

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226:537.63

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ – N-ДЕЦИЛПИРИДИНИЙ ТЕТРАХЛОРФЕРАТА (III) НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПРОДУКТА РАЗЛОЖЕНИЯ

О.Е. Журавлев<sup>1</sup>, А.Ю. Карпенков<sup>2</sup>, Д.Ю. Карпенков<sup>3</sup>,  
Л.И. Ворончихина<sup>1</sup>

Тверской государственный университет

<sup>1</sup>Кафедра органической химии

<sup>3</sup>Кафедра магнетизма

<sup>2</sup>Управление по научным исследованиям

Синтезирована низкотемпературная ионная жидкость – тетрахлорферрат N-децилпиридиния – и изучено ее термическое поведение на воздухе методом термогравиметрии. Показано, что после сгорания органического фрагмента молекулы остается твердый остаток. Проведены комплексные исследования состава и структуры несгораемого остатка методами элементного, рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, а также исследованы его магнитные свойства. Показано, что несгораемым остатком является кристаллический  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гематит, представляющий собой слабый ферромагнетик при комнатной температуре. **Ключевые слова:** тетрахлорферраты (III), синтез, термическая стабильность, гематит, термическая деструкция, магнитные свойства.

Ионные жидкости – вещества, которые являются жидкостями при температуре ниже 100<sup>0</sup>С и состоят из объемных органических катионов и разнообразных органических или неорганических анионов. 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. [1–5].

Природа аниона оказывает большое влияние на свойства ИЖ – температуру плавления, вязкость, плотность и др. В случае, если в качестве аниона в ионной жидкости выступают галогениды переходных металлов (Fe, Co, Ni, Mn и др.), обладающие парамагнитными свойствами, такие ионные жидкости дают отклик на магнитное поле (обладают магнитной восприимчивостью).

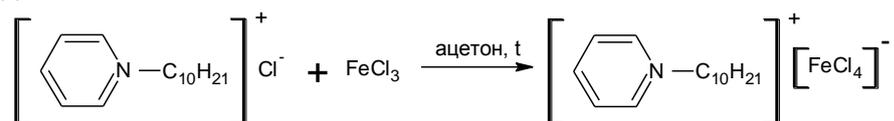
В 2004 году японские ученые Hayashi and H. Namagushi синтезировали ионные жидкости на основе 1,3-диалкилимидазолия с тетрахлорферрат-анионом, которые проявляли отклик на магнитное поле, поскольку в их состав входил комплексный парамагнитный анион  $\text{FeCl}_4^-$  [6], и получили название – магнитные ионные жидкости. Этот термин «магнитные ионные жидкости» довольно условный, поскольку истинно магнитные жидкости имеют магнитную восприимчивость на несколько порядков больше, поэтому более корректно их называть «парамагнитные ионные жидкости».

Ранее нами была исследована термическая стабильность ряда тетрахлорферратов 1,3-диалкилимидазолия, N-алкилпиридиния и тетраалкиламмония [7; 8]. В процессе исследования термической стабильности тетрахлорферратов методом термогравиметрии в интервале 25 – 900 °С после термической деструкции нами во всех случаях был получен неразложившейся остаток, предположительно оксида железа.

На данный момент известны две работы по исследованию твердого остатка после термического разложения тетрахлорферратов тетрабутиламмония [9] и хинолина [10]. В работах представлены данные по анализу летучих продуктов термической деструкции методом масс-спектрометрии, но отсутствует детальное исследование твердого продукта разложения, которое способствовало бы более глубокому пониманию механизма деструкции.

Целью данной работы было исследование неразложившегося остатка после термической деструкции ионной жидкости – N-децилпиридиний тетрахлорферрата (III) при различных температурах, установление его состава и 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 °С) 719.5 мПас,  $\eta$  (65 °С) 205.3 мПас,  $d^{25}$  1.636 г/см<sup>3</sup>,  $d^{65}$  1.597 г/см<sup>3</sup>, т. разл. 360 °С.

