

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.821.3:544.623.032.73

DOI: 10.26456/vtchem2025.4.14

СИНТЕЗ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С БРОМТРИХЛОРФЕРАТ-АНИОНОМ

А.Д. Кафтанов, А.А. Арёфьев, О.Е. Журавлев, Р.Е. Киселева

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Синтезированы ионные жидкости – бромтрихлорферраты (III) 1-алкилпиридиния $[C_5H_5N-R]FeCl_3Br$, где $R = H; C_2H_5; C_4H_9; C_6H_{13}; C_8H_{17}; C_{10}H_{21}; C_{12}H_{25}; C_{16}H_{33}$. Все соединения охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Изучена их термическая стабильность на воздухе в интервале температур 25-600°C, а также термическая стабильность бромидов 1-алкилпиридиния. Установлено влияние длины алкильной цепи в катионе, а также природы аниона на термическую стабильность ионных жидкостей.

Ключевые слова: ионные жидкости, бромтрихлорферраты, термическая стабильность, соли пиридиния.

Ионные жидкости (ИЖ) в последнее время стали представлять собой важный класс соединений благодаря их уникальным свойствам. Традиционно ионными жидкостями считаются соли с температурой плавления ниже 100°C, в то же время выделяют низкотемпературные ИЖ, которые являются жидкостями в стандартных условиях [1-2]. Ионные жидкости используются в качестве растворителей и экстрагентов [3-4], катализаторов [5-6], компонентов аккумуляторных батарей [7-8], для получения и стабилизации наночастиц [9-10], выделения редкоземельных металлов [11] и в синтезе полимеров [12]. Чрезвычайно низкое давление паров ИЖ также обеспечивает возможность их использования при повышенных температурах, без опасности, связанной с их испарением. Кроме того, известно, что большинство ионных жидкостей обладают повышенной термической стабильностью в сравнении с другими органическими соединениями. Среди множества ИЖ парамагнитные (магнитные) ионные жидкости (ПМИЖ или МИЖ) являются относительно новыми и менее изученными соединениями класса ионных жидкостей [13]. Магнитные свойства таких ИЖ обычно обусловлены наличием в их составе комплексных анионов переходных (Mn, Fe, Co, Cu) или редкоземельных (Eu, Gd, Dy) металлов

с неспаренными электронами [13-17]. Поскольку большинство прекурсоров для синтеза ионных жидкостей содержат галогенид-анион, то добавление галогенида металла приводит к образованию соответствующего комплексного аниона в составе парамагнитной ИЖ. Наиболее распространенными катионами для таких ИЖ являются катионы четвертичного аммония, имидазолия, пиридиния и пирролидиния, в то время как наиболее распространенным анионом является тетрахлорфerrat (III)-анион, $[\text{FeCl}_4]^-$ [17-18]. С точки зрения пространственного строения $[\text{FeCl}_4]^-$ – это идеальный тетраэдрический (T_d) высокоспиновый ион с конфигурацией d^5 .

Есть отдельные сообщения о парамагнитных ионных жидкостях, не содержащих металлы [19]. Парамагнитные ИЖ могут быть использованы в качестве жидкости-носителя с магнитными свойствами. Однако потенциал повышения стабильности при высоких температурах дает возможность использования таких соединений в качестве многофункциональных жидкостей при высоких температурах. Все эти свойства могут способствовать широкому спектру применений парамагнитных ИЖ в электронике, аэрокосмической промышленности и энергетике. Например, они могут выдерживать высокие температуры в течение короткого периода времени [13], обладают низкой вязкостью и относительно низким поверхностным натяжением, могут служить в качестве теплоносителей и управляться магнитным полем.

Было показано [20], что как катионы, так и анионы в составе ионной жидкости вносят значительный вклад в термическую стабильность имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей с бромтрихлорфerrat-анионом. Известно, что парамагнитные ИЖ с бромтрихлорфerrat-анионом и катионом 1,3-диалкилимидазолия термически устойчивы до 320-370°C [21]. Данные по исследованию термической стабильности и коллоидно-химических свойств бромтрихлорфerratов 1-алкилпиридиния отсутствуют в литературе.

Целью настоящей работы является синтез и изучение термической стабильности 1-алкилпиридиниевых ионных жидкостей с бромтрихлорфerrat (III) – анионом.

