

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.233.4:544.032.4  
DOI 10.26456/vtchem2023.2.7

### СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ БИС-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ АНИОНАМИ

О.Е. Журавлев, А.Д. Кафтанов, Г.С. Юлмасов, Л.И. Ворончихина

*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь*

В работе синтезированы бис-четвертичные аммониевые ионные жидкости на основе триэтиламина с гексафторфосфат-, тетрафторборат- и дицианамид-анионами. Все соединения охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии. Проведены исследования их термической стабильности на воздухе в температурном интервале 25-500°C. Предложен механизм термической деструкции.

**Ключевые слова:** бис-четвертичные аммониевые ионные жидкости, тетрафторбораты, гексафторфосфаты, дицианамиды, термическая стабильность.

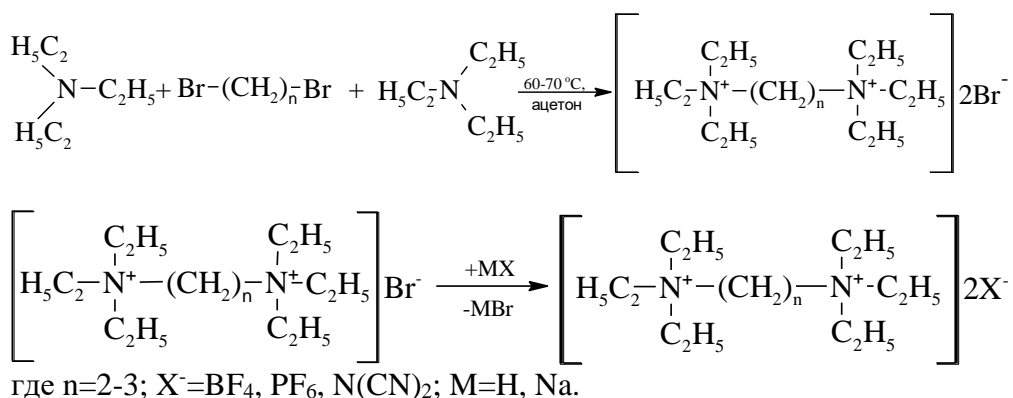
Движущей силой бурно развивающихся исследований ионных жидкостей (ИЖ), как правило, содержащих в структуре катионы имидазолия, пирролидиния, аммония, фосфония и пиридиния, является их потенциал применения взамен летучих органических растворителей в химическом синтезе. Несмотря на многочисленные успешные попытки использования ИЖ в качестве реакционных сред и катализаторов, в настоящее время они пока не нашли широкого применения [1,2].

Для лучшего понимания влияния структуры ИЖ на их свойства и синтеза ИЖ с заданными свойствами для использования в конкретных промышленных процессах необходимо проводить комплексное изучение физических и физико-химических свойств широкого круга ИЖ. Большинство исследований ИЖ посвящено имидазолиевым ИЖ. Одним из главных отличий имидазолиевых и аммониевых ИЖ заключается в том, что первые содержат подвижный протон в кольце имидазола, что ограничивает их использование в органических реакционных средах [3]. В 1997 году компания MacFarlane [4] приступила к синтезу серии четвертичных аммониевых ИЖ (более 16) с бис-(трифторметилсульфонил)амидным-анионом ( $\text{NTf}_2$ ) и использовала их в электрохимических сенсорах. С тех пор аммониевые ИЖ с электрохимически устойчивыми анионами, такими как  $\text{NTf}_2^-$ ,  $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ ,

PF<sub>6</sub><sup>-</sup> и BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, были предложены в качестве подходящих электролитов для высокоэнергетических устройств, благодаря их достаточной электрохимической стабильности по сравнению с имидазолиевыми ИЖ. Недавно было опубликовано значительное количество работ по прикладным аспектам использования аммониевых ионных жидкостей в качестве агентов для улавливания CO<sub>2</sub> [5], поверхностно-активных веществ [6], смазочных материалов [7], кислотных катализаторов и растворителей [8,9]. Однако работ, посвящённых изучению взаимосвязи структура-свойство для аммониевых ионных жидкостей, не достаточно [10,11]. В последние годы заметно усилился интерес к исследованиям термической стабильности ионных жидкостей [12-13], поскольку знание термической стабильности ИЖ определяет температурный интервал применения этих соединений в различных химических процессах.

Целью данной работы является синтез бис-четвертичных аммониевых ионных жидкостей на основе триэтиламина с различными неорганическими анионами и изучение их термической стабильности на воздухе.

