

УДК 547.821.3

DOI 10.26456/vtchem2026.1.12

## Получение и термическая стабильность N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей

О.Е. Журавлев, А.А. Арефьев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Проведен синтез N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей. Строение полученных соединений подтверждено методом ИК-спектроскопии. Изучена их термическая стабильность на воздухе в интервале температур 25-600°C. Установлено влияние длины алкильной цепи в катионе на термическую стабильность ионных жидкостей.

**Ключевые слова:** галогенкадматные ионные жидкости, синтез, термическая стабильность, четвертичные соли пиридиния.

Ионная жидкость (ИЖ) – органическая соль, имеющая температуру плавления ниже 100°C. Они не горючи, нелетучи, термически устойчивы, малотоксичны, а возможность варьирования структуры катиона и аниона приводит к широкому диапазону свойств, которыми они могут обладать [1]. Разнообразие свойств дает широкий простор для применения ИЖ, например, в качестве катализаторов [2], растворителей [3], прекурсоров и стабилизаторов в синтезе наночастиц [4]. Особое внимание заслуживают металлные ИЖ, поскольку в зависимости от состава аниона они могут обладать такими свойствами как парамагнетизм, кислотность по Льюису, люминесценция.

Кадмийсодержащие ИЖ являются относительно мало изученными, однако в литературе имеется информация о получении ряда таких соединений. Известно о получении соединений на основе бензотриазолия с хлоркадматным анионом, использованных для электрохимического восстановления пероксида водорода [5,6]. Также есть информация о синтезах тетрахлоркадматов 3-цианометил-1-имидазолия, 3-(4-цианобутил)-1-метилимидазолия [7] и гексадецилпиридиния [8].

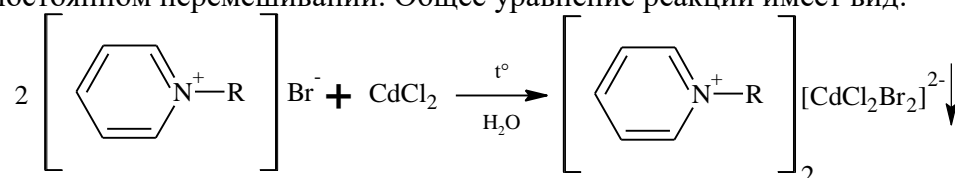
Для применения ИЖ при повышенных температурах необходимо знать их термическую устойчивость, поскольку она является определяющим фактором в подборе подходящих соединений для того или иного процесса. Зачастую на термическую стабильность ИЖ оказывает определяющее значение природа аниона, в меньшей

степени – природа и структура катиона [9]. Галогенметаллатные анионы повышают термическую стабильность ИЖ по сравнению с галогенид-анионами, поскольку разложение будет определяться во многом прочностью связи металл-галоген [9]. В случае термического разложения галогенметаллатов N-алкилпиридиния будут образовываться галогениды металла и N-алкилпиридиния, последний моментально подвергается обратной реакции Меншуткина с образованием пиридина и соответствующего галогеналкана [9, 10].

Цель работы – синтез и изучение термической стабильности на воздухе N-алкилпиридиниевых галогенкадматных ионных жидкостей.

### Экспериментальная часть

Галогенкадматные ИЖ получали взаимодействием эквимольных количеств насыщенных водных растворов хлорида кадмия и соответствующего бромиды N-алкилпиридиния. Реакцию проводили при температуре кипения растворителя в течение суток при постоянном перемешивании. Общее уравнение реакции имеет вид:



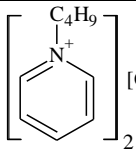
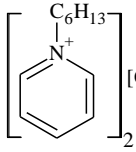
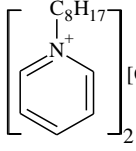
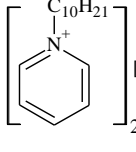
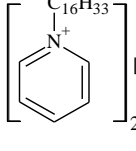
где R: C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>.