Анализ ИК-спектра тетрахлорферрата N-децилпиридиния (III) (рис. 1.) в области 400-4000 см<sup>-1</sup> подтверждает его строение. В спектрах поглощения в видимой области растворов тетрахлорферрата (III) N-

децилпиридиния в ацетоне обнаруживаются три максимума поглощения при 534, 619 и 688 нм, соответствующие тетраэдрическому тетрахлорферрат-аниону [6].

Анализ ИК-спектров неразложившегося остатка ионной жидкости после термической деструкции показывает полное отсутствие полос поглощения органического фрагмента, что позволяет сделать вывод о неорганической природе неразложившегося остатка. При температуре 500°C и выше газообразные продукты разложения органического катиона сгорают на воздухе о чем свидетельствует экзотермический эффект при 550°C и отсутствие полос поглощения в ИК-спектре, соответствующие колебаниям связей C-H<sub>ар</sub> (3100-3000 см<sup>-1</sup>), C-C<sub>ар</sub> (1600-1450 см<sup>-1</sup>) и C-H<sub>алиф</sub> (3000-2850 см<sup>-1</sup>).

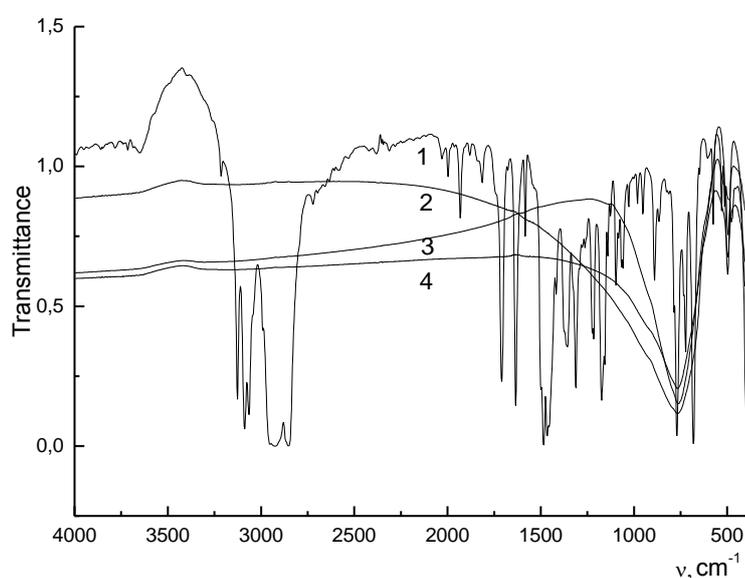
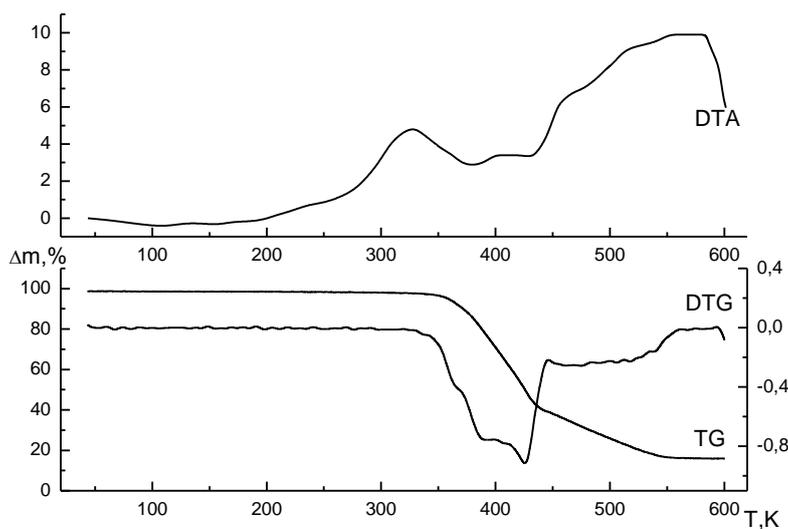


Рис. 1. ИК-спектр N-децилпиридиний тетрахлорферрата (III) (1), остатка после термической деструкции при 500 (2) 700 (3) и 900°C (4)

Проведенные исследования термической стабильности тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния на воздухе (рис. 2) в интервале 25-600°C позволяют сделать вывод о достаточно высокой термической устойчивости данной ионной жидкости по сравнению с галоидными солями [8].



