

УДК 547.415.1:54.057

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ПРОИЗВОДНЫХ БИС-(N,N-ДИМЕТИЛАМИДА) МЕТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

О.Е. Журавлев, И.А. Пресняков, А.А. Беляева, Л.И. Ворончихина

Тверской государственной университет
Кафедра органической химии

Авторами синтезированы не описанные ранее в литературе ионные жидкости – тетрафторбораты бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты и изучена их термическая стабильность. Проведен сравнительный анализ термической стабильности тетрафторборатов и галогенидов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты

Ключевые слова: *ионные жидкости, четвертичные соли аммония, тетрафторбораты.*

Несмотря на существование широкого набора известных катализаторов, химическая технология и органический синтез постоянно нуждаются в новых, более эффективных и экологически приемлемых катализаторах, реакционных средах и растворителях. Достижения последних лет в химии расплавов солей, как правило образованных органическими катионами, которые принято называть «ионными жидкостями», могут внести весомый вклад в развитие химической промышленности. По крайней мере, с появлением этого нового класса растворителей и каталитических сред у ученых появилась надежда, что использование ионных жидкостей поможет улучшить ряд технологических процессов и создать новые процессы «зеленой» химии.

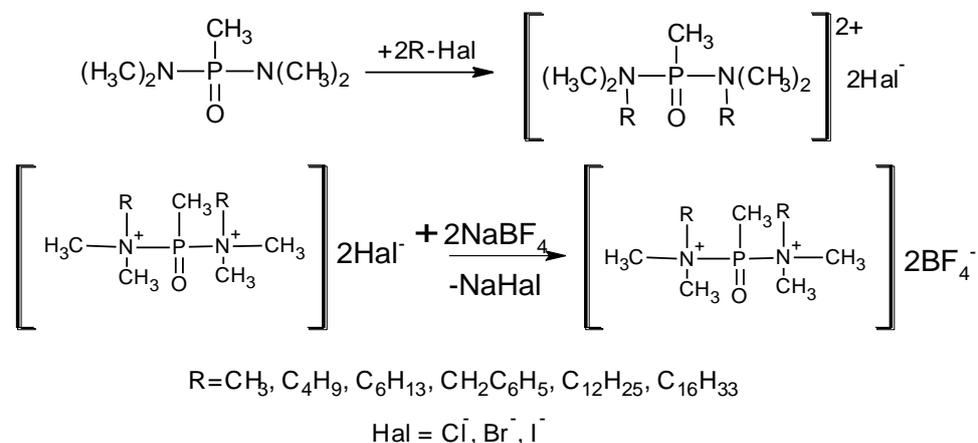
За последние годы на тему ионных жидкостей (ИЖ) было опубликовано много статей, обзоров, монографий [1–5]. Ионные жидкости – это соли, полностью состоящие из ионов, жидкие при комнатной или близкой к ней температуре. По-существу, это синоним расплава солей. В состав ионной жидкости входит объемный органический катион и моно- или полиатомные анионы.

В литературе отсутствуют данные о получении ионных жидкостей на основе бис-(N,N-диметиламида) метилфосфоновой кислоты. Кроме того, ионные жидкости на основе бис-четвертичных катионов аммония мало изучены, хотя они могут представлять весьма большой практический интерес. Знание термической стабильности ионных жидкостей позволит определить тот температурный интервал, в котором их можно использовать без каких-либо особых мер предосторожности. В зависимости от природы катиона и аниона ионные жидкости обладают различной термической стабильностью. Поэтому целью данной работы было синтезировать ионные жидкости – тетрафторбораты бис-(N,N-

диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты – и изучить их термическую стабильность. Ранее нами была изучена термическая стабильность ионных жидкостей с тетрахлорферрат-анионом [6] и гексафторфосфат-анионом [7].

В настоящей работе проведено исследование термической стабильности синтезированных нами ионных жидкостей с одноименным тетрафторборат-анионом (BF_4^-) и катионами бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты, различающимися строением алкильных радикалов.