Получившийся осадок декантировали и дважды промывали водой для удаления непрореагировавших исходных соединений. Продукт сушили в вакууме в течение 24 ч. Все получившиеся соединения представляли собой аморфные белые вещества, нерастворимые в воде. Строение полученных галогенкадматных ИЖ подтверждали методом ИК-спектроскопии. Выходы и характеристики полученных соединений представлены в таблице 1.

ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в таблетках KBr. 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 ±0.1°C.

Таблица

Выход, температуры плавления и ИК-спектральные данные полученных соединений

№ п/п	Структурная формула	М, г/моль	Выход, %	T <sub>плав</sub> , °C	ИК, см <sup>-1</sup>
1		615,6	48	86	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3056 $\nu_{sp^3}(C-H)$ 2956, 2933, 2873, 2863 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1634, 1487 $\delta_{sp^3}(C-H)$ 1466, 1383
2		671,7	44	-	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3056 $\nu_{sp^3}(C-H)$ 2955, 2929, 2858 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1633, 1486 $\delta_{sp^3}(C-H)$ 1448, 1380
3		727,8	62	-	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3087, 3053 $\nu_{sp^3}(C-H)$ 2955, 2924, 2854 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1634, 1485 $\delta_{sp^3}(C-H)$ 1448, 1377
4		783,9	76	45	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3088, 3054 $\nu_{sp^3}(C-H)$ 2955, 2923, 2853 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1634, 1485 $\delta_{sp^3}(C-H)$ 1449, 1378
5		952,2	64	125	$\nu_{Ar}(C-H)$ 3086, 3059 $\nu_{sp^3}(C-H)$ 2952, 2916, 2849 $\nu_{Ar}(C-C, C-N^+)$ 1636, 1484 $\delta_{sp^3}(C-H)$ 1448, 1375

### Обсуждение результатов

Поскольку ИЖ как классу свойственно давление насыщенного пара, близкого к нулю, то потеря массы исследуемых дибромдихлоркадматов N-алкилпиридиния обуславливается только термическим разложением. На рис. 1 (нумерация по табл. 2) представлены кривые потери массы дибромдихлоркадматов N-алкилпиридиния. Температуры разложения (T<sub>разл.</sub>) определялись графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы.