Р и с . 2. Дериватограмма тетрахлорферрата N-децилпиридиния на воздухе

Основываясь на данных термического анализа, представляло интерес проанализировать остаток после разложения ионной жидкости при различных температурах. В данном случае термическое разложение ионной жидкости проводили путем сжигания навесок ионной жидкости в муфельной печи в воздушной атмосфере при температурах 500, 700 и 900 °С в течение 30 мин. Для сравнения также был исследован продукт термического разложения исходного хлорида железа (III), который использовался для синтеза тетрахлорферрата N-децилпиридиния.

В результате разложения ионной жидкости и хлорида железа при различных температурах во всех случаях были получены мелкодисперсные порошки черного цвета. По данным элементного анализа продуктов, образовавшихся в результате термического разложения ионной жидкости и хлорида железа (III), во всех случаях обнаруживается оксид железа (III) ( $Fe_2O_3$ ).

На рис. 3. представлены микрофотографии образцов, полученные в результате термической деструкции ионной жидкости и хлорида железа (III).

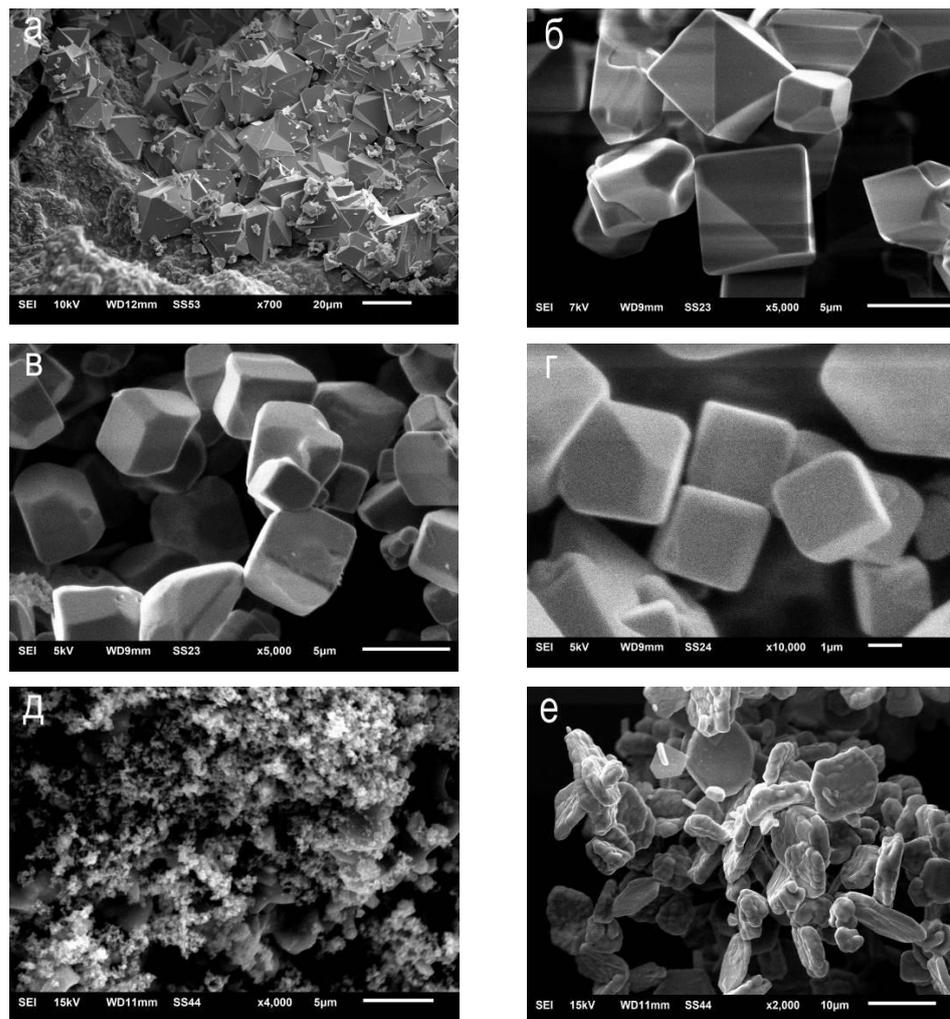
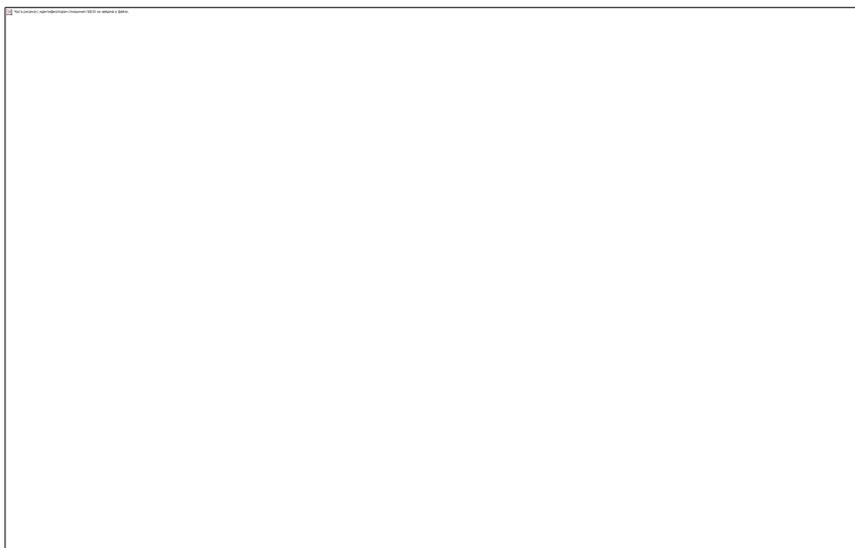


