

УДК 544.77.023.523

DOI: 10.26456/vtchem2026.1.14

## Синтез и термическая стабильность парамагнитных аммониевых ионных жидкостей с бромтрихлорферрат-анионом

А.Д. Кафтанов, О.Е. Журавлев

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», г. Тверь

Синтезированы парамагнитные ионные жидкости – бромтрихлорферраты (III) алкилтриэтиламмония  $[(C_2H_5)_3N-R]FeCl_3Br$ , где  $R = C_2H_5; C_4H_9; C_6H_{13}; C_8H_{17}; C_{10}H_{21}; C_{12}H_{25}$ . Все соединения охарактеризованы по данным ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Изучена их термическая стабильность на воздухе в температурном интервале от 25 до 600°C. Установлено влияние длины алкильной цепи заместителя в катионе. Для установления зависимости термической стабильности от строения аниона была исследована термическая стабильность бромидов алкилтриэтиламмония.

**Ключевые слова:** ионные жидкости, бромтрихлорферраты, термическая стабильность, соли аммония.

Ионные жидкости (ИЖ) – органические соли, состоящие из органического катиона и органического или неорганического аниона с температурой плавления до 100°C [1,2]. ИЖ обладают такими свойствами как нелетучесть и невоспламеняемость, а также термически и химически устойчивы и имеют широкое электрохимическое окно [3]. Широкий спектр доступных катионов и анионов позволяют синтезировать соединения с заданными свойствами, благодаря чему ИЖ применяются в качестве катализаторов [4,5], абсорбентов [6-8]. Высокая термическая стабильность дает возможность их использования, в качестве реакционных сред и растворителей [9,10], а также смазывающих материалов [11,12]. Хотя ИЖ и принято считать термически устойчивыми, их стабильность зависит от многих факторов, а данные о термической стабильности бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония в литературе отсутствуют.

Парамагнитные ионные жидкости (ПМИЖ) – это подкласс ИЖ, обладающий всеми характеристиками ИЖ, а также откликом на внешнее магнитное поле. Парамагнитные свойства ионных жидкостей могут варьироваться в зависимости от состава аниона и структуры катиона.

Парамагнитные ИЖ были исследованы в качестве технологических жидкостей для катализа, разложения целлюлозы, адсорбции газов, микрожидкостной обработки и экстракции [13,14]. Предложен метод, использующий парамагнитные свойства ионных жидкостей для определения плотности с помощью магнитной левитации [15]. В большинстве прикладных аспектов ПМИЖ служит в основном в качестве жидкости-носителя с магнитными свойствами. Однако потенциал стабильности при высоких температурах позволяет такие ионные жидкостей в условиях высоких температур. Эти характеристики могут способствовать широкому спектру применений этих материалов в электронике, аэрокосмической промышленности и энергетике.

### Обсуждение результатов

В ходе работы были получены новые соединения – бромтрихлорферраты алкилтриэтиламмония, строение которых было подтверждено методами ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Также была изучена их термическая стабильность на воздухе в температурном интервале от 25 до 600°C.

На рис. 1 представлены кривые потери массы бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония. Температуры разложения ( $T_{\text{разл}}$ ) изученных соединений определялись графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы.

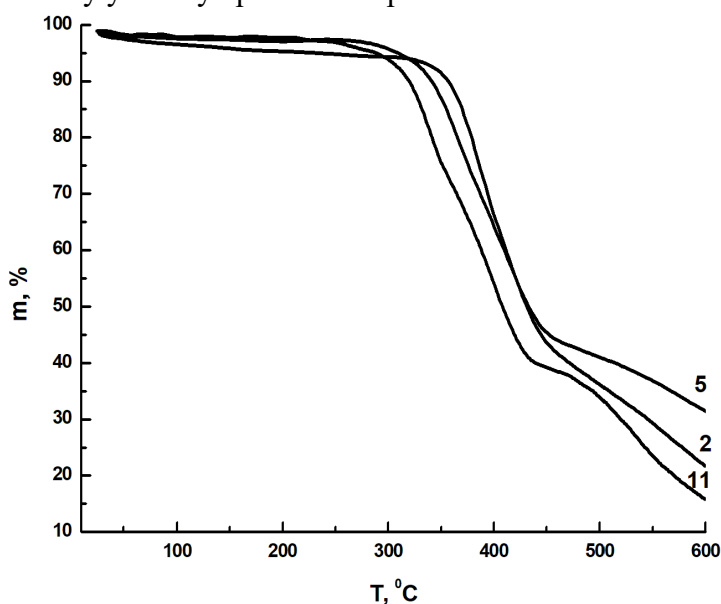


Рис. 1. Термическая стабильность бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония

Как видно из таблицы 1 и рис. 1 все бромтрихлорферраты алкилтриэтиламмония устойчивы до 300°C, наиболее термически стабильными являются соединения 1 и 3 ( $T_{\text{разл}} = 356$  и 354°C соответственно). Все полученные ИЖ разлагаются в температурном интервале от 300 до 600°C, с образованием неразложившегося остатка, исследованного ранее в работе [16].

