

ПОЛУЧЕНИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ПИРИДИНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ С ТЕТРАХЛОРФЕРАТ-АНИОНОМ

© 2023 г. О. Е. Журавлев^{1,*}, А. Д. Кафтанов¹, Г. С. Юлмасов¹

¹ Тверской государственной университет, Садовый пер. 35, Тверь, 170002 Россия
*e-mail: pifchem@mail.ru

Поступило в редакцию 19 февраля 2023 г.
После доработки 4 апреля 2023 г.
Принято к печати 5 апреля 2023 г.

Изучена термическая стабильность тетрахлорферратов(III) N-алкилпиридиния общей формулы $[C_5H_5NR]FeCl_4$, где R = C₄H₉, (CH₂)₃CN, CH₂C₆H₅, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, на воздухе в интервале 25–600°C, а также термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния. Исследована эквивалентная электропроводность тетрахлорферратов(III) N-алкилпиридиния в растворе ацетонитрила при 25°C. На основе кондуктометрических данных методом Ли–Уитона рассчитаны константы ионной ассоциации K_a , предельная молярная электрическая проводимость (λ_0) и стандартная энергия Гиббса ассоциации (ΔG°) в растворах ацетонитрила.

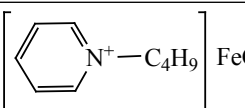
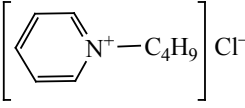
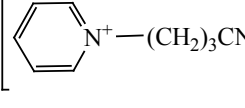
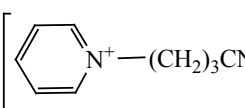
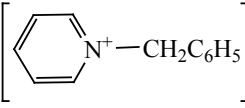
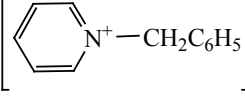
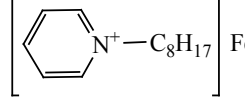
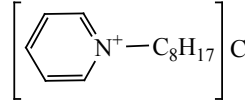
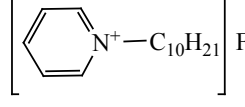
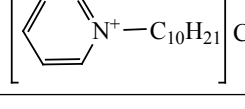
Ключевые слова: ионные жидкости, термическая стабильность, электропроводность, ассоциация, ацетонитрил

DOI: 10.31857/S0044460X2304011X, **EDN:** AUSRWJ

Ионные жидкости представляют собой интересный класс немалекулярных растворителей, состоящих из органических катионов и органических или неорганических анионов [1, 2]. Ионные жидкости обладают низкими температурами плавления и множеством физико-химических свойств, включая варьруемую вязкость, низкое давление пара при нормальных условиях, электропроводность и высокую термическую стабильность. Более того, свойства ионных жидкостей могут быть изменены путем подбора катиона и аниона в составе ионных жидкостей [3]. Эта особенность структурной модификации делает ионные жидкости привлекательными объектами для широкого спектра применения в различных областях науки и техники. Подклассом ионных жидкостей, содержащих парамагнитный фрагмент в структуре

катиона или аниона, являются магнитные ионные жидкости [4–6]. Эти соединения обладают многими свойствами, характерными для традиционных ионных жидкостей, с дополнительной характеристикой – откликом на внешнее магнитное поле. Магнитная восприимчивость таких ионных жидкостей часто используется в жидкостной экстракции [7–9] и в магнитных датчиках [10]. Магнитные ионные жидкости успешно применяются для измерения плотности с помощью магнитной левитации [11], в катализе [12, 13], для получения магнитных жидкостей [14], в качестве растворителя для целлюлозы [15]. Магнитные ионные жидкости также привлекли внимание благодаря своей низкой летучести и термостабильности, что делает их экологически безопасными и подходящими для применения при высоких температурах, напри-

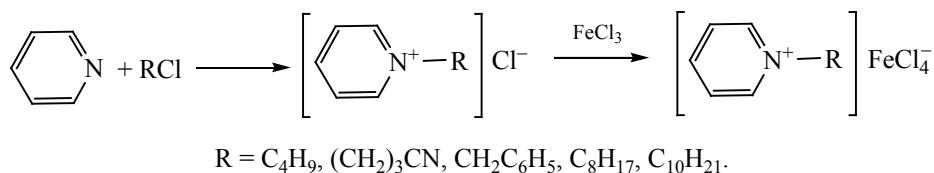
Таблица 1. Выход и физико-химические свойства хлоридов и тетрахлорферратов N-алкилпиридиния 1–10

