

УДК 543.226:541.18  
DOI 10.26456/vtchem2022.4.14

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, И.И. Лебедев, А.Д. Кафтанов

*Тверской государственный университет, г. Тверь*

Синтезированы ионные жидкости – соединения четвертичного аммония с органическими анионами ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ) и изучены их свойства. Установлено, что ионные жидкости с органическим анионом обладают пониженной термостабильностью по сравнению с ионными жидкостями с неорганическим анионом. Ионные жидкости с длинноцепочечным радикалом принадлежат к классу катионных поверхностно-активных веществ и снижают поверхностное натяжение воды в пределах (50-32 мН/м<sup>2</sup>)

**Ключевые слова:** ионные жидкости, соли аммония, термостабильность, поверхностное натяжение.

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой класс соединений, обладающих рядом ценных физико-химических свойств, таких как негорючесть, нелетучесть, нетоксичность, высокая полярность и др. Такое разнообразие свойств определяется строением ИЖ и строением и природой катиона и аниона. Большая часть исследованных на данный момент ИЖ содержит объемный органический катион четвертичных солей имидазолия, пиридиния, аммония и галоидный анион. Природа аниона оказывает значительное влияние на свойства ИЖ, так хлоридные, как правило, ухудшают их свойства в электротехнических процессах и в каталитических реакциях. Ионные жидкости с органическими анионами менее токсичны, обладают пониженной вязкостью, низкой температурой плавления, менее коррозионно-активны [1], обладают лучшей растворяющей способностью и более эффективны при экстракционном разделении азеотропных смесей [2]. Установлено, что эффективность разделяющего агента зависит скорее от природы аниона, чем катиона [3,4]. Подобные ИЖ могут выступать в роли растворенного ПАВ [5], могут стать альтернативой традиционным растворителям [6], а также использоваться в качестве ингибиторов коррозии металлов, добавок к различным технологическим композициям [7]. Ионные жидкости с органическими анионами довольно перспективные соединения и находят разнообразное применение: так, довольно хорошо изучен диаминодиолеат

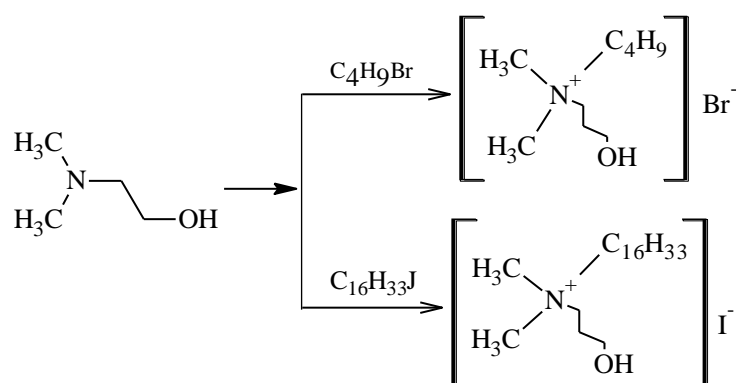
(N-октадецен-1,3-N,N'-пропилдиамонийдиолеат)

$[\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}_3][\text{OOC}\text{C}_{17}\text{H}_{33}]_2^-$ , он применяется как ингибитор

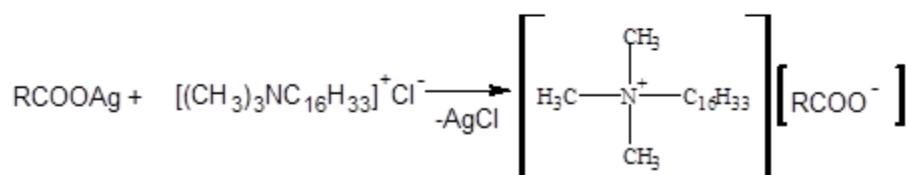
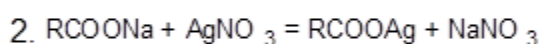
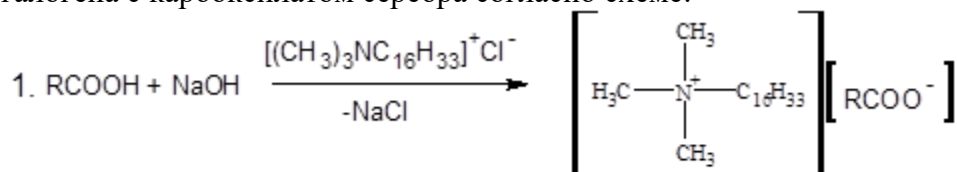
коррозии металлов, эмульгатор обратных эмульсий, добавка к смазочным маслам, защитным смазкам и сложным композициям (битумам, грунтам, эмалям) [7]. Среди всех органических анионов немало внимания уделено ацетат-анионам. Получены ИЖ с ацетат-анионом и исследованы их свойства. Установлено, что такие соединения по своим физико-химическим характеристикам превосходят некоторые самые распространенные на данный момент ионные жидкости [8]. Известно, что алкиламмоний ацетаты предотвращают слеживание минеральных солей, применяются как флотореагенты, промывочные агенты в производстве пигментов и наполнителей, стабилизаторы золей, бактерициды, эмульгаторы смол, гидрофобизаторы и др. [7] Замена хлорид-аниона на ацетат приводит к увеличению растворяющей способности как по отношению к полисахаридам, так и полипептидам [8], что позволяет использовать их для переработки лигноцеллюлозного сырья в мягких условиях [9]. Хорошая растворяющая способность ИЖ с ацетат-анионом объясняется его природой и строением. Наличие большого отрицательного заряда на атомах кислорода приводит к увеличению энергии взаимодействия его с активными группами природного полимера. Уникальные оптические свойства проявляет 1-бутил-3-метилимидазолий ацетат [6]. Так, в температурном интервале 298-328°K температурный коэффициент показателя преломления постоянен и равен 0,0002 град<sup>-1</sup>, в то время как для большинства жидкостей эта величина лежит в пределах 0,0004-0,0006 град<sup>-1</sup>, за исключением воды, глицерина и некоторых легколетучих и сильно преломляющих жидкостей.

Целью данной работы является получение и изучение свойств ионных жидкостей-солей четвертичного аммония с органическими анионами.

В качестве исходных соединений для синтеза ИЖ были предварительно получены соли аммония с неорганическим анионом согласно схеме:



Это типичная реакция нуклеофильного замещения  $S_N2$ , протекает с высокими выходами в органических растворителях (спирт, ацетон). Замену галогена на органический анион проводили реакцией метатезиса, в результате которой происходит обмен ионов. Были использованы два способа метатезиса: 1. обмен галогена с карбоксилатом натрия. 2. обмен галогена с карбоксилатом серебра согласно схеме:



R: CH<sub>3</sub>; CH<sub>2</sub>Cl; CCl<sub>3</sub>.

В первом случае реакцию метатезиса проводили непосредственно в момент получения ацетата или хлорацетатов натрия и не выделяя их добавляли эквимолярное количество четвертичной соли аммония. Во втором случае ацетат серебра получали отдельной реакцией, продукт выделяли, очищали и вводили в реакцию метатезиса. В обоих случаях растворителем была вода. Ацетаты четвертичного аммония были очищены перекристаллизацией из органических растворителей, проба на галоид была отрицательной. Строение синтезированных соединений подтверждено данными ИК-спектроскопии. В качестве примера на рис. 1 и 2 приведены ИК-спектры соединений 2 и 4. Выход и физические константы приведены в таблице 1. Для галоидных солей и ацетатов аммония были определены термическая стабильность и величина поверхностного натяжения в точке ККМ,  $\sigma_{\text{ККМ}}^{\text{жг}}$  (по данным изотерм поверхностного натяжения). Установлено, что синтезированные ионные жидкости с органическими анионами менее термостабильны по сравнению с солями с неорганическим анионом и в течение почти 1 часа полностью разлагаются при 180°C (табл.2), что связано с легкостью протекания реакций трансалкилирования и деалкилирования для алкиламмониевых солей при нагревании свыше 150°C.

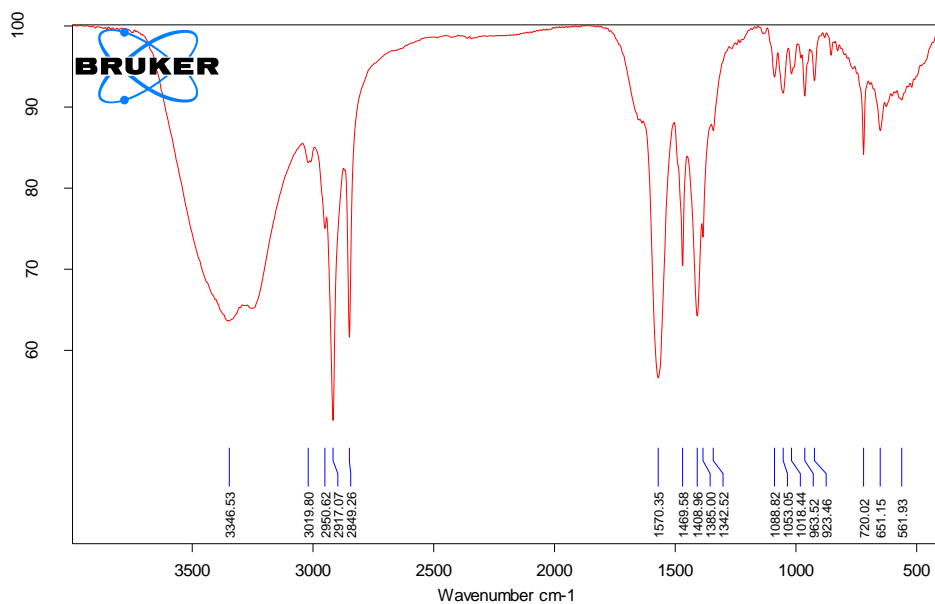


Рис. 1. ИК-спектр диметилцетил-β-гидроксиэтиламмоний ацетата

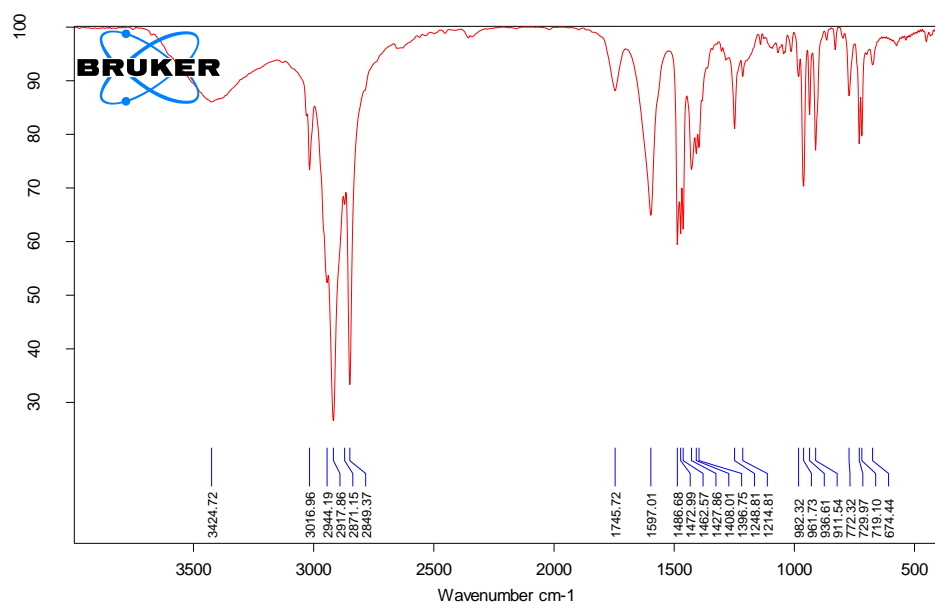


Рис. 2. ИК-спектр триметилцетиламмоний хлорацетата

Таблица 1

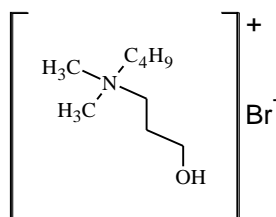
Выход и физико-химические свойства ионных жидкостей  
с органическими анионами

Формула	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C	σ, мН/м <sup>2</sup>
1. [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)] <sup>+</sup> [CCl <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	70	146-149	-
2. [(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N(C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH)] <sup>+</sup> [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	56	110-112	32
3. [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ] <sup>+</sup> [CH <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	57	105-107	44
4. [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ] <sup>+</sup> [ClCH <sub>2</sub> COO] <sup>-</sup>	54	126-129	49
5. [(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ] <sup>+</sup> [CCl <sub>3</sub> COO] <sup>-</sup>	69	143-145	52

Таблица 2

Зависимость термического разложения ионных жидкостей общей формулы  
[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N-C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup> от времени нагревания

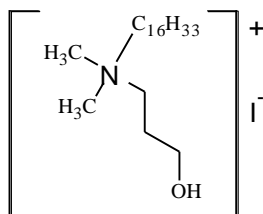
X	Количество разложившегося вещества (масс,%) после нагревания в течение (час.)			
	0,5	1,0	2	3
Cl	3,3	7,1	81,8	82,1
I	10,8	31,9	40,9	44,7
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	57,6	98,4	-	-
ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>	78,6	96,7	-	-
Cl <sub>3</sub> CCOO <sup>-</sup>	83,4	95,6	-	-

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.***Диметилбутил-β-гидроксиэтиламмоний бромид.*

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 0,1 моль (8,92 г, 10 мл) диметиламиноэтанола

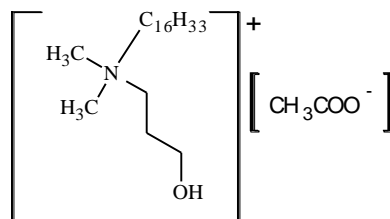
и 0,15 моль (20,55 г, 16 мл) бутилбромид. Реакционную смесь нагревают при 60°C в течение 2-х часов. Выпавший белый осадок соли отфильтровывают, промывают абс. эфиром и перекристаллизовывают из смеси спирт : ацетон (1:1). Соединение представляет собой белое кристаллическое вещество,  $T_{пл}$  120-122°C растворимое в полярных растворителях. Выход 60%. Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии. ИК,  $см^{-1}$ :  $\nu_{OH}$  3250,  $\nu_{C-H}$  2964,  $\delta_{C-H}$  718.

*Диметилгексадецил-β-гидроксиэтиламмоний иодид.*

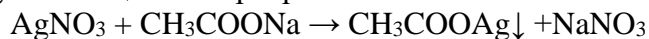


Методика синтеза аналогична получению диметилбутил-β-гидроксиэтиламмоний бромида. К 0,06 моль (2,11 г) цетилюодида в 10 мл абс.спирта добавляют 0,005 моль (0,44 г) диметиламиноэтанола. Нагревают при 60°C в течение 2-3 часов. Выпадает светло-коричневый осадок, который отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта.  $T_{пл}$  110-112°C. Соединение растворимо в полярных растворителях. Выход 58%. Строение подтверждено данными ИК-спектров. ИК,  $см^{-1}$ :  $\nu_{OH}$  3245,  $\nu_{C-H}$  2915, 2848,  $\delta_{C-H}$  715.  $\sigma_{ккм}$  32 мН/м<sup>2</sup>.

*Диметилцетил-β-гидроксиэтилацетат.*



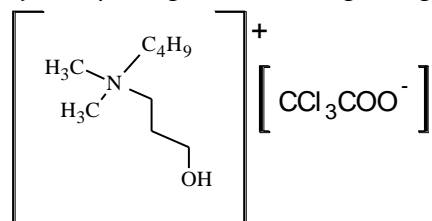
#### 1. Получение ацетата серебра



0,1 моль (16,9 г)  $AgNO_3$  растворяют в 5 мл воды и добавляют 0,1 моль (8,2 г) ацетата натрия, растворенного в 4 мл воды. Выпадает белый творожистый осадок ацетата серебра. Осадок отделяют, промывая водой и высушивают при 60°C в темноте в сушильном шкафу. Перекристаллизовывают из воды.

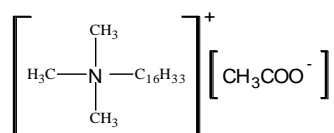
2. К водному раствору 0,001 моль (0,16 г) ацетата серебра добавляют раствор 0,001 моль (0,44 г) диметилцетил-β-гидроксиэтиламмоний иодида, нагревают в течении 5-7 мин. Выпавший осадок  $AgI$  отфильтровывают. Раствор упаривают на ротаторном испарителе. Осадок растворяют в ацетоне, раствор профильтровывают и упаривают. Белый кристаллический осадок продукта реакции растворим в полярных растворителях. Строение подтверждено ИК-спектроскопией, ИК,  $см^{-1}$ :  $\nu_{OH}$  3165,  $\nu_{C-H}$  2917, 2849;  $\delta_{C-H}$  1385,  $\nu_{COO}$  1570, 1410.

*Диметилбутил-β-гидроксиэтил трихлорацетат.*



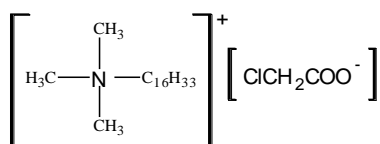
Предварительно был получен трихлорацетат натрия взаимодействием 0,005 моль (0,80 г) трихлоруксусной кислоты с эквимольным количеством гидроксида натрия 0,005 моль (0,2 г). Окончание реакции контролировали по pH (нейтральный). Продукт реакции не выделяли, а к нему добавляли эквимольное количество диметилбутил-β-гидроксиэтиламмоний бромида 0,005 моль (1,07 г) растворенного в минимальном количестве воды. Реакционную смесь нагревали при 60°C в течение 2-х часов, затем растворитель (вода) упаривали на ротонном испарителе, продукт реакции экстрагировали ацетоном, осадок NaBr отфильтровывали, растворитель упаривали. Продукт реакции перекристаллизовывали из ацетонитрила. Данные ИК, см<sup>-1</sup>: ν<sub>OH</sub> 3260, ν<sub>C-H</sub> 2980, ν<sub>COO</sub>–1670, 1410.

*Триметилгексадециламмоний ацетат.*



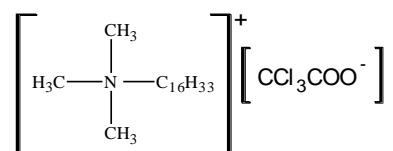
Предварительно был получен ацетат натрия взаимодействием 0,005 моль (0,3 г) ледяной уксусной кислоты с 0,005 моль (0,2 г) гидроксида натрия. Окончание реакции контролировали по pH (нейтральный). Продукт реакции 0,005 моль (0,4 г) не выделяли, а сразу к нему добавляли 0,005 моль (1,6 г) триметилгексадециламмоний хлорида в минимальном количестве воды. Далее реакцию проводили как описано для получения диметилбутил-β-гидроксиэтил трихлорацетата. Продукт реакции белое кристаллическое вещество, растворимое в полярных растворителях. ИК, см<sup>-1</sup>: ν<sub>C-H</sub> 2917, 2849; , δ<sub>C-H</sub> 1385, ν<sub>COO</sub>–1486, 1407.

*Триметилгексадециламмоний хлорацетат.*



Реакцию проводили аналогично получению триметилгексадециламмоний ацетата. 0,005 моль (0,58 г) хлорацетата натрия, 0,005 моль (1,6 г) триметиламмоний хлорида. ИК, см<sup>-1</sup>: ν<sub>C-H</sub> 2980, 2850, , ν<sub>COO</sub>–1598, 1408.

*Триметилгексадециламмоний трихлорацетат.*



Реакцию проводили аналогично синтезу триметилгексадециламмоний ацетата, 0,005 моль (0,93 г) трихлорацетата натрия, 0,005 моль (1,6 г) триметилцетиламмоний хлорида. ИК, см<sup>-1</sup>:  $\nu_{\text{C-H}}$  2918, 2850,  $\nu_{\text{COO}}$ –1486, 1650.

Синтезированные ИЖ, содержащие длинноцепочечный радикал принадлежат к классу катионных поверхностно-активных веществ, что подтверждено тестами.

#### *Перманганатно-хлороформная проба*

Готовят 10%-ный раствор исследуемого вещества и подкисляют его раствором HCl. В отдельной пробирке готовят реактив из 5 мл 0,25%-ного водного раствора перманганата калия KMnO<sub>4</sub> и 2 мл хлороформа. К реактиву добавляют подкисленный исследуемый раствор, смесь встряхивают в течение 5 секунд. Розовый или коричнево-красный цвет хлороформного слоя указывает на катионные ПАВ.

#### *Тест с бромфеноловым синим.*

Готовят реагент-раствор бромфенолового синего (рН=3,6-3,9). Из 75 мл 0,2 н водного раствора CH<sub>3</sub>COONa, 9,25 мл 0,2 н водного раствора CH<sub>3</sub>COOH, 20 мл 0,1% спиртового раствора бромфенолового синего. К 5 мл реагента прикапывают несколько капель 1% исследуемого вещества. Светло-голубое окрашивание свидетельствует о наличии катионного ПАВ.

#### **Список литературы**

1. Масютин Я. А., Голышкин А. В., Новиков А. А., Винокуров В. А. // Лесотехнический журнал. 2013. № 4. С. 107-109.
2. Решетов С. А., Фролова А. К. Ионные жидкости как разделяющие агенты // Вестник МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2009. Т. 4. №3. С. 27-36.
3. Jork C., Kristen C., Pieraccini D., Stark A., Chiappe C., Beste. Y. A., Arlt W. Tailor-made ionic liquids // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. P. 537-558.
4. Zhao J., Dong C.-C., Li C.-X., Meng H., Wang Z.-H. Isobaric vapor-liquid equilibria for ethanol-water system containing different ionic liquids at atmospheric pressure // Fluid Phase Equilibr. 2006. V. 242. P. 147-153.
5. Н.А. Смирнова, Е.А. Сафонова // Журнал физ.химия, 2010, Т.84, № 10, С.1857-1867.
6. Боголицын К. Г., Скребец Т. Э., Махова Т. А. Физико-химические свойства ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 128-131.
7. Поверхностно-активные вещества, справочник . Л.: Химия, 1979. С. 292.



8. Сашина Е. С., Новоселов Н. П. Влияние строения ионных жидкостей на их растворяющую способность по отношению к природным полимерам // ЖОХ. 2009. Т. 79. Вып. 6. С. 885-890.
9. Fukaya Y., Hayashi K., Wada M. [and other]. Cellulose dissolution with polar ionic liquids under mild conditions: required factors for anions // Green Chemistry. 2008. V. 10. P. 44-46.

*Об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [Voronchikhina.LI@tversu.ru](mailto:Voronchikhina.LI@tversu.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [Zhuravlev.OE@tversu.ru](mailto:Zhuravlev.OE@tversu.ru)

ЛЕБЕДЕВ Иван Игоревич – аспирант 1 года кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [iilebedev11@yandex.ru](mailto:iilebedev11@yandex.ru)

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 2 года кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, (170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [kaftanov98@mail.ru](mailto:kaftanov98@mail.ru)

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF IONIC LIQUIDS WITH ORGANIC ANIONS

**L.I. Voronchikhina, O.E. Zhuravlev, I.I. Lebedev, A.D. Kaftanov**

*Tver State University, Tver*

Ionic liquids – compounds of quaternary ammonium with organic anions ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ ,  $\text{CCl}_3\text{COO}^-$ ) were synthesized and their properties were studied. It is established that ionic liquids with an organic anion have reduced thermal stability compared to ionic liquids with an inorganic anion. Ionic liquids with a long-chain radical belong to the class of cationic surfactants and reduce the surface tension of water within (50-32 mN/m<sup>2</sup>).

**Keywords:** ionic liquids, ammonium salts, thermal stability, surface tension.