

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226:541.18:542.61

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ – ГЕКСАФТОРФОСФАТОВ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ

О.Е. Журавлев¹, Т.А. Морозихина¹, В.М. Никольский²,
Л.И. Ворончихина¹

Тверской государственной университет

¹Кафедра органической химии

²Кафедра неорганической и аналитической химии

Исследована термическая стабильность синтезированных нами ионных жидкостей – гексафторфосфатов N-алкилпиридиния. Для сравнения была исследована термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния. Сделаны выводы о влиянии структуры катиона на термическую стабильность ионных жидкостей.

Ключевые слова: ионные жидкости, четвертичные соли пиридиния, термическая стабильность.

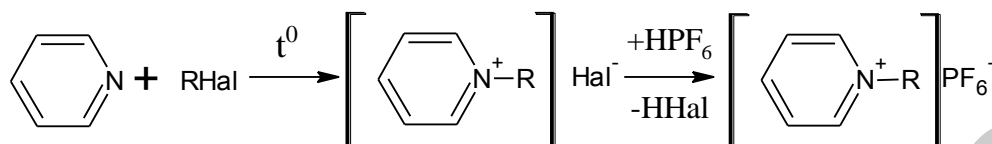
Ионные жидкости (ИЖ) являются уникальными объектами для химических исследований. Обладая рядом полезных для прикладных аспектов свойств: сравнительно высокая электропроводность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, каталитическая активность, высокая термическая стабильность и др. Ионные жидкости уже сейчас используются в катализе, органическом синтезе, экстракции, электрохимии и других областях [1–10].

Природа катиона и аниона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, вязкость, плотность и др. Стоит отметить, что большая часть публикаций посвящена изучению структуры, физико-химических свойств и применению ионных жидкостей производных 1,3-диалкилимидазолия [11–13]. Работ, посвященных изучению термической стабильности ионных жидкостей – гексафторфосфатов N-алкилпиридиния, нами не обнаружено. В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью. Разложение ионных жидкостей можно наблюдать как при воздействии на них других веществ, например сильных кислот, так и при действии на них высоких температур. В случае ионных жидкостей с одноименным анионом температура разложения определяется природой органического катиона. Знание термической стабильности ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности. Ранее нами была исследована термическая стабильность тетрахлорферра-

тов 1,3-диалкилимидазолия [14] и гексафторфосфатов тетраалкиламмония [15].

В настоящей работе синтезированы ионные жидкости – гексафторфосфаты N-алкилпиридиния и исследована их термическая стабильность.

В качестве исходных соединений для синтеза гексафторфосфатов выступали галогениды N-алкилпиридиния, которые, в свою очередь синтезированы нами по реакции кватернизации пиридина различными алкилгалогенидами. На схеме представлены уравнения реакций получения галогенидов и гексафторфосфатов N-алкилпиридиния.



где, R: CH₃, C₄H₉, C₆H₁₃, C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃, C₆H₅CH₂
Hal: Cl⁻, Br⁻, I⁻.

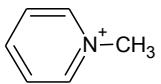
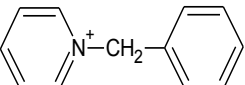
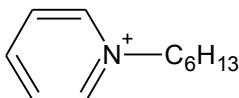
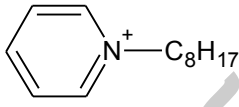
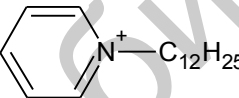
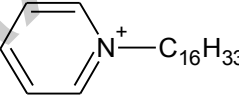
Исходя из данных табл. 1 можно заключить, что полученные гексафторфосфаты N-алкилпиридиния имеют низкие температуры плавления, которые лежат в интервале от 47 до 101°C. Исключением являются гексафторфосфаты N-метилпиридиния и N-бензилпиридиния. Это, по-видимому, обусловлено высокой симметрией органического катиона и, как следствие, высокой «ионностью» соединений. Также известно, что увеличение размера катиона с одинаковым зарядом в большинстве случаев приводит к снижению температуры плавления солей. Эту закономерность можно проследить в табл. 1. Гексафторфосфаты с короткими заместителями в катионе обладают более высокими температурами плавления. Таким образом, синтезированные соли можно отнести к классу низкотемпературных ионных жидкостей.