Таблица 1

Термическая стабильность бромидов и бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония с общей формулой:  $[(C_2H_5)_3N-R]^+A^-$

№	R	A <sup>-</sup>	T <sub>разл.</sub> <sup>a</sup> , °C <sup>a</sup>	T <sub>50</sub> <sup>b</sup> , °C <sup>b</sup>	Потеря массы, % при T, °C				
					100	200	300	400	500
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	FeCl <sub>3</sub> Br	356	431	3	5	6	44	66
2		Br	281	310	2	3	32	100	100
3	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	FeCl <sub>3</sub> Br	354	433	2	2	2	34	63
4		Br	237	260	2	2	95	100	100
5	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	FeCl <sub>3</sub> Br	328	433	2	3	4	36	59
6		Br	226	252	1	2	95	100	100
7	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	FeCl <sub>3</sub> Br	307	425	2	4	8	40	61
8		Br	220	236	1	5	93	96	97
9	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	FeCl <sub>3</sub> Br	307	409	2	2	4	46	64
10		Br	223	246	1	1	96	99	100
11	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	FeCl <sub>3</sub> Br	305	408	2	2	6	46	66
12		Br	218	251	2	5	90	99	100

<sup>a</sup>T<sub>разл.</sub> – температура начала термического разложения.

<sup>b</sup>T<sub>50</sub> – температура, соответствующая 50 %-ной потере массы.

Для установления зависимости термической стабильности от природы аниона была исследована термическая стабильность бромидов алкилтриэтиламмония (Таблица 1, Рис. 2) использованных в качестве прекурсоров в синтезе. В отличие от бромтрихлорферратов разлагающихся в две стадии, бромиды разлагаются в 1 стадию в температурном интервале от 210 до 330°C, с большей скоростью и с полной потерей массы.

Во многом термостабильность ИЖ зависит от аниона, так полученные бромтрихлорферраты более термически стабильны по сравнению с исходными бромидами. Присутствие галогенид-анионов в составе ИЖ способствуют снижению термической стабильности. Главным образом это связано с их относительно высокой нуклеофильностью. При разложении протекающему по S<sub>N</sub>2 механизму, галогениды атакуют наиболее доступную алкильную группу замещенного аммония [17,18]. Кроме этого, галогенид-анионы относятся к высоко координирующим анионам, что также способствует снижению термической стабильности соединений [18]. В работах [19-

21] были исследованы ИЖ со схожим строением, которые также демонстрируют высокую термическую стабильность, сравнимую с полученными нами результатами.

