

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.022: 54-386

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАХЛОРФЕРАТОВ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ И N-АЛЛИЛПИРИДИНИЯ – ПАРАМАГНИТНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

О.Е. Журавлев¹, В.М. Никольский², Л.И. Ворончихина¹

Тверской государственный университет

¹кафедра органической химии

²кафедра неорганической и аналитической химии

Получены парамагнитные ионные жидкости – тетрахлорферраты тетрабутиламмония и N-аллилпиридиния. Изучена их кристаллическая и молекулярная структуры методом рентгеноструктурного анализа. Установлены особенности супрамолекулярной организации в кристаллах исследованных соединений.

Ключевые слова: парамагнитные ионные жидкости, тетрахлорферраты, кристаллическая структура.

В последние годы значительно возрос интерес к такому классу соединений, как ионные жидкости (ИЖ). Ионные жидкости – это соли жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. В состав ионных жидкостей входит объемный органический катион: 1,3-диалкилимидазолий, алкиламмоний, алкилфосфоний, N-алкилпиридиний и другие и неорганический или органический анион. Главные характеристики ИЖ – это высокая термическая стабильность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, нетоксичность, негорючесть.

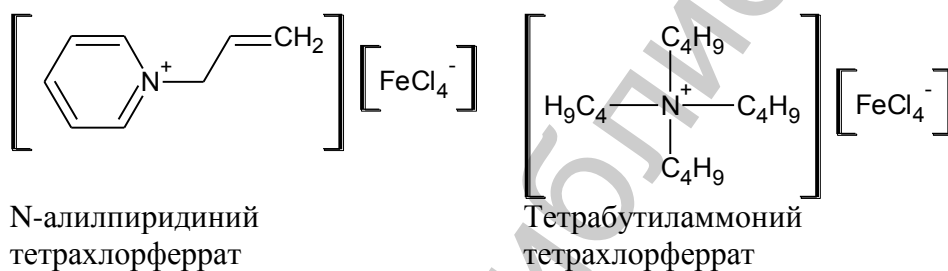
В 2004 г. японские ученые обнаружили новое свойство ионных жидкостей – отклик на магнитное поле, если в составе ИЖ в качестве противоиона выступает тетрахлорферрат-анион [1]. Они получили название – «магнитные ионные жидкости». Термин «магнитные ионные жидкости» несколько условный, поскольку истинно магнитные жидкости имеют магнитную восприимчивость на несколько порядков больше, поэтому корректней их называть «парамагнитные ионные жидкости».

В [2–4] ионные жидкости были использованы в качестве сред для получения наноматериаллов и нанообъектов, а также для модифицирования поверхности нанотрубок молекулами парамагнитной ионной жидкости на основе тетрахлорферратов четвертичного имидазолия путем хемосорбции. В последнем десятилетие ионные жидкости стали применяться как растворители, катализаторы, экстрагенты [5–8];

появились работы, в которых ионные жидкости использовались в качестве сред для суспензионной полимеризации [9; 10], а также для изучения реакций СН-кислот в присутствии ионных жидкостей [11]. В [12–14] нами была изучена термическая стабильность и бактерицидные свойства ионных жидкостей с тетрахлорферрат-анионом.

Как известно, наиболее полную информацию о структуре вещества можно получить из рентгено-дифракционных экспериментов. При этом помимо прямой структурной информации данный метод позволяет анализировать тонкие электронные эффекты строения (характер химического связывания, влияние заместителей, молекулярную геометрию и др.).

Несмотря на огромный интерес к такому классу соединений, как ионные жидкости, исследования особенностей их супрамолекулярной организации, и в частности природы и энергии катион-анионных взаимодействий, на настоящий момент фактически отсутствуют. С целью установления основных структурных характеристик и типов супрамолекулярной организации в кристаллах тетрахлорферратов аммония и пиридиния были проведены рентгеноструктурные исследования кристаллов различной структуры: тетрабутиламмония (тетраэдрический катион) и N-аллилпиридиния (плоский ароматический катион).



