

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.226:541.18:542.61

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ТЕТРАХЛОРФЕРАТОВ (III) ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлев, Н.В. Веролайнен, Н.И. Кротова

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Получены новые ионные жидкости – тетрахлорферраты (III) четвертичного аммония общей формулы $[(\text{CH}_3)_2\text{NR}_1\text{R}_2]\text{FeCl}_4$. Изучена их термическая стабильность на воздухе в интервале 25–600 °С. Показано, что исследованные ионные жидкости устойчивы до 300 °С и разлагаются в две стадии. Предложен механизм термического разложения тетрахлорферратов (III) четвертичного аммония в соответствии с правилом Гофмана как β -E2-элиминирование.

Ключевые слова: ионные жидкости, синтез, термическая стабильность, тетрахлорферраты, термическая стабильность.

Ионные жидкости (ИЖ), содержащие в своем составе комплексные анионы переходных металлов, привлекают к себе внимание в последнее время в первую очередь как магнитные ионные жидкости (МИЖ) [1–3]. Среди этих комплексов тетрагалогенферратные соли особенно привлекательны и имеют преимущества для образования магнитных ИЖ ввиду их более низкой стоимости. Кроме того, тетрахлорферрат (III) анион стабилен в апротонных и инертных растворителях; в апротонных растворителях он подвергается диссоциации из-за способности растворителей образовывать водородные связи.

Известно, что для неассоциированного FeCl_4^- – аниона длина связи Fe-Cl и угол Cl-Fe-Cl составляют 2.204 Å и 109.32 ° соответственно [4]. Для комплексного соединения $(\text{CH}_3)_4\text{NFeCl}_4$ – тетраметиламмоний тетрахлорферрат – оптимизированные параметры представлены в [5]. Необходимо отметить, что большинство опубликованных исследований ИЖ с тетрахлорферрат (III) анионом посвящены солям 1,3-диалкилимидазолия в качестве катиона и в меньшей степени представлены исследования Fe(III) металлсодержащих солей, с катионами четвертичного аммония. Особенно это касается исследований термической стабильности тетрахлорферратных комплексов. Однако в последние годы заметно усилился интерес к исследованиям термической стабильности комплексов с переходными

металлами [6; 7], поскольку знание термической стабильности ИЖ определяет температурный интервал применения этих соединений в различных химических процессах.

Известно, что ИЖ в зависимости от природы и симметрии катиона и аниона обладают различной термической стабильностью. Как правило, соли с высокосимметричным катионом более термостабильны, нежели с несимметричным. При условии одноименного аниона термическое разложение солей определяется природой и структурой катиона. Природа и структура аниона, в свою очередь, значительно влияют на термостабильность аммониевых солей. Так, если температура 150 °С рассматривается как максимальная рабочая температура для четвертичных аммониевых хлоридов, то тетрафторбораты, например, устойчивы до 300 °С [8; 9].

В настоящей работе представлены синтез, спектральные характеристики (ИК-, КР-спектроскопия) и термический анализ новых солей тетрахлорферрат (III) аниона с катионами четвертичного аммония. С целью установления влияния структуры катиона на термическую стабильность ИЖ проведены исследования термохимического поведения железохлористоводородной кислоты ($\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) как эталонного соединения и исходных хлоридов четвертичного аммония, которые разлагаются быстро в одну стадию в интервале температур 160–260 °С с полной потерей массы.

Из сравнения термической стабильности тетрахлорферратов с термической стабильностью хлоридов четвертичного аммония следует, что все исследованные комплексные соли по термической стабильности значительно превосходят галоидные соли, которые разлагаются быстро в одну стадию в интервале температур 160–260 °С с почти полной потерей массы (рис. 1).

При замене Cl^- -иона на комплексный тетрахлорферрат (III) анион FeCl_4^- наблюдается существенное изменение в термическом поведении солей. Все исследованные тетрахлорферраты устойчивы до 300 °С, при этом изменяется и характер разложения – это, как правило, многостадийный процесс, а при 500 °С остается неразложившейся остаток. Так, триметилдециламмоний тетрахлорферрат (III) (соединение 1, см. таблицу) устойчив до 290 °С и разлагается в две стадии: 1-я – быстрая при 290–350 °С, 40% массовых потерь, 2-я – 350–500 °С (max 450 °С) и 85% массовых потерь, несгоревший остаток составляет 15%. Тетрахлорферрат (III) триметилцетиламмония устойчив до 310 °С и при 400 °С теряет 50% массы.