Обсуждение результатов

В работе проведен синтез и изучена термическая стабильность новых парамагнитных ионных жидкостей – бромтрихлорфerratов 1-алкилпиридиния. Исследованные соединения различаются длиной алкильного заместителя при атоме N, но имеют один и тот же противоанн FeCl_3Br^- . Учитывая различную длину алкильных заместителей в катионе,

можно ожидать различия в термической стабильности исследованных соединений.

Бромтрихлорфerrаты 1-алкилпиридиния обладают высокой ионностью, и давление их насыщенного пара близко к нулю, поэтому потеря массы обуславливается их термической деструкцией. На рис. 1 представлены кривые потери массы бромтрихлорфerrатов 1-алкилпиридиния. Температуры разложения ($T_{\text{разл}}$) изученных соединений определялись графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы.

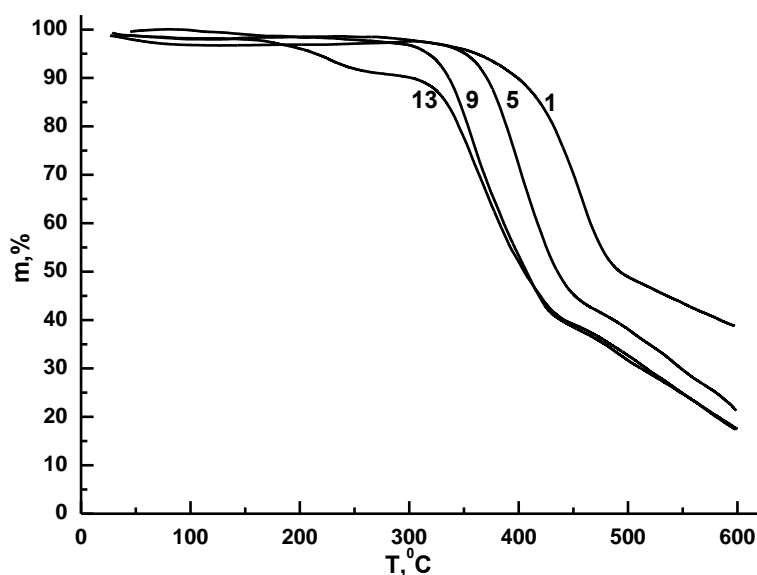
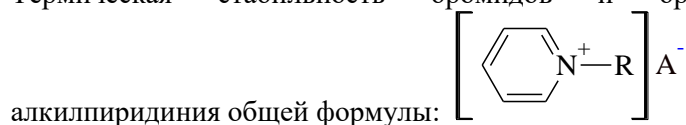


Рис. 1. Термическая стабильность бромтрихлорфerrатов 1-алкилпиридиния.

В общем случае все исследованные бромтрихлорфerrаты 1-алкилпиридиния стабильны до 300°C (табл. 1) и постепенно разлагаются в интервале 300-600°C. Исключением является соединение 13, которое устойчиво до 184°C и постепенно разлагается в интервале 184-600°C. Во всех случаях наблюдали образование не разложившегося остатка, состав и структура которого была проанализирована нами ранее в работе [22]. Среди бромтрихлорфerrатов 1-алкилпиридиния наибольшей термической стабильностью обладают соединения 1 и 2, которые теряют только 10% и 8% массы соответственно при 400°C. Температуры разложения для остальных изученных бромтрихлорфerrатов лежат в диапазоне от 324 до 357°C.