Необходимо отметить, что для тетрахлорферратов пиридиния и аммония такие исследования проведены впервые. На рис. 1 представлены кристаллические структуры N-аллилпиридиний и тетрабутиламмоний тетрахлорферратов.

Видно, что в исследуемых соединениях основным типом контактов является взаимодействия С–Н...анион. В N-аллилпиридиний катионе присутствуют контакты атомов водорода в орто- и пара-положениях кольца с атомами хлора тетрахлорферрат-аниона (рис. 1а). Данные рентгеноструктурного анализа хорошо согласуются с данными ¹Н-ЯМР спектроскопии, которые указывают на то, что наиболее подвижные атомы водорода находятся в орто- и пара-положениях кольца пиридина. Видно, что расстояния Н...Сl имеют значения менее 2,95 Å (сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов атомов водорода и хлора), тем самым находятся в пределах водородного связывания.

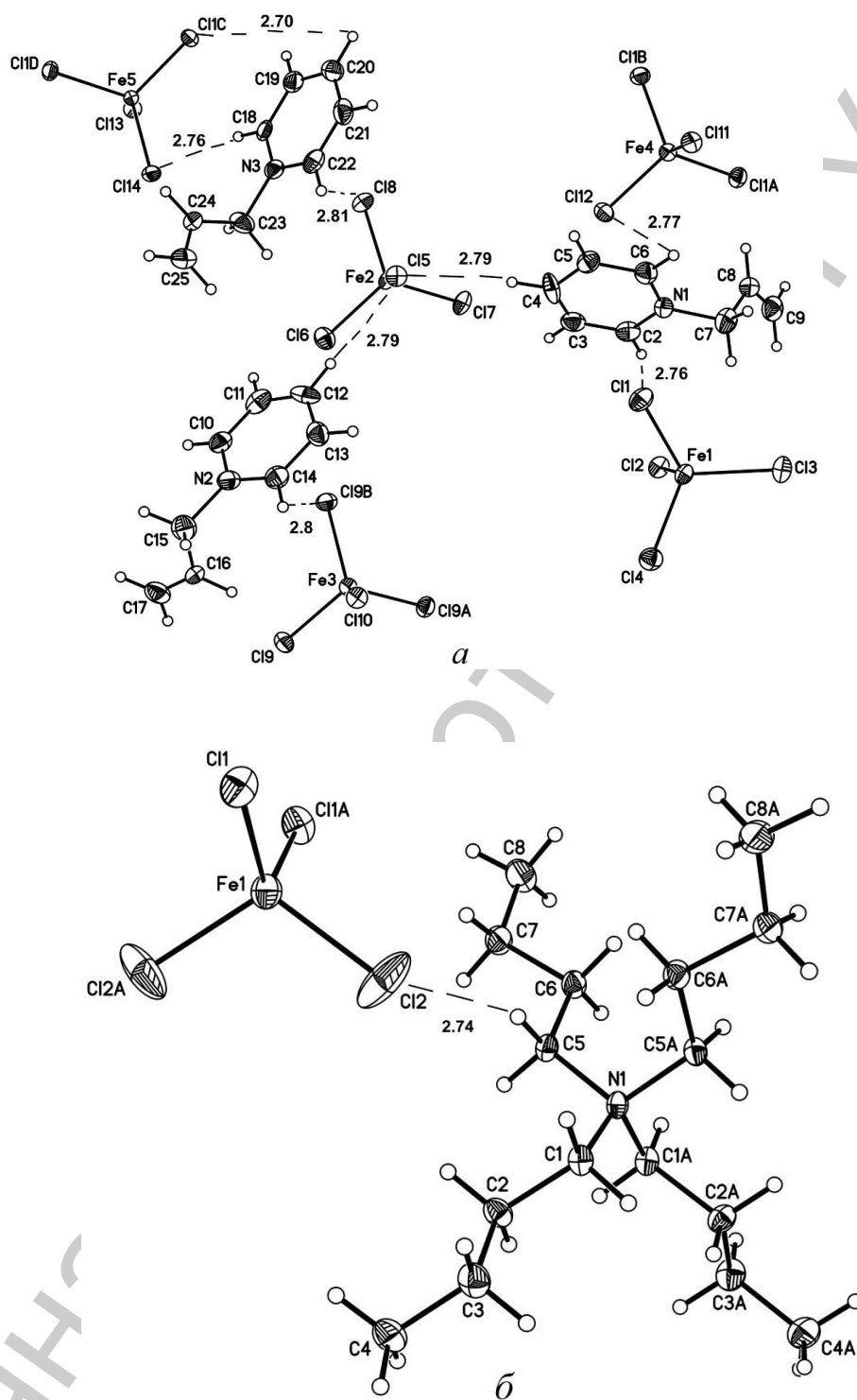


Рис. 1. Кристаллическая структура тетрачлорферратов N-аллилпиридиния (а) и тетрабутиламмония (б) (расстояния в Å)

В отличие от N-аллилпиридиний тетрахлорферрата в исследованном тетрабутиламмоний тетрахлорферрате практически отсутствуют контакты между катионом и анионом (рис.1б). Это вызвано тем, что атомы водорода бутильных групп мало подвижны и нет потенциальных доноров протонов для образования контактов, кроме того, присутствуют стерические затруднения при взаимодействии двух тетраэдрических структур, которые препятствуют и кулоновским взаимодействиям (рис.1б). Расстояния C–H...Cl больше, чем сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов, поэтому водородное связывание в данной системе практически отсутствует. Стеккинг-взаимодействия также отсутствуют, так как в структуре нет плоских ароматических систем.

На рис. 2 и рис. 3 представлены молекулярные структуры тетрахлорферратов N-аллилпиридиния и тетрабутиламмония соответственно.