Бис-четвертичные соли аммония, которые являлись прекурсорами для получения ИЖ, были получены по реакции кватернизации триэтиламина дигалогеналканами. Бис-четвертичные аммониевые ионные жидкости получены из соответствующих солей по реакции метатезиса (схема):



Применение ионных жидкостей в различных процессах часто сопровождается повышенными температурами. Ионные жидкости зарекомендовали себя, как соединения с относительно высокой термостабильностью. Знание термической стабильности позволит использовать их в самых разнообразных процессах без опасения их термической деструкции. Известно, что ионные жидкости в зависимости от природы и симметрии катиона и аниона обладают различной термической стабильностью. Как правило, соли с высоко симметричным катионом более термостабильны, нежели с

несимметричным. При условии одноименного катиона термическое разложение солей определяется природой аниона.

Нами проведены исследования термической стабильности на воздухе синтезированных ионных жидкостей в температурном интервале 25-500 °С.

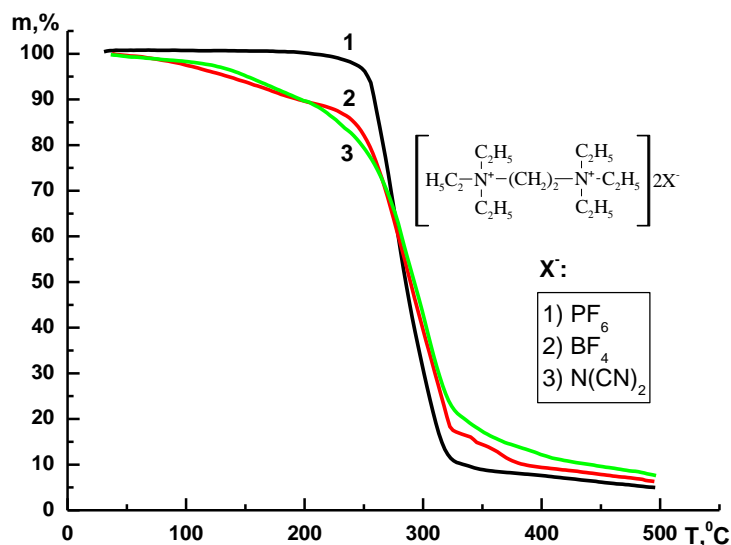


Рис.1. Термическая стабильность гексафторфосфата, тетрафторбората и дицианамида бис-1,2-(триэтиламмоний)этана

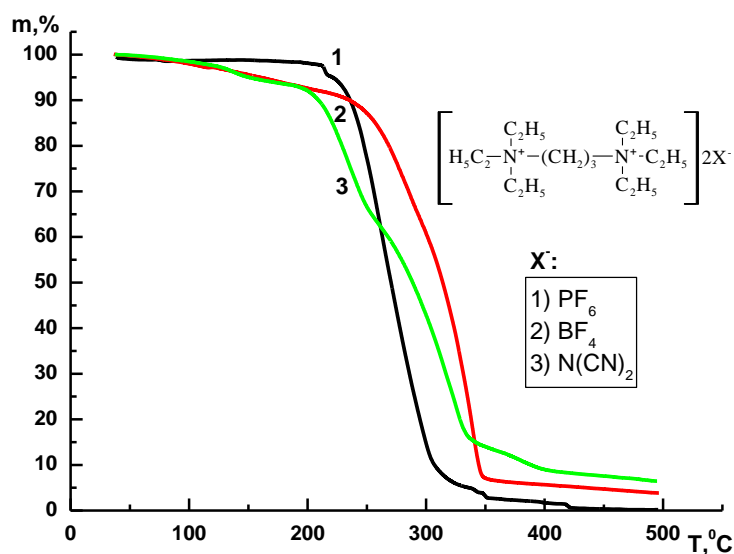


Рис.2. Термическая стабильность гексафторфосфата, тетрафторбората и дицианамида бис-1,3-(триэтиламмоний)пропана

Температуры разложения ( $T_{\text{разл}}$ ) для исследуемых соединений определялись графически путем нахождения точки пересечения

касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы. Все исследованные соединения обладают высокой ионностью и давление их насыщенного пара близко к нулю, поэтому потеря массы обуславливается их термической деструкцией.

В общем случае все исследованные ИЖ термически устойчивы до 220-260°C за исключением соединения 6 (табл.1). Дицианамиды бис-четвертичного аммония оказались менее термически устойчивы, чем тетрафторбораты и гексафторфосфаты. По виду кривых можно предположить, что процесс термической деструкции дицианамидов имеет стадийный характер (наличие перегибов на кривых потери массы). Наиболее термически стабильными из изученных соединений можно считать гексафторфосфаты бис-четвертичного аммония. При сопоставлении данных по температурам разложения ИЖ с одноименным анионом не прослеживается четкой зависимости между длиной спейсера в катионе и термостабильностью. Так, для гексафторфосфатов и дицианамидов бис-четвертичного аммония наблюдается снижение температур разложения при увеличении длины спейсера с 2 до 3 атомов углерода. В дицианамидах наблюдается обратная зависимость. Такой эффект может быть связан с особенностями пространственного строения дицианамид-аниона.

