

УДК 543.226:541.18

## **СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРФЕРАТА (III) N-ДЕЦИЛПИРИДИНИЯ**

**О.Е. Журавлев, Л.И. Ворончихина, Н.И. Кротова**

Тверской государственной университет  
*Кафедра органической химии*

Синтезирована низкотемпературная ионная жидкость тетрахлорферрат (III) N-децилпиридиния. Определена зависимость плотности и абсолютной вязкости от температуры. Изучена термическая стабильность и магнитные свойства. Проведены квантово-химические расчеты структуры методом функционала плотности DFT библиотеки B3LYP с использованием базиса 6-31G(d,p).

**Ключевые слова:** *ионные жидкости, синтез, парамагнетизм, квантово-химические расчеты, термическая стабильность.*

Ионные жидкости обладают рядом весьма полезных свойств, таких, как высокая электропроводность и термическая стабильность, каталитическая активность, низкое давление паров, хорошая растворяющая способность, нетоксичность, негорючесть. В связи с этим с каждым годом растет количество публикаций, посвященных изучению структуры, физико-химических и электрохимических свойств ионных жидкостей [1–4]. Отдельные представители данного класса соединений уже сейчас нашли применение в различных областях промышленности: в качестве катализаторов, в производстве полимерных и композиционных материалов, аккумуляторов повышенной емкости, конденсаторов и др. [5–8]. Зарубежными компаниями налажено малотоннажное производство ряда ионных жидкостей.

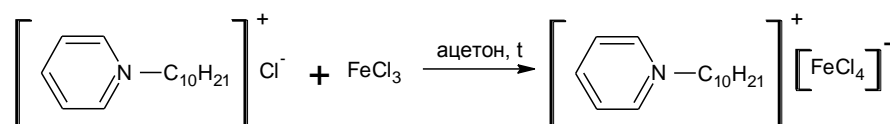
В 2004 году японские ученые S. Hayashi и H. Namagushi синтезировали ионные жидкости с тетрахлорферрат-анионом и катионом 1,3-диалкилимидазолия, которые проявляли отклик на магнитное поле, поскольку в их состав входил комплексный парамагнитный анион  $FeCl_4^-$  [9], и получили название – магнитные ионные жидкости. Термин «магнитные ионные жидкости» несколько условный, поскольку истинно магнитные жидкости имеют магнитную восприимчивость на несколько порядков больше, поэтому более корректно их называть «парамагнитные ионные жидкости».

Практически сразу после опубликования этих исследований появились работы [10; 11], в которых низкотемпературную ионную жидкость с парамагнитным тетрахлорферрат-анионом и катионом 1-

бутил-3-метилимидазолия предлагалось использовать в качестве буферной среды для манипулирования диамагнитными объектами под действием магнитного поля. В [6; 7] получены результаты, иллюстрирующие высокую каталитическую активность тетрахлорферратов N-алкилпиридиния и 1,3-диалкилимидазолия. Ранее нами была исследована термическая стабильность и антимикробная активность ряда тетрахлорферратов (III) 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния и тетраалкиламмония [12; 13] Тетрахлорферрат (III) N-децилпиридиния по физико-химическим свойствам подобен 1-бутил-3-метилимидазолий тетрахлорферрату, но является менее дорогостоящим и более прост в получении. Кроме того, работы посвященные изучению физико-химических свойств тетрахлорферратов (III) N-алкилпиридиния, практически отсутствуют.

Поэтому целью данной работы является изучение физико-химических свойств ионной жидкости с парамагнитными свойствами – N-децилпиридиний тетрахлорферрата (III) и проведение квантово-химических расчетов по оптимизации ее структуры.

В качестве исходного соединения для синтеза ионной жидкости был выбран доступный хлорид N-децилпиридиния; реакция представлена на схеме.



Основные характеристики тетрахлорферрата N-децилпиридиния представлены ниже:

M 418.03,  $\eta$  (25<sup>0</sup>C) 719.5 мПас,  $\eta$  (65<sup>0</sup>C) 205.3 мПас,  $d^{25}$  1.636 г/см<sup>3</sup>,  $d^{65}$  1.597 г/см<sup>3</sup>, т. пл.  $\approx$  10<sup>0</sup>C, т. разл. 360<sup>0</sup>C.