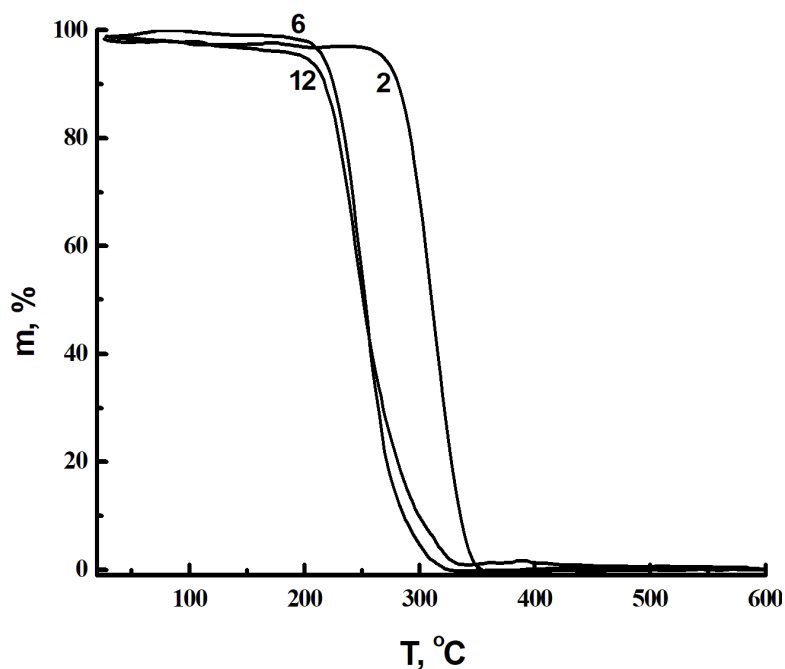


Рис. 2. Термическая стабильность бромидов алкилтриэтиламмония

Из рис. 3 видно, что в обоих случаях наблюдается тенденция к снижению термической стабильности при увеличении длины углеродной цепи заместителя в катионе. Вероятно, это связано с увеличением стабильности карбкатионов и свободных радикалов, образующихся в результате термической деструкции. Также увеличение длины цепи заместителя приводит к увеличению Ван-Дер-Ваальсовых сил и снижению межмолекулярных электростатических взаимодействий, что также приводит к снижению термостабильности [17,18].

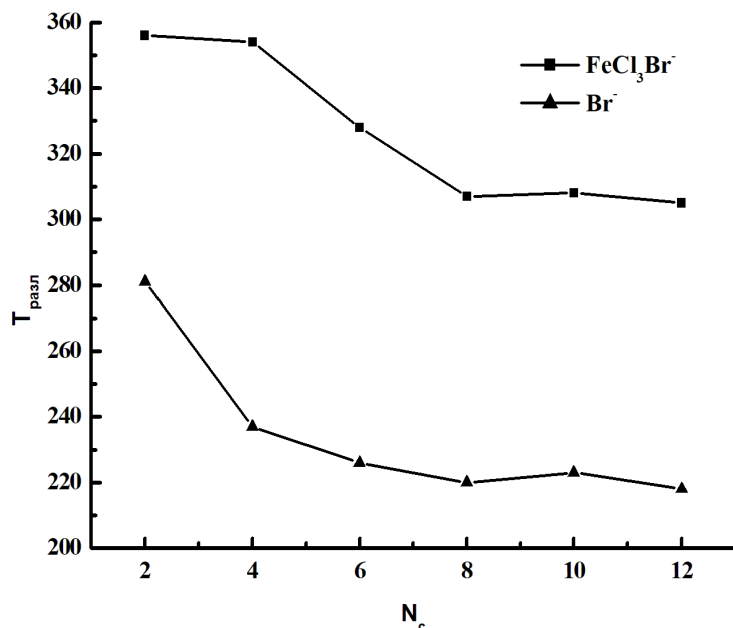


Рис. 3. Зависимость температуры начала разложения для бромидов и бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония от длины углеводородной цепи заместителя в катионе

### Экспериментальная часть

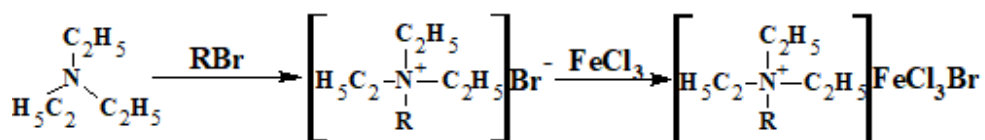
ИК-спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами KBr для жидких соединений и в таблетках KBr для твердых. Спектры поглощения в видимой области записаны на спектрофотометре СФ-56 в растворах ацетона при комнатной температуре. Длина оптического пути 1 см. Данные дифференциальной 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  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

#### Синтез бромидов алкилтриметиламмония

В круглодонной колбе на 100 мл, снабженной обратным холодильником, смешивали эквимольные количества триэтиламина и соответствующего алкилгалогенида. Время реакции составляло от 17 до 70 часов при температуре 65-70°C. Образовавшийся белый кристаллический осадок отфильтровывали, промывали сухим холодным диэтиловым эфиром, а затем сушили в вакууме в течение суток. Полученные соединения представляли собой твердые вещества белого цвета растворимые в воде и полярных органических растворителях.

*Синтез бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония*

В плоскодонной колбе смешивали горячие растворы хлорида железа (III) (0,05 моль) и соответствующего бромида алкилтриэтиламмония (0,05 моль) в ацетоне. Смесь кипятили при постоянном перемешивании в течение часа. Ацетон упаривали, затем продукт промывали сухим холодным диэтиловым эфиром и сушили в вакууме в течение суток. Все полученные бромтрихлорферраты представляли собой твердые или жидкие вещества темно-коричневого цвета растворимые в полярных растворителях. Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-спектроскопии и спектроскопии в видимой области. Общая схема синтеза представлена ниже:



где R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 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>12</sub>H<sub>25</sub>

В ИК-спектрах всех синтезированных соединений присутствуют характеристические полосы поглощения валентных колебаний С-Н связей алкильных заместителей в области 3000-2850 см<sup>-1</sup>. Спектры поглощения в видимой области (рис. 4) указывают на наличие в составе всех синтезированных соединений бромтрихлорферрат – аниона, который имеет 4 характеристические полосы поглощения при 620, 644, 665, 706, 733 нм, что согласуется с литературными данными [22].