В качестве исходных соединений для синтеза тетрафторборатов выступали галогениды бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты, которые, в свою очередь, синтезированы нами при помощи реакции кватернизации бис-(N,N-диметиламида) метилфосфоновой кислоты различными алкилгалогенидами. На схеме представлены уравнения реакций получения галогенидов и тетрафторборатов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты.



Исходя из данных табл. 1, можно заключить, что полученные тетрафторбораты бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты имеют высокие температуры плавления, которые лежат в интервале 70 – 250 °С. Таким образом, синтезированные соли можно отнести к классу высокотемпературных ионных жидкостей.

Это, по-видимому, обусловлено высокой симметрией органического катиона и, как следствие, высокой «ионностью» соединения. Также известно, что увеличение размера алкильных заместителей в катионе в большинстве случаев приводит к снижению температуры плавления солей. Эту закономерность можно проследить в табл. 1. При увеличении длины алкильного радикала наблюдается снижение температуры плавления тетрафторборатов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты.

Таблица 1

Выход и физико-химические константы тетрафторборатов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты

| Структура | Внешний вид | М, г/моль | T _{пл} , °C | Выход, % | ИК, см ⁻¹ |
|-----------|--------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|----------------------------------------------------------------------------------|
| | Бел. крист., гигр. | 36 8,3 | 25 0-253 | 55 | $\nu_{P=O}$ 1250 ν_{P-N} 1045 ν_{N-CH_3} 1426 ν_{BF_4} 1060 |
| | Желто-ват. крист. | 50 4,7 | 77 -79 | 63 | $\nu_{P=O}$ 1250 ν_{P-N} 1045 ν_{N-CH_3} 1426 ν_{BF_4} 1060 |
| | Желто-ват. крист. | 78 4,5 | 66 -68 | 57 | $\nu_{P=O}$ 1250 ν_{P-N} 1045 ν_{N-CH_3} 1426 ν_{BF_4} 1060 |
| | Св.—желт. крист. | 50 6,4 | 17 2-175 | 65 | $\nu_{P=O}$ 1250 ν_{P-N} 1045 ν_{N-CH_3} 1426 ν_{BF_4} 1060 |

Термическую стабильность тетрафторборатов и галогенидов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты изучали методом термогравиметрии. Результаты исследования термической стабильности тетрафторборатов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты представлены на рис. 1.

Исходя из полученных данных, можно заключить, что наибольшей термической стабильностью обладает тетрафторборат бис-(N,N-диметил-N-метиламида) метилфосфоновой кислоты, который стабилен до 390 °C и разлагается в одну стадию в интервале 400–450 °C. В отличие от него, изученный тетрафторборат бис-(N,N-диметил-N-бензиламида) метилфосфоновой кислоты устойчив до 290 °C и разлагается в две стадии в интервале 290–360 °C.

