

УДК 544.722

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.В. Кузьмина, И.Ю. Егорова

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Получены алкилпиридиний и аммоний тетрахлоргадолинаты, -лантонаты и -неодиматы. Исследованы некоторые свойства синтезированных комплексных солей.

Ключевые слова: *катионные ПАВ, лантаноиды, комплексные соли, металлорганические соединения.*

Бурное развитие химии органических производных редкоземельных элементов в последней четверти XX века привело к возникновению термина «f-революция», однако, эта область современной химической науки все еще остается существенно менее исследованной по сравнению с химией непереходных и d-переходных металлов.

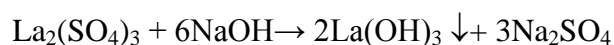
Развитие химии органолантаноидов сдерживалось также и целым рядом экспериментальных трудностей. Их синтез и выделение осложнены чрезвычайно высокой реакционной способностью, координационной ненасыщенностью атомов лантаноидов вследствие больших ионных радиусов, а, следовательно, тенденцией к ассоциации, образованию комплексов; чувствительностью к влаге и кислороду, склонностью к диспропорционированию, невозможностью использования хроматографических методов очистки [1].

Несмотря на перечисленные выше сложности, с развитием знаний о химии органолантаноидов постепенно повышалось внимание к этой области. Растущий интерес к лантаноидам и их производным во многом определяется присущим им уникальным комплексом свойств. Сочетание больших размеров ионов с наличием частично или полностью заполненных 4f, незаполненных 5d, 6s и 6p орбиталей приводит к ярко выраженной тенденции к комплексообразованию и высоким значениям координационных чисел, достигающим 8-12 [2]. По сравнению с d-переходными металлами лантаноиды более электроположительны и обладают высокой оксофильностью. Реакционная способность производных лантаноидов в значительной мере определяется высокой степенью ионности связи металл-углерод, а большой положительный заряд на металлическом центре делает эти соединения очень чувствительными к степени стерической насыщенности их координационной сферы [1; 2].

В представленной работе получены новые металлоорганические соединения лантаноидов – тетрахлоргадолинаты и тетрахлорлантанаты бензил- и аллилтриэтиламмония, а также тетрахлорлантанаты и тетра-хлорнеодиматы N-децил- и N-гексадецилпиридиния.

Взаимодействием пиридина с галоидными алкилами получены соли пиридиния – N-децил- и N-гексадецилпиридиний хлориды. Кватернизацией триэтиламина аллил- и бензилхоридами синтезированы аллил- и бензилтриэтиламмоний хлориды [3, 4]. Полученные соли пиридиния и аммония многократно перекристаллизовывали до постоянной температуры плавления. Строение полученных соединений подтверждали качественными реакциями с бромфеноловым синим.

Хлориды гольмия $GdCl_3$ и неодима $NdCl_3$ получали по методике [5]. Для синтеза хлорида лантана $LaCl_3$ использовали следующий способ. Реакцией взаимодействия сульфата лантана $La_2(SO_4)_3$ и гидроксида натрия $NaOH$ получен гидроксид лантана $La(OH)_3$. Смесь тщательно перемешивали при комнатной температуре в течение 0,5 часа. Полученный продукт представлял собой плохо отстаивающуюся суспензию. Выход гидроксида лантана, который был выделен из реакционной смеси методом центрифугирования, составил 83%.

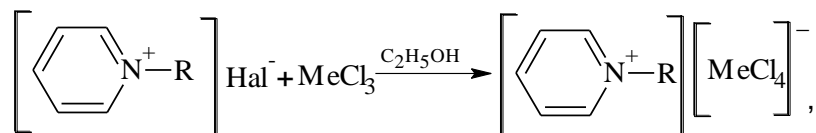


На следующем этапе синтеза обработкой гидроксида лантана концентрированной соляной кислотой HCl был получен хлорид лантана $LaCl_3$. Суспензию перемешивали в течение 1 часа. Далее раствор упаривали до образования кристаллов. Отфильтрованный осадок промывали толуолом и сушили в вакууме. Выход хлорида лантана составил около 75 %.