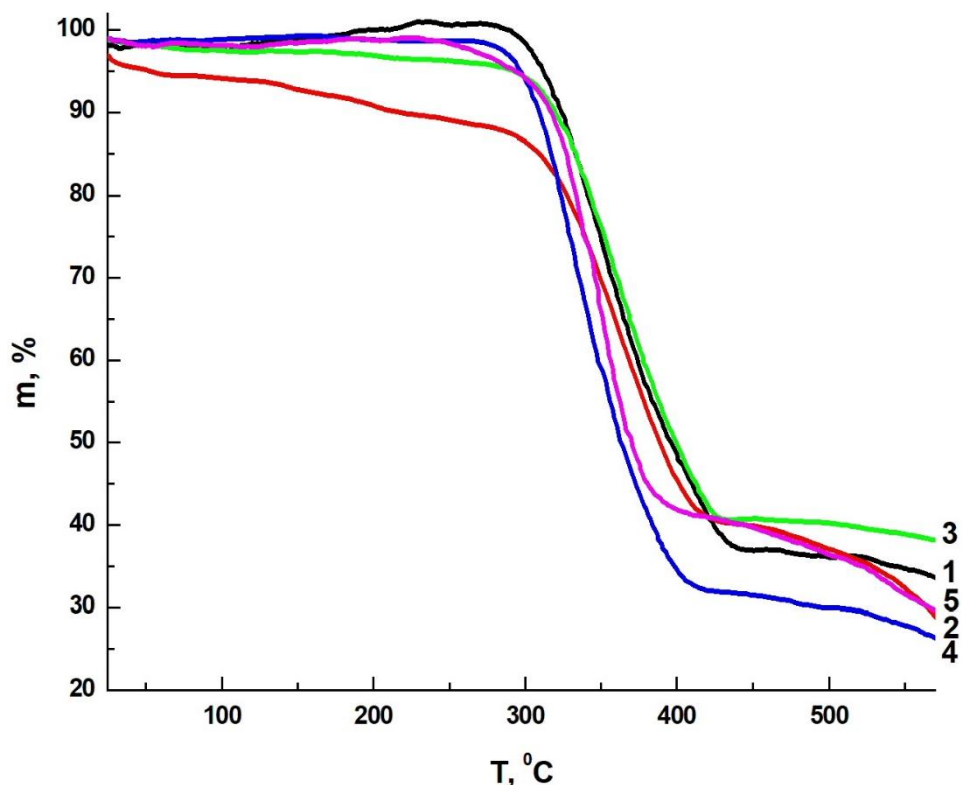


Рис. 1. Кривые потери массы галогенкадматов N-алкилпиперидиния (нумерация по табл 2)

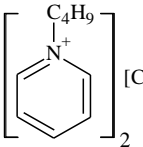
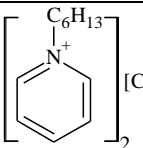
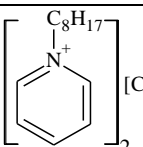
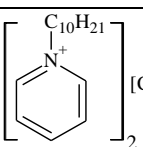
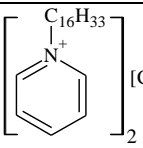
Все соединения стабильны до 300°C. Разложение проходит в одну стадию, что соответствует механизму, описанному в литературе [9, 10]. Значения температур разложения полученных соединений очень близки. При этом наблюдается тенденция к увеличению температуры разложения с ростом длины алкильного радикала в изученных ИЖ, за исключением N-децилпиперидиний дибромдихлоркадмата. Потерю массы еще до начала разложения для N-гексилпиперидиний дибромдихлоркадмата можно объяснить потерей кристаллизационной воды, что подтверждается отрицательным тепловым эффектом процесса. Остаток после термической деструкции во всех случаях представлял собой бесцветные кристаллы, предположительно галогенида кадмия.

Полученные результаты интересны, поскольку зачастую увеличение длины алкильного радикала ведет к падению термической стабильности ввиду увеличения Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и как следствие снижению внутримолекулярного электростатического взаимодействия, а также разложение будет протекать легче ввиду

большей стабильности интермедиатов [11]. В то же время имеются данные о нарушении этой закономерности [11-13].

Таблица 2

Термическая стабильность галогенкадматов N-алкилпипридиния

№ п/п	Структурная формула	T <sub>разл.</sub>	T <sub>50%</sub>	m, %					
				T <sub>100</sub>	T <sub>200</sub>	T <sub>300</sub>	T <sub>400</sub>	T <sub>500</sub>	T <sub>600</sub>
1	 [CdCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	308	396	98	100	98	48	36	32
2	 [CdCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	317	389	94	91	87	45	37	21
3	 [CdCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	318	400	98	97	94	50	40	33
4	 [CdCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	301	363	99	99	94	35	30	26
5	 [CdCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	317	370	98	99	94	42	36	27

Таким образом, в работе синтезированы и охарактеризованы галогенкадматы N-алкилпипридиния. Стоит отметить, что синтез можно проводить в водной среде, в отличие от многих тетрагалогенметаллатных ИЖ, которые подвергаются гидролизу. Термическая стабильность на воздухе изученных соединений превышала 300°C. Температуры термической деструкции изученных ИЖ, возрастали с увеличением длины алкильного заместителя в катионе.