Температуры разложения ионных жидкостей зависят в первую очередь от координирующей способности аниона, причем термическая стабильность значительно ниже для высоко координирующих анионов, таких как галогены [14]. Можно предположить, что термический распад изученных ионных жидкостей протекает по механизму внутримолекулярного  $\beta$ -элиминирования, включающему образование 5-центрового переходного состояния с непосредственным участием аниона [13]. Чем больше размер аниона, тем труднее ему участвовать в образовании переходного состояния, и тем выше энергия переходного состояния. В результате процесс внутримолекулярного  $\beta$ -элиминирования при термическом разложении ионных жидкостей затруднен, и тем самым наблюдается их повышенная термическая стабильность (табл. 1). В частности, этим можно объяснить повышенную термостабильность гексафторфосфатов бис-четвертичного аммония по сравнению с тетрафторборатами и дицианамидами. Таким образом, как природа аниона, так и структура катиона в бис-четвертичных аммониевых ИЖ вносят вклад в их термическую стабильность.

Таблица 1

Термическая стабильность бис-четвертичных аммониевых ионных жидкостей

№	Структура катиона	Анион	T <sub>разл</sub> , °C	T <sub>50</sub> , °C	Остаток, %
1 2	$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+- & (\text{CH}_2)_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	245	275	4
2	$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+- & (\text{CH}_2)_3-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$		225	265	0
3 5	$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+- & (\text{CH}_2)_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	220	275	5
4	$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+- & (\text{CH}_2)_3-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$		255	310	3
5 8	$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+- & (\text{CH}_2)_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$	N(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	230	275	6
6	$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+- & (\text{CH}_2)_3-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]$		200	290	6

T<sub>разл</sub> – температура, при которой началось разложение вещества

T<sub>50</sub> – температура, при которой разложилось 50% вещества

### Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Данные термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3 в температурном интервале 25-500°C, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха.

#### *Синтез бис-четвертичных солей аммония*

В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещают 0,1 моль триэтиламина. Затем при перемешивании добавляют эквимолярное количество 1,2-дибромэтана или 1,3-дибромпропана в 20 мл ацетона. Смесь кипятят 30 ч. на водяной бане при температуре 60-70°C, после чего охлаждают до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывают под вакуумом. Промывают сухим холодным эфиром и сушат в вакууме. Полученные четвертичные соли представляют собой кристаллы белого цвета, хорошо растворимые в воде и спирте.

#### *Получение тетрафторборатов бис-четвертичных солей аммония*

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяют в минимальном количестве воды 0,01 моль бис-четвертичной соли аммония. Затем по каплям при перемешивании добавляют эквимолярное количество водного раствора тетрафторборной кислоты ( $\text{HBF}_4$ ,  $\rho=1,3 \text{ г/см}^3$ ,  $W=41\%$ ). Смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение 5ч. Образовавшийся маслянистый слой ионной жидкости отделяют на делительной воронке. Продукт высушивают в вакууме в течение суток. Полученные тетрафторбораты представляют собой вязкие маслянистые жидкости желтоватого цвета.

#### *Получение гексафторфосфатов бис-четвертичных солей аммония*

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяют в минимальном количестве воды 0,01 моль бис-четвертичной соли аммония. Затем по каплям при перемешивании добавляют эквимолярное количество водного раствора гексафторфосфорной кислоты ( $\text{HPF}_6$ ,  $\rho=1,75 \text{ г/см}^3$ ,  $W=60\%$ ). Смесь перемешивают на магнитной мешалке в течение 3 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в вакууме в течение суток. Полученные гексафторфосфаты представляют собой твердые вещества белого цвета плохо растворимые в воде.

#### *Получение дицианамидов бис-четвертичных солей аммония*

В плоскодонной колбе емкостью 100 мл растворяют в минимальном количестве воды 0,01 моль бис-четвертичной соли аммония. Во второй колбе растворяют эквимолярное количество дицианамид натрия в минимальном количестве воды. Затем растворы объединяют и перемешивают в течение 5 ч. Образовавшийся маслянистый слой ионной жидкости отделяют на делительной воронке. Продукт высушивают в вакууме в течение суток. Полученные дицианамиды представляют собой вязкие маслянистые жидкости желтоватого цвета.