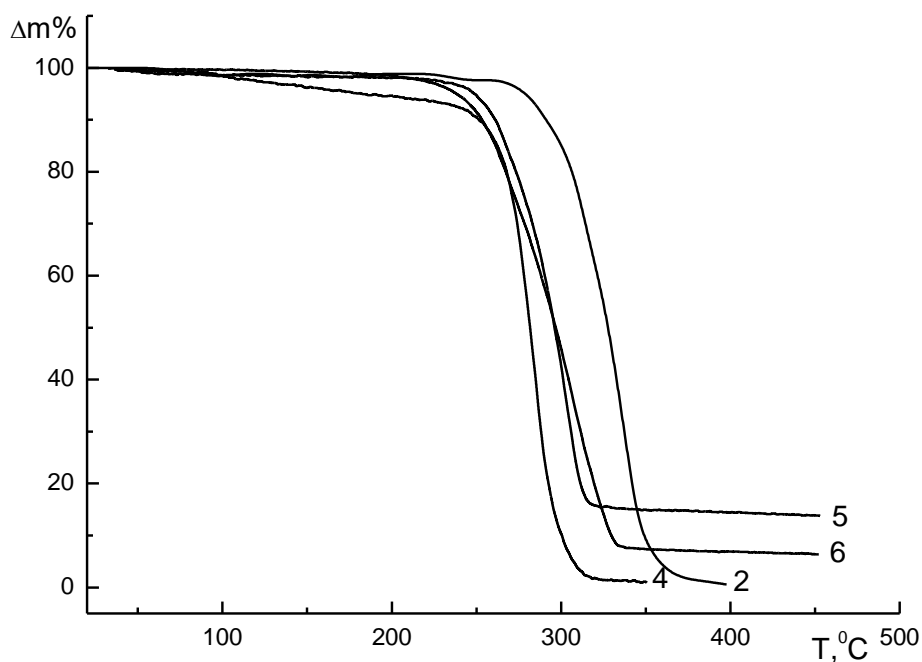


Рис. 1. Кривые потери массы хлоридов четвертичного аммония (структура катионов по таблице)

Наиболее устойчивым среди исследованных солей является соединение 4 (см. таблицу), содержащее в катионе бутиронитрильный радикал. Соединение устойчиво до 290 °C, разлагается в две стадии (обе медленные), однако в отличие от других исследованных соединений при 500 °C теряет всего лишь 50% массы, хотя процент железа в соединении составляет 16%. Наименее стабильным среди исследованных соединений является соединение 3 (см. таблицу), содержащее β-оксиэтильный радикал в структуре катиона. Данные по термической стабильности ионных жидкостей приведены в таблице и на рис. 2.

Причиной повышения термической стабильности тетрафторферратов четвертичного аммония по сравнению с галоидными солями, вероятно, является трудность реализации переходного состояния из-за большого объема аниона FeCl_4^- 3.7Å по сравнению с Cl^- 1.81Å. Аналогичные результаты получены нами при исследовании термической стабильности тетрафторборатов четвертичного аммония [9]. Известно [11], что ионные жидкости с сильными нуклеофильными анионами (например, галогениды) разлагаются при более низких температурах, чем те, у которых есть объемные анионы (BF_4^- , PF_6^-), обладающие низкой нуклеофильностью. Соответственно атака нуклеофила на алкильную группу в катионе для отрыва β-протона значительно ослаблена, что также затрудняет реализацию переходного

состояния при разложении катиона. Металл-ион, присутствующий в анионе FeCl_4^- , выполняет своеобразную роль катализатора, повышая термическую стабильность ИЖ, но одновременно и усложняет процесс разложения соли. В FeCl_4^- - анионе большая плотность заряда и высокая симметрия создают условия для сильного электростатического взаимодействия в соли, что также затрудняет процесс разложения катиона, так как повышается электрофильность четвертичного азота и прочность связи C-N^+ . Кроме того, исследованные ИЖ различаются и по структуре катиона, в результате чего изменяется прочность связей C-N^+ , и вероятность отщепления β -водородного атома при разрушении катиона.

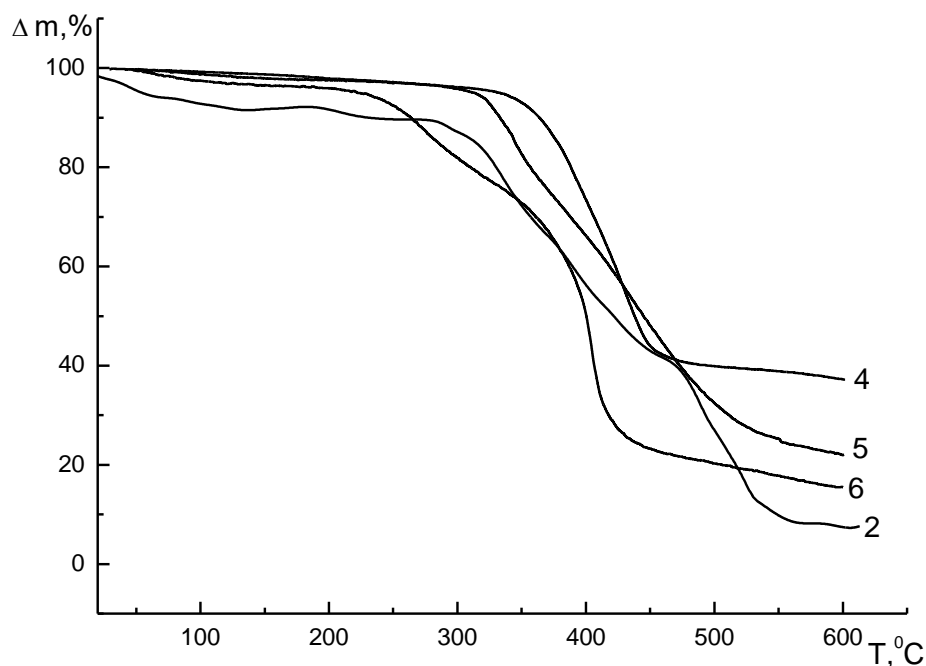
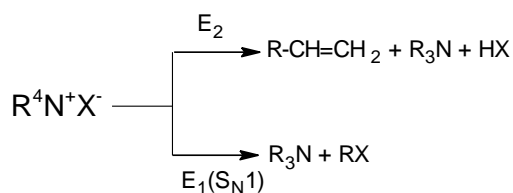