### Список литературы

1. Чабаква А.К. Ионные жидкости в органическом синтезе. / А.К. Чабаква, Е.В. Щепетова, Н.М. Абдурахманова // Успехи современного естествознания. – 2018. – №12. – С. 216-226
2. Lyu X. [et al.] Ionic Liquids Catalyzed Friedel–Crafts Alkylation of Substituted Benzenes with  $\text{CCl}_4$  Toward Trichloromethylarenes / X. Lyu [et al.] // Catalysis Letters. – 2019. – №149(3). – P. 665-671.
3. Ионные жидкости: теория и практика / ред. А.Ю. Цивадзе. – Иваново: АО «Ивановский издательский дом», 2019. – 672 с.
4. Arora K. Facile and Greener One Pot Synthesis of Zinc Quantum Dots Employing Zinc based Ionic Liquids and their Photocatalytic Activity / K. Arora, P. Shikha, T.S. Kang // New Journal of Chemistry. – 2017. – №41(15). – P. 7407-7416
5. Zhuang R. A new binuclear Cd(II)-containing ionic liquid: Preparation and electrocatalytic activities / R. Zhuang, F. Jian, K. Wang // Journal of Organometallic Chemistry. – 2009. – №694(22). – P. 3614-3618
6. Zhuang R. A new Cd(II)-containing ionic liquid: Synthesis, characterization and electrocatalysis / R. Zhuang, F. Jian, K. Wang // Journal of Chemical Sciences. – 2010. – №122. – P. 631-637
7. Tang S. Two Cyano-Functionalized, Cadmium-Containing Ionic Liquids / S. Tang, A.-V. Mudring // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2009. – №9. – P. 1145-1148
8. Neve F. Crystal architecture and mesophase structure of long-chain N-alkylpyridinium tetrachlorometallates / F. Neve, O. Francescangela, A. Crispini // Inorganica Chimica Acta. – 2002. – №338. – P. 51-58
9. Clarke C.J. [et al.] Halometallate ionic liquids: thermal properties, decomposition pathways, and life cycle considerations / C.J. Clarke [et al.] // Green Chemistry. – 2022. – №24. – P. 5800-5812
10. Kroon M.C. [et al.] Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids / M.C. Kroon [et al.] // Thermochemica Acta. – 2007. – №465. – P. 40-47
11. Cao Y. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis / Y. Cao, T. Mu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – №53(20). – P. 8651-8664
12. Maton C. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools / C. Maton, N. D. Vos, C.V. Stevens // Chemical Society Reviews. – 2013. – №42. – P. 5963-5977
13. Xu C. Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development / C. Xu, Z. Cheng // Processes. – 2021. – №9. – P. 337-373

*Об авторах:*

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета (170002, Россия, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер. д. 35), e-mail: Zhuravlev.OE@tversu.ru. ORCID: 0000-0001-6187-4287, SPIN-код: 9807-9814, РИНЦ AuthorID: 630229.

АРЕФЬЕВ Александр Алексеевич – студент 2 курса аспирантуры, химико-технологический факультет Тверского государственного университета (170002, Россия, Тверская область, г. Тверь, Садовый пер. д. 35), e-mail: superzuckermann2000@gmail.com. ORCID: 0009-0007-7129-6194, SPIN-код: 1339-6856, РИНЦ AuthorID: 1328660.

## **Preparation and thermal stability of N-alkylpyridinium halogencadmatic ionic liquids**

**O.E. Zhuravlev, A.A. Arefev**

*Tver State University, Tver*

The synthesis of N-alkylpyridinium halogencadmatic ionic liquids has been carried out. The structure of the obtained compounds was confirmed by IR spectroscopy. Their thermal stability in the air in the temperature range of 25-600°C has been studied. The influence of the length of the alkyl chain in the cation on the thermal stability of ionic liquids has been established

**Keywords:** *halogencadmatic ionic liquids, synthesis, thermal stability, quaternary salts of pyridinium.*

Дата поступления в редакцию: 16.03.2026.

Дата принятия в печать: 20.03.2026.