11,13

*над чертой – найдено, под чертой – вычислено

Обсуждение результатов

Результаты термического анализа соединений $[C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2R]^+Cl^-$ (R=C₇H₁₅; C₁₂H₂₅; C₁₆H₃₃) приведены в таблице 2.

Из полученных результатов следует, что термическое разложение соединений происходит в три стадии. Все исследования соединения содержат одноимённый анион и различаются длиной алкильного радикала в катионе. Из общего рассмотрения термограмм следует, что характер процессов, протекающих при нагревании практически аналогичен. На первой стадии (140-180°C) для всех соединений наблюдается эндотермический эффект плавления при 135-140°C. В расплавленном состоянии соединения неустойчивы и быстро разлагаются с выделением летучих органических веществ (вероятно с отщеплением CH₃Cl), которые сгорают, что сопровождается экзотермическим эффектом; массовые потери составляют 3,5-4%. Вторая стадия разложения происходит при 180-230°C и сопровождается экзотермическим эффектом; весовые потери составляют 14-15%. Относительно высокая температура разложения 230°C указывает на высокую стабильность оставшегося фрагмента молекулы в расплаве. В интервале 230-400°C соединение довольно устойчиво, массовые потери

составляют 4%. Суммарные массовые потери при 500°C составляют 34-35% (табл.2).

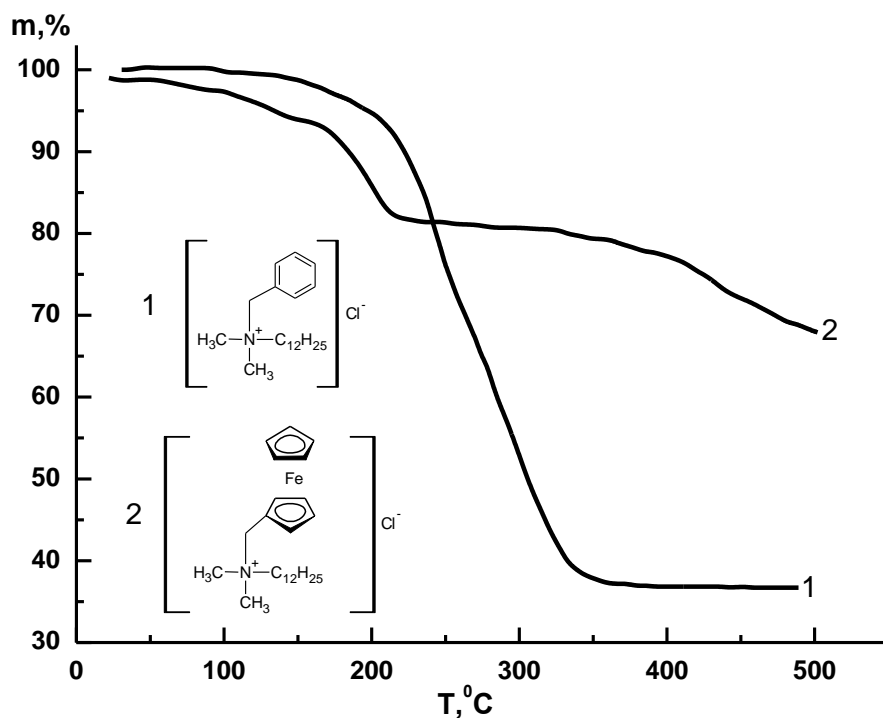
Таблица 2
Термические характеристики соединений общей формулы
 $[C_5H_5FeC_5H_4CH_2N(CH_3)_2R]^+Cl^-$

№	R	T, °C		Потери массы (%) при T, °C				
		ДТГ	ДТА	100	200	300	400	500
1	C ₇ H ₁₅	210	130-135	1,5	8,5	20,0	23,1	33,8
2	C ₁₂ H ₂₅	200	136-139	2,7	13,3	21,3	25,3	34,7
3	C ₁₆ H ₃₃	240	135-140	1,3	6,7	20,0	22,7	34,7
4	$ \begin{array}{c} C_6H_5CH_2N(CH_3)_2 \\ \\ C_{12}H_{25} \end{array} $	220	40-42	1,0	15,0	78,0	92,0	-

С целью сравнения термической стабильности ИЖ содержащих радикалы ароматической структуры – бензильный и ферроценилметильный мы изучили термостабильность диметилбензилдодециламмоний хлорида (бензалкония) в тех же условиях (рис. 1). Как показали исследования, бензалконий разлагается быстро в одну стадию. При 40-42°C наблюдается эндотермический эффект плавления; до 100°C соединение устойчиво в расплаве, затем следует быстрое разложение и сгорание летучих веществ при 250-300°C; суммарные массовые потери составляют 92% (табл.2, рис.1).