Рис. 2. Кривые потери массы тетрахлорферратов четвертичного аммония (номера соединений по табл.1).

В любом случае разложение катиона и аниона происходит одновременно. Обсуждая механизм термического разложения ИЖ, необходимо исходить из общих представлений о различных путях разрыва связей в катионе, где, согласно литературным данным [12–15], начальные стадии разложения катиона начинаются с разрыва связи алкил- N^+ и предполагается потенциально два возможных реакционных пути: β -E2-элиминирование и β -E1 параллельно с нуклеофильным замещением $\text{S}_{\text{N}}1$:



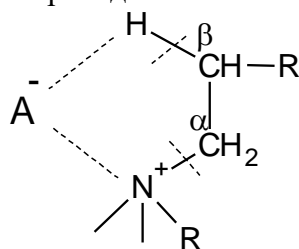
Термическая стабильность тетрахлоферратов четвертичного аммония общей формулы $(\text{CH}_3)_3\text{NR}_1\text{R}_2\text{N}^+\text{FeCl}_4^-$

№ п/п	R ₁	R ₂	M, г/моль	T, °C на- ла разло- жения	T ₅₀ , °C	Потеря массы, %			Остаток, %	% Fe, вы- числено
						350°C	400°C	500°C		
1	CH ₃	C ₁₀ H ₂₁	398	290	380	35	70	85	15	14
2	CH ₃	C ₁₆ H ₃₃	482	310	400	35	50	85	15	12
3	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	302	250	380	30	80	85	15	18
4	(CH ₂) ₃ CN	C ₂ H ₄ OH	355	290	500	20	30	50	50	15
5	C ₄ H ₉	C ₂ H ₄ OH	344	300	415	10	28	60	40	16
6	CH ₂ C ₆ H ₅	C ₂ H ₄ OH	393	300	420	20	35	70	30	14

T₅₀ – температура, при которой наблюдается 50%-ная потеря массы.

Согласно [13] при термическом разложении ониевых солей реализуется механизм β -E2-элиминирования – Гофмановское расщепление и образуется третичный амин, алкен и гидрогалогенид. При этом образуется наименее алкилированный алкен, и, как правило, эти реакции протекают в нарушение правила Зайцева и подчиняются правилу Гофмана. Кроме того, необходимо учитывать, что при β -элиминировании распад катиона зависит от основности (нуклеофильности) аниона, прочности связи C-N⁺, стерического окружения катиона и распределения электронной плотности в катионе [14]. Следует ожидать, что при термическом разложении исследуемых тетрахлорферратов реакция будет протекать как Гофмановское расщепление и по правилу Гофмана, поскольку в данных соединениях NR₃⁺ - группа является легко уходящей группой, к тому же она обладает сильными электроакцепторными свойствами и легко отщепляется в виде нейтральной молекулы NR₃. Этому способствует также атакующее основание, FeCl₄⁻ – анион, имеющий большой объем, что способствует реализации наиболее благоприятных условий образования наименее замещенного алкена, так как переходное состояние (активированный комплекс) приобретает в большей степени карбанионный характер [16]. Повышение температуры не сказывается на процессе начала разложения, поэтому можно заключить, что термическое разложение ИЖ в первую очередь определяется термодинамической стабильностью соединения (активированного комплекса), а не его окислительной способностью при взаимодействии с кислородом воздуха.