Рис. 3. Форма кристаллов оксида железа (III): а, б – после термического разложения ионной жидкости при 700°C; в, г – после термического разложения хлорида железа (III) при 700°C; д – после термического разложения ионной жидкости при 500°C и е – при 900°C.

Как следует из анализа микрофотографий, при термической деструкции (700°C) тетрахлорферрата (III) N-децилпиридиния преимущественно образуются частицы октаэдрической формы с размерами 5–10 мкм (рис. 3, а, б). Напротив, при деструкции хлорида железа (III) при той же температуре образуются частицы меньшего размера (2–5 мкм) преимущественно кубической формы (рис. 3, в, г). В обоих случаях образуются кристаллы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с достаточно высокой степенью симметрии кристаллов. При деструкции ионной жидкости при температуре 500°C, образуются частицы неправильной формы, а

при 900 °С наблюдается образование частиц оксида железа в виде пластинок с размерами от 5 до 10 мкм.

Известно, что оксид железа (III) может существовать в виде нескольких модификаций ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, и  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [11]. Для установления полиморфной модификации оксида железа и параметров кристаллической решетки нами был проведен рентгенофазовый анализ образцов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных при деструкции ионной жидкости при 500, 700 и 900 °С и хлорида железа (III) при 700 °С, результаты которого представлены на рис. 4. Дифрактограммы образцов приведены с внутренним эталоном (10% цинкита).



Р и с . 4. Рентгенограммы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного в ходе термической деструкции хлорида железа (III) при 700 °С (1), а также деструкции ионной жидкости при 500 (2), 700 (3) и 900 °С (4)

Из рис. 4 видно, что все образцы имеют идентичные дифракционные максимумы, положение которых соответствует наиболее устойчивой полиморфной модификации оксида железа (III) –  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит, тригональная кристаллическая решетка, группа симметрии  $D_{3d}^6 = \bar{R}3c$ ) [11] (рис. 5) и ZnO с гексагональной структурой (цинкит, пространственная группа P6(3)/mc).