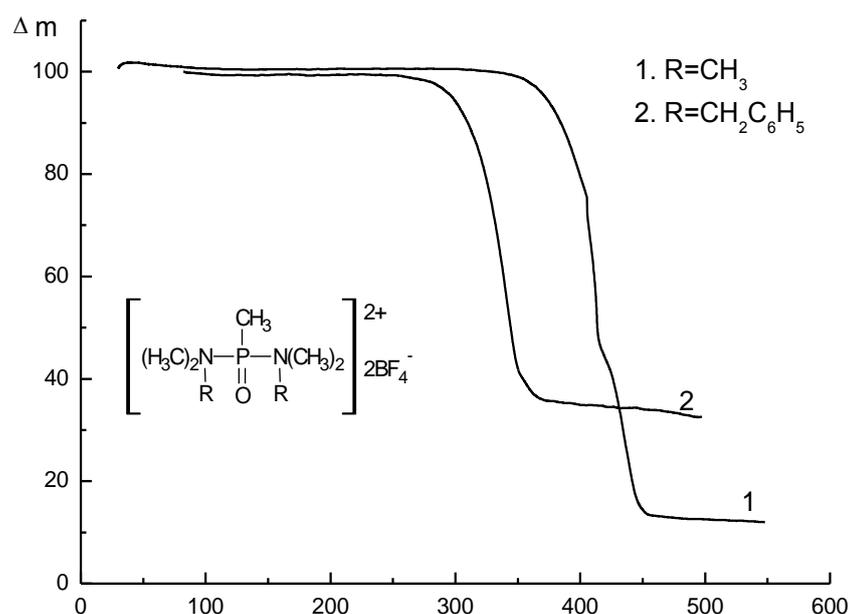


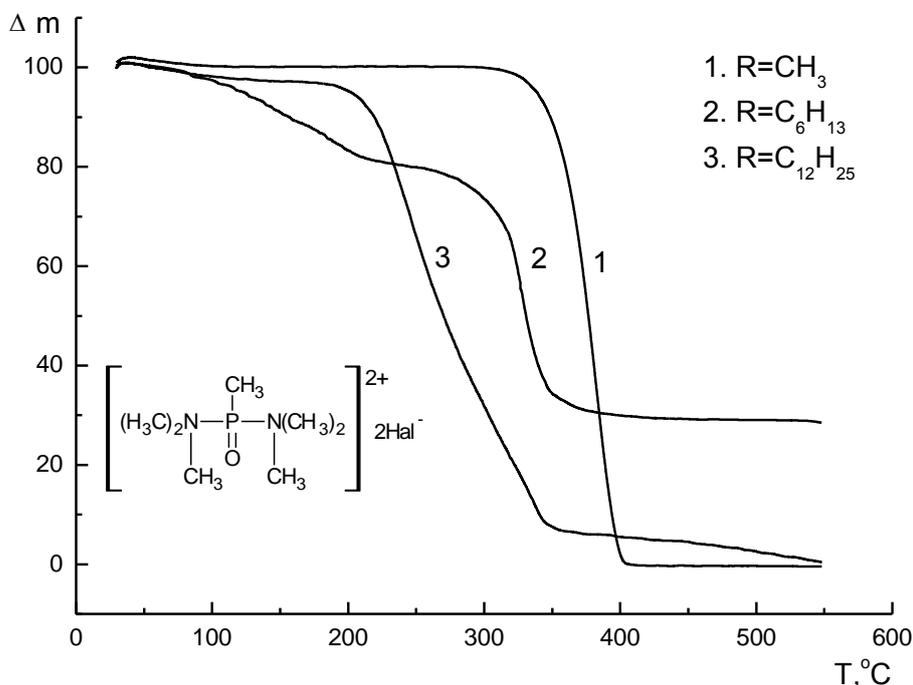
Рис. 1. Кривые потери массы тетрафторборатов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты

Для сравнения была исследована термическая стабильность исходных галогенидов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты (рис. 2). Из полученных данных видно, что наименьшей термической стабильностью обладает бромид бис-(N,N-диметил-N-додециламида) метилфосфоновой кислоты, устойчив до 220 °С и разлагается в интервале 220–350 °С. Наибольшей термической стабильностью обладает йодид бис-(N,N-диметил-N-метиламида) метилфосфоновой кислоты, который устойчив до 350 °С и быстро разлагается в одну стадию в интервале 350–400 °С.

Таким образом, можно утверждать, что синтезированные нами тетрафторбораты бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты обладают большей термической стабильностью по сравнению с исходными галогенидами.

