

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С СЕРОЙ

Член-корреспондент РАН Н. П. Тарасова, Я. О. Межуев*,

А. А. Занин, Е. Г. Кривобородов

Поступило 04.07.2018 г.

Описано взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой в среде бензола. На основании данных спектроскопии ЯМР ^{13}C - и ЯМР ^{17}O -спектроскопии установлено протекание химической реакции по диметилфосфат-аниону. На основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения выдвинуто предположение о механизме реакции и о составе и строении продукта реакции.

Ключевые слова: сера, диметилфосфат три-*n*-бутилметилфосфония, диметилфосфат 1,3-диметилимидазолия, ионные жидкости, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия высокого разрешения.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524842167-171>

Ионные жидкости (ИЖ) обладают высокой полярностью и растворяющими свойствами, характеризуются низкой способностью к координации и малым давлением паров при нормальных условиях. Ионные жидкости остаются в жидком агрегатном состоянии в довольно широком интервале температур. Это свойство в сочетании с негорючестью даёт возможность использовать ИЖ в качестве среды для проведения различных, в том числе и технологически значимых, химических реакций. В ряде случаев ИЖ способны проявлять свойства, позволяющие использовать их в качестве каталитических сред. Кроме того, множество авторов указывают на привлекательность ИЖ как экологически приемлемых (“зелёных”) растворителей, вследствие чего они становятся объектом многочисленных исследований, проводимых в рамках “зелёной” химии [1–3].

Большинство ИЖ химически устойчивы при промывке реакционных систем водой, что обеспечивает возможность их многократного использования в некоторых химико-технологических процессах [2].

Вместе с тем химические свойства большинства самих ИЖ к настоящему времени изучены недостаточно [1, 3]. Опубликованы данные лишь по исследованию процессов ионного обмена, протекающих с участием ИЖ [3].

Одним из перспективных направлений применения ИЖ является уменьшение содержания серы в дизельном топливе, что указывает на их

активность по отношению к элементарной сере [4]. Ранее [5] нами отмечалась возможность взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой. Однако предполагаемые продукты реакции не были выделены и охарактеризованы.

Настоящая работа направлена на установление строения продуктов взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой в среде бензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В круглодонной колбе, предварительно продутой аргоном, в 100 мл бензола (“х.ч.”, “Химмед”, Россия, ГОСТ 5955-75) при перемешивании диспергировали 1,5 г порошка S_8 (“о.с.ч.”, “Реахим”, Россия, ТУ 6-09-2546-77) и затем добавляли 1 мл диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония (“х.ч.”, “Nippon Chemical Industrial Co., Ltd.”, Япония). Реакционную систему выдерживали при комнатной температуре в течение 80 мин. После смешивания реагентов наблюдали растворение серы и углубление бурой окраски реакционной системы в течение первых 20 мин. После полного растворения серы перемешивание прекращали, реакционную систему выдерживали 60 мин, при этом наблюдали расслоение фаз. Внизу скапливался более плотный тёмно-красный продукт реакции, сверху — раствор исходной ИЖ в бензоле. Продукт реакции выделяли отделением нижнего слоя на делительной воронке. Реакцию серы с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия (“х.ч.”, “Merck”, Германия) проводили по аналогичной методике.

Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва

* E-mail: vv1992@yandex.ru

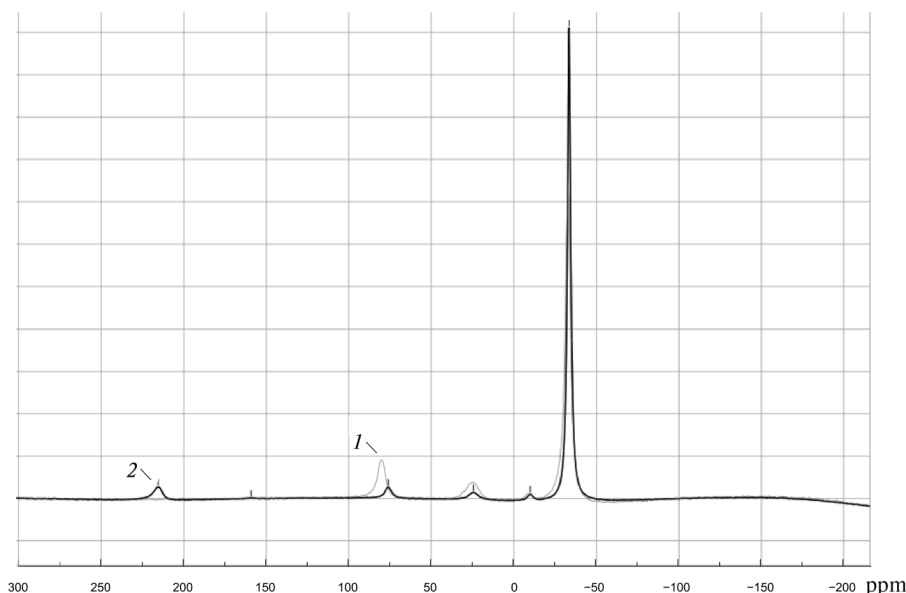


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{17}O , зарегистрированные в среде CH_3OH . 1 – исходный диметилфосфат три-*n*-бутилметилфосфония, 2 – продукт взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой.

Строение выделенного продукта устанавливали методом масс-спектрометрии высокого разрешения (МС-ВР, ЦКП ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН), а также методом ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{13}C (ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева) и ^{17}O (ЦКП ИПХФ РАН). Химические сдвиги в спектрах ЯМР ^{13}C измеряли относительно сигнала $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Химические сдвиги в ЯМР ^{17}O -спектрах измеряли относительно H_2O .

На основании сравнения ЯМР ^{17}O -спектра исходного диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония и продукта его взаимодействия с серой (рис. 1) можно предположить, что

взаимодействие серы с диметилфосфатом три-*n*-бутилметилфосфония происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона, несущему отрицательный заряд в соответствии со схемой 1.

Такое взаимодействие должно приводить к увеличению числа магнитнонеэквивалентных атомов кислорода на единицу, что и наблюдается в спектре.

Данные ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{17}O позволили предположить, что взаимодействие диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с серой происходит по атому кислорода диметилфосфат-аниона в соответствии со схемой 1:

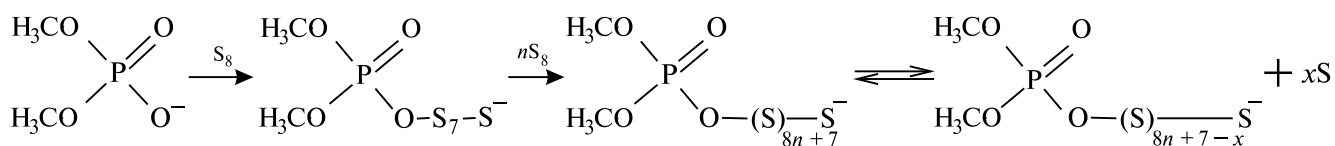


Схема 1

Образование цепей, построенных повторением атомов серы, подтвердили данными масс-спектрометрии высокого разрешения для продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой (рис. 2). Последовательность сигналов с отношением массы осколка к его заряду, отличающихся на 32, явно указывает на наличие протяжённых последовательностей атомов серы, тогда как совокупность данных ЯМР

спектроскопии свидетельствует об их связи с атомом кислорода диметилфосфат-аниона.

Для проверки выдвинутого предположения о характере взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой мы исследовали взаимодействие с серой другой ИЖ — диметилфосфат 1-3-диметилимидазолия, также имеющей в своем составе диметилфосфат-анион. При сравнении спектров ЯМР ^{13}C