В таблице представлены параметры кристаллической решетки образцов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных в ходе процессов термического разложения при различных температурах. Для сравнения в таблицу включены данные из литературы. Из табличных данных видно, что

наибольшими параметрами решетки обладает образец  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , полученный в ходе термической деструкции хлорида железа (III). При увеличении температуры сжигания ионной жидкости наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Необходимо отметить, что даже столь незначительное различие в величине параметров элементарной ячейки может приводить к существенным изменениям физических свойств гематита [11].

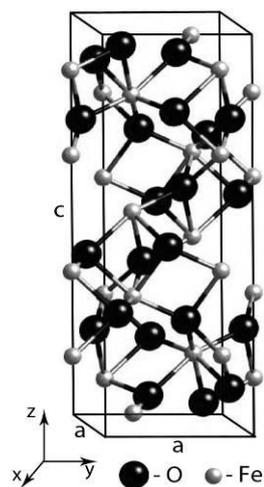
Параметры кристаллической решетки и магнитные свойства образцов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Исходное соединение	Температура сжигания, °С	Параметры кристаллической решетки			$M$ ( $\mu_0 H = 1,5 \text{ Тл}$ ), $\frac{\text{А}}{\text{м}^2/\text{кг}}$	$\mu_0 H_c$ мТл	$T_m$ К
		$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$			
хлорид железа (III)	700	5.0356	5.0356	13.751	0.6	62	248
ионная жидкость	500	5.0322	5.0322	13.738	0.55	131	247.4
	700	5.0294	5.0294	13.725	0.59	62	247.6
	900	5.0293	5.0293	13.718	0.67	89	243.5
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [11]	5.0342	5.0342	13.748	0.55	500	265

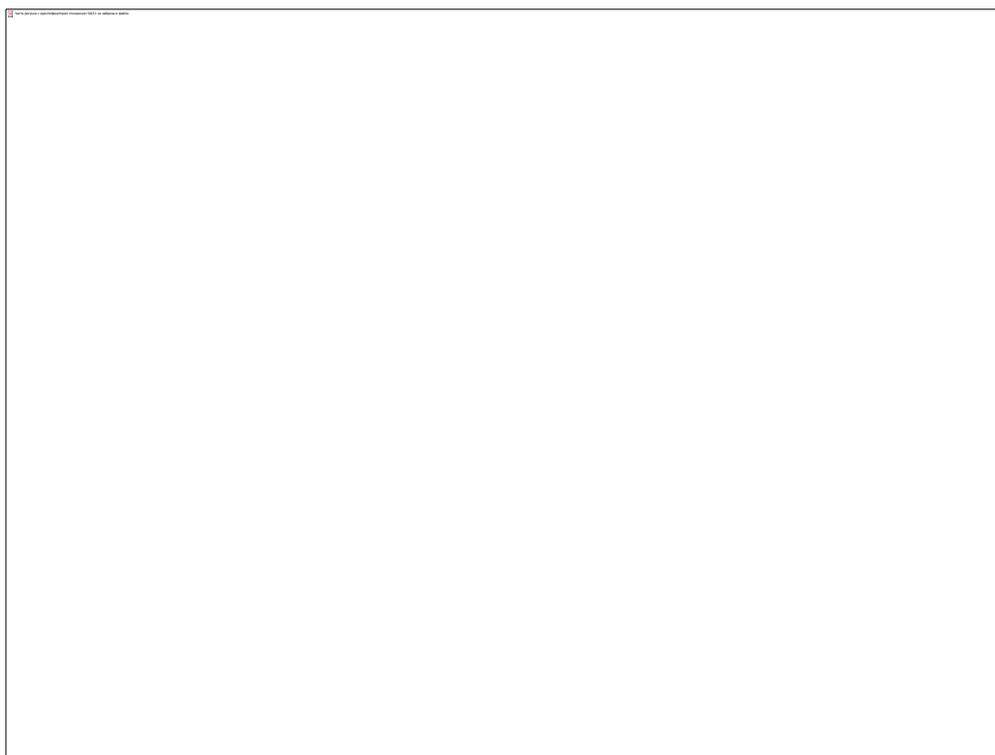
В таблице приведены основные магнитные свойства: намагниченность ( $M$ ) в магнитном поле 1.5 Тл, коэрцитивная сила ( $H_c$ ) и температура перехода в антиферромагнитное состояние ( $T_m$ ) исследуемых образцов.