№	Структура	M, г/моль	Выход, %	Содержание воды, мас.%	Элементный анализ, найденно/вычислено, %			ν , см ⁻¹
					C	H	N	
1	 FeCl_4^-	333.7	94	0.19	32.6/32.4	3.1/4.2	4.0/4.2	3241, 3145, 3089 (C–H _{Ar}), 2956, 2842 (C–H _{Alk}), 1640, 1510, 1491 (C–C _{Ar}), 743, 690 [δ (C–H _{Alk})]
2	 Cl^-	171.5	61	0.17	62.9/63.0	8.4/8.2	8.1/8.2	3052 (C–H _{Ar}), 2962, 2936 (C–H _{Alk}), 1633, 1487 (C–C _{Ar}), 1442, 1372 [δ (C–H _{Alk})]
3	 FeCl_4^-	344.7	88	0.18	31.6/31.4	3.3/3.2	8.2/8.1	3247, 3133, 3079 (C–H _{Ar}), 2955, 2848 (C–H _{Alk}), 2252 (C≡N), 1631, 1512, 1480 (C–C _{Ar}), 751, 688 [δ (C–H _{Alk})]
4	 Cl^-	182.5	66	0.16	59.0/59.2	6.2/6.0	15.2/15.3	3057 (C–H _{Ar}), 2943 (C–H _{Alk}), 2249 (C≡N), 1629, 1489 (C–C _{Ar}), 1438 [δ (C–H _{Alk})]
5	 FeCl_4^-	367.8	83	0.15	39.0/39.2	3.4/3.2	3.6/3.8	3059 (C–H _{Ar}), 2979 (C–H _{Alk}), 1631, 1486 (C–C _{Ar}), 1444 [δ (C–H _{Alk})]
6	 Cl^-	205.6	77	0.13	70.0/70.1	6.0/5.8	6.7/6.8	3049 (C–H _{Ar}), 2968 (C–H _{Alk}), 1631, 1448 (C–C _{Ar}), 1446 [δ (C–H _{Alk})]
7	 FeCl_4^-	389.8	86	0.19	40.0/40.1	5.9/5.6	3.4/3.6	3066 (C–H _{Ar}), 2928, 2856 (C–H _{Alk}), 1634, 1485 (C–C _{Ar}), 1455, 1377 [δ (C–H _{Alk})]
8	 Cl^-	227.6	51	0.18	68.5/68.6	9.9/9.7	6.0/6.2	3051 (C–H _{Ar}), 2927, 2856 (C–H _{Alk}), 1633, 1478 (C– C _{Ar}), 1456, 1378 [δ (C–H _{Alk})]
9	 FeCl_4^-	417.8	92	0.14	43.0/43.1	6.4/6.2	3.3/3.4	3055 (C–H _{Ar}), 2978, 2843 (C–H _{Alk}), 1648, 1515, 1458 (C–C _{Ar}), 765, 680 [δ (C–H _{Alk})]
10	 $\text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$	273.6	–	6.72	Коммерческий продукт марки ХЧ. Перекристаллизован из ацетона			

мер, в качестве растворителей для органического синтеза [16, 17] и экстракции опасных химических веществ [7]. Было показано, что как катионы, так

и анионы в составе ионных жидкостей вносят значительный вклад в их термическую стабильность. Например, установлено, что магнитные ионные

Схема 1.



жидкости на основе солей аммония обладают значительно более низкой термической стабильностью, чем магнитные ионные жидкости на основе 1,3-диалкилимидазолия [18].

Одним из факторов, ограничивающим крупномасштабное применение ионных жидкостей, является их высокая вязкость, что приводит к низкой подвижности ионов и, как следствие, понижению электропроводности. Добавление органического растворителя, такого как дихлорметан [19], γ -бутиролактон [20], пропиленкарбонат [21] или ацетонитрил [22], позволяет увеличить подвижность ионов и перенос заряда в ионных жидкостях. Изучение электропроводности таких систем, а также ион-ионных и ион-дипольных взаимодействий в смесях ионных жидкостей с органическими растворителями необходимо для достижения заданных свойств ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является изучение термической стабильности и электропроводности

растворов N-алкилпиридиниевых магнитных ионных жидкостей с тетрахлорферрат(III)-анионом. Исследованные соединения **1–10** были получены методом, описанным ранее (схема 1) [23]. Физико-химические свойства хлоридов и тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1–10** представлены в табл. 1.