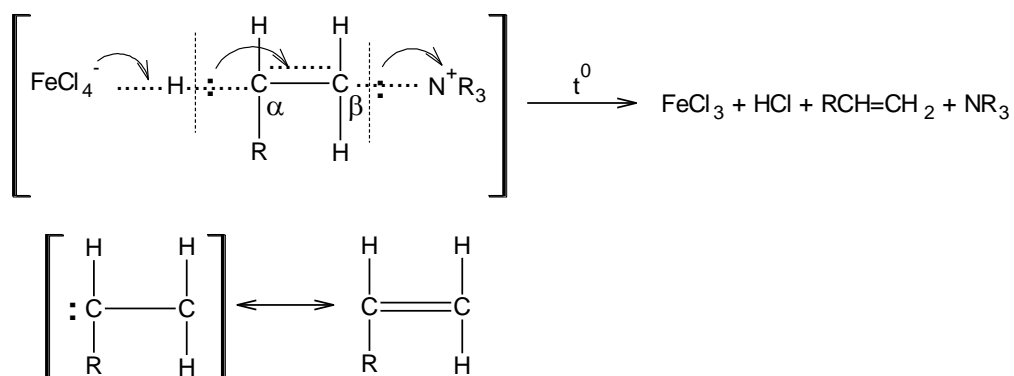
Кроме того, необходимо учитывать, что бимолекулярный механизм β -E2, сопровождающийся образованием олефина, реализуется при условии, что есть хотя бы один β -углеродный атом к электрофильному центру -N⁺, в противном случае разложение будет протекать в направлении, обратном синтезу [13]. Можно предположить, что термический распад исследованных тетрахлорферратов (III) четвертичного аммония протекает именно по механизму внутримолекулярного β -E2-элиминирования, включающему образование 5-центрового переходного состояния:



В этом случае анион выполняет функцию нуклеофила и одновременно осуществляется гетеролитический разрыв связей C β -H и

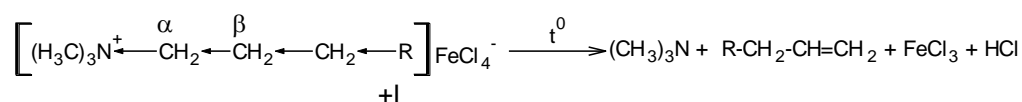
$C_{\alpha}-N^{+}$, имеющий место в реакциях нуклеофильного β -элиминирования. Термическое расщепление через образование циклического переходного состояния – широко распространенный тип реакций, а бимолекулярный механизм отщепления β -E2 доказан на примерах образования олефинов из тетраалкиламмониевых солей, некоторых солей тетраалкилфосфония, сульфония и др. [12].

На схеме представлено схематическое изображение переходного состояния (активированный комплекс), возникающего в момент начальной стадии распада катиона и аниона в ионной жидкости при β -E2-элиминировании.

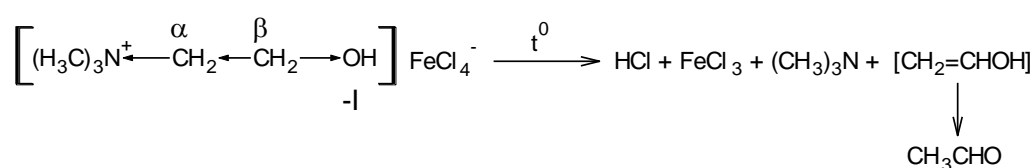


В переходном состоянии рвутся две связи, но каждое расщепление способствует другому, и оба вместе представляют единый синхронный акт, хотя в отдельных случаях могут быть отклонения от синхронности. Так, электрофильная триметиламмонийная группа, $-N^{+}(CH_3)_3$ очень легко отщепляется (вероятно, в силу того, что она аксиальна, т.е. испытывает конформационное отталкивание), и отщепление $-N^{+}(CH_3)_3$ группы может опережать перенос протона [12]. Для осуществления реакции необходимо только, чтобы после перераспределения электронной плотности формальный заряд аниона стал бы на единицу более положительным $FeCl_4^{-} \rightarrow FeCl_3$, а заряд катиона – на единицу более отрицательным, чем до реакции $-NR_3^{+} \rightarrow NR_3$, что и реализуется в процессе термического распада солей.

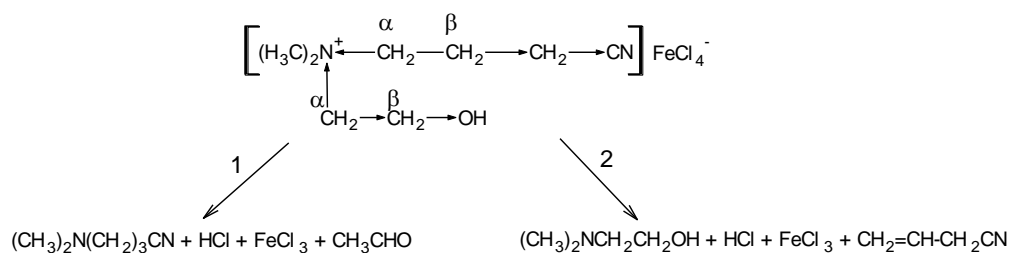
Донорные заместители при β -углеродном атоме (соединения 1,2 табл.1) нейтрализуют индуцированный (за счет $-N^{+}R_3$) положительный заряд на β -углеродном атоме, усиливают его связь с β -протоном, что затрудняет отщепление водородного атома. Тем самым затрудняется распад катиона, что приводит к повышению термостабильности ионной жидкости в целом. Увеличение числа алкильных групп в цепи уменьшает скорость реакции разложения катиона (переходное состояние стабилизируется), а стабильность соединения повышается.