При комнатной температуре гематит ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) является слабым ферромагнетиком с температурой перехода в парамагнитное состояние 956 К. Будучи по сути антиферромагнетиком с разориентированными

агнитными моментами составляющих его подрешеток, он претерпевает переход в строго антиферромагнитное упорядочение при температуре 260 К (температура Морина,  $T_M$ ) [12]. В базисной плоскости в гематите (плоскость XY на рис. 5) существуют две глубокопроникающие антиферромагнитные подрешетки ионов  $Fe^{3+}$ . Поскольку суммарные магнитные моменты этих подрешеток не являются строго антипараллельными с углом разориентации  $<0.1^\circ$ , в гематите наблюдается слабое ферромагнитное поведение (правая схема на рис. 7). При температуре  $T_M$  происходит фазовый переход, при котором магнитные моменты подрешеток переходят из базисной плоскости вдоль направления, составляющего  $7^\circ$  с осью  $c$  (левая схема на рисунке 7) [12; 13]. В этом состоянии магнитные моменты подрешеток строго антипараллельны и гематит становится антиферромагнетиком.



Р и с . 5. Модель кристаллической структуры  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



Р и с . 6. Полевые зависимости намагниченности  $Fe_2O_3$ , полученного в ходе термической деструкции хлорида железа (III) при  $700^\circ\text{C}$  (1), а также деструкции ионной жидкости при  $500$  (2),  $700$  (3) и  $900^\circ\text{C}$  (4)

На рис. 6, а-г представлены кривые намагничивания и размагничивания для всех исследуемых образцов при температуре 300 К. Хорошо видно, что на всех полевых зависимостях намагниченности присутствует гистерезис шириной порядка 60-130 мТ. Поскольку все образцы при комнатной температуре являются слабыми ферромагнетиками, они не могут достичь магнитного насыщения и в полях больше 0.5 Тл намагниченность линейно возрастает с полем. Ступенчатое изменение намагниченности в образцах, наиболее четко различимое на образце, полученном в ходе деструкции ионной жидкости при 900°C (рис. 6,г), предположительно вызвано присутствием в составе образцов малого количества (<0.5%) ферромагнитной примеси. В подтверждение этому служат результаты температурных исследований намагниченности образцов в поле 1.5 Тл, представленные на рис. 7. В окрестности температуры 245 К происходит переход из слабого ферромагнитного упорядочения к антиферромагнитному, однако при температурах ниже 200 К намагниченность образцов не обращается в ноль, а сохраняет некоторую величину.

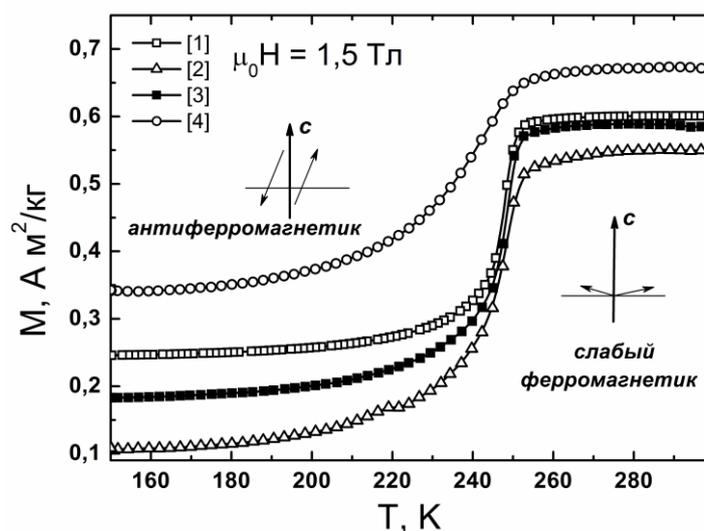


Рис. 7. Температурные зависимости намагниченности  $Fe_2O_3$ , полученного в ходе термической деструкции хлорида железа (III) при 700°C (1), а также деструкции ионной жидкости при 500 (2), 700 (3) и 900°C (4)