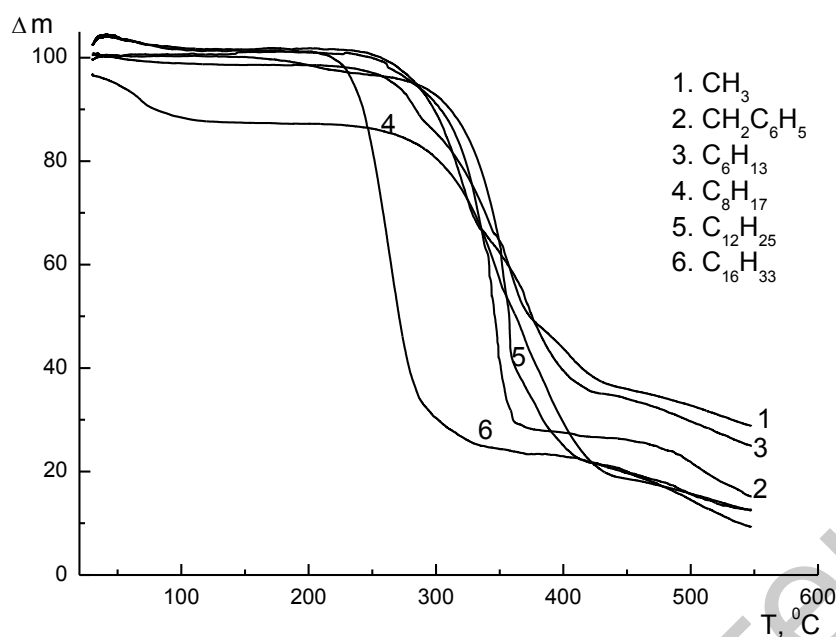
Термическую стабильность гексафторфосфатов и галоидных солей N-алкилпиридиния изучали методом термогравиметрии. Результаты исследования термической стабильности гексафторфосфатов N-алкилпиридиния представлены на рис. 1.

Большинство исследованных гексафторфосфатов устойчивы до 280°C и постепенно разлагаются в интервале 300–550°C. Процесс термического разложения является многостадийным, о чем говорят перегибы на кривых потери массы. Исходя из полученных зависимостей, можно заключить, что наименее стабильным является N-гексадецилпиридиний гексафторфосфат, который устойчив до 220°C. Наиболее термически стабильным является N-додецилпиридиний гексафторфосфат – устойчив до 320°C.

Т а б л и ц а 1

Выход и физико-химические константы гексафторфосфатов
N-алкилпиридиния.

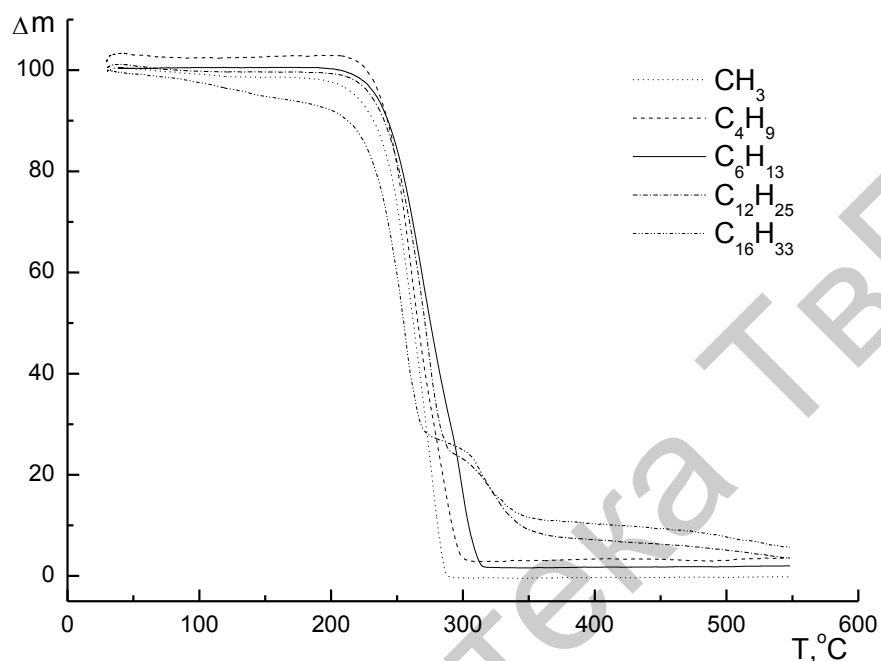
№	$K^+PF_6^-$	M, г/моль	T _{пл} , °C	ИК, см ⁻¹	Внешний вид
1		238,96	196-198	ν_{CHsp^3} 2931 ν_{C-Cap} 1640,1491 ν_{PF_6} 834 ν_{C-Hap} 3095	Кристаллы белого цвета
2		380,96	150-152	ν_{CHsp^3} 2926 ν_{C-Cap} 1635,1491,1457 ν_{PF_6} 848 ν_{C-Hap} 3089	Кристаллы белого цвета
3		302,96	47-49	ν_{CHsp^3} 2966,2931,2867 ν_{C-Cap} 1640,1491,1457 ν_{PF_6} 833 ν_{C-Hap} 3100	Белая аморфная масса
4		336,96	66-68	ν_{CHsp^3} 2927,2852 ν_{C-Cap} 1641,1490,1462 ν_{PF_6} 833 ν_{C-Hap} 3100	Кристаллы белого цвета
5		392,96	99-101	ν_{CHsp^3} 2926,2854 ν_{C-Cap} 1640,1491,1465 ν_{PF_6} 838 ν_{C-Hap} 3098	Кристаллы белого цвета
6		448,96	95-97	ν_{CHsp^3} 2922,2852 ν_{C-Cap} 1645,1492,1465 ν_{PF_6} 834 ν_{C-Hap} 3090	Белая аморфная масса



Р и с . 1. Кривые потери массы гексафторфосфатов N-алкилпиридиния

Для сравнения нами была изучена термическая стабильность исходных галогенидов N-алкилпиридиния (рис. 2). В отличие от гексафторфосфатов галогениды обладают меньшей термической стабильностью и устойчивы до 220 °C и быстро разлагаются в интервале 250–300°C.