Электроноакцепторные заместители в цепи, обладающие – I-эффектом, способствуют протонизации β-водородного атома и облегчают распад катиона, тем самым снижая термостабильность соединения. При термическом разложении соединения 3, вероятно вместо алкена может образоваться неустойчивый виниловый спирт, и в результате внутримолекулярной перегруппировки образуется ацетальдегид.



Для соединения 4, содержащего бутиронитрильный и β-гидроксиэтильный радикалы, можно предположить два возможных механизма разрушения катиона:

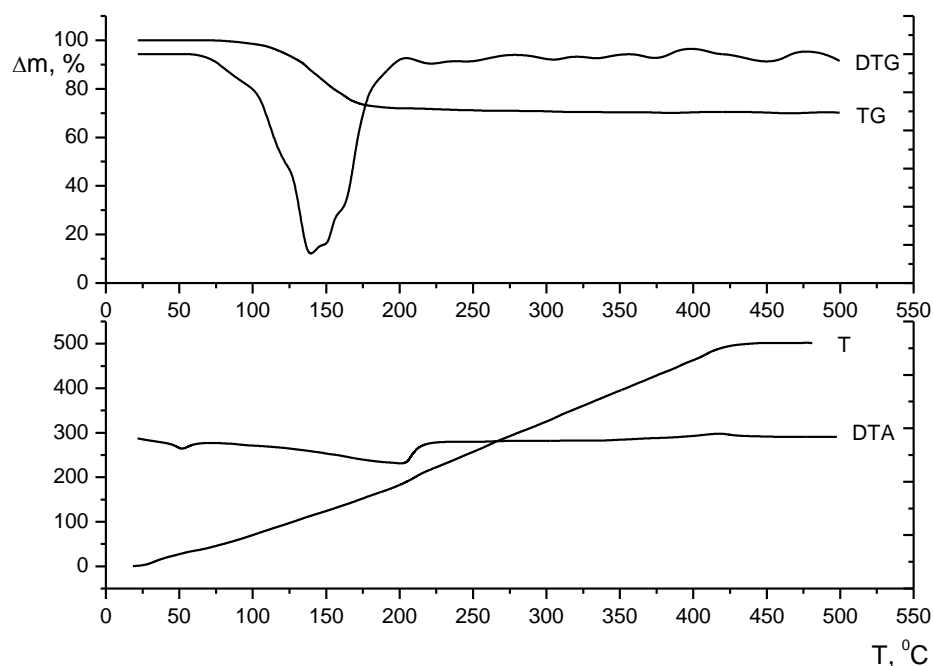


Расщепление (1) более вероятно, поскольку этильная группа (и замещенный этил) имеет преимущество перед другими радикалами [15]. Наличие в структуре радикалов двух сильно электроотрицательных заместителей –ОН и –СN должно было бы дестабилизировать переходное состояние и облегчить отрыв протона, что снижает термостабильность соединения. Однако соединение 4 устойчиво до 290 °С, разлагается в две стадии (обе медленные), но в отличие от других исследованных соединений при 500 °С теряет всего лишь 50% массы. Необходимо отметить, что для соединений, содержащих СN-группу характерно лишь частичное разложение при 250 °С [17]. Не исключено также, что в катионе есть стерические препятствия и подход аниона в большей степени затруднен. Кроме того, наличие –ОН и –СN групп в радикале способствует повышению кислотности водородных атомов и образованию водородных связей с анионом, что повышает устойчивость

молекулы к разложению. Аналогичное термическое поведение тетрахлорферратов 1-метил-3-бутиронитрилимидазолия мы наблюдали в [10]. Общим для всех исследованных ИЖ является то, что разложение катиона и аниона может происходить уже на первой стадии, и если весь органический фрагмент катиона (за исключением соединения 4) практически полностью разрушается с выделением газообразных продуктов, что установлено в работах [18;19], то для FeCl_4^- - аниона разложение связано с отщеплением Cl^- - лиганда; образовавшаяся соль FeCl_3 может либо сублимироваться при 300°C [20], либо образовывать димерный Fe_2Cl_6 или тримерные молекулы. Кроме того, ионы железа могут подвергаться нестехиометрическим превращениям, приводящим к стабильным фрагментам различного координационного окружения [18]. Не исключено, что газообразные продукты разложения катиона и аниона способны образовать некоторые агрегаты $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z$, состоящие из двух и более молекул, и тем самым усложнять процесс разложения, что и приводит к появлению второй стадии.

Предположение о том, что скорость реакции β -E2-элиминирования обусловлена исключительно пространственными препятствиями между катионом и анионом, на самом деле не отражает известных опытных данных [21]. При исследовании термической стабильности ИЖ – тетрахлорферратов необходимо учитывать тот факт, что ИЖ – это не просто ионная пара, а определенная структура, в которой кроме кулоновских взаимодействий возможно образование водородных связей с протонированными атомами водорода в структуре катиона, упрочняющими соединение, а также определенный порядок расположения и чередования катионов и анионов в кристаллической решетке соли [22–24].