Исходя из результатов сравнительного анализа термической стабильности двух ИЖ с различной структурой катиона можно сказать, что распад катиона зависит от прочности связи C–N⁺, стерического окружения и распределения электронной плотности в катионе. При одноименном анионе термическая стабильность будет определяться природой катиона и природой амина, лежащего в основе четвертичного азота. Сравнительно низкая термическая стабильность диметилбензилдодециламмоний хлорида (соед. 4) связана с наличием в молекуле бензильного радикала. Браун [10], изучая прочность связей различных ароматических и низших алифатических радикалов с атомами азота показал, что при нагревании солей аммония, легче всего отщепляются аллильный и бензильный радикалы. Деструкция таких соединений с потерей основной массы начинается после 175°C. Как правило, термический распад подобных соединений протекает по

механизму внутримолекулярного β -элиминирования [11], который включает образование 5-центрового переходного состояния. Плоское бензольное кольцо не препятствует подходу аниона, выполняющего функцию нуклеофила, и легко осуществляется гетеролитический разрыв связей в катионе [12].



Р и с . 1 . Кривые потери массы диметилбензилдодециламмоний хлорида (1) и диметилферроценилметилдодециламмоний хлорида (2)

Термическое поведение синтезированных нами ИЖ, содержащих ферроценилметильный радикал существенно отличается от поведения аналогичной ИЖ с бензильным радикалом. В условиях исследования практически все соединения при 500°C теряют лишь 35% массы (табл. 2). На первых двух стадиях разложения все соединения теряют 20% массы, что связано с отщеплением органических фрагментов молекул. Высокая термическая стабильность ИЖ с ферроценилметильным радикалом, вероятно, связана с невозможностью реализации переходного состояния, как в случае с бензильным радикалом из-за объемного ферроценового фрагмента, создающего стерические препятствия подходу аниона. Вероятно, механизм β -элиминирования (Гофмановского расщепления) для ИЖ с ферроценилметильным радикалом не реализуется, а возможен механизм нуклеофильного замещения S_N1 через промежуточное

образование ферроценилметильного катиона. Результаты исследования термической стабильности соединений с ферроценилметильным радикалом подтверждают, что ферроценилметильный катион значительно устойчивее бензильного, что отмечалось и ранее [13-14].

Утверждение японских ученых Т. Ямамото, Х. Ямада и др. [15] о том, что термическая стабильность четвертичных солей в скольконибудь значительной степени не зависит от химического строения катиона, но зависит от типа аниона, не распространяется на соли, содержащие ферроценовый фрагмент в структуре катиона, что показано в нашей работе.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре Bruker Equinox-55 в таблетках KBr марки о.с.ч. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3 температурный интервал 25–500°C, скорость нагрева 5°/мин в токе воздуха.

Синтез бис-(диметиламино)метана

В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, помещают 60,7 г (0,75 моля) 37% раствора формалина и при охлаждении льдом добавляют 271 г (1,5 моля) 25% водного раствора диметиламина $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ с такой скоростью, чтобы температура была ниже 15°C. По окончании прибавления раствор перемешивают 30 минут и добавляют едкого кали (150 г) до тех пор, пока смесь не расслоится. Верхний слой отделяют, сушат над едким кали ночь и перегоняют. Температура кипения 83-84°C.

Синтез N,N-диметиламинометилферроцена

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и трубкой для ввода азота, помещают 43,2 г (0,422 моля) бис-(диметиламино)метана и 43,2 г фосфорной кислоты в 400 мл ледяной уксусной кислоты. К хорошо перемешиваемой смеси добавляют 46,4 г (0,250 моля) ферроцена. Полученную суспензию нагревают при перемешивании на воздушной бане (120°C) в токе азота в течение 5 час. После окончания реакции смесь охлаждают до комнатной температуры и разбавляют равным объёмом воды (550 мл); экстрагируют 3 раза эфиром по 250 мл, для удаления непрореагировавшего ферроцена. Водный слой охлаждают в водяной воде и подщелачивают добавлением 245 г едкого натрия N,N-диметиламинометилферроцен экстрагируют эфиром 3 раза по 500 мл, эфирные вытяжки промывают водой и сушат твердым едким кали. Эфир отгоняют, продукт перегоняют в вакууме. Температура кипения 107-108,5 °C/1мм рт.ст., n_D^{20} 1,5906. Выход 35 г (27%).

Синтез диметилферроценилметилалкиламмоний хлоридов

К раствору 0,05 моль (12,15 г) N,N - диметиламинометилферроцена в 15 мл сухого ацетонитрила, нагретому до 50°C добавляют 0,06 моль алкилгалогенида. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре 3-4 часа и затем охлаждают до 5°C. Выпавшую в осадок соль отфильтровывают, промывают сухим холодным ацетонитрилом, абсолютным эфиром. Выход и физико-химические константы соединений приведены в таблице представлены в таблице 1.

ИК(KBr) ν , см⁻¹: C_{алиф.}-H 2980,2860; C_{ар.}-C 1400-1800; C-N 1020-1040; δ C_{ар.}-H 800-820.

Синтез диметилбензилдодециламмоний хлорида (бензалкония)

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 10,65 г (0,05 моль) додецилдиметиламина и 6,93 г (0,055 моль) хлористого бензила в 50 мл сухого ацетона и кипятят на водяной бане в течение 1,5-2 часов. Растворитель отгоняют, осадок промывают холодным абсолютным эфиром, перекристаллизовывают из ацетона. Выход 67%. T_{пл} 31-33°C. ИК(KBr) ν , см⁻¹: C_{алиф.}-H 2982, 2875; C_{ар.}-C 1600,1580; C-N 1120; C_{ар.}-H 3080.

Выводы

1. Синтезированы аммониевые ионные жидкости, различающиеся строением гидрофильного центра в катионе – наличием бензильного и ферроценилметильного радикалов.

2. Исследована термическая стабильность на воздухе синтезированных соединений. Установлено, что ИЖ с ферроценилметильным радикалом в гидрофильном центре катиона обладают высокой термостабильностью, по сравнению с бензильными аналогами.

3. Показано, что на термическую стабильность ИЖ определяющее влияние оказывает природа гидрофильного центра катиона.

Список литературы

1. Л.М. Кустов, Т.В. Васина, В. А. Ксенофонтов Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 13-33.
2. R. Sheldon. Catalytic reactions in ionic liquids. // Chem Commun., 2001. P. 2390-2407.
3. P. Wasserscheid and T. Welton. Ionic Liquid in Synthesis. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
4. Н.В. Игнатъев, У. Вельц-Бирман, Х. Вильнер // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 6. – С. 36-39.
5. Rico E., Del Sesto, T. Mark McCleskey et.al. // Chem Commun. 2008. P.447-449.

6. Cinzia Chiappe, Christian Silvio Pomelli // *Phys. chem. Phys.* 2012, P. 5045-5051.
7. Н.П. Тарасова, Ю.В. Сметанников, А.А. Занин // *Успехи химии.* – 2010. – Т. 79. – № 6. – С. 7-15.
8. Л.И. Ворончихина. Практикум по элементоорганической химии: Учеб. пособие / Л.И. Ворончихина. - Калинин: КГУ, 1984. - С. 60-61.
9. А. Н. Несмеянов. Ферроцен и родственные соединения. Серия: Избранные труды. – М., Наука, 1982. – С. 391-393.
10. Braun I., Kuhn M., Doll O. // *Chem. Ber.*, 1926, Bd 59, S.2330.
11. Ingold C.K. // *J. Chem. Soc.* 1933. V.34. P.526-528.
12. О.Е. Журавлев, В.М. Никольский, Л.И. Ворончихина // *Журн. прикл. химии.* – 2013. – Т. 86. – С. 881-887.
13. Э.Г. Первалова, Ю.А. Устынюк, А.Н. Несмеянов // *Изв. АН СССР, серия Хим.*, 1963, 1036.
14. Ю.А. Устынюк, Э.Г. Первалова // *Изв. АН СССР, серия Хим.*, 1964, 62.
15. Т. Ямамото, Х. Ямада, Е. Нанба // *Якагаку* 12, – № 9. – С. 7-15 перевод № 896 Шебекино, 1966 Гос. Научно-техническая библиотека г. Москва

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, заведующая кафедрой органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

ГРЯЗНОВ Алексей Сергеевич – студент 5 курса кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет», e-mail: graznovaleksej85@gmail.com

**THERMAL STABILITY OF AMMONIUM IONIC LIQUIDS WITH
FERROCENOYLMETHYL RADICAL IN CATION**

L.I. Voronchikhina, A.S. Gryaznov, O.E. Zhuravlev

Tver State University, Tver

New ammonium ionic liquids with a ferrocenoyl methyl radical in a cation with different hydrophobic chain lengths (C₇H₁₅; C₁₂H₂₅; C₁₆H₃₃) have been obtained. The thermal stability of compounds in air in the temperature range of 20-500°C has been studied in comparison with an ionic liquid with a benzyl radical in a cation. The higher thermal stability of trimethyl ferrocenylmethylalkylammonium chlorides in comparison with benzalkonium has been shown.

Keywords: *ionic liquids, synthesis, thermal stability, ferrocenylmethyl radical.*

Дата поступления в редакцию: 24.11.2023.

Дата принятия в печать: 06.12.2023.