Современные квантово-химические расчеты позволяют с достаточно высокой точностью предсказать важнейшие свойства молекул, в том числе и их электронное и геометрическое строение. Работ посвященных квантово-химическому изучению структуры ионных жидкостей сравнительно мало, и в большинстве из них рассматриваются ионные жидкости на основе 1,3-диалкилимидазолия [14–16]. Для тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния проведено теоретическое исследование путем оптимизации по всем параметрам на уровне B3LYP в базе 6-31G(d,p) с использованием программы GAMESS/Firefly [17; 18]. Структура ионной жидкости с оптимизированной геометрией представлена на рис.1.

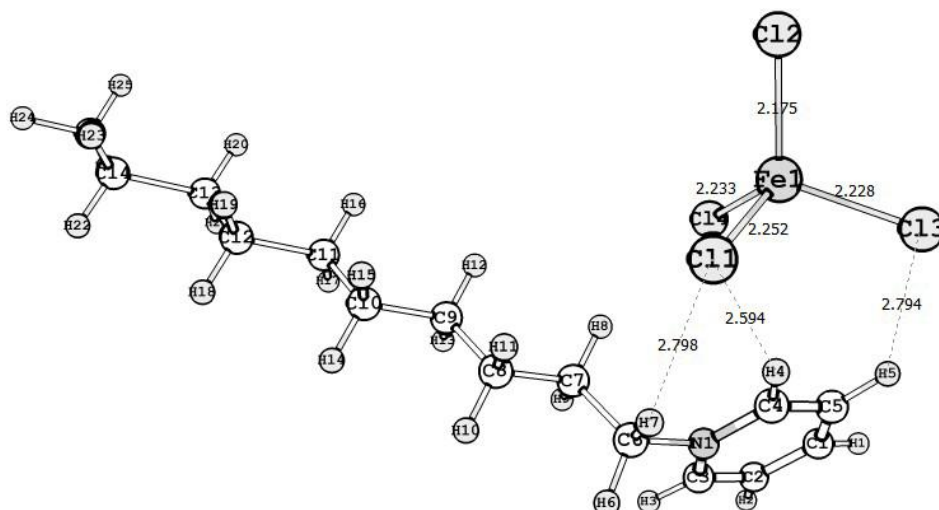


Рис. 1. Оптимизированная структура тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния

Известно, что водородное связывание между атомами возможно, если межатомное расстояние меньше, чем сумма Ван-дер-ваальсовых радиусов данных атомов. Исходя из расчета геометрии системы видно, что межатомные расстояния H(7)..Cl(1) 2.798 Å, H(4)..Cl(1) 2.594 Å, H(5)..Cl(3) 2.794 Å меньше чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов атомов хлора и водорода ( $\approx 3.0$  Å). Также наблюдается увеличение длин связей Fe(1)-Cl(1) и Fe(1)-Cl(3) по сравнению со связью Fe(1)-Cl(2), что объясняется взаимодействием атомов хлора с атомами водорода ароматического кольца пиридина. Таким образом, наиболее вероятно, что в водородном связывании с тетрахлорферрат (III)-анионом участвуют преимущественно  $\alpha$ - и  $\beta$ -водородные атомы пиридиниевого кольца. Энергия взаимодействия катион-анион составляет 412.92 кДж/моль. Величина энергии межмолекулярного взаимодействия для данной системы во много раз превышает энергию водородной связи (10-100 кДж/моль.) и сравнима с энергией ковалентной связи. По-видимому, это можно объяснить достаточно сильными кулоновскими взаимодействиями, а также образованием нескольких межмолекулярных водородных связей.

Одной из важнейших характеристик вещества является положение максимумов полос поглощения в электромагнитном спектре. Они определяются только природой вещества и не зависят от концентрации. Анализ ИК-спектра тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния в области  $400-4000\text{ см}^{-1}$  позволил выполнить отнесение характеристических полос поглощения.