Из данных молекулярной структуры N-аллилпиридиний тетрахлорферрата следует (рис. 2), что плоские ароматические кольца пиридиния расположены друг над другом вдоль кристаллографической оси (перпендикулярно плоскости рисунка). Движущей силой образования таких структур являются стеккинг-взаимодействия ароматических колец за счет протонов одного кольца и π -электронной плотности другого. Кроме этого аллильный заместитель находится в транс-положении по отношению к плоскости кольца пиридина, что дает возможность гидрофобных взаимодействий между радикалами колец. Это приводит к тому, что катионы образуют подобие стопки, и такие стопки чередуются с каналами, которые заполнены тетрахлорферрат анионами. Таким образом, в образовании структуры кристалла, кроме кулоновских взаимодействий, присутствуют водородные связи, стеккинг-взаимодействия ароматических колец и гидрофобные взаимодействия радикалов, что приводит к связыванию катионов и анионов в единую пространственную трехмерную сетку.

На основании структурных исследований можно утверждать, что парамагнитные ионные жидкости не могут быть описаны как простое объединение ионных пар. Наличие или отсутствие тех или иных взаимодействий в исследованных нами парамагнитных ионных жидкостях должно влиять на их физико-химические и магнетохимические свойства. Согласно нашим исследованиям и исследованиям других авторов, а также квантово-химическим расчетам по изучению ионных жидкостей показано, что их структура включает полярные и не полярные домены [15–18]. Распределение полярных доменов имеет форму трехмерной сетки, сосуществующей с неполярными доменами, которые формируются за счет гидрофобных взаимодействий заместителей. Изменение в структуре катиона (длина радикала, наличие заместителей в катионе) может приводить к различной супрамолекулярной организации в кристалле и в

зависимости от этого могут реализовываться различные типы кристаллической упаковки: цепи, слои, трехмерные каркасы и др. Комплекс межмолекулярных взаимодействий приводит к возникновению супрамолекулярной организации в парамагнитных ионных жидкостях.