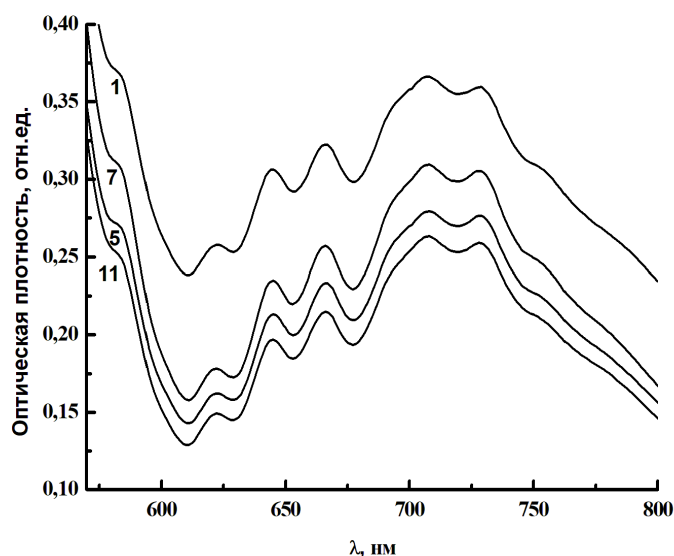


Рис. 4. Спектры в видимой области растворов бромтрихлорферратов алкилтриэтиламмония в ацетоне

### Список литературы

1. Egorova K.S.; Ananikov V.P. Fundamental Importance of Ionic Interactions in the Liquid Phase: A Review of Recent Studies of Ionic Liquids in Biomedical and Pharmaceutical Applications. *J. Mol. Liq.* 2018, № 272, P. 271–300
2. Qiao Y.; Ma W.; Theyssen N.; Chen C.; Hou Z. Temperature-Responsive Ionic Liquids: Fundamental Behaviors and Catalytic Applications. *Chem. Rev.* 2017, № 117, P. 6881–6928
3. Ghandi K. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green Sustain. Chem.* 2014, № 4, P. 44–53
4. Elhamifar D.; Kazempoor S.; Karimi B. Amine-Functionalized Ionic Liquid-Based Mesoporous Organosilica as a Highly Efficient Nanocatalyst for the Knoevenagel Condensation. *Catal. Sci. Technol.* 2016, № 6, P. 4318–4326
5. Giacalone F.; Gruttadauria M. Covalently Supported Ionic Liquid Phases: An Advanced Class of Recyclable Catalytic Systems. *Chem Cat Chem* 2016, № 8, P. 664–684
6. Wang W.; Ma X.; Grimes S.; Cai H.; Zhang M. Study on the Absorbability, Regeneration Characteristics and Thermal Stability of Ionic Liquids for VOCs Removal. *Chem. Eng. J.* 2017, № 328, P. 353–359
7. Zhang W.; Ye L.; Jiang J. CO<sub>2</sub> Capture with Complex Absorbent of Ionic Liquid, Surfactant and Water. *J. Environ. Chem. Eng.* 2015, № 3, P. 227–232