По-видимому одной из главных причин повышенной термической стабильности исследуемых гексафторфосфатов следует считать сильные кулоновские взаимодействия катиона и аниона по сравнению с взаимодействием галогенид-анионов. Необходимо также отметить, что ионные жидкости это не просто ионная пара, а определенная структура, в которой кроме кулоновских взаимодействий возможно образование и водородных связей с протонированными атомами водорода в положении 2 кольца пиридина. Все это приводит к упрочнению структуры и, как следствие, к увеличению термической стабильности гексафторфосфатов.



Р и с . 2. Кривые потери массы гексафторфосфатов N-алкилпиридиния.

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 25-550⁰С, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха.

Синтез алкилпиридиний галогенидов

Смесь 0,065 моль свежеперегнанного галоидного алкила и 0,075 моль пиридина нагревали при перемешивании, без растворителя в колбе с обратным холодильником при 120 ⁰С. В зависимости от структуры кватернизирующего агента продолжительность синтеза составляла от 0,5 до 10 ч. Образующуюся при охлаждении густую (или кристаллическую) массу обрабатывали холодным сухим эфиром до тех пор, пока вещество не закристаллизуется. Кристаллы отфильтровывали, перекристаллизовывали из ацетона с небольшим количеством спирта и сушили в вакууме. Выход 60 – 82%.

Синтез гексафторфосфатов N-алкилпиридиния

Растворили 0,05 моль галогенида N-алкилпиридиния в 10 мл воды, к полученному раствору прибавляли по каплям при постоянном перемешивании 0,05 моль 60%-ого водного раствора гексафторофосфорной кислоты (НPF₆). Гексафторфосфат тетрабутиламмония представляет собой белую аморфную массу. Продукт реакции отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из метанола. Сушили в вакууме в течение 24 ч. Выход и физико-химические константы полученных гексафторфосфатов N-алкилпиридиния представлены в табл. 1.

За проведение термического анализа благодарим отделение физико-химического анализа химико-технологического факультета ЦКП ТвГУ.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.» (соглашение №14.В37.21.0653).

Список литературы

1. Oliver-Bourbigou H., Magna L. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2002. P.419–437.
2. Dupont J., Soares P. // Chem. Rev. 2002. V.102. P.3667–3692.
3. Игнатъев Н.В., Вельц-Бирман У., Вильнер Х. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 6. С. 36–39.
4. Rogers R., Seddon K. // Science, 2003. V. 302. P. 792.
5. Gordon C. // Appl. Catal. 2001. V. 222. P. 101–107.
6. Zhao D., Wu M., Kou Y, Min E. // Catal. Today. 2002. V. 74. P. 157–189.
7. SUN Xuewen and ZHAO Suoqi // Chinese J. Chem. Eng. 2006. V. 14. P. 289–293.
8. Behzad Rezaei, Shadpour Mallakpour, Mahmood Taki // J. of Power Sources. 2009. V.187. P.605-612.
9. Borgel V., Markevich E., Aurbach D. et.al // J. of Power Sources. 2009. V. 189. P. 331–336.
10. Di Wei, Tin Wing Ng // Electrochemistry Comm. 2009. V. 11. P. 1996–1999.
11. Yong W., Hong Y. // Chem. Engineering J. 2009. V. 147. P. 71–78.
12. Xiaowei Pei a, Ye Hai Yan a, Liangyu Yan et.al. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2501–2505.
13. Liang Li, Yu Huang, Guoping Yan et.al. // Materials Letters. 2009. V. 63. P. 8–10.
14. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84, вып. 7. С.1086–1092.
15. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. Т. 86, № 6. С. 881–887.

**SYNTHESIS AND THEORETICAL STUDY OF IONIC LIQUIDS
WITH TETRABUTYLAMMONIUM CATIONS**

**O.E. Zhuravlev¹, T.A. Morozihina¹, V.M. Nikol'skii²,
L.I. Voronchikhina¹**

Tver state university

¹ *Department of organic chemistry*

² *Department of inorganic and analytical chemistry*

In this paper we study the thermal stability of the ionic liquids - hexafluorophosphates N-alkylpyridinium. For comparison, investigated the thermal stability of N-alkylpyridinium halides. Conclusions were made about the effect of the structure of the cation on the thermal stability of the ionic liquids.

Keywords: Ionic liquids, quaternary pyridinium salts, thermal stability, Hexafluorophosphates.

Об авторах:

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

МОРОЗИХИНА Татьяна Анатольевна – студентка 1 курса магистратуры, кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

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

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