В спектрах поглощения в видимой области растворов ионной жидкости обнаруживаются три максимума поглощения при 534, 619 и 688 нм (рис. 2), соответствующие тетрахлорферрат (III)-аниону [9].

Наибольшая интенсивность наблюдается при длине волны 534 нм. Зависимость оптической плотности при 534 нм от концентрации тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния имеет линейный характер (коэффициент корреляции 0.9939), и тем самым выполняется закон Бугера–Ламберта–Бера [19]. Для данного соединения был определен молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$   $1609 \pm 320$  л/(моль·см).

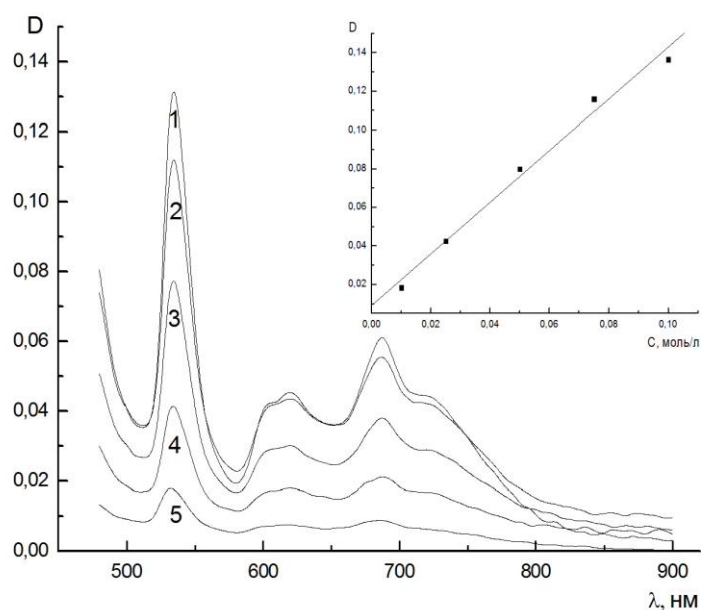


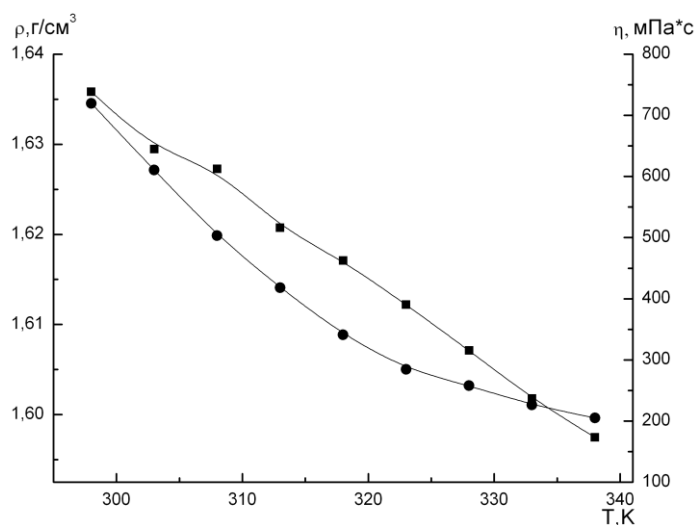
Рис. 2. Спектры в видимой области тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния в ацетоне: 1 – 0.1; 2 – 0.075; 3 – 0.05; 4 – 0.025; 5 – 0.01 моль/л

Исследование влияния температуры на плотность и вязкость ионной жидкости в интервале температур 298 – 338 К  $\pm 0.5$  К показало, что с ростом температуры происходит снижение значений этих величин, что имеет важное прикладное значение. Графические зависимости плотности и абсолютной вязкости от температуры представлены на (рис. 3). Снижение плотности с ростом температуры происходит линейно (коэффициент корреляции 0.9984), напротив, при увеличении температуры абсолютная вязкость ионной жидкости убывает по экспоненциальному закону (коэффициент корреляции 0.9991).