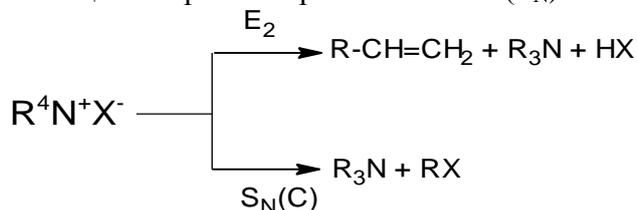
По-видимому, одной из главных причин повышенной термической стабильности исследуемых соединений следует считать сильные кулоновские взаимодействия катиона и аниона, по сравнению с взаимодействием галогенид-анионов. Отметим также, что ионные жидкости – это не просто ионная пара, а определенная структура, в которой кроме кулоновских взаимодействий возможно образование и водородных связей протонов алкильных групп с атомами фтора тетрафторборат-аниона, что приводит к упрочнению структуры. Необходимо учитывать и опре-

деленный порядок расположения и чередования катионов и анионов в кристаллической структуре ионной жидкости.



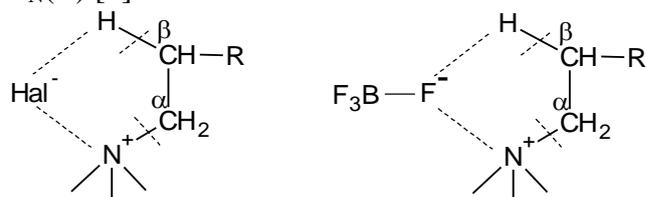
Р и с . 2. Кривые потери массы галогенидов бис(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты.

Кроме того, высокую термическую стабильность ионных жидкостей можно объяснить, по-видимому, тем, что процесс разложения солей связан в основном с разложением катиона. Согласно литературным данным, начальные стадии разложения катиона четвертичных солей начинаются с разрыва связи алкил-N⁺ и предполагают потенциально два возможных реакционных пути: β-элиминирование (E₂) и нуклеофильное замещение при четвертичном азоте (S_N).



Если в β-положении нет ни одного H-атома и реакция элиминирования невозможна, то процесс предпочтительно протекает как реакция нуклеофильного замещения S_N(C).

Можно предположить, что термодеструкция исследованных ионных жидкостей протекает по механизму нуклеофильного замещения $S_N(C)$ [8].



В этом случае анион BF_4^- выполняет функцию нуклеофила и одновременно осуществляется гетеролитический разрыв связей $\text{C}_\alpha-\text{N}^+$. В случае и тетрафторборат-ионов реализация переходного состояния затруднена, поскольку тетрафторборат-ион достаточно объемный (2,5 Å), с трудом принимает трехмерную структуру и затрудняет реализацию переходного состояния. Напротив, присутствие в качестве противоиона иона Cl^- (0,181 Å) приводит к значительному снижению термической стабильности из-за легкости образования переходного состояния.

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 - 25–550 °C, скорость нагрева - 5 град/мин в токе воздуха.

Синтез галогенидов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоно-вой кислоты

В круглодонной колбе емкостью 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивали растворы третичного амина (0,1 моль) в 15 мл ацетона и 0,2 моль алкилгалогенида в 15 мл ацетона. В качестве кватернизирующих агентов использовали: метил йодистый (соединение 1, табл. 2), гексил йодистый (соединение 2, табл. 2), бензил хлористый (соединение 3, табл. 2), цетил йодистый (соединение 4, табл. 2). В зависимости от структуры кватернизирующего агента время проведения синтеза составляло от 0,5 до 24 час. Образовавшиеся кристаллы четвертичной соли отфильтровывали, промывали сухим холодным эфиром, перекристаллизовывали из смеси ацетон:этилацетат = 1:2 и высушивали в вакууме.

Полученные бис-четвертичные соли представляют собой кристаллические вещества белого и желтоватого цвета, растворимые в воде и полярных органических растворителях (спирт, ацетон и т.д.). Принадлежность синтезированных соединений к четвертичным солям аммония доказывали качественной реакцией. Структура синтезированных солей подтверждена данными ИК-спектров. Выход и физико-химические константы приведены в табл. 2.