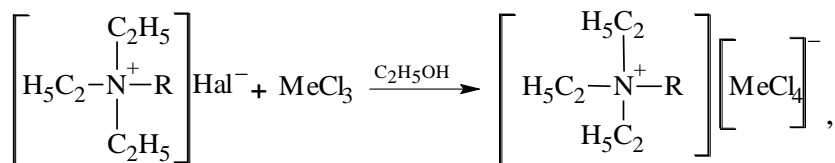


Синтезированные хлориды неодима, лантана и гадолия представляли собой белые гигроскопичные кристаллы. Строение полученных солей подтверждали данными ИК-спектроскопии.

Для получения комплексных солей готовили теплые растворы хлоридов лантаноидов, алкилпиридиний и алкиламмоний хлоридов в 96 %-ном этаноле [5]. Растворы смешивали. Мгновенно образовывались белые творожистые осадки тетрахлорлантаноидатов алкилпиридиния и алкиламмония. Полученные комплексные соли высушивали в вакууме и обезвоживали при медленном нагревании до $150^\circ C$. Выход комплексных солей составил от 60 до 83%. Реакции протекали по схеме:



где R – C₁₀H₂₁, C₁₆H₃₃; Me – Nd, La.



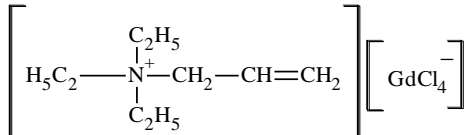
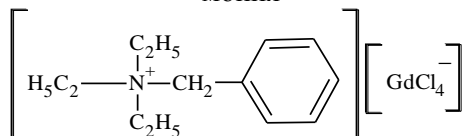
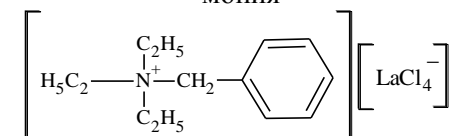
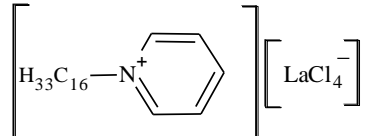
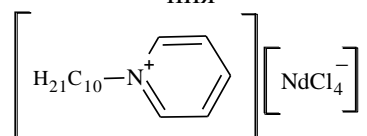
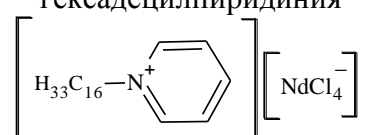
где R – C₆H₅CH₂-, CH₂=CH-CH₂-; Me – Gd, La.

Полученные комплексные соли представляли собой белые или желтые кристаллы, растворимые в этаноле, пиридине и в смеси спирта с хлороформом, нерастворимы в ацетоне, хлороформе, диэтиловом эфире, толуоле. Диссоциируют на ионы при взаимодействии с водой. Наличие четвертичного атома азота в комплексной соли подтверждено качественными реакциями с бромфеноловым синим. Строение тетрахлорлантаноидатов алкилпиридиния и алкиламмония подтверждено данными ИК-спектроскопии. С помощью метода термогравиметрии определили температуры плавления и разложения тетрахлорнеодиматов децил- и гесадецилпиридиния. Температуры плавления и данные ИК-спектроскопии представлены в таблице.

Как видно из данных, представленных в таблице, характеристические полосы поглощения $\nu \text{C}=\text{C}_{\text{ар}}$. 1670, 1520, 1450 см⁻¹ указывают на наличие ароматического монозамещенного кольца. Сложная полоса $\nu_s \text{CH}_2$ 2820 ~2940 см⁻¹ может быть связана с валентными колебаниями C-H связей в алкановом фрагменте молекулы. Так как связи неодим-хлор лежат в области ниже 400 см⁻¹, то мы не можем по данным спектра подтвердить наличие связи. Наличие валентных колебаний в области 800-720 см⁻¹ говорит о присутствии связи лантан – хлор, а характеристические полосы поглощения в области 600-400 см⁻¹ - гадолиний – хлор. Можно предположить, что полученные соли, вероятно, являются тетрахлоргадолинатами и –лантана-татами триэтилбензиламмония и тетрахлорлантанатами N-алкил-пиридиния.