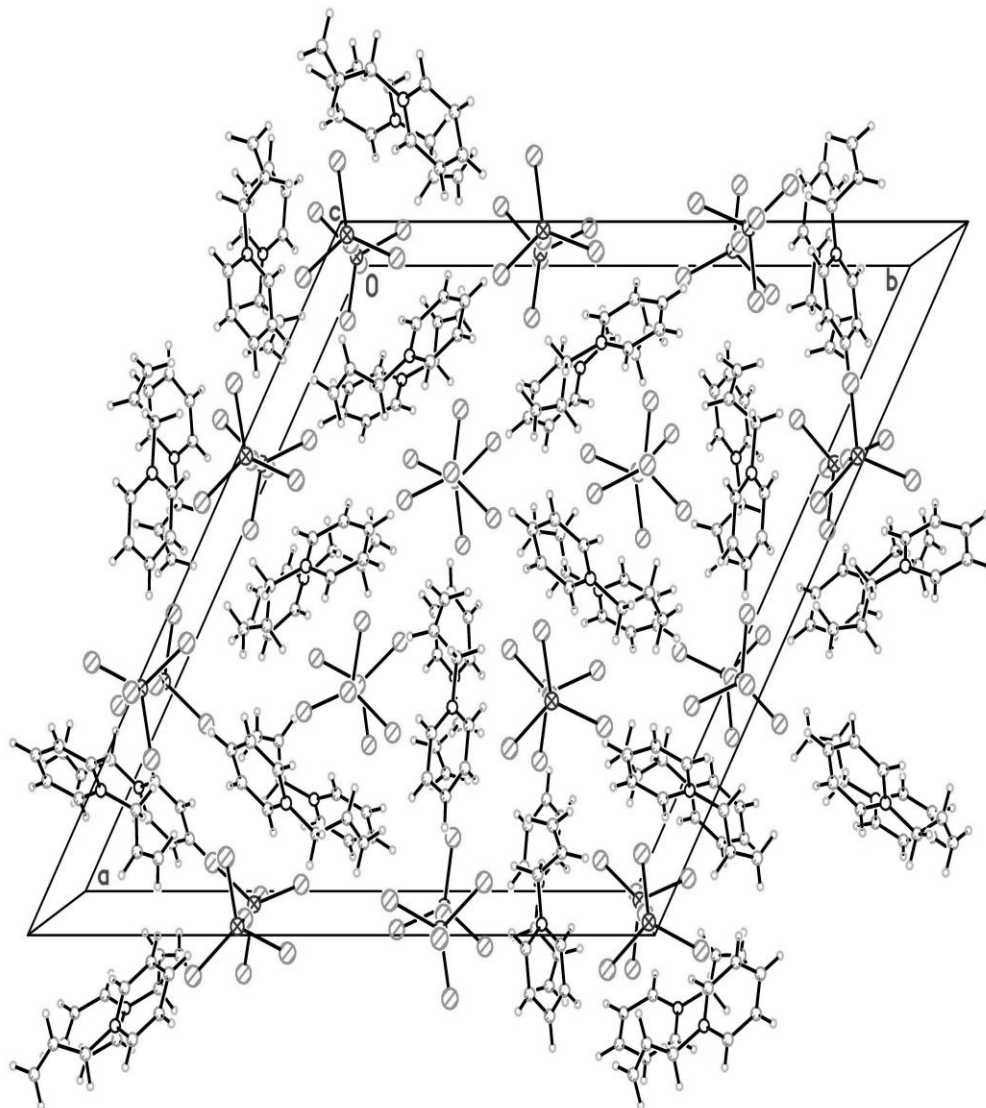