Спектры поглощения в видимой области (рис. 1) указывают на наличие в составе всех магнитных ионных жидкостей **1–10** аниона FeCl₄⁻. Спектры тетрахлорферратов **1–10** имеют три характеристические полосы поглощения для аниона FeCl₄⁻ при 534, 619, 688 нм, что согласуется с литературными данными [5]. Данные полосы поглощения отсутствуют у хлорида железа(III).

Учитывая различную структуру алкильного заместителя при атоме азота в катионе N-алкилпиридиния, можно предположить, что они будут обладать различной термической стабильностью. Термодеструкция тетрахлорферратов N-алкилпи-

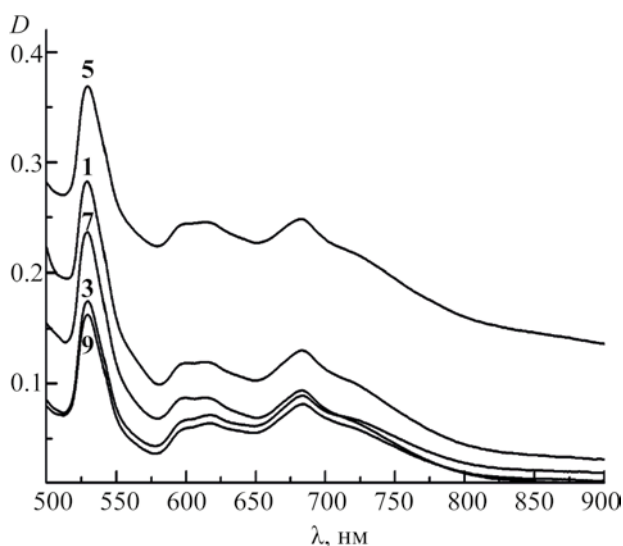


Рис. 1. Спектры поглощения в видимой области тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1, 3, 5, 7, 9**.

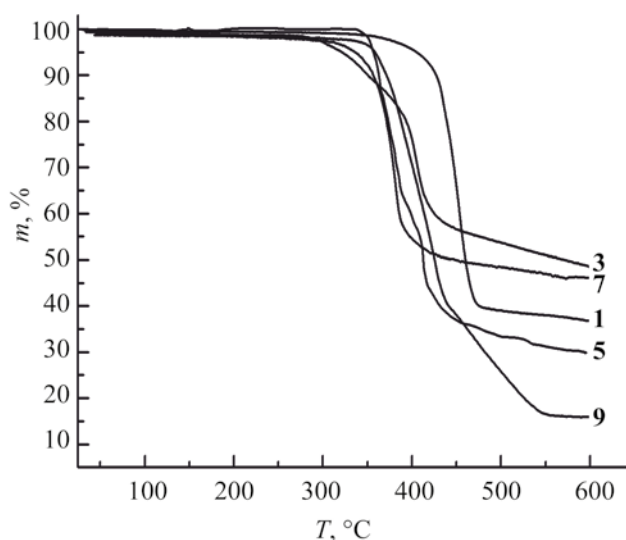


Рис. 2. Термическая стабильность тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1, 3, 5, 7, 9**.

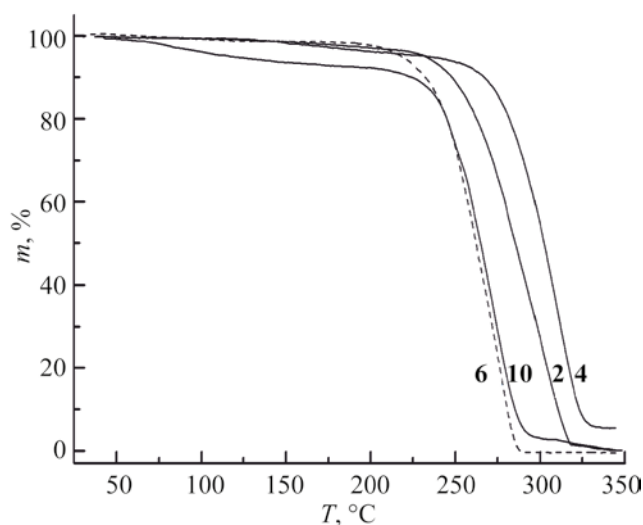


Рис. 3. Термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния 2, 4, 6, 10.