Косвенной характеристикой прочности структуры жидкости или раствора может служить энергия активации вязкого течения – величина энергии, которую должна приобрести молекула, чтобы перейти в новое положение равновесия. Исходя из температурной зависимости вязкости, была рассчитана энергия активации по «приведенной» формуле Аррениуса (1) в интервалах температур  $T_1$  и  $T_2$  (298 и 338 К):

$$E_a = R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (1)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $\eta_2$  и  $\eta_1$  – вязкость жидкости при температуре  $T_2$  и  $T_1$  соответственно.



Р и с . 3 . Зависимость плотности и абсолютной вязкости от температуры для N-децилпиридиний тетрахлорфerrата (III)

Величина энергии активации вязкого течения для исследуемой ионной жидкости 26,3 кДж. Рассчитанная энергия активации вязкого течения для тетрахлорфerrата (III) N-децилпиридиния близка к значениям энергии активации растворов полимеров [20]. По-видимому, это можно объяснить достаточно сильными кулоновскими взаимодействиями между катионом и анионом, а также наличием нековалентных взаимодействий, таких, как водородные связи. Это подтверждается данными квантово-химических расчетов по оптимизации геометрии ионной жидкости, полученными нами в данной работе (рис.1).

Одним из наиболее важных свойств исследуемого соединения является его способность давать отклик на магнитное поле, поскольку в состав ионной жидкости входит парамагнитный анион  $\text{FeCl}_4^-$ .

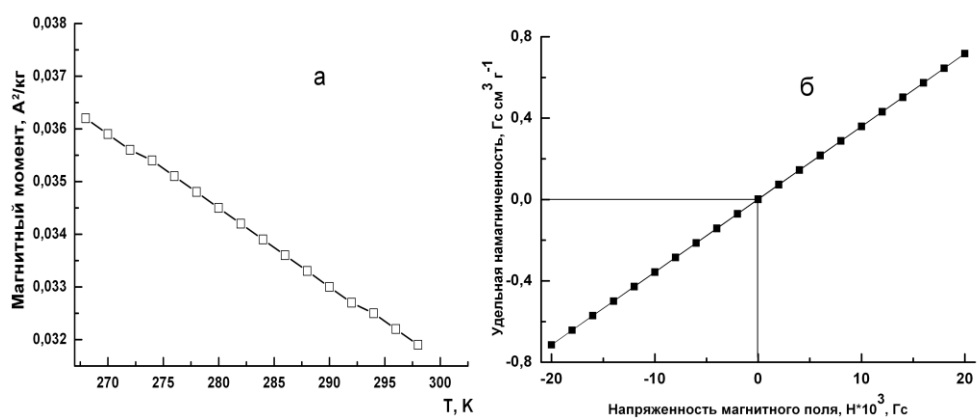


Рис. 4. Зависимость удельной намагнитченности от величины приложенного магнитного поля (а) и магнитного момента от температуры (б) тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния

Удельная магнитная восприимчивость исследуемой ионной жидкости составляет  $35.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$ , что близко к значению магнитной восприимчивости концентрированных растворов солей железа (III). Измерения намагнитченности тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния при наложении внешнего магнитного поля (рис. 4а) не дали признаков эффекта гистерезиса; это подтверждает, что синтезированная парамагнитная ионная жидкость является чистым парамагнетиком без ферромагнитных примесей. Зависимость магнитного момента от температуры имеет линейный характер и подчиняется закону Кюри–Вейса (рис. 4б).

Учитывая, что в процессах органической химии приходится использовать ионные жидкости при повышенных температурах, важным становится вопрос относительно их стабильности и температуры разложения. В зависимости от природы катиона и аниона ИЖ будут обладать различной термической стабильностью. Методом термогравиметрии проведено исследование термической стабильности тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния (рис. 5).

