

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.723;543.226

DOI 10.26456/vtchem2021.1.15

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОТОННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАХЛОРПАЛЛАДАТ-АНИОНОМ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, А.С. Деревцова,
О.О. Андреева, Н.Ю. Рассказова

Тверской государственный университет, Тверь

Синтезированы протонные металлсодержащие ионные жидкости с катионом аммония различной структуры и тетрахлорпалладат анионом. Изучены их физико-химические и спектральные характеристики. Установлено, что замена галогенид-аниона в протонированной соли аммония на комплексный PdCl_4^{2-} - анион приводит к повышению температуры плавления комплексов, и наблюдается гипсохромный сдвиг полос поглощения катиона в ИК- и УФ- областях спектра.

Ключевые слова: металлсодержащие ионные жидкости, тетрахлорпалладаты, протонные ионные жидкости.

Металлсодержащие ионные жидкости (ИЖ) известны уже несколько десятилетий, и область их применения постоянно расширяется. Атом металла может входить в состав как катиона, так и аниона, и влиять на такие свойства ионных жидкостей, как магнетизм, люминесценция, окислительно-восстановительная активность. Придание этих свойств ионным жидкостям приводит к получению multifunctional материалов [1].

Металлосодержащие ионные жидкости могут включать различные переходные металлы. Структурный блок $[\text{MX}_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}$; $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$, и реже I^-) типичен для множества металлсодержащих ИЖ, называемых также галогенометаллатными ионными жидкостями. В качестве противоионов обычно выступают четвертичные аммониевые катионы с длинными алкильными радикалами, катионы N-алкилпиридиния, N-алкил-N-метилимидазолия и др. Такие ионные жидкости проявляют одновременно каталитические, магнитные, электрические и др. свойства.

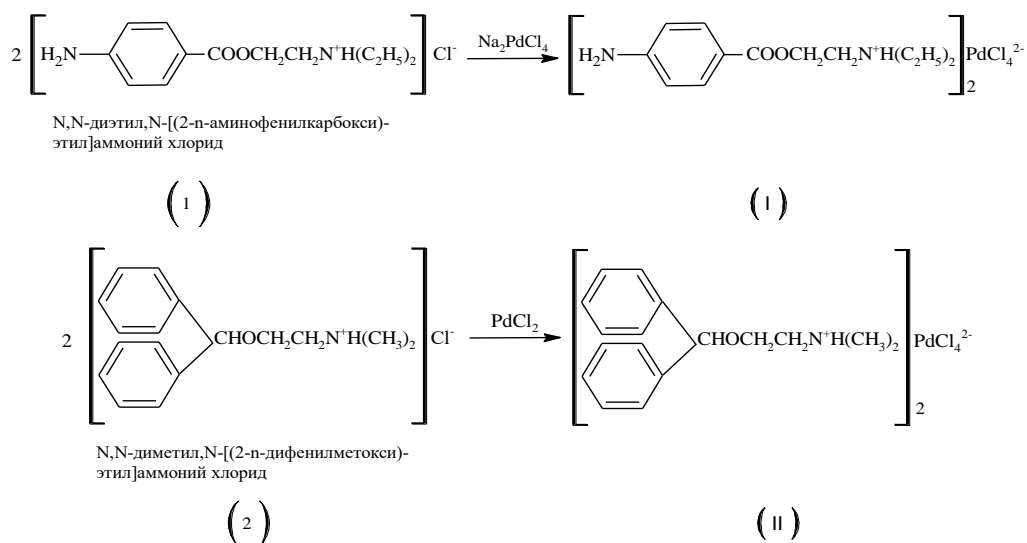
В отличие от традиционных комнатно-температурных ионных жидкостей (RTIL), в которых анион представлен галогеном, тетрафторборатом, гексафторфосфатом, и которые являются жидкими при комнатной температуре, металлсодержащие ионные жидкости с металлатным анионом являются твердыми при комнатной температуре, за исключением солей с тетрахлорферрат-анионом, FeCl_4^- . Физико-

химические свойства таких ИЖ (плотность, проводимость, гидрофобность или гидрофильность) можно легко модифицировать соответствующей комбинацией катиона и аниона [2,3].

Среди традиционных ИЖ, которые по своей природе являются нейтральными, существует класс протонных ионных жидкостей, содержащих протонированный катион аммония, пиридиния, имидазолия и др., которые в отличие от нейтральных ИЖ могут проявлять некоторый кислотный каталитический эффект. Такие соединения известны давно [4-7], они нашли широкое применение в различных областях [8-10] и представляют несомненный интерес для исследований [11]. Среди всех известных металлсодержащих ионных жидкостей наибольший интерес представляют комплексные соли палладия и платины, которые широко используются в органическом синтезе в качестве катализаторов [12].

В настоящей работе синтезированы новые металлсодержащие протонные ионные жидкости – тетрахлорпалладаты, стабилизированные протонированными N-алкиламмониевыми катионами с различной структурой алкильной цепи и изучены их физико-химические свойства в сравнение с протонированными солями аммония.

Тетрахлорпалладаты соединений (1 и 2) были получены двумя независимыми методами: реакцией метатезиса (реакция обмена аниона протонированной соли с комплексной солью щелочного металла) и реакцией алкилирования галогенида металла [13].



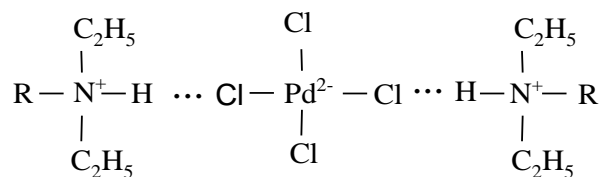
Синтезированные ИЖ – окрашенные соединения, стабильные на воздухе, устойчивые к влаге и имеют высокие температуры плавления. Качественный тест на гидрофильно-липофильные свойства указывает

на то, что соединения являются гидрофильными и концентрируются в водной фазе. Гидрофильность исследованных соединений и их растворимость в воде, вероятно, обусловлены водородным связыванием между молекулами воды и полярными группами в алкильной цепи – СОО (в I) и - О - (в II), а также с атомами N^+ в катионе.

В отличие от классических ИЖ, содержащих кватернизованный катион, синтезированные комплексы содержат протонированный катион аммония, и в отличие от нейтральных классических ИЖ обладают небольшой кислотностью и могут быть одновременно реакционной средой и источником некоторого каталитического эффекта [7]. Особенностью протонированных металлных комплексов является устойчивость к вакууму и влаге, в связи с чем их можно использовать как мембраны для разделительных процедур или как поверхностные катализаторы. Наиболее важными характеристиками ионных жидкостей являются: гидрофильность или гидрофобность, полярность, ионная проводимость, температура плавления, термическая стабильность и др.

При замене небольшого сферического аниона галоида в протонированных солях аммония на комплексный металлсодержащий анион $PdCl_4^{2-}$, изменяются физико-химические свойства комплекса. Согласно литературным данным [14], двухвалентный палладий образует плоские квадратные комплексы, что согласуется с $4d5s5p^2$ гибридизацией атомных орбиталей палладия. Комплексный анион $PdCl_4^{2-}$ кроме кулоновских взаимодействий может участвовать в водородном связывании с атомом водорода в катионе, в результате чего существенно изменяются и физико-химические свойства комплекса. Так температура плавления исследованных металлсодержащих комплексов выше, в сравнение с исходными солями аммония, также повышается их термическая стабильность, хотя характер происходящих процессов аналогичен [13].

О взаимодействии между катионом и анионом в ионной жидкости можно судить на основании их спектральных данных. Из сравнительного анализа данных ИК-спектров исходных солей (1 и 2) и их металлных комплексов (I и II) (табл. 1) следует, что комплексообразование изменяет положение полос поглощения катиона: поглощения менее интенсивны и смещены в высокочастотную область, что может являться результатом взаимодействия в ионной паре. Кроме кулоновских взаимодействий в ионной паре возможно и водородное связывание между атомом водорода, связанным с атомом азота в катионе и Cl^- в $PdCl_4^{2-}$ анионе:



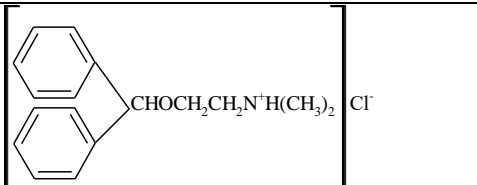
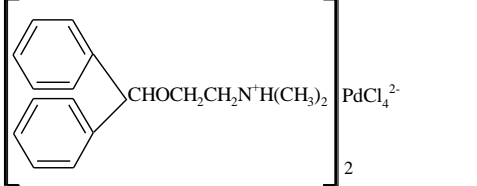


Подобное водородное связывание наблюдали в комплексе 1-бутил-3-метилимидазолий тетрахлорпалладата между протонированным атомом водорода при углеродном атоме C₂ и Cl⁻ в PdCl₄²⁻ [15].

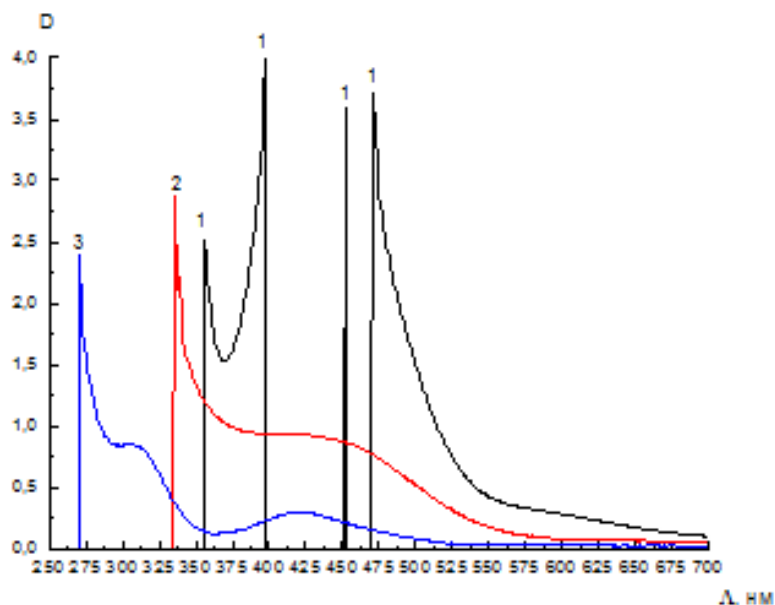
Одной из важнейших характеристик ионных жидкостей является положение максимумов полос поглощения в электромагнитном спектре. Анализ ИК-, УФ- и спектров в видимой области протонированных солей аммония и их металлатных комплексов позволяет сделать выводы о взаимодействии в ионной паре катион-анион. В ИК-спектрах исследованных комплексах наблюдается смещение полос поглощения катиона в сторону больших частот, что может указывать на взаимодействие в паре катион-анион (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства исследованных соединений

№	Соединение	T _{пл} , °C	ИК, см ⁻¹
1		154-156	3236, 3135 νNH ₂ ; 3072 νCar-H; 2900 νC-H; 1694 νC=O; 1600 νCar-Car; 1239, 1176 νC-O-C.
I		210-215	3351, 3208 νNH ₂ ; 3080 νCar-H; 2974 νC-H; 1705 νC=O; 1605, 1573 νCar-Car; 1453 δC-H; 1272, 1171 νC-O-C.
2		166-168	3024 νCar-H; 2923 νC-H; 1592, 1492 νCar-C; 1233, 1125 νC-O-C.
II		218-220	3032 νCar-H; 2956 νC-H; 1597, 1494 νCar-C; 1237, 1172 νC-O-C.

Максимум в спектре комбинационного рассеяния связи Pd-Cl в неорганическом анионе PdCl_4^{2-} соответствует 321 см^{-1} [16]. Данные спектров в видимой области указывают на наличие в составе ИЖ металлного аниона PdCl_4^{2-} , в УФ-области - на наличие органического катиона (рис. 1).

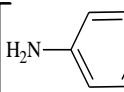
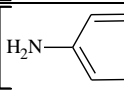
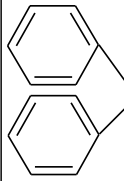
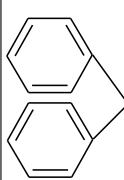


Р и с . 1 . УФ-спектры: Na_2PdCl_4 (1), соединения I (2) и соединения II (3) в водном растворе

Смещение полос поглощения в катионе и анионе позволяет судить о взаимодействии в ионной паре. Учитывая, что ионная жидкость – это не просто пара K^+A^- , а определённая структура, в которой кроме кулоновских взаимодействий возможно образование дополнительных связей (водородных, стэкинг-взаимодействий и др.) между катионом и анионом, что приводит к упрочнению структуры и изменению её спектральных характеристик. В следствие замены неорганического аниона (Cl^- , Br^- и др.) на комплексный металлосодержащий анион существенно может измениться картина электронных спектров, поскольку в процессе комплексообразования происходят изменения в распределении электронной плотности как в анионе, так и в катионе, что и проявляется в электронных спектрах поглощения молекул (табл. 2).

Таблица 2

Спектральные характеристики протонированных солей аммония и их металлных комплексов (растворитель: вода; концентрация: $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

№	Соединение	λ_{max} , нм	
		УФ-	Видимая область
1	 Cl^-	339	-
I	 PdCl_4^{2-}	326	400,450
2	 Cl^-	270	-
II	 PdCl_4^{2-}	265	426,450
	Na_2PdCl_4		398, 452, 469

Электронные спектры исходных соединений различаются по поглощению в связи с их различной структурой. В молекуле (1) поглощение в УФ-области связано с π - π^* - переходом в бензольном кольце и n - π^* - переходом в карбонильной группе и аминогруппе, причем оба заместителя находятся в сопряжении с бензольным кольцом и в p -положении относительно кольца. Поскольку в молекуле бензола в p -положении находятся одновременно электронодонорные (NH_2) и электроноакцепторные ($\text{C}=\text{O}$) группы наблюдается одна интенсивная полоса поглощения, смещенная в длинноволновую область (батохромный сдвиг) при $\lambda_{\text{max}} = 339$ нм; в металлном комплексе эта полоса смещается в коротковолновую область при $\lambda = 331$ нм. Заряженная $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ – группировка расположена далеко от кольца и практически не влияет на бензольное поглощение. В молекуле (2) нет сопряжения, присутствует только один хромофор – бензольное кольцо и электронный спектр поглощения вызван π - π^* переходом в ароматическом кольце. В УФ-спектре (2) наблюдается интенсивная полоса поглощения без колебательной структуры с λ_{max} при 270 нм (бензольное поглощение 230-260 нм). В процессе комплексообразования происходит изменение в распределении электронной плотности как в

анионе, так и в катионе, что и проявляется в электронных спектрах поглощения молекул.

Анализируя спектральные данные исследованных соединений можно заключить, что при образовании металлного комплекса замена неорганического аниона Cl^- на комплексный металлсодержащий анион PdCl_4^{2-} приводит к гипсохромному сдвигу полос поглощения в катионе.

ИК-спектры записаны на Фурье ИК спектрометре «ALPHA» фирмы BRUKER в области поглощения $3500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr. УФ-спектры записаны на спектрофотометре СФ-56 (Ломо).

Список литературы

1. Zazybin A.G., Rafikova Kh., Zolotareva Yu. D., Дембицкий В.М., Sasaki T. Металлсодержащие ионные жидкости: современные представления и применение // Успехи химии. 2017. Т. 86. №12. С. 1254-1270.
2. Rico E., Sesto D., McCleskey T. M. at al. // Chem. Commun. 2008. №4. P. 447-449.
3. Тарасова Н.П., Сметанников Ю.В., Занин А.А. Ионные жидкости в синтезе нанобъектов // Успехи химии. 2010. № 71. С. 516-529.
4. Du Z., Li Z., Guo S., Zhang J. at al. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 19542.
5. Duan Z., Gu Y., Deng Y. // Synth. Commun. 2005. V. 35. P. 1939.
6. Welton T. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 2459.
7. MacFarlane D.R., Pringle J.M., Johansson K.M. at. al. // Chem. Commun. 2006. №18. P. 1905–1917.
8. Greaves T.L., Drummond C.J. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 11379.
9. Hu J., Ma J., Zhu Q. at al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. P. 5399.
10. Hunt P.A., Ashworth C. R., Matthews R. P. // Chem. Soc. Rev. 2015. V. 44. P. 1257.
11. Захаров М.А., Филатова Ю.В., Быков М.А., Авраменко Н.В., Асланов Л.А. // Координационная химия. 2020. № 46. С. 249–256.
12. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. журнал. 2004. Т. XLVIII. № 6. С. 3–13.
13. Ворончихина Л.И., Журавлев О.Е., Тараскина М.Ю., Шторих К.А. Синтез и термическая стабильность ионных жидкостей с металлсодержащим анионом // Вестник ТвГУ, серия Химия. 2020. № 2(40). С. 113-119.
14. Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 1950. 645p.
15. Dullius J. El., Suarez P. A. Z., Einloft S. at. al. // Organometallic. 1998. V.17. P. 815–819.
16. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. С. 159.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: Voronchikhina.LI@tversu.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

ДЕРЕВЦОВА Анастасия Сергеевна – студентка 5 курса, химико-технологический факультет, Тверского государственного университета.

АНДРЕЕВА Ольга Олеговна – студентка 5 курса, химико-технологический факультет, Тверского государственного университета.

РАССКАЗОВА Наталья Юрьевна - студентка 1 курса магистратуры, химико-технологический факультет, Тверского государственного университета.

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF PROTON IONIC LIQUIDS WITH TETRACHLOROPALLADATE ANION

**L.I. Voronchikhina, O.E. Zhuravlev, A.S. Derevtsova, O.O. Andreeva,
N.Yu. Rasskazova**

Tver State University, Tver

Proton metal-containing ionic liquids with an ammonium cation of various structures and a tetrachloropalladate anion were synthesized. Their physicochemical and spectral characteristics are studied. It is established that the replacement of the halide anion in the protonated ammonium salt with the complex PdCl_4^{2-} - anion leads to an increase in the melting temperature of the complexes, and a hypsochromic shift of the absorption bands of the cation in the IR and UV regions of the spectrum is observed.

Keywords: metal-containing ionic liquids, tetrachloropalladate, proton ionic liquids.