Структура всех синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии. Выход и спектральные характеристики представлены в таблице 2.

Таблица 2

Выход и спектральные характеристики полученных ионных жидкостей

Структура ионной жидкости	М, г/моль	Выход, %	ИК, см <sup>-1</sup>
$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] 2\text{PF}_6^-$	520,3	18	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 2959, 2932, 2861 $\delta(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 1378 $\nu(\text{PF}_6^-)$ 842
$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] 2\text{BF}_4^-$	404,1	11	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 2952, 2931, 2863 $\delta(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 1378 $\nu(\text{BF}_4^-)$ 1059
$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_2-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] 2\text{N}(\text{CN})_2^-$	362,0	12	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 2954, 2932, 2866 $\delta(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 1379 $\nu(\text{CN})$ 2264
$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] 2\text{PF}_6^-$	534,1	25	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 2958, 2931, 2861 $\delta(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 1380 $\nu(\text{PF}_6^-)$ 845
$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] 2\text{BF}_4^-$	418,0	24	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 2959, 2932, 2861 $\delta(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 1376 $\nu(\text{BF}_4^-)$ 1062
$\left[ \begin{array}{cc} \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{N}^+-\text{(CH}_2\text{)}_3-\text{N}^+-\text{C}_2\text{H}_5 \\   &   \\ \text{C}_2\text{H}_5 & \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right] 2\text{N}(\text{CN})_2^-$	376,1	31	$\nu(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 2959, 2932, 2861 $\delta(\text{C-H}_{\text{sp}^3})$ 1378 $\nu(\text{CN})$ 2258

### Список литературы

1. Cole A.C., Jensen J.L., Ntai I. et. al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 5962.
2. Gu Y.L., Shi F., Deng Y.Q. // Catal. Commun. 2003. V. 4. P. 597.
3. Dupont J., Spencer J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 5296.
4. Sun J., MacFarlane D.R., Forsyth M. // Ionics. 1997. V. 3. P. 356.
5. Yu H., Wu Y.T., Jiang Y.Y. et. al. // New J. Chem. 2009. V. 33. P. 2385.
6. Brown P., Butts C., Dyer R. et. al. // Langmuir. 2011. V. 27. P. 4563.
7. Mahrova M., Vilas M., Domínguez Á. et. al // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. P. 241.
8. Zhao G.Y., Jiang T., Gao H.X. et. al. // Green Chem. 2004.V. 6. P. 75.
9. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L. et. al. // Green Chem. 2002. V. 4. P. 24.
10. Xu F., Matsumoto K., Hagiwara R. // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 3494.
11. Koller T., Rausch M.H., Schulz P.S. et. al. // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. P. 828.
12. Ferenc W., Walkow-Dziewulska A., Sadowski P. // J. Therm. Anal Cal. 2005. V. 82. P. 365.
13. Wyraykowski D., Maniecki T., Garda M. et. al. // J. of Therm. Anal. and Cal. 2007. V. 90. P. 893.
14. Crosthwaite J.M., Muldoon M.J, Dixon J.K. et. al. // J. Chem. Thermodynamics. 2005. V. 37. P. 559.

#### Об авторах:

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [Zhuravlev.OE@tversu.ru](mailto:Zhuravlev.OE@tversu.ru)

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 2 года кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [kaftanov98@mail.ru](mailto:kaftanov98@mail.ru)

ЮЛМАСОВ Глеб Сергеевич – аспирант 3 года кафедры органической химии химико-технологического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [gle722@yandex.ru](mailto:gle722@yandex.ru)

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» (170100, Тверь, ул. Желябова, 33); e-mail: [Voronchikhina.LI@tversu.ru](mailto:Voronchikhina.LI@tversu.ru)



**SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF BIS-QUATERNARY  
AMMONIUM IONIC LIQUIDS WITH INORGANIC ANIONS**

**O.E. Zhuravlev, A.D. Kaftanov, G.S. Yulmasov, L.I. Voronchihina**

*Tver State University, Tver*

In present work bis-quaternary ammonium ionic liquids based on triethylamine with hexafluorophosphate, tetrafluoroborate and dicyanamide anions have been synthesized. All compounds were characterized by IR spectroscopy data. Studies of their thermal stability in air in the temperature range of 25-500 °C have been carried out. The mechanism of thermal destruction is proposed.

**Keywords:** *bis-quaternary ammonium ionic liquids, tetrafluoroborates, hexafluorophosphates, dicyanamides, thermal stability.*

Дата поступления в редакцию: 22.05.2023.

Дата принятия в печать: 08.06.2023.