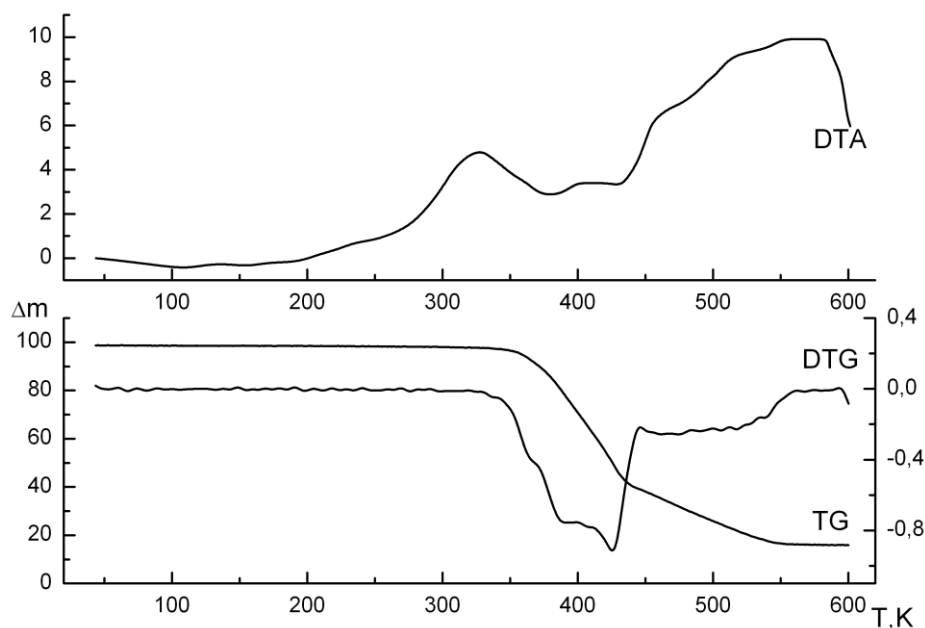


Рис. 5. Дериватограмма тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния на воздухе

Исходя из полученных результатов видно, что соединение устойчиво до  $360^{\circ}\text{C}$  и разлагается в две стадии в интервале  $360 - 540^{\circ}\text{C}$ . На первой стадии в интервале температур  $360 - 430^{\circ}\text{C}$  происходит 60% потери массы. В процессе второй стадии в интервале температур  $430 - 540^{\circ}\text{C}$  происходит потеря 20% массы вещества. При  $550^{\circ}\text{C}$  остается 20% неразложившегося остатка, который в данной работе не анализировался.

#### Экспериментальная часть

ИК-спектры записывали на Фурье-спектрометре Bruker Equinox 55. Образец помещался в виде тонкой пленки между стеклами из  $\text{CaF}_2$ . Элементный анализ проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, C, H, N – Analyser. Спектры в видимой области записывали на спектрофотометре СФ-56 (Ломо) в ацетоне в диапазоне концентраций  $0.1 - 0.01$  моль/л, толщина оптического слоя 1 см. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3, температурный интервал  $25 - 550^{\circ}\text{C}$ , скорость нагрева  $5$  град/мин в токе воздуха. Измерения зависимости магнитной восприимчивости от температуры и магнитной восприимчивости от величины приложенного магнитного поля проводились на магнитометре SQUID Oxford Instruments в сверхпроводящем соленоиде с максимальной напряженностью магнитного поля  $8$  Т. Вязкость измеряли вискозиметром Освальда (диаметр капилляра –  $1.8$  мм).

Вискозиметр подбирали таким образом, чтобы время истечения жидкости составляло 70 – 110 с, поскольку при этом поддерживается ламинарный режим истечения жидкости, при котором справедлив закон Пуазейля [21]. Плотность жидкостей измеряли пикнометрическим методом при 25 °С по стандартной методике. Расчет абсолютной вязкости проводили по формуле (2):

$$\eta = \tau d K \quad (2)$$

где  $\tau$  – время истечения, с;  $d$  – плотность жидкости, г/см<sup>3</sup>;  $K$  – постоянная вискозиметра.