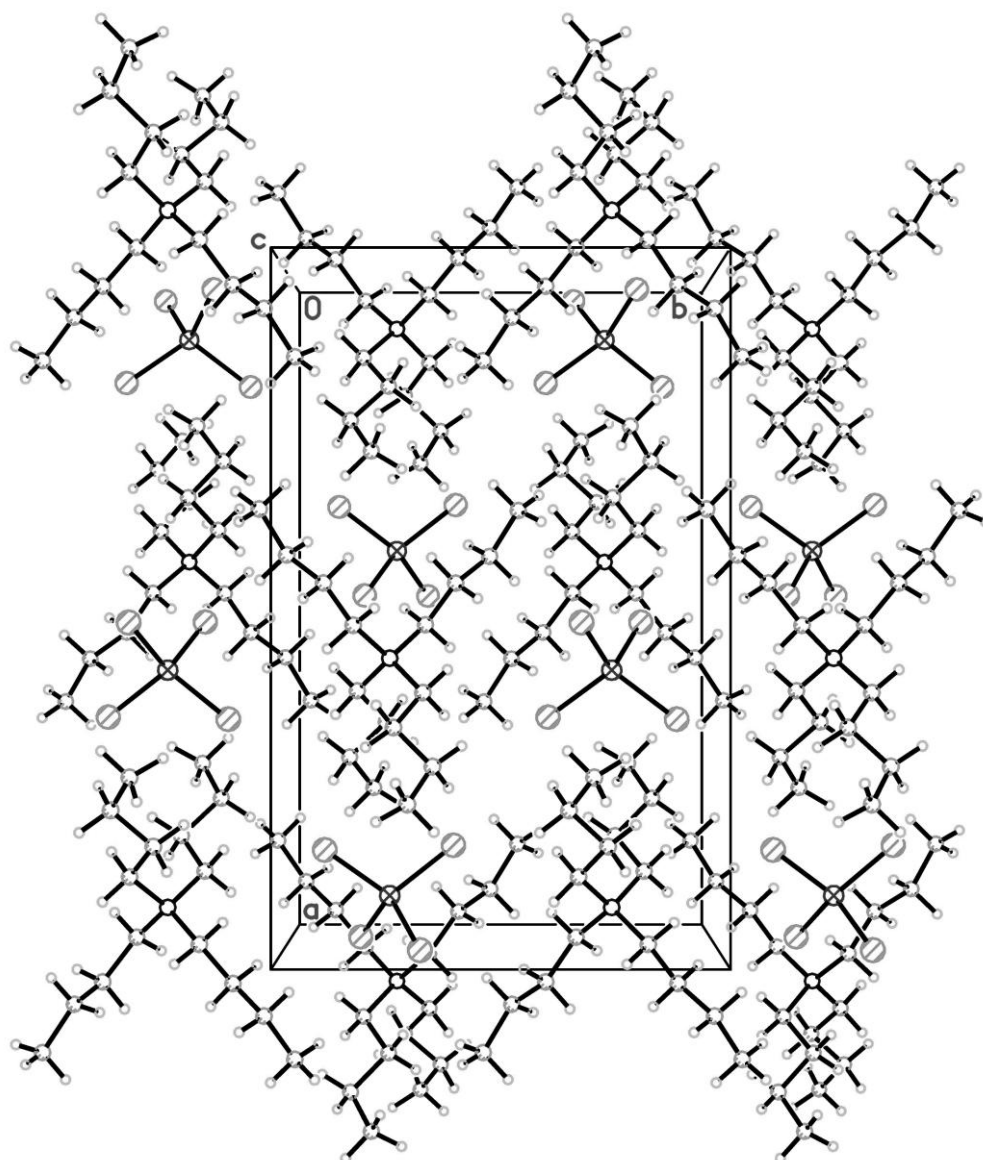