Таблица 1.
Термическая стабильность бромидов и бромтрихлорфerrатов 1-

№	R	A ⁻	T _{разл} , °C ^a	T ₅₀ , °C ^b	Потеря массы, % при T, °C				
					100	200	300	400	500
1	H	FeCl ₃ Br	403	492	2	2	2	10	51
2		Br ⁻	287	323	3	10	34	92	98
3	C ₂ H ₅	FeCl ₃ Br ⁻	402	481	2	2	2	8	55
4		Br ⁻	280	305	0	0	40	99	99
5	C ₄ H ₉	FeCl ₃ Br ⁻	357	442	3	3	3	28	62
6		Br ⁻	244	271	0	1	77	93	99
7	C ₆ H ₁₃	FeCl ₃ Br ⁻	343	414	3	3	4	42	67
8		Br ⁻	251	287	1	3	65	92	100
9	C ₈ H ₁₇	FeCl ₃ Br ⁻	326	407	1	2	3	47	68
10		Br ⁻	245	285	3	4	66	98	99
11	C ₁₀ H ₂₁	FeCl ₃ Br ⁻	324	407	2	3	4	47	67
12		Br ⁻	246	287	1	2	64	95	99
13	C ₁₂ H ₂₅	FeCl ₃ Br ⁻	184	405	2	4	10	48	67
14		Br ⁻	234	255	2	8	75	90	99
15	C ₁₆ H ₃₃	FeCl ₃ Br ⁻	332	399	1	3	6	50	72
16		Br ⁻	265	293	3	5	59	100	100

^aT_{разл} – температура начала термического разложения.^bT₅₀ – температура, соответствующая 50 %-ной потере массы.

Для сравнения была изучена термическая стабильность бромидов 1-алкилпиридиния (рис. 2), являющихся прекурсорами для синтеза ионных жидкостей. В отличие от бромтрихлорфerrатов бромиды 1-алкилпиридиния разлагаются в одну стадию с большей скоростью и практически полной потерей массы. Температуры термодеструкции лежат в интервале 233-287°C.

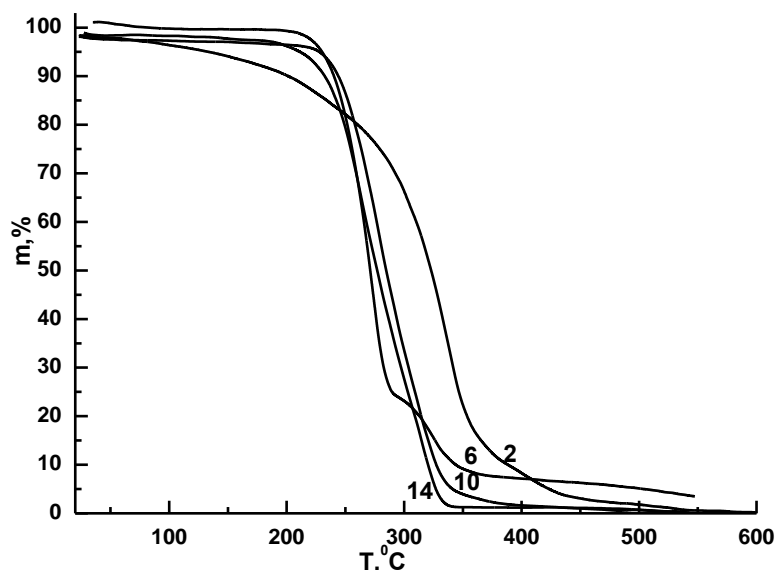


Рис. 2. Термическая стабильность бромидов 1-алкилпиридиния

Как для бромтрихлорферратов, так и для бромидов 1-алкилпиридиния наблюдаются схожие зависимости. Для бромидов 1-алкилпиридиния интервал температур термической деструкции в зависимости от длины алкильной цепи относительно не велик (265-287 °C) в отличие от бромтрихлорферратов (184-403 °C). При увеличении длины алкильной цепи в катионе температуры термической деструкции уменьшаются с минимумом на длине цепи C₁₂. При увеличении длины цепи до 16 атомов углерода наблюдается рост температур термодеструкции. По-видимому, увеличение длины алкильной цепи приводит к ослаблению кулоновского взаимодействия между катионом и анионом и падению «ионности» соединений, что сказывается на термической стабильности. При увеличении алкильной цепи до 16 атомов углерода начинают преобладать силы Ван-дер-Ваальса между алкильными цепями катионов, что приводит к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия и повышению термостабильности [23-25]. Из всех изученных соединений наименее термически стабильными оказались бромид и бромтрихлорферрат 1-додецилпиридиния. Для бромида 1-додецилпиридиния наблюдается аномально высокая (по сравнению с ближайшими гомологами) температура плавления. Такой эффект может быть обусловлен особенной молекулярной структурой катиона 1-додецилпиридиния по сравнению с ближайшими гомологами [26].