Термогравиметrogramма тетрахлорнеодимата децилпиридиния показала, что соединение имеет температуру плавления 225°C, при температуре 275°C начинает сгорать и резко теряет массу до температуры 345°C. В конце процесса остается около 20% вещества. Вероятно, структура вещества подвергается экзотермическому процессу.

Температура плавления и данные ИК-спектроскопии синтезированных соединений

Формула и название соединения	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	Данные ИК-спектроскопии, см^{-1}
Тетрахлоргадолинат триэтилаллиламмония 	132-135	-
Тетрахлоргадолинат триэтилбензиламмония 	187-190	νCHsp^2 2995, $\nu\text{C}=\text{C}_{ар}$ 1590, 1490, 1400 $\delta\text{sCH sp}^3(-\text{CH}_3)$ 1360 νsCH_3 1320 $\delta\text{C-N}$ и $\nu\text{C-N}$ (алиф. амин) 1210, 1150, 1090
Тетрахлорлантанат триэтилбензиламмония 	190-193	$\delta\text{CH}_{ар}$ 760, 700 $\delta\text{sCH sp}^3(-\text{CH}_2-)$ 750 $\nu_{\text{Gd-Cl}}$ 600, 520, 460 $\nu_{\text{La-Cl}}$ 800, 720
Тетрахлорлантанат гексадецилпиридиния 	220-223	
Тетрахлорнеодимат децилпиридиния 	225-230	$\nu_{\text{C-H}}$ (пиридина) 3070-3060 ν_{asCH_2} 2925 ν_{sCH_2} 2820 ~2940 $\nu_{\text{C}=\text{C}_{ар}}$, $\nu_{\text{C}=\text{N}_{ар}}$ 1640-1465 $\nu_{\text{C-H}}$ и $\delta_{\text{C-H}}$ пиридина 1275-1190, 700 $\nu \text{C}=\text{C}_{ар}$ ~1670, 1520, 1450 $\nu_{\text{La-Cl}}$ - 800, 720
Тетрахлорнеодимат гексадецилпиридиния 	-	

Список литературы

1. Бочкарев М.Н. // Успехи Химии. 2000. Т. 69. С. 856 – 868.
2. Пат. 2382760 Российская Федерация МПК С07С51/41, С07С53/126, С07С53/128, С01F17/00. Способ получения карбоксилатов РЗЭ / Насыров И.Ш., Баженов Ю. П., Петрунина А. В., Ильин В. М. Патентообладатель(и): ОАО Синтез-Каучук . № 2008120075/04; заявл. 21.10.1993; опубл. 27.02.2010.
3. Журавлев О.Е., Ворончихина Л.И.// Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2008. №8. С. 92–98.
4. ПАВ: синтез, свойства, анализ, применение / Кр. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия, 2007. 240с.
5. Филиппенко В.В., Веролайн Н.В., Егорова И.Ю. // Вестник ТвГУ. Серия «Химия». 2013. № 14. С. 82–86.

COMPLEX SALTS BASED ON CATIONIC SURFACTANTS AND RARE EARTH METALS

I.V. Kuzmina, I.U. Egorova

Tver State University
Department of Organic Chemistry

Obtained alkylpyridinium and ammonium tetrahorgadolinate, -lantionate and -neodimate. Some properties of the synthesized complex salts.

Keywords: cationic surfactants, lanthanides, complex salts, organometallic compounds.

Об авторах:

КУЗЬМИНА Ирина Владимировна – студентка 1 курса магистратуры химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: sky10@mail.ru.

ЕГОРОВА Ирина Юрьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: egorova.iu@mail.ru.