При изучении влияния структуры катиона на термическую стабильность синтезированных ионных жидкостей в качестве эталона была взята $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – железохлористоводородная кислота. При исследовании термической стабильности этого соединения в тех же условиях найдено, что $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчива до 80°C , затем в интервале $80\text{--}200^\circ\text{C}$ (max 165°C) происходит быстрая потеря массы (50%) в одну стадию, сопровождающаяся эндотермическим эффектом; в интервале $280\text{--}400^\circ\text{C}$ наблюдается незначительная потеря массы (6%), и после 500°C остается несгоревший остаток (47%) (рис. 3).



Р и с . 3 . Дериватограмма $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на воздухе

Исследованные нами соединения можно рассматривать как производные железохлористоводородной кислоты, где вместо протона введен органический катион. При такой замене термическая стабильность органических тетрахлорфerrатов значительно повышается. Полученные результаты указывают на то, что органический катион в составе ионной жидкости участвует в формировании особой кристаллической структуры ИЖ и в зависимости от природы катиона структура соли (домены, цепочки, решетки и т.д.) может быть различна, что отражается, в частности, и на термической стабильности. В отличие от четвертичных солей протонированные соли аминов с тем же анионом менее термостабильны [25], что еще раз подтверждает большую роль катиона в термической стабильности ионных жидкостей.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре «ALPHA» в тонкой пленке между стеклами КВг для жидких соединений и в таблетках КВг для твердых. Спектры комбинационного рассеяния записывали на лазерном КР спектрометре «LabRam» фирмы «Jobin-Yvo» с длиной волны лазера $\lambda_{\text{exc}}=632,8$ нм (красная). Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе «Netzsch STA 449 F3» температурный интервал 25–600 °С, скорость нагрева 5 град/мин в токе

воздуха. Элементный анализ проводили на автоматическом приборе «Hewlett-Packard 185, C, H, N – Analyser».

Синтез, химический и спектральный анализ тетрахлорферратов (III) четвертичного аммония

Все исследованные соединения были получены методом, описанным ранее для получения тетрахлорферратов имидазолия [10]. К горячему этанольному раствору хлорида железа (III) (0,25 моль) добавляли стехиометрическое количество соответствующей соли четвертичного аммония, растворенной в горячем этаноле. Смесь перемешивали в течение 10–15 мин, этанол упаривали в вакууме. Полученные тетрахлорферраты промывали сухим холодным эфиром и сушили в вакуум-эксикаторе над P_4O_{10} в течении суток. Соединения представляли собой кристаллические вещества либо аморфные массы зеленого или коричневого цветов. Состав и строение подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектрами. Все синтезированные соединения являются гидрофильными, легко растворяются в органических растворителях и воде, однако в воде соединения сильно гидролизуются из-за неустойчивости $FeCl_4^-$ - аниона.

Триметилдециламмоний тетрахлорферрат (III) (1): выход 88%, т. пл. 49–51°C. Найдено (%): С 39.8, Н 7.6, N 3.3 $C_{13}H_{30}NCl_4Fe$. Вычислено (%): С 39.9, Н 7.5, N 3.5. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2980, 2875 (С–Н_{алиф}), 1120 (С–N), 1430 (δ С–Н_{алиф}).

Триметилцетиламмоний тетрахлорферрат (III) (2): выход 90%, т. пл. 58–60 °С. Найдено (%): С 47.1, Н 8.9, N 2.8. $C_{19}H_{42}NCl_4Fe$. Вычислено (%): С 47.3, Н 8.7, N 2.9. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 2990, 2850 (С–Н_{алиф}) 1080 (С–N), 1415 (δ С–Н_{алиф}).

Триметил(β -гидроксиэтил)аммоний тетрахлорферрат (III) (3): выход 84%, т. пл. 88–90 °С. Найдено (%): С 20.1, Н 4.9, N 4.4. $C_5H_{14}ONCl_4Fe$. Вычислено (%): С 19.9, Н 4.6, N 4.6. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3419 (О–Н), 2975, 2895 (С–Н_{алиф}), 1210 (С–O), 1150 (С–N), 1465 (δ О–Н), 1415 (δ С–Н_{алиф}).

Диметил(β -гидроксиэтил)бутиронитриламмоний тетрахлорферрат (III) (4): выход 91%. Найдено (%): С 26.9, Н 5.0, N 7.7. $C_8H_{17}ONCl_4Fe$. Вычислено (%): С 27.0, Н 4.8, N 7.9. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3480 (О–Н), 2252 (С \equiv N), 2962, 2900 (С–Н_{алиф}), 1190 (С–O), 1081 (С–N), 1479 (δ О–Н), 1427 (δ С–Н_{алиф}).