Исходный N-децилпиридиний хлорид – коммерческий продукт марки х.ч. Перед использованием дважды перекристаллизовывали из смеси ацетон:этилацетат 2:1, промывали сухим холодным эфиром и высушивали в вакууме над хлоридом кальция (т. пл. 64-66 °С).

#### *Синтез N-децилпиридиний тетрахлорферрата (III)*

В колбе смешивали горячие растворы хлорида железа (III) (0.05 моль) и хлорида N-децилпиридиния (0.05 моль) в ацетоне. Смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение 10–15 мин. Ацетон упаривали, сушили в вакууме над P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> в течение суток. Продукт представляет собой темно-зеленую жидкость; растворяется в воде (сильно гидролизуется, так как анион FeCl<sub>4</sub><sup>-</sup> не устойчив в водном растворе) и других полярных растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил).

Выход 95%. Элементный анализ C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>NFeCl<sub>4</sub>, %: найдено С 43.3 Н 6.5 N 3.5 вычислено С 43.1 Н 6.3 N 3.4.

ИК (KBr)  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: (С-Н<sub>ар</sub>) 3055, (С-Н<sub>алиф</sub>) 2978, 2843, (С-С<sub>ар</sub>) 1648, 1515, 1458,  $\delta_{\text{С-Налиф}}$  765, 680.

Благодарим сотрудников отделения физико-химического анализа ЦКП химико-технологического факультета ТаГУ за проведение термического анализа

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, а также при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (№ 14.Z56.15.4358-МК).

#### **Список литературы**

1. Sheldon R. // Chem. Commun. 2001. P. 2399–2407.
2. Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 92. P. 2071–2083.
3. Welton T. and Wasserscheid P. Ionic liquids in synthesis 2009. Willy-VCH, Weinheim. 423p.



4. Rogers R., Seddon K. Ionic liquids: Industrial applications to Green chemistry 2002. Kluwer Academic. 584p.
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. Yong W., Hong Y. // Chem. Engineering J. 2009. V. 147. P. 71–78.
9. Hayashi S. and Hamagushi H. // Chem. Letters. 2004. V. 33. P.1590–1593.
10. Masanari O. and Hiro-o Hamaguchi // Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 2506–2507.
11. Adam Winkleman, Katherine L. Gudiksen, Declan Ryan et.al // Appl. Phys. Lett. 2004. V. 85. P. 2411–2412.
12. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // 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. // Хим.-фарм. журн. 2012. Т. 46. № 5. С. 6–8.
14. Valencia Hubert, Kohyama Masanori, Tanaka Shingo, and Matsumoto Hajime // J. of Chemical Physics. 2009. V. 131. P. 244705–244716.
15. Tian Guo-cai, Zhou Xue-jiao, Li Jian, Hua Yi-xin // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19. P. 1639–1644.
16. José-Manuel Martínez-Magadán, Raúl Oviedo-Roa, Paloma García, Rafael Martínez-Palou // Fuel Processing Technology. 2012. V. 97. P. 24–29.
17. Schmidt M.W. et.al // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363.
18. Granovsky Alex A., PC GAMESS/Firefly version 7.1.G. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
19. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. М.: Химия 1990. Кн. 1. 480 с.
20. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа 1992. 512 с.
21. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 576 с.

## SYNTHESIS, SPECTRAL CHARACTERISTICS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF TETRACHLOROFERRATE (III) N-DETSILPIRIDINIUM

**O.E. Zhuravlev, L.I. Voronchihina, N.I. Krotova**

Tver State University

Synthesized low-temperature ionic liquid tetrachloroferrate (III) N-detsilpiridinium. The dependence of density and absolute viscosity with temperature. Investigated the thermal stability and magnetic properties of ionic liquid. Quantum-chemical calculations of the structure density functional DFT library B3LYB using the basis 6-31G (d, p) .

**Keywords:** *ionic liquids, paramagnetism, quantum-chemical calculations, thermal stability, physicochemical properties, tetrachloroferrate.*

*Об авторах:*

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

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: [orgchem@mail.ru](mailto:orgchem@mail.ru)

КРОТОВА Наталья Ивановна – студентка I курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.