### Экспериментальная часть

#### Синтез N-децилпиридиний тетрахлорфerrата (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, остаток сушили в вакууме над  $P_4O_{10}$  в течение суток. Продукт представляет собой темно-зеленую жидкость; растворяется в воде (сильно гидролизует, так как анион  $FeCl_4^-$  неустойчив в водном растворе) и других полярных растворителях (спирт, ацетон, ацетонитрил).

Выход – 95%. Элементный анализ  $C_{15}H_{26}NFeCl_4$ , %: найдено С 43.3 Н 6.5 N 3.5 вычислено С 43.1 Н 6.3 N 3.4.

ИК (KBr)  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : (C-H<sub>ар</sub>) 3055, (C-H<sub>алиф</sub>) 2978, 2843, (C-C<sub>ар</sub>) 1648, 1515, 1458,  $\delta_{C-Налиф}$  765, 680.

ИК-спектры ионной жидкости сняты на спектрометре ALPNA в тонкой пленке между стеклами KBr. Спектры в видимой области записывали на спектрофотометре СФ-56 (Ломо) в растворе ацетона, толщина оптического слоя 1 см. Микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3, температурный интервал 25–550 °С, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха. Элементный анализ синтезированной ионной жидкости проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, С, Н, N – Analyser. Элементный анализ продуктов разложения ионной жидкости и хлорида железа (III) проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6490 LV, снабженном энергодисперсионным рентгеноспектральным анализатором с полупроводниковым детектором. Результаты определения элементного состава продуктов разложения усредняли по 3–5 точкам. Рентгенофазовый анализ порошкообразных образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-6.0 с использованием  $FeK\alpha$ -излучения ( $\lambda = 0.193735$  нм). При съемке использовалась фиксированная система фокусируемых щелей. Параметры элементарной ячейки определялись по отражениям в области углов  $2\theta=20-100^\circ$ , шаг по углу сканирования –  $0.01^\circ 2\theta$ . При подготовке к измерениям образцы растирались с внутренним эталоном (10% ZnO) и набивались в кюветы без использования прессования при постоянном контроле качества поверхности для приготовления максимально разориентированных препаратов.

Диагностика состава проводилась методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров. Количественный анализ включал в себя полнопрофильную обработку рентгеновских картин от неориентированного препарата [14]. В качестве внутреннего эталона использовался хорошо окристаллизованный цинкит (ZnO – 10%). Введение внутреннего эталона является необходимой мерой при исследованиях аморфизированных и плохоокристаллизованных фаз.

Измерения намагниченности проводились методом вибрационного магнитометра в установке PPMS-14 фирмы Quantum Design. В работе вибрационного магнитометра использован индукционно-непрерывный метод, основанный на взаимодействии переменного магнитного поля колеблющегося образца с системой неподвижных катушек. При использовании компактной градиентометрической конфигурации измерительной катушки, относительно большой амплитуды колебаний (1-3 мм) и пиковой частоте 40 Гц система способна разрешить изменения намагничивания меньше чем  $10^{-6}$  А·м<sup>2</sup> со скоростью передачи данных 1 Гц.