Диметилбутил(β -гидроксиэтил)аммоний тетрахлорферрат (III) (5): выход 85%, т. пл. 30–32°C. Найдено (%): С 27.8, Н 6.0, N 6.9. $C_8H_{20}ONCl_4Fe$. Вычислено (%): С 27.9, Н 5,8, N 7.0. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 3350 (О–Н), 2940, 2890 (С–Н_{алиф}), 1210 (С–O), 1465 (δ О–Н), 1431 (δ С–Н_{алиф}).

Диметилбензил(β -гидроксиэтил)аммоний тетрахлорферрат (III) (6): выход 92%, найдено (%): С 36.5, Н 5.5, N 3.4. $C_{12}H_{21}ONCl_4Fe$.

Вычислено (%): С 36,6, Н 5,3, N 3,6 ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3548 (О-Н), 3035 (С-Н_{ар}), 2962, 2890 (С-Н_{алиф}), 1606, 1475 (С-С_{ар}), 1216 (С-О), 1475 (δ О-Н), 1431 (δ С-Н_{алиф}), 763 (δ С-Н_{ар}) (ИК-спектр представлен на рисунке 4.)

Синтез железохлористоводородной кислоты $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Растворили 0,1 моль $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 30 мл 36% HCl и экстрагировали эфиром в виде $\text{HFeCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эфир упаривали. Продукт представляет собой янтарно-желтые кристаллы (т. пл.=46 °С).

Наличие FeCl_4^- аниона в структуре синтезированных соединений подтверждают данные КР-спектров в области 400–100 см^{-1} . На рис. 5 представлен спектр комбинационного рассеяния тетрахлорферрата (III) триметилцетиламмония. Максимумы 106, 133, 329, и 378 см^{-1} указывают на присутствие в составе ионной жидкости тетраэдрического аниона $[\text{FeCl}_4]^-$. Эти спектральные характеристики согласуются с данными для других тетрахлорферратов [3]. Данная полоса поглощения отсутствует у хлорида железа (III).

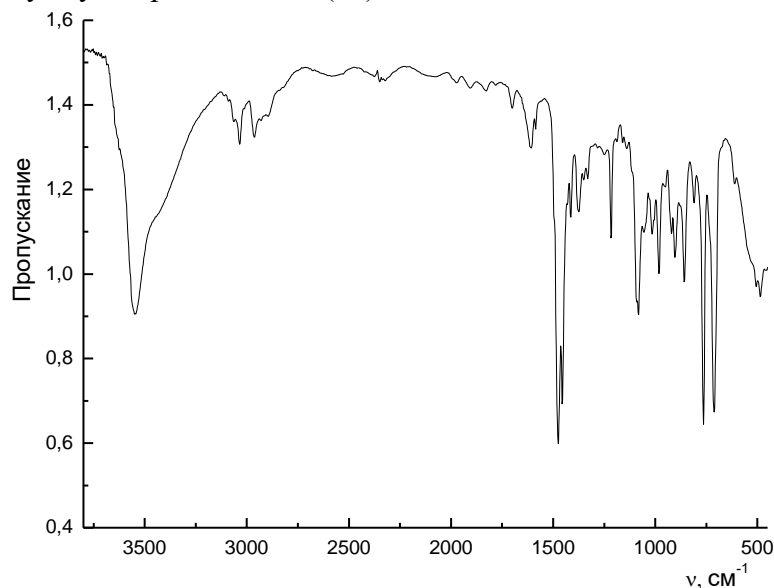
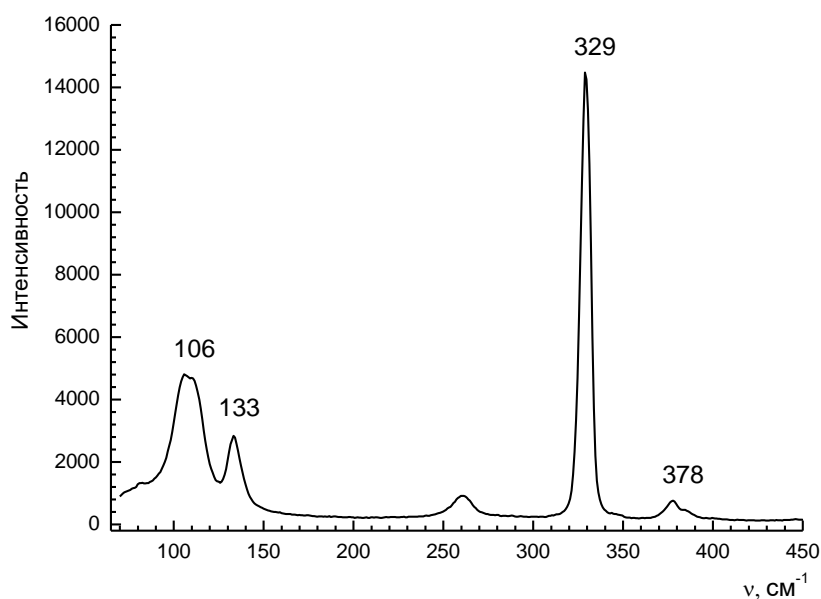