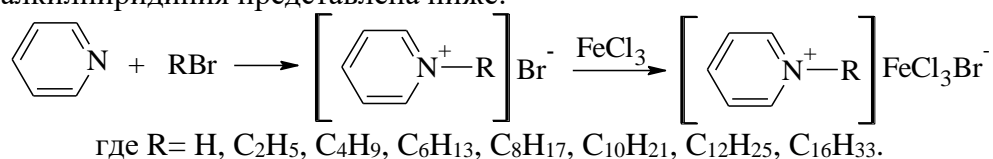
Температуры разложения ионных жидкостей также зависят от координирующей способности аниона, причем термическая

стабильность значительно ниже для высоко координирующих анионов, таких, например, как галогены [27]. Механизм и продукты термодеструкции были изучены для имидазолиевых ионных жидкостей [28-29]. Было показано, что галоидные пиридиниевые и имидазолиевые ионные жидкости распадаются в результате деалкилирования с удалением наиболее доступного заместителя в ароматическом кольце по механизму S_N2 [30-32]. При термическом разложении бромтрихлорфerrатов 1-алкилпиридиния разрыв связи в катионе протекает в направлении, обратном синтезу, при этом образуется амин (пиридин), 1-бромалкан и $FeCl_3$ [33]. Чем больше размер аниона, тем труднее ему участвовать в образовании переходного состояния, и тем выше энергия переходного состояния. В результате процесс термодеструкции бромтрихлорфerrатов затруднен, и тем самым наблюдается их повышенная термическая стабильность по сравнению с бромидом 1-алкилпиридиния (табл. 1). Исходя из полученных данных, видно, что природа аниона оказывает значительное влияние на термическую стабильность ионных жидкостей.

Экспериментальная часть

ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Спектры поглощения в видимой области записаны на спектрофотометре СФ-56 в растворе ацетона при комнатной температуре. Длина оптического пути 1 см. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе Netzsch STA 449 F3, температурный интервал 25-600°C, скорость нагрева 5 град/мин в токе воздуха, скорость подачи воздуха 20 мл/мин. Точность измерения температуры $\pm 0.1^\circ C$. Элементный анализ проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, C, H, N – Analyser.

Бромиды 1-алкилпиридиния были получены и очищены методом, описанным ранее [34]. Схема получения бромтрихлорфerrатов 1-алкилпиридиния представлена ниже:



Синтез бромтрихлорфerrатов 1-алкилпиридиния

В плоскодонной колбе смешивали горячие растворы соответствующего бромида 1-алкилпиридиния (0,05 моль) и эквимольное количество хлорида железа (III) в ацетоне. Смесь кипятили

при постоянном перемешивании в течение 60 минут. Ацетон упаривали на ротаторном испарителе. Продукт сушили в вакууме в течение двух суток. Все синтезированные бромтрихлорферраты 1-алкилпиридиния представляли собой твердые или жидкие вещества темно-коричневого цвета. Состав синтезированных соединений подтвержден данными элементного анализа, структура данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области.