Качественная реакция на четвертичные соли аммония

Растворяли 0,2 г соединения в 1 мл воды, добавляли по каплям HCl (1:4) до тех пор, пока раствор не станет кислым, затем добавляли воду до общего объема раствора 2–2,5 мл. Помещали 5 мл 0,25%-ного раствора и 2 мл CHCl₃ в пробирку. Добавляли каплю предварительно приготовленного кислого раствора соединения и встряхивали смесь в течение 5 сек. Розовый или коричнево-красный цвет хлороформного слоя указывал на наличие четвертичной соли. Все синтезированные соединения дали положительную реакцию.

Таблица 2

Выход и физико-химические константы галогенидов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты

| № | Структура | Внешний вид | М, г/моль | Выход, % | T _{пл} , °C |
|---|-----------|------------------------|-----------|----------|----------------------|
| 1 | | Белые крист. (гигр.) | 434,0 | 85 | >250 |
| 2 | | Коричневые крист. | 574,3 | 58 | 143–145 |
| 3 | | Бежевые крист. (гигр.) | 403,3 | 81 | 111–113 |
| 4 | | Светло-желт. крист. | 854,9 | 45 | 156–158 |

Синтез тетрафторборатов бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты

К 0,02 моль галогенида бис-(N,N-диметил-N-алкиламида) метилфосфоновой кислоты в 10 мл воды при интенсивном перемешивании прилива-

ли по каплям 0,04 моль NaBF_4 в 10 мл воды. Выпавший осадок промыли водой, перекристаллизовывали из бутанола-1 и сушили в вакууме.

Полученные тетрафторбораты представляют собой кристаллические вещества белого или желтоватого цвета, не растворимые в воде, растворимые в полярных органических растворителях (спирт, ацетон и т.д.). Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии. Выход и физико-химические константы приведены в табл. 1.

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

Список литературы

1. Welton T., Wasserscheid P. Ionic liquids in synthesis. London: Willy-VCH, 2002. 380 p.
2. Rogers R., Seddon K. Ionic liquids: Industrial applications to Green chemistry. Washington: Kluwer Academic, 2002. 584 p.
3. Wasserscheid P., Kelm W. Ionic liquid – new “Solutions” for transition metal catalysis // *Andrew. Chem. Int. Ed.* 2000. V. 39(21). P. 3772.
4. Oliver-Bourbigou H., Magna L. Ionic liquids: Perspectives for organic and catalytic reactions // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002. V. 34. P. 419.
5. Dupont J., Soares P. Ionic liquids (molten salt) phase organometallic catalysis // *Chem. Rev.* 2002. V. 102. P. 3667.
6. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. Термическая стабильность тетрафторферратов 1,3-дизамещенных имидазолия – магнитных ионных жидкостей // *ЖПХ.* 2011. Вып.7, Т. 84. С. 1086-1092.
7. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. Термическая стабильность гексафторфосфатов и галогенидов четвертичного аммония // *ЖПХ.* 2013. Вып.6, Т.86. С. 881-887.
8. W. Xie, R. Xie, W. Pan, D. Hunter, B. Koene, L. Tan, R. Vaia, Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonites // *Chemistry of Materials.* 2002. V. 14, P. 4837.

SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY IONIC LIQUIDS DERIVATIVE OF BIS-(N,N-DIMETHYLAMIDE) METHYLPHOSPHONIC ACID

O.E. Zhuravlev, I.A. Presnyakov, A.A. Belyaeva, L.I. Voronchikhina

Tver state university
Department of organic chemistry

In work synthesized new ionic liquids tetrafluoroborates bis-(N,N-dimethyl-N-alkylamide) methylphosphonic acid and studied their thermal stability. Also, a comparative analysis of the thermal stability of halides and tetrafluoroborates bis-(N, N-dimethyl-N-alkylamide) methylphosphonic acid.

Keywords: ionic liquids, quaternary ammonium salts, tetrafluoroborates.

Об авторах:

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

ПРЕСНЯКОВ Илья Андреевич – студент IV курса, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

БЕЛЯЕВА Анастасия Александровна – студентка I курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.

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