ридиния представляет собой стадийный процесс, на что указывают перегибы на кривых потери массы (рис. 2). Температуры разложения для исследуемых соединений определяли графически путем нахождения точки пересечения касательных к базовой линии и прямолинейному участку кривой потери массы. В общем случае все исследованные тетрахлорферраты N-алкилпиридиния стабильны до 300°C и постепенно разлагаются в интервале 300–600°C. При этом во всех случаях наблюдали

образование неразложившегося остатка, состав и структура которого была проанализирована нами ранее [24]. Среди тетрахлорферратов N-алкилпиридиния наибольшей термической стабильностью обладает соединение с бутильной группой, для которого наблюдается только 5% потери массы при 400°C (табл. 2). Температуры разложения для остальных изученных тетрахлорферратов лежат в интервале от 310 до 365°C.

Для установления влияния тетрахлорферрат-аниона на термическую стабильность исследованных соединений нами была изучена термическая стабильность хлоридов N-алкилпиридиния (рис. 3). Хлориды N-алкилпиридиния, как и тетрахлорферраты, обладают высокой ионностью, давление их насыщенного пара близко к нулю, поэтому потеря массы обуславливается их термической деструкцией. В отличие от тетрахлорферратов хлориды разлагаются в одну стадию с большей скоростью в интервале 250–330°C с практически полной потерей массы. Для N-децилпиридинийхлорида **10** наблюдается потеря массы при 100°C, что обусловлено, по-видимому, отщеплением кристаллизационной воды.

Температуры разложения ионных жидкостей зависят, в первую очередь, от координирующей способности аниона, причем термическая стабильность значительно ниже для высоко координирующих анионов, таких как галогены [25]. Можно

Таблица 2. Термическая стабильность тетрахлорферратов и хлоридов N-алкилпиридиния 1–10

№	R	Анион	$T_{\text{разл}}$, °C ^a	T_{50} , °C ^b	Потеря массы, %					Остаток, %
					100	200	300	400	500	
1	C ₄ H ₉	FeCl ₄ ⁻	425	460	0	0	0	5	60	36
2		Cl ⁻	258	284	0	2	71	–	–	0
3	(CH ₂) ₃ CN	FeCl ₄ ⁻	310	557	0	0	3	24	47	48
4		Cl ⁻	273	303	0	4	45	–	–	6
5	CH ₂ C ₆ H ₅	FeCl ₄ ⁻	355	413	0	0	0	41	66	29
6		Cl ⁻	234	262	0	2	98	–	–	0
7	C ₈ H ₁₇	FeCl ₄ ⁻	357	440	0	0	2	46	52	46
8		Cl ⁻	238	263	0	0	98	–	–	0
9		FeCl ₄ ⁻	365	425	0	0	3	30	74	16
10	C ₁₀ H ₂₁	Cl ⁻	240	263	3	8	97	–	–	0

^a $T_{\text{разл}}$ – температура начала термического разложения.

^b T_{50} – температура, соответствующая 50%-ной потере массы.

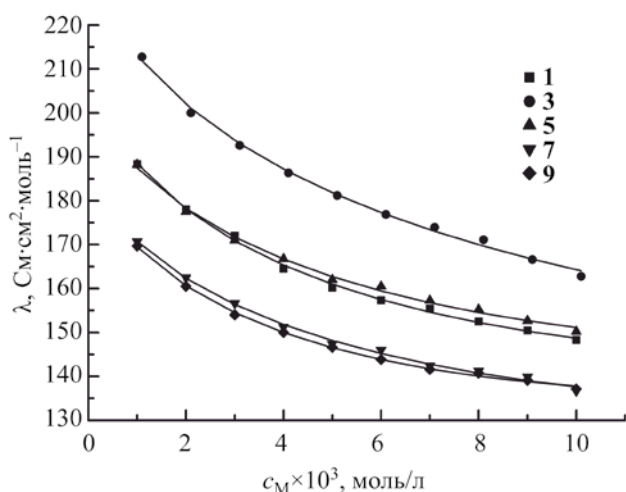


Рис. 4. Зависимости эквивалентной электропроводности растворов тетрахлорферратов N-алкилпиридиния **1, 3, 5, 7, 9** от концентрации в ацетонитриле при 25°C. Линиями обозначена теоретическая электропроводность, рассчитанная по формуле (4), точками – экспериментальные данные.