8. Faghihi-Zarandi A.; Shir Khanloo H.; Jamshidzadeh C. A New Method for Removal of Hazardous Toluene Vapor from Air Based on Ionic Liquid-Phase Adsorbent. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2019, № 16, P. 2797–2808
9. Vaishali Khokhar, Shruti Trivedi, Shreya Juneja, Komal, Siddharth Pandey, Gyandshwar K. Rao, Kamalakanta Behera and Kamal Nayan Sharma. Ionic Liquids as Solvents and/or Catalysts for Organic Synthesis. *Advances in Organic Synthesis 2023*, № 18, P. 151-189
10. Kaur N. Green Synthesis of Three- to Five-Membered O-Heterocycles Using Ionic Liquids. *Synth. Commun.* 2018, № 48, P. 1588–1613
11. Huang G.; Yu Q.; Cai M.; Zhou F.; Liu W. Investigation of the Lubricity and Antiwear Behavior of Guanidinium Ionic Liquids at High Temperature. *Tribol. Int.* 2017, № 114, P. 65–76
12. Lee J.; Yeo, C.-D.; Hu, Z.; Thalangama-Arachchige, V.D.; Kaur, J.; Quitevis, E.L.; Kumar, G.; Koh, Y.P.; Simon, S. Friction and Wear of Pd-Rich Amorphous Alloy (Pd<sub>43</sub>Cu<sub>27</sub>Ni<sub>10</sub>P<sub>20</sub>) with Ionic Liquid (IL) as Lubricant at High Temperatures. *Metals* 2019, № 9, P. 1180
13. Martinez-Palou R.; Luque R., Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feed stocks: an industrial perspective. *Energy & Environmental Science* 2014, № 7(8), P. 2414-2447
14. Joseph A.; Żyła G.; Thomas V. I.; Nair P. R.; Padmanabhan A. S.; Mathew S., Paramagnetic ionic liquids for advanced applications: A review. *Journal of Molecular Liquids* 2016, № 218, P. 319-331
15. Bwambok D. K.; Thuo M. M.; Atkinson M. B. J.; Mirica K. A.; Shapiro N. D.; Whitesides G. M., Paramagnetic Ionic Liquids for Measurements of Density Using Magnetic Levitation. *Analytical Chemistry* 2013, № 85(17), P. 8442-8447
16. Zhuravlev O.E., Karpenkov A. Yu., Karpenkov D. Yu., Voronchikhina L.I., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2015, Vol. 85, № 4, P. 882 – 888
17. Maton C.; Vos N.D.; Stevens C.V. Ionic Liquid Thermal Stabilities: Decomposition Mechanisms and Analysis Tools. *Chem. Soc. Rev.* 2013, № 42, P. 5963–5977
18. Xue Z.; Qin L.; Jiang J.; Mu T.; Gao G. Thermal, Electrochemical and Radiolytic Stabilities of Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, P. 8382-8402
19. Anham Zafar, Imtiaz-ud-Din, Robert G. Palgrave, Haji Muhammad, Sammer Yousuf, and Tim Evans, Physico-Chemical Properties of Magnetic Dicationic Ionic Liquids with Tetrahaloferrate Anions, *Chemistry Open* 2023, № 12, e202200229
20. TANG Yimei, QIN Bei, ZHANG Bo, Correlation between Structure and Thermal Properties of N-vinyl-3-alkylimidazolium Magnetic Ionic Liquids, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2020, № 35, P. 26-31

21. Kevin T. Greeson, Nicolas G. Hall, Neil D. Redeker, Jacob C. Marcischak, Laina V. Gilmore, Jerry A. Boatz, Tammy C. Le, Jeffrey R. Alston, Andrew J. Guenther, Kamran B. Ghiassi, Synthesis and properties of symmetrical N,N'- bis(alkyl)imidazolium bromotrichloroferrate(III) paramagnetic, room temperature ionic liquids with high short-term thermal stability, *Molliq.*, 2018, № 265, P. 701-710
22. Zhao Q., Herng T.S., Guo C.X., Zhao D., Ding J., and Lu X., *RSC Adv.*, 2016, Vol. 6, P. 15731 – 15734

*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. ORCID: 0000-0002-4727-9569, SPIN-код: 3348-1380, РИНЦ AuthorID: 1252255.

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – 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. ORCID: 0000-0001-6187-4287, SPIN-код: 9807-9814, РИНЦ AuthorID: 630229.

## **Synthesis and thermal stability of paramagnetic ammonium ionic liquids with bromotrichloroferrate-anion**

**A.D. Kaftanov, O.E. Zhuravlev**

*Tver State University, Tver*

Paramagnetic ionic liquids were synthesized – bromotrichloroferrates (III) of alkyltriethylammonium  $[(C_2H_5)_3N-R]FeCl_3Br$ , where R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 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>12</sub>H<sub>25</sub>. All compounds were characterized by IR spectroscopy and visible-light spectroscopy. Their thermal stability in air in the temperature range from 25 to 600 °C has been studied. The effect of the length of the alkyl chain of the substituent in the cation has been established. To establish the dependence of thermal stability on the structure of the anion, the thermal stability of alkyltriethylammonium bromides.

**Keywords:** ionic liquids, bromotrichloroferrates, thermal stability, ammonium salts.

Дата поступления в редакцию: 23.03.2026.

Дата принятия в печать: 27.03.2026.