Рис. 4. ИК-спектр диметилбензил(β -гидроксиэтил)аммоний тетрахлорферрата (III)



Р и с . 5 . Спектр комбинационного рассеяния триметилцетиламмоний тетрахлорферрата (III)

Выводы

1. Синтезированы новые ионные жидкости с одноименным тетрахлорферрат (III) анионом и различающиеся структурой катиона четвертичного аммония.
2. Исследована термическая стабильность синтезированных тетрахлорферратов на воздухе в интервале температур 20-600°C. Установлено, что синтезированные тетрахлорферраты четвертичного аммония обладают более высокой термостабильностью по сравнению с исходными хлоридами и устойчивы до 300 °С. Процесс разложения включает несколько стадий.
3. Исследована термическая стабильность железохлористоводородной кислоты как эталона. Показано, что определяющее влияние на термостабильность исследованных соединений оказывает структура катиона.
4. Предложен механизм термической деструкции исследованных солей в соответствии с правилом Гофмана как внутримолекулярное β-E2-элиминирование.

Термический анализ проведен в Отделении физико-химического анализа Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (грант №14.Z56.15.4358-МК), а также при софинансировании Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К).

Список литературы

1. Hayashi S., Saha S. and Hamagushi H. // IEEE Transactions on Magnetics. 2006. V. 42, № 1. P. 12–14.
2. Yoshida Y., Satio G. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. P. 1254.
3. Hayashi S., Hamaguchi H. // Chem. Lett. 2004. V. 33 P. 1590–1591.
4. Cambridge Structural Database Version 5.25 November 2003.
5. Chammamy Sh., Mehrani K., Rostamzadehmanson S // Natural Science. 2011. V. 3, № 8. P. 683.
6. Ferenc W., Walkow-Dziewulska A, Sadowski P. // J. Therm. Anal Cal. 2005. V. 82. P. 365.
7. Wyraykowski D., Maniecki T., Garda M., Styezen E. and Warnke Z. // J. of Therm. Anal. and Cal. 2007. V. 90, № 3. P. 893.
8. Rogalsky S. [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40050.
9. Рыжков Ю.А., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 1994. Т. 67, № 5. С. 821.
10. Журавлев О.Е., Веролайн Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84, № 7. С.1086–1092.
11. Кустов Л.М., Васина Т.В., Ксенофонтов В.А. // Рос. хим. ж. 2004. Т. 48. № 6. С. 13.
12. Ингольд К. Теоретические основы органических реакций. М.: Мир, 1973. 1056 с.
13. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.:Мир, 1973. 320 с.
14. Zhu. J. [et al.] // Chem. Mater. 2001. V. 13. P. 3774.
15. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций. М.: Мир, 1977. 658 с.
16. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1968. Ч.1. С. 276.
17. King D., Goddard D. // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. P. 1675.
18. Wyrzykowski D., Maniecki T., Pattek-Janeczyk A., Stank J., Warnke Z. // Thermochimica Acta, 2005. V. 435, P. 92–98.
19. Сокольская Л.И., Семенов В.А., Осипова Е.С., Жуков Н.Г. // ЖПХ. 1987. Т.60, № 5. С. 1127.
20. Печковский В.В., Воробьев Н.И. // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9, №. 4. С. 778.
21. Banthorp D.V., Hughes E.D., Ingold C.K. // J. Chem. Soc. 1960. P. 4054-4087.
22. Del Sesto RE, McCleskey TM, Burrell AK, Baker GA, Thompson JD, Scott BL, Wilkes JS, Williams P. //Chem. Commun. 2008. V. 48. P. 447–449.
23. Yoshida Y., Muroi K., Otsuka A. // Inorg. Chem. 2004. V. 43. P. 1458.
24. Holbrey J.D., Reichert W., Rogers R.D. // Dalton trans. 2004. V. 15. P. 2267–2271.

25. Wyrzykowski D., Pattek-Janczyk A., Maniecki T., Zaremba K., Warnke Z. // *Thermochimica Acta*. 2006. V. 443. P.72–77.

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THERMAL STABILITY TETRACHLOROFERRATE (III) TETRAALKYLAMMONIUM

L.I. Voronchihina, O.E. Zhuravlev, N.V. Verolainen, N.I. Krotova

Tver State University

Synthesized new ionic liquids - tetrachloroferrate (III) a quaternary ammonium salts $[(CH_3)_2NR_1R_2]FeCl_4$. Studied their thermal stability in air in the range 25-600 °C. It is found that the tested compounds are stable up to 300°C and decomposed in two steps. The mechanism of thermal decomposition tetrachloroferrate (III) quaternary ammonium pursuant to Hoffmann rule as the β -E2-elimination .

Keywords: ionic liquid synthesis, thermal stability, tetrachloroferrate, thermal stability.

Об авторах:

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: katerina2410@mail.ru

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: pifchem@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, e-mail: nataliverilainen@mail.ru

КРОТОВА Наталья Ивановна – студентка 2-го курса магистратуры, кафедра органической химии химико-технологического факультета ТвГУ.