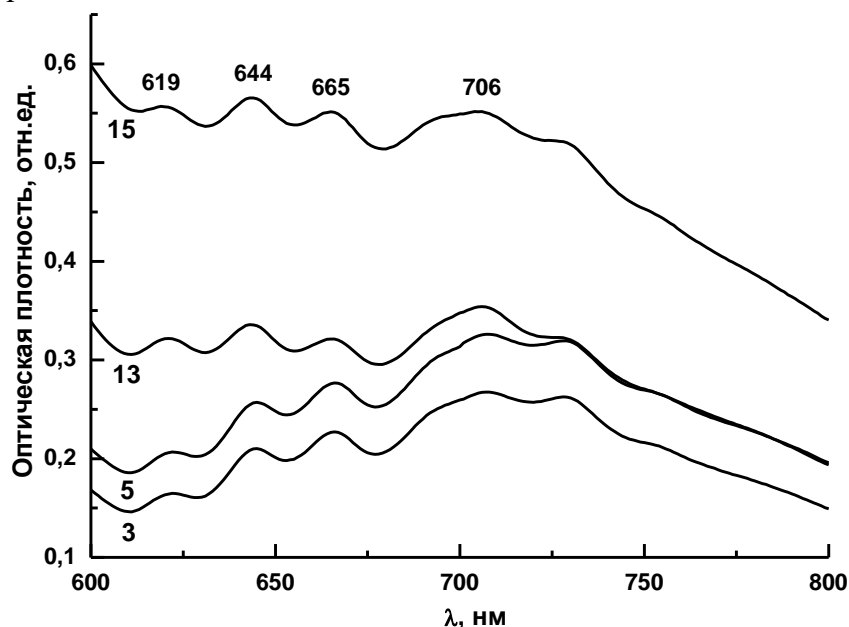


Рис. 3. Спектры в видимой области растворов бромтрихлорферратов 1-алкилпиридиния в ацетоне.

В ИК-спектрах всех синтезированных соединений присутствуют характеристические скелетные колебания ароматического кольца пиридина в области $1620\text{--}1480\text{ см}^{-1}$, валентные колебания C-H связей кольца и алкильного заместителя в областях $3200\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ соответственно. Спектры поглощения в видимой области (рис. 3) указывают на наличие в составе всех синтезированных ИЖ FeCl_3Br^- - аниона, который имеет 4 характеристические полосы поглощения при 620, 644, 665, 706 нм, что согласуется с литературными данными [35]. Данные полосы поглощения отсутствуют у хлорида железа (III).

Список литературы:

1. Kuwabata, S., Tsuda, T., Torimoto, T., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2010, vol. 1, no. 21, p. 3177.
2. Vidal, L., Riekkola, M.-L., Canals, A., *Anal. Chim. Acta.*, 2012, vol. 715, p. 19.

3. Kashyap, N., Paul, S., Bhusan, D.B., Kalita, S., Borah, R., *J. Mol. Liq.*, 2023, vol. 392, p. 123521.
4. Elfgen, R., Gehrke, S., Hollóczki, D.O., *ChemSusChem.*, 2020, vol. 13, p. 5449.
5. McNeice, P., Marr, P.C., Marr, A.C., *Catal. Sci. Technol.*, 2021, vol. 11, p. 726.
6. Dupont, J., Leal, B.C., Lozano, P., Monteiro, A.L., Migowski, P., Scholten, J.D., *Chem. Rev.*, 2024, vol. 124, no. 9, p. 5227.
7. Song, Z., Wang, X., Wu, H., Feng, W., Nie, J., Yu, H., Huang, X., Armand, M., Zhang, H., Zhou, Z., *J. Power Sources Adv.*, 2022, vol. 14, p. 100088.
8. Zhang, L., Al-Mamun, M., *Green Energy & Environment*, 2022, vol. 7, no. 2, p. 7173.
9. Bernardino, K., *ACS Nano.*, 2024, vol. 18, p. 20389.
10. Mohammed, K.J., Hadrawi, S.K. & Kianfar, E., *BioNanoSci.*, 2023, vol. 13, p. 760.
11. Do-Thanh, C-L., Luo, H., Dai, S., *RSC Sustain.*, 2023, vol. 1, p. 1168.
12. Durga, G., Kalra, P., Verma, V.K., Wangdi, K., Mishra, A., *J. Mol. Liq.*, 2021, vol. 335, p. 116540.
13. Zafar, A., Ud-Din, I., Palgrave, R.G., Muhammad, H., Yousuf, S., Evans, T., *ChemistryOpen*, 2023, vol. 12, no. 1, p. e202200229.
14. Mehdi, H., Binnemans, K., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Nockemann, P., *Chem. Commun.*, 2010, vol. 46, no. 2, p. 234.
15. Nockemann, P., Thijs B., Postelmans, N., Van Hecke, K., Van Meervelt, L., Binnemans, K., *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, vol. 128, no. 42, p. 13658.
16. Sesto, R.E., McCleskey, T.M., Burrell, A.K., Baker, G.A., Thompson, J.D., Scott, B.L., Wilkes, J.S., Williams, P., *Chem. Commun.*, 2008, vol. 4, p. 447.
17. Klee, A., Prevost, S., Gradzielski, M., *Chem. Phys. Chem.*, 2014, vol. 15, p. 4032.
18. Kogelnig, D., Stojanovic, A., Kammer, F., Terzieff, P., Galanski, M., Jirsa, F., Krachler, R., Hofmann, T., Keppler, B.K., *Inorg. Chem. Comm.*, 2010, vol. 13, no. 12, p. 1485.
19. Yoshida, Y., Saito, G. // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, vol. 12, no. 8, p. 1675.
20. Nacham, O., Clark, K.D., Yu, H., Anderson, J.L., *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, p. 923.
21. Tang, Y., Hu, X., Guan, P., Lin, X., Li, X., *Phys. Org. Chem.*, 2014, vol. 27, p. 498.
22. Zhuravlev, O.E., Karpenkov, A.Yu., Karpenkov, D.Yu., Voronchikhina, L.I., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, vol. 85, no. 4, p. 882.
23. Tang, Y., Qin, B., Zhang, B., *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, 2020, vol. 35, p. 26.
24. Cao, Y., Mu, T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, vol. 53, no. 20, p. 8651.
25. Xu, C., Cheng, Z., *Processes*, 2021, vol. 9, no. 2, p. 337.
26. Rubcic, M., Herak, M., Ivancic, A., Topic, E., Beriša, T., Bujak, I.T., Jurašin, D.D., *Int. J. Mol. Sci.*, 2025, vol. 26, p. 2540.
27. Crosthwaite, J.M., Muldoon, M.J., Dixon, J.K., Anderson, J.L., Brennecke, J.F., *J. Chem. Thermodynamics*, 2005, vol. 37, p. 559.
28. Chowdhury, A. and Thynell, S.T., *Thermochim. Acta*, 2006, vol. 443, p. 159