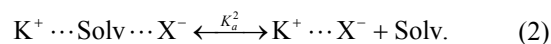
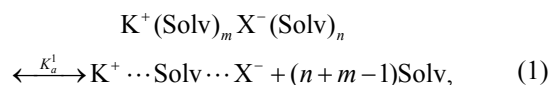
предположить, что термический распад как тетрахлорферратов, так и хлоридов N-алкилпиридиния, протекает по механизму внутримолекулярного β -элиминирования, включающему образование 5-центрового переходного состояния с непосредственным участием аниона [26]. Чем больше размер аниона, тем труднее ему участвовать в образовании переходного состояния и тем выше энергия переходного состояния. В результате процесс внутримолекулярного β -элиминирования при термическом разложении тетрахлорферратов затруднен, и тем самым наблюдается их повышенная термическая стабильность по сравнению с хлоридами N-алкилпиридиния (табл. 2). Исходя из полученных данных, видно, что природа катиона оказывает незначительное влияние на термическую стабильность как хлоридов, так и тетрахлорферратов N-алкилпиридиния. Однако стоит отметить, что при увеличении длины алкильного заместителя в катионе (от бутиронитрил- к децил-заместителю), наблюдается повышение температур разложения для тетрахлорферратов N-алкилпиридиния с 310 до 365°C. Для хлоридов такой зависимости не наблюдается.

Одним из важнейших вопросов химии ионных жидкостей является их состояние в растворах.

Ионные жидкости могут полностью или частично диссоциировать в растворах, т. е. существовать в растворах как в виде ионов, так и в виде недиссоциированных молекул. Отправной точкой для изучения процессов ассоциации в растворах является изучение концентрационной зависимости эквивалентной электропроводности. В качестве растворителя в данной работе был выбран ацетонитрил из-за его высокой электрохимической стабильности, низкой плотности и вязкости. На основе кондуктометрических измерений были построены зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации для тетрахлорферратов N-алкилпиридиния (рис. 4).

Эквивалентная электропроводность разбавленных растворов тетрахлорферратов N-алкилпиридиния при увеличении концентрации снижается (рис. 4). Значения эквивалентной электропроводности для изученных соединений лежат в интервале 135–215 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Наибольшей электропроводностью из изученных тетрахлорферратов в исследуемом диапазоне концентраций обладает тетрахлорферрат N-бутиронитрилпиридиния **3**. Растворы тетрахлорферратов N-октил- и N-децилпиридиния обладают наименьшей электропроводностью с очень близкими значениями, также как и электропроводность растворов тетрахлорферратов N-бутил- и N-бензилпиридиния.

В случае ионной ассоциации при взаимодействии ионов возможно образование новых заряженных частиц, которые вносят свой вклад в перенос заряда в растворе. В упрощенном виде процесс ассоциации ионной жидкости в растворе может быть выражен следующими равновесиями (1), (2):



Пары обоих типов будут существовать в растворе одновременно и, поскольку оба типа не являются проводниками, их нельзя различить методами кондуктометрии. Уравнение для суммарной константы ассоциации в растворе ацетонитрила будет иметь следующий вид (3):

$$K_a = \frac{[K^+ \cdots X^-] + [K^+ \cdots \text{Solv} \cdots X^-]}{[K^+ (\text{Solv})_m][X^- (\text{Solv})_n]} = K_a^1 + K_a^1 K_a^2. \quad (3)$$

Следовательно, величина K_a будет зависеть от устойчивости обоих ассоциатов $K^+ \cdots X^-$ и $K^+ \cdots \text{Solv} \cdots X^-$.

Для обработки полученных концентрационных зависимостей эквивалентной электропроводности могут быть использованы различные уравнения (Питтса, Фуосса, Онзагера, Квинта, Вилларда и др.) [27]. Выбор конкретного теоретического уравнения для обработки кондуктометрических данных достаточно субъективный, поскольку большинство этих уравнений дают очень близкие значения рассчитанных параметров. Одним из таких уравнений, достаточно хорошо описывающих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации, является уравнение Ли–Уитона [28] в редакции Петтибриджа [29], которое было использовано нами, а также авторами работы [30] для расчета констант ионной ассоциации (K_a) и предельной молярной электрической проводимости (λ_0) по экспериментальным кондуктометрическим данным:

$$\lambda = \alpha \left\{ \lambda_0 \left[1 + C_1 \beta k' + C_2 (\beta k')^2 + C_3 (\beta k')^3 \right] - \frac{\rho k'}{1+t} \left[1 + C_4 \beta k' + C_5 (\beta k')^2 + \frac{t}{12} \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь λ – молярная электропроводность электролита, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; λ_0 – предельная молярная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; α – степень диссоциации электролита; $\beta = 2q$, q – критическое расстояние Бьеррума (5), м.

$$q = \frac{[z_+ z_-] e^2}{8\pi \epsilon \epsilon_0 kT}, \quad (5)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ϵ_0 – электрическая постоянная; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура, К.