Рис. 2. Молекулярная структура тетрачлорферрата N-аллилпиридиния:
 $a = 23,2502(8) \text{ \AA}$; $b = 23,2502(8) \text{ \AA}$; $c = 12,2228(6) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 120^\circ$;
 $V = 5722.1(4) \text{ \AA}^3$



Р и с . 3. Молекулярная структура тетрачлорфerrата тетрабутиламмония:
 $a = 17.9869(9) \text{ \AA}$; $b = 11.4450(5) \text{ \AA}$; $c = 11.2941(5) \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$; $\beta = 90^\circ$; $\gamma = 90^\circ$;
 $V = 2325.00(19) \text{ \AA}^3$

Экспериментальная часть

Данные рентгеноструктурного анализа были получены на автоматическом трехкружном дифрактометре Bruker SMART 1K CCD ($T = 120 \text{ K}$, $\lambda \text{MoK}_\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, φ и ω -сканирование). Для полученных данных проведен учет поглощения рентгеновского излучения по программе SADABS (ИНЭОС РАН г. Москва). ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре Bruker

Equinox 55 в таблетках KBr ч.д.а. Элементный анализ проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, C, H, N – Analyser.

Синтез N-аллилпиридиний хлорида

В трехгорлую колбу, емкостью 200 мл, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и механической мешалкой, помещали раствор свежеперегнанного пиридина (0,5 моль) в 25 мл ацетона. При кипячении и постоянном перемешивании в течение 0,5 часа добавляли раствор хлористого аллила (0,5 моль) в 25 мл ацетона. Смесь кипятили 1 час. Образовавшиеся кристаллы четвертичной соли отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром, перекристаллизовывали из смеси ацетон – этилацетат 1:1 и сушили в вакууме. Выход 88%. Белые гигроскопичные кристаллы. $T_{пл}=38-40^{\circ}\text{C}$. ИК (KBr) ν , cm^{-1} : (C-H_{ар}) 3225, 3098, 3048 (C-H_{алиф}) 2933, 2840, (C=C) 1651, (C-C_{ар}), 1622, 1510, 1485, $\delta_{\text{C-Налиф}}$ 748, 691. Элементный анализ C₈H₁₀ClN найдено (%): C 62,1; H 6,8; N 8,9, вычислено (%): C 61,8; H 6,4; N 9,0.

Синтез тетрахлорферратов N-аллилпиридиния и тетрабутиламмония

Тетрахлорферраты получали путем смешения горячих этанольных растворов хлорида железа (III) (0,05 моль) и хлорида четвертичной соли (0,05 моль). Смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 10–15 мин. Этанол упаривали в вакууме. Полученные тетрахлорферраты промывали сухим холодным эфиром и сушили в вакууме над P₂O₅ в течение суток. Полученные тетрахлорферраты представляют собой зеленые кристаллы; являются гидрофильными веществами, растворяются в воде (сильно гидролизуются, т.к. анион FeCl₄⁻ не устойчив в водном растворе) и других полярных растворителях (дихлорметан, ацетон, ацетонитрил, этанол).

N-аллилпиридиний тетрахлорферрат: ИК (KBr) ν , cm^{-1} : (C-H_{ар}) 3251, 3144, 3081 (C-H_{алиф}) 2950, 2844, (C=C) 1652, (C-C_{ар}), 1637, 1516, 1491, $\delta_{\text{C-Налиф}}$ 758, 685. Элементный анализ C₈H₁₀Cl₄FeN найдено (%): C 30,1; H 3,1; N 4,2; вычислено (%): C 30,2; H 3,2; N 4,4.

Тетрабутиламмоний тетрахлорферрат: ИК (KBr) ν , cm^{-1} : (C-H_{алиф}) 2928, 2893. Элементный анализ C₁₆H₃₆Cl₄FeN найдено (%): C 43,6; H 8,4; N 3,1; вычислено (%): C 43,7; H 8,2; N 3,2.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (проект №14.В37.21.0653).

Рентгеноструктурные исследования выполнены в лаборатории рентгеноструктурного анализа ИНЭОС РАН (Москва) д.х.н., Хрустальевым В.Н.