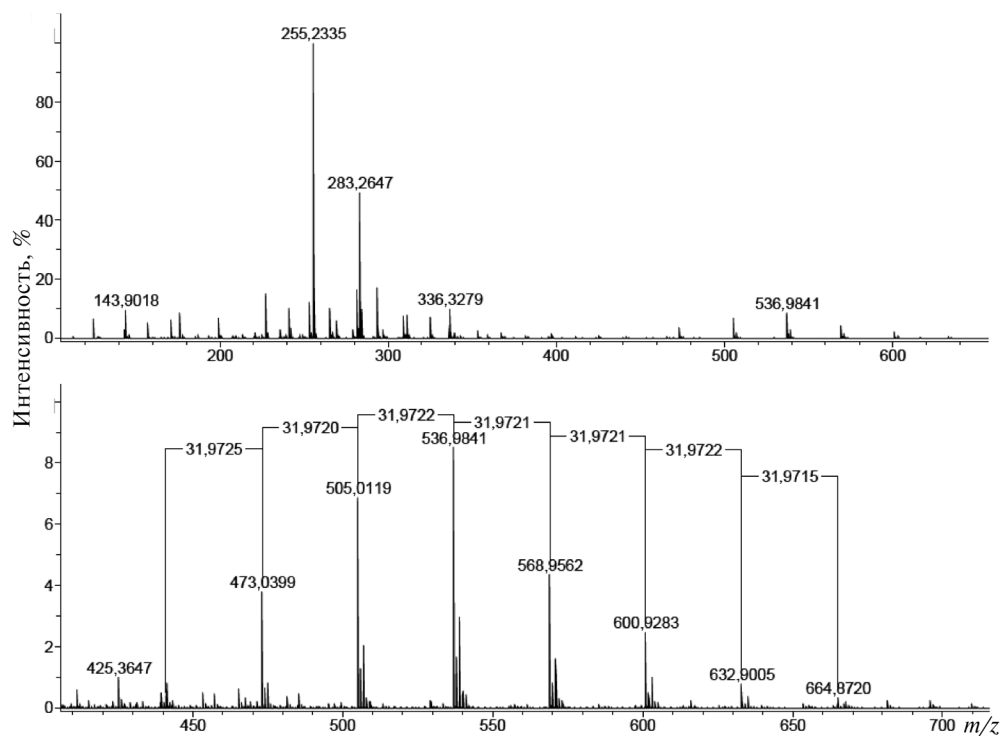


Рис. 2. Масс-спектры продукта взаимодействия диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония с элементарной серой.