Значение параметра Дебая для $I-I$ -электролита определяется выражением (6) [29].

$$k' = 50.2901284 \times 10^8 \sqrt{\frac{\alpha c}{\epsilon T}}, \quad (6)$$

где c – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

$$\rho = \frac{Fe}{3\pi\eta_0}. \quad (7)$$

Здесь F – число Фарадея, Кл/моль; e – заряд электрона, Кл; η_0 – вязкость растворителя, Па с.

$C_n = f(k', r)$ – коэффициенты, выраженные нелинейными зависимостями [31].

$$t = k'r, \quad (8)$$

где r – параметр наибольшего сближения ионов, м.

Обработку кондуктометрических данных для нахождения искомым параметров (K_a и λ_0) проводили путем минимизации функции $\sigma(\lambda)$ [27]:

$$\sigma(\lambda) = \frac{\sum_{i=1}^n (\lambda_i^{\text{теор}} - \lambda_i^{\text{эксп}})^2}{(x-y-1)}, \quad (9)$$

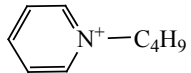
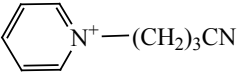
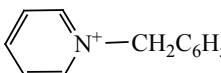
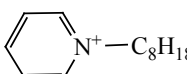
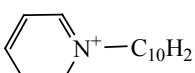
где x – число экспериментальных точек; y – число неизвестных параметров.

Стандартную энергию Гиббса ассоциации рассчитывали по формуле (10). Результаты расчетов представлены в табл. 3.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a. \quad (10)$$

При увеличении длины алкильного заместителя в катионе наблюдается снижение предельной молярной электропроводности (табл. 2). Увеличение размера катиона приводит к снижению его подвижности в растворе и, тем самым, снижается его предельная молярная электропроводность. Наибольшей предельной электропроводностью обладает *N*-бутиронитрилпиридинийтетрахлорферрат. Значения предельной электропроводности

Таблица 3. Предельные эквивалентные электропроводности (λ_0), константы ионной ассоциации (K_a), стандартные энергии Гиббса ассоциации (ΔG°) тетрахлорферратов N-алкилпиридиния при 25°C

№	Структура катиона	λ_0 , См·см ² ·моль ⁻¹	K_a , л/моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль
1		210±1	64±4	10.32±0.06
3		235±2	62±2	10.22±0.03
5		207±2	51±5	9.76±0.10
7		189±1	50±4	9.72±0.08
9		188±1	58±3	10.06±0.05

для тетрахлорферратов N-октил- и N-децилпиридиния имеют очень близкие значения и совпадают в пределах погрешности, также как и значения электропроводности для тетрахлорферратов N-бутил- и N-бензилпиридиния. Для изученных ионных жидкостей не наблюдается четкой зависимости между длиной алкильной цепи в катионе и константами ионной ассоциации. Анализируя данные по константам ионной ассоциации и стандартным энергиям Гиббса ассоциации, можно заключить, что наиболее ассоциированными в растворе ацетонитрила являются тетрахлорферраты **1** и **3**. Это может быть обусловлено меньшими размерами катионов, входящими в состав данных тетрахлорферратов по сравнению с другими изученными соединениями, что сказывается на способности их сближения в растворе с тетрахлорферрат-анионами и образования ионных ассоциатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на спектрометре ALPHA в тонкой пленке между стеклами КВг для жидких соединений и в таблетках КВг – для твердых. Спектры поглощения в видимой области записаны на спектрофотометре СФ-56 в растворе ацетонитрила. 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 ±0.1°C). Элементный анализ проводили на автоматическом приборе Hewlett-Packard 185, C,H,N-Analyser. Электропроводность растворов ионных жидкостей измерена на кондуктометре Seven Go Pro Mettler Toledo при термостатировании 25±0.1°C в ацетонитриле. Относительная погрешность измерения электропроводности составляла не более 3%. Ацетонитрил марки ЧДА предварительно сушили путем кипячения и последующей перегонки над P₄O₁₀. Чистоту ацетонитрила контролировали по значению удельной электропроводности [κ_{25} (1–3)×10⁻⁸ См·см⁻¹]. Отсутствие галогенид-ионов, которые чаще всего являются примесями в ионных жидкостях, контролировали по отрицательной пробе Бейльштейна. Все ионные жидкости сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы. Содержание примеси воды определяли методом амперометрического титрования по Фишеру. Для каждой ионной жидкости готовили серию растворов в концентрационном интервале 10⁻²–10⁻³ моль/л. Измерение электропроводности каждого раствора проводили 5 раз и находили среднее значение. Удельную электропроводность пересчитывали в эквивалентную по формуле (11).