29. Wooster, T.J., Johanson, K.M., Fraser, K.J., MacFarlane, D.R., Scott, J.L., *Green Chem.*, 2006, vol. 8, p. 691.
30. Cambreau, S.D., Boatz, J.A., Vaghjiani, G.L., Koh, C., Kostko, O., Golan, A., Leone, S.R., *J. Phys. Chem. A*, 2012, vol. 116, p. 5867.
31. Sashina, E.S., Kashirskii, D.A., Chizhova, A.Y. // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2017, vol. 87, p. 2287.
32. Zhuravlev, O.E., Voronchikhina, L.I., Gorbunova, D.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2022, vol. 92, no. 3, p. 348.
33. Wyraykowski, D., Maniecki, T., Garda, M., Styezen, E., Warnke, Z., *J. of Therm. Anal. and Cal.*, 2007, vol. 90, p. 893.
34. Zhuravlev, O.E., Verolainen, N.V., Voronchikhina, L.I. // *Russ. J. Gen. Chem.*, 2010, vol. 80, no. 5, p. 1025.
35. Zhao, Q., Herng, T.S., Guo, C.X., Zhao, D., Ding, J., and Lu, X., *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, p. 15731.

Об авторах:

КАФТАНОВ Арсений Дмитриевич – аспирант 4 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: kaftanov98@mail.ru

АРЕФЬЕВ Александр Алексеевич – аспирант 2 года обучения кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: superzuckermann2000@gmail.com

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru

КИСЕЛЕВА Регина Евгеньевна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, г. Тверь, Садовый пер., д. 35); e-mail: Kiseleva.RE@tversu.ru

SYNTHESIS AND THERMAL STABILITY OF PYRIDINIUM IONIC LIQUIDS WITH THE BROMOTRICHLOROFERRATE ANION

A.D. Kaftanov, A.A. Arefev, O.E. Zhuravlev, R.E. Kiseleva

Tver State University, Tver

Ionic liquids have been synthesized – 1-alkylpyridinium bromotrichloroferrates(III) $[C_5H_5N-R]^+FeCl_3Br^-$, where $R = H, C_2H_5, C_4H_9, C_6H_{13}, C_8H_{17}, C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{16}H_{33}$. All compounds were characterized by IR and visible spectroscopy data. Their thermal stability in air was studied in the temperature range of 25–600°C, as well as the thermal stability of 1-alkylpyridinium bromides. The influence of the alkyl chain length in the cation and the nature of the anion on the thermal stability of ionic liquids was established.

Keywords: ionic liquids, bromotrichloroferrates, thermal stability, pyridinium salts

Дата поступления в редакцию: 05.11.2025.
Дата принятия в печать: 12.11.2025.