### Выводы

1. Получена парамагнитная ионная жидкость N-децилпиридиний тетрахлорферрат (III). Методом ИК-спектроскопии и элементным анализом подтверждено ее строение и состав. Показано, что синтезированная ионная жидкость обладает высокой термической стабильностью на воздухе и устойчива до 360 °С.
2. Методами элементного и рентгенофазового анализов установлено, что при термической деструкции ионной жидкости конечным продуктом является кристаллический оксид железа  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – гематит. Из данных сканирующей электронной микроскопии следует, что при деструкции ионной жидкости и исходного хлорида железа (III) при 700 и 900 °С образуются частицы с высокой степенью симметрии.
3. Показано, что незначительные различия в параметрах кристаллической решетки  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученного при различных температурах сжигания ионной жидкости, и хлорида железа (III) оказывают существенное влияние на размеры и форму кристаллов. При увеличении температуры сжигания ионной жидкости наблюдается уменьшение параметров кристаллической решетки, что приводит к изменению макроскопических параметров кристаллов.
4. Установлено, что все образцы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при комнатной температуре являются слабыми ферромагнетиками, они не могут достичь магнитного насыщения, и в полях больше 0.5 Тл намагниченность линейно возрастает с полем.
5. Наиболее однородным, по данным магнитных измерений является  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученный в ходе деструкции ионной жидкости при 500°С.

За проведение термического анализа благодарим отделение физико-химического анализа химико-технологического факультета ЦКП ТвГУ. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, а также финансовой поддержке Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (грант №14.Z56.15.4358-МК).

### Список литературы

1. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 48, № 6. С. 40–50.
2. Gordon C. // Appl. Catal. 2001. V. 222. P. 101–107.
3. Zhao D., Wu M., Kou Y, Min E. // Catal. Today. 2002. V. 74. P.157–189.
4. SUN Xuewen and ZHAO Suoqi // Chinese J. Chem. Eng. 2006. V. 14. P. 289–293.
5. Yong W., Hong Y. // Chem. Engineering J. 2009. V. 147. P. 71–78.
6. S. Hayashi and H. Hamaguchi // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 1590–1591.
7. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т.84. Вып. 7. С. 1086–1092.
8. Журавлев О.Е., Никольский В.М., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2013. Т.86. Вып.6. С. 881–887.
9. Wyrzykowski D., Maniecki T., Pattek-Janczyk A., Stanek J., Warnke Z. // Thermochemica Acta. 2005. V. 435. P. 92–98.
10. Wyrzykowski D., Pattek-Janczyk A., Maniecki T., Zaremba K., Warnke Z. // Thermochemica Acta. 2006. V. 443. P. 72–77.
11. Schwertmann U., Cornell R.M. The iron oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co Winheim, 2003. 694 p.
12. Morish A.H., Johnston G.B., Curry N.A. // Phys.Lett. 1963. V. 7. P. 177–178.
13. Artman J.O., Murphy J.C., Foner S. // Phys.Rev. 1965. V. 138. P. 912–917.
14. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. М.: Геоинформмарк, 2000. 292 с.

### EFFECT OF TEMPERATURE OF THERMAL DEGRADATION OF THE IONIC LIQUID - N-DETCILPIRIDINIUM TETRACHLOROFERRATE (III) ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE DECOMPOSITION PRODUCTS

**O.E. Zhuravlev, A. Yu. Karpenkov, D. Yu. Karpenkov,  
L.I. Voronchihina**

Tver State University

A low-temperature ionic liquid, *N*-decylpyridinium tetrachloroferrate(III), has been synthesized, and its thermal stability in air has been studied by thermogravimetry. Combustion of the organic part of this ionic liquid leaves a solid residue which has been studied by elemental analysis, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, IR spectroscopy, and magnetometry. The incombustible residue has been identified as hematite (crystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) which is a weak ferromagnetic at room temperature.

**Keywords:** *tetrachloroferrate (III), synthesis, thermal stability, hematite, thermal decomposition, magnetic properties.*

*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)

КАРПЕНКОВ Алексей Юрьевич – кандидат физико-математических наук, инженер управления по научным исследованиям ТвГУ, [karpenkov\\_alex@mail.ru](mailto:karpenkov_alex@mail.ru)

КАРПЕНКОВ Дмитрий Юрьевич – кандидат физико-математических наук, ведущий инженер кафедры магнетизма физико-технического факультета ТвГУ, [karpenkov\\_d\\_y@mail.ru](mailto:karpenkov_d_y@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)