$$\lambda = \frac{\chi \times 1000}{c_M}, \quad (11)$$

где λ – эквивалентная электропроводность, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; χ – удельная электропроводность, $\text{См}/\text{см}$; c_M – молярная концентрация раствора, $\text{моль}/\text{л}$.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Журавлев Олег Евгеньевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6187-4287>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Seddon K.R. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1997. Vol. 68. P. 351. doi 10.1002/(SICI)1097-4660(199704)68:4<351::AID-JCTB613>3.0.CO;2-4
- Hallett J.P., Welton T. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. N 5. P. 3508. doi 10.1021/cr1003248
- Carmichael A.J., Seddon K.R. // J. Phys. Org. Chem. 2000. Vol. 13. P. 591. doi 10.1002/1099-1395(200010)13:10<591::AID-POC305>3.0.CO;2-2
- Clark K.D., Nacham O., Purslow J.A., Pierson S.A., Anderson J.L. // Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 934. P. 9. doi 10.1016/j.aca.2016.06.011
- Hayashi S., Hamaguchi H. // Chem. Lett. 2004. Vol. 33. N 12. P. 1590. doi 10.1246/cl.2004.1590
- Yoshida Y., Saito G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. Vol. 12. P. 1675. doi 10.1039/B920046K
- Deng N., Li M., Zhao L., Lu C., de Rooy S.L., Warner I.M. // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 192. P. 1350. doi 10.1016/j.jhazmat.2011.06.053
- Ko N.H., Lee J.S., Huh E.S., Lee H., Jung K.D., Kim H.S., Cheong M. // Energy Fuels. 2008. Vol. 22. P. 1687. doi 10.1021/ef7007369
- Wang J., Yao H., Nie Y., Bai L., Zhang X., Li J. // Ind. Eng. Chem. Res. 2012. Vol. 51. P. 3776.
- Zhang S., Zhang Y., Wang Y., Liu S., Deng Y. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. Vol. 14. P. 5132. doi 10.1039/C2CP23675C
- Bwambok D.K., Thuo M.M., Atkinson M.B.J., Mirica K.A., Shapiro N.D., Whitesides G.M. // Anal. Chem. 2013. Vol. 85. P. 8442. doi 10.1021/ac401899u
- Bica K., Gaertner P. // Eur. J. Org. Chem. 2008. Vol. 2008. N 20. P. 3453. doi 10.1002/ejoc.200800323
- Valkenberg M.H., de Castro C., Holderich W.F. // Appl. Catal. (A). 2001. Vol. 215. P. 185. doi 10.1016/S0926-860X(01)00531-2
- Hayashi S., Saha S., Hamaguchi H. // IEEE Trans. Magn. 2006. Vol. 42. P. 12. doi 10.1109/TMAG.2005.854875
- Muraoka J., Kamiya N., Ito Y. // J. Mol. Liq. 2013. Vol. 182. P. 76. doi 10.1016/j.molliq.2013.03.012
- Tang Y., Hu X., Guan P., Lin X., Li X. // J. Phys. Org. Chem. 2014. Vol. 27. P. 498. doi 10.1002/poc.3291
- Zakrzewska M.E., Paninho A.B., Molho M.F., Nunes A.V.M., Afonso C.A.M., Rosatella A.A., Lopes J.M., Najdanovic-Visak V. // J. Chem. Thermodyn. 2013. Vol. 63. P. 123. doi 10.1016/j.jct.2013.03.014
- Nacham O., Clark K.D., Yu H., Anderson J.L. // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. P. 923. doi 10.1021/cm504202