Список литературы

1. Hayashi S. and Hamagushi H. // *Chem. Letters*. 2004. V. 33, P.1590.
2. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. Ионные жидкости в синтезе нанообъектов // *Успехи химии*. 2010. Т.79, вып. 6, С. 516–531.
3. Yong W., Hong Y. Synthesis of iron oxide nanorods and nanocubes in an imidazolium ionic liquid // *Chem. Engineering J.* 2009. V. 147, P. 71–78.
4. Xiaowei Pei a, Ye Hai Yan a, Liangyu Yan et.al. A magnetically responsive material of single-walled carbon nanotubes functionalized with magnetic ionic liquid // *Carbon*. 2010. V. 48, P. 2501–2505.
5. Wasserscheid P., Keim W. // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000. V. 39, P. 3772.
6. Olivier-Bourbigou H., Magna L. // *J. Mol. Catal.* 2002. V. 182, P. 419.
7. Dong-Sheng Wang, Gui-Yun Li and Yan-Qing Peng // *J. Chin. Chem. Soc.* 2009. V. 56, № 4, P. 834–838.
8. Ning D., Min L., Lijie Z. et.al. // *J. of Uazardous Materials*. 2011. V. 192, P. 1350–1357.
9. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et.al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanospheres synthesized in magnetic ionic liquid // *Materials Letters*. 2009. V. 63, P. 8–10.
10. Songmin Shang, Liang Li, Xiaoming Yang et.al. Synthesis and characterization of poly(3-methyl thiophene) nanospheres in magnetic ionic liquid // *J. of Colloid and Interface Science*. 2009. V. 333, P. 415–418.
11. Злотин С.Г., Михова Н.Н. Реакции СН-кислот и 1,3-диполей в присутствии ионных жидкостей // *Успехи химии*. 2010. Т. 79, вып.7, С. 603–644.
12. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. Термическая стабильность тетрахлорферратов 1,3-дизамещенных имидазолия – магнитных ионных жидкостей // *ЖПХ*. 2011. Т. 84, вып. 7, С. 1086–1092.
13. Харитоновна Е.В., Журавлев О.Е., Червинец В.М., Ворончихина Л.И., Демидова М.А. Синтез тетрахлорферратов четвертичного аммония, пиридиния, морфолиния и их антимикробная активность // *Хим.-фарм. журн.* 2012. Т. 46, вып. 5, С. 6–8.
14. Журавлев О.Е., Гречишкина Т.С., Ворончихина Л.И. Сравнительная характеристика бактерицидных свойств четвертичных солей пиридиния и пиперидиния // *Вестн ТвГУ. Сер. «Биология и экология»*. 2009. № 2. С. 54–58.
15. Shulu Feng, Gregory A. Voth Molecular dynamics simulations of imidazolium-based ionic liquid/water mixtures: Alkyl side chain length and anion effects // *Fluid Phase Equilibria*. 2010. V. 294, P. 148–156.
16. Aslanov L.A. Ionic liquids: Liquid structure // *Journal of Molecular Liquids* 2011. V. 162, P. 101–104.
17. Haichao Jiang, Fengyun Zhao, Jianying Wang, Zhiping Liu. Molecular simulations of imidazolium-based ionic liquids with [l-lactate]– anion and the

binary mixture of [bmim][1-lactate] and 1-octanol // J. of Molecular Liquids. 2012. V. 165, P. 63–70.

18. Алексеева А.Ю., Жеренкова Л.В., Павлов А.С., Сдобняков Н.Ю. Межцепные корреляции в полимерсодержащей ионной жидкости при различных длинах катионного хвоста // Вест. ТвГУ. Сер. «Химия». 2011. № 25. С. 11–18.

CRYSTAL STRUCTURE TETRAHLORFERRATES OF TETRABUTYLAMMONIUM AND N-ALLYLPYRIDINIUM - PARAMAGNETIC IONIC LIQUIDS

O.E. Zhuravlev¹, V.M. Nikol'skii², L. I. Voronchikhina¹

Tver state university

¹Chare of organic chemistry

²Chair of inorganic and analytical chemistry

Paramagnetic ionic liquids - tetrachloroferrates tetrabutylammonium and N-allylpyridinium have been synthesised. It is studied their crystal and molecular structures by X-ray diffraction analysis. The peculiarities of the supramolecular organization in crystals of the investigated compounds.

Keywords: *paramagnetic ionic liquids, tetrachloroferrates, crystal structure.*

Сведения об авторах:

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

НИКОЛЬСКИЙ Виктор Михайлович – профессор, доктор химических наук, профессор кафедры неорганической и аналитической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: p000797@tversu.ru

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