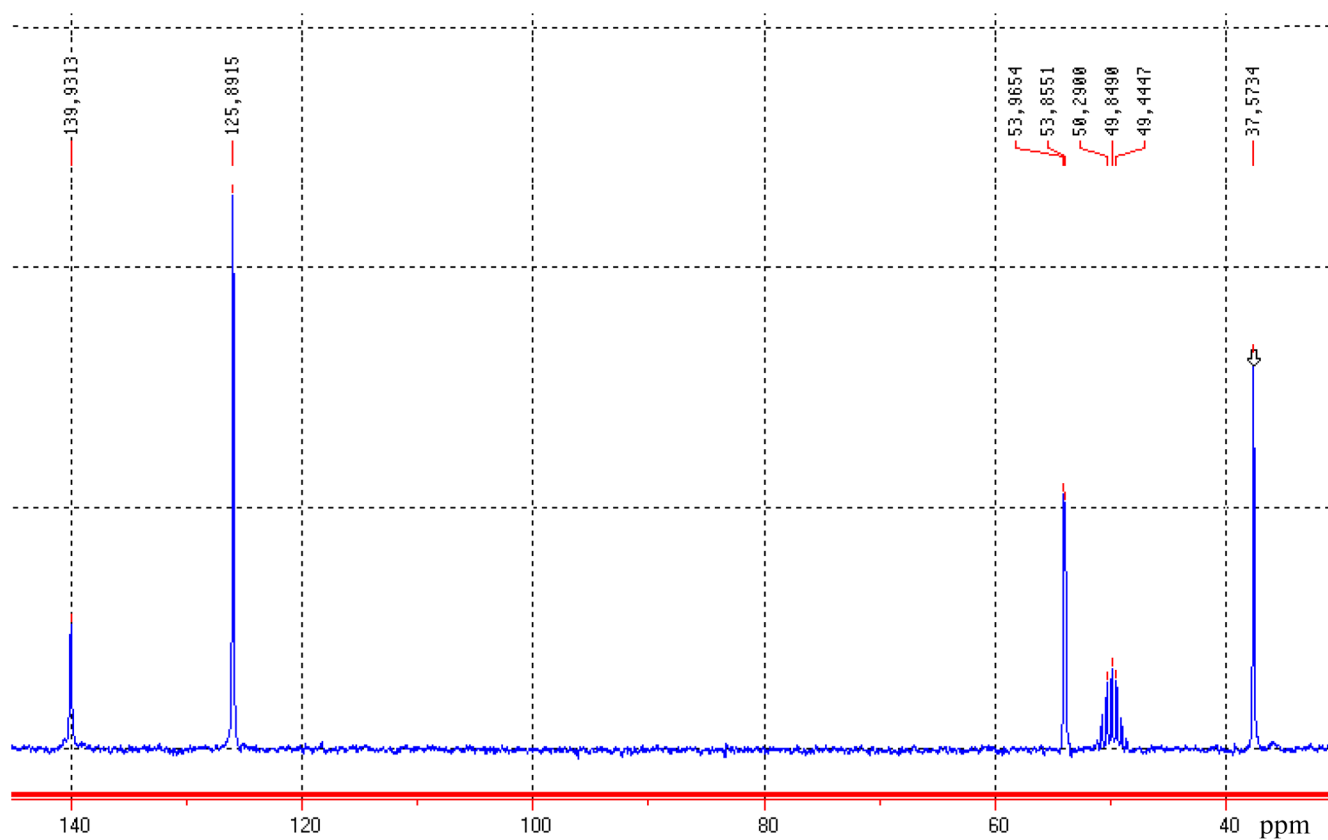


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия, зарегистрированный в среде CD_3OD .

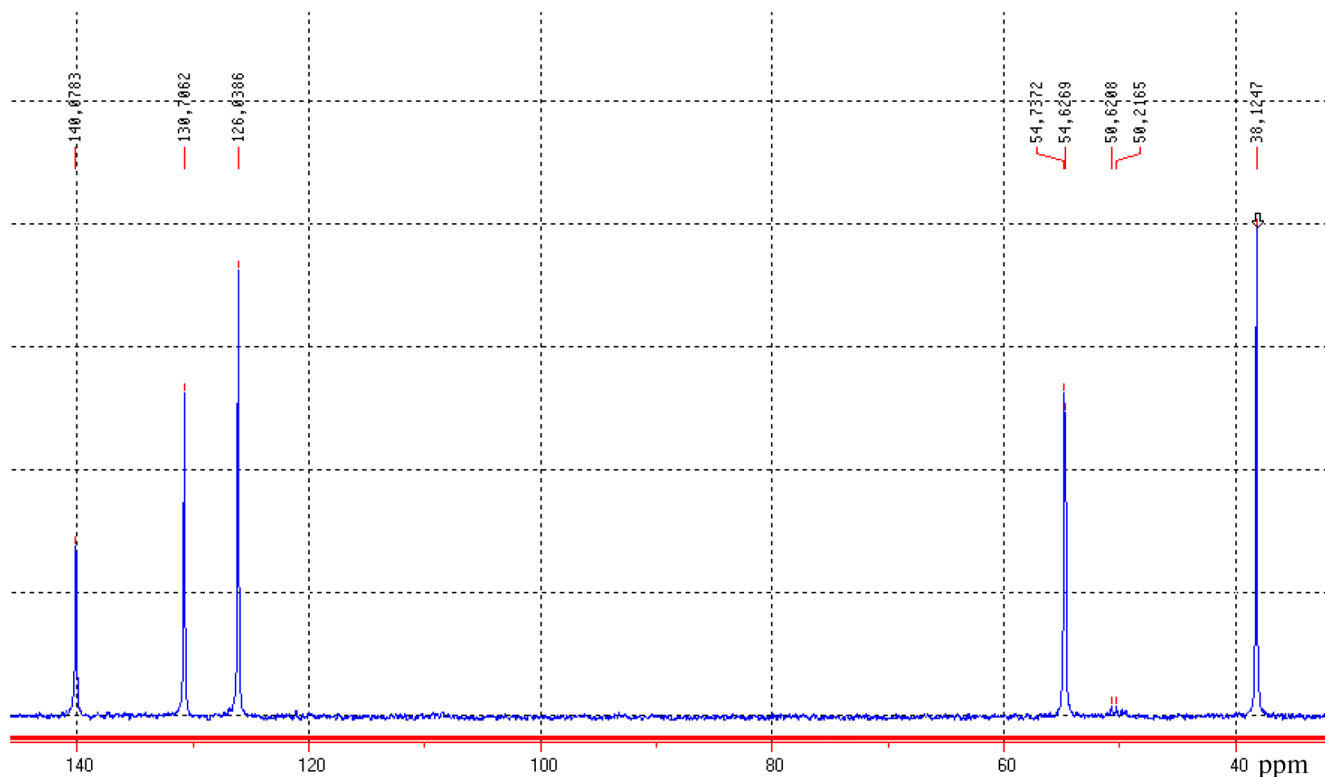


Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой, зарегистрированный в среде CD_3OD .

исходного диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия (рис. 3) и продукта взаимодействия диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой (рис. 4), как и в случае с диметилфосфатом три-*n*-бутилметилфосфония, наблюдается небольшое смещение (с 53,9 до 54,7 м.д.) сигнала атомов углерода метильной группы фосфатного аниона. Это означает, что в обоих случаях реакция серы и ионной жидкости происходит с участием диметилфосфат-аниона.

Появление нового сигнала в области 130,7 м.д., вероятно, является следствием взаимодействия имидазолиевой катионной части ИЖ с полисульфид-анионом, образующимся после раскрытия цикла S_8 в результате реакции с диметилфосфат-анионом.

По совокупности полученных данных можно сделать предположение о том, что в результате реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой образуется соединение $1,3\text{-Me}_2\text{Im}[\text{S}_n](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$. Хотя установление длины последовательностей атомов серы в соединении $1,3\text{-Me}_2\text{Im}[\text{S}_n](\text{CH}_3)_2\text{PO}_4$ выходит за пределы настоящей работы, можно предполагать, что она невелика, а её определение станет предметом дальнейших исследований.

Таким образом, методами ЯМР ^{13}C и ЯМР ^{17}O спектроскопии и МС-ВР установлено, что при взаимодействии диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония и диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой реакция протекает по атому кислорода диметилфосфат-аниона с введением последовательностей атомов серы. При этом взаимодействие серы с диметилфосфатом 1,3-диметилимидазолия также предположительно затрагивает катион 1,3-диметилимидазолия. С серой реакция протекает по атому кислорода диметилфосфат-аниона. Методом МС-ВР мы выявили образование продукта реакции присоединения цепи атомов серы к аниону исходного диметилфосфата три-*n*-бутилметилфосфония. Также методом спектроскопии ЯМР ^{13}C мы обнаружили, что при взаимодействии диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой реакция протекает по атому кислорода диметилфосфат-аниона и в дальнейшем — по атому азота имидазолиевого катиона. Мы предполагаем, что в результате реакции диметилфосфата 1,3-диметилимидазолия с элементарной серой образуется комплексное соединение серы и данной ИЖ.

Авторы выражают благодарность за работу и предоставление аналитических данных главному научному сотруднику ЦКП РХТ

им. Д.И. Менделеева В.А. Полякову, ведущему инженеру ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН А.С. Дмитренко, заведующему отделом лаборатории ядерного магнитного резонанса ИПХФ РАН А.В. Черняку.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект 036–2018).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А.* Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48. № 6. С. 13–35.
2. *Шелдон Р.А.* Каталитические превращения в воде и сверхкритическом диоксиде углерода с позиций концепции устойчивого развития. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 58. № 6. С. 74–83.
3. *Jessop P.G.* Fundamental Properties and Practical Applications of Ionic Liquids: Concluding Remarks. // Faraday Discussions. 2018. V. 206. P. 587–601.
4. *Анисимов А.В., Тараканова А.В.* Окислительное обессеривание углеводородного сырья // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 32–40.
5. *Тарасова Н.П., Занин А.А., Соболев П.С., Кривобородов Е.Г.* Воздействие СВЧ-излучения на растворы элементной серы в присутствии ионных жидкостей // ДАН. 2017. Т. 473. № 5. С. 561–563.

INTERACTION OF IONIC LIQUIDS WITH SULFUR

Corresponding Member of the RAS **N. P. Tarasova, Y. O. Mezhuev,
A. A. Zanin, E. G. Krivoborodov**

Received July 4, 2018

The interaction of tri-*n*-butylmethylphosphonium dimethylphosphate and 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate with elemental sulfur in a benzene medium has been described. According to ¹³C and ¹⁷O NMR and high resolution mass spectrometry, the chemical reaction involves only the dimethyl phosphate anion. The reaction mechanism and the reaction product composition have been proposed.

Keywords: sulfur, dimethylphosphate tri-*n*-butylmethylphosphonium, dimethylphosphate 1,3-dimethylimidazolium, ionic liquids, NMR-spectroscopy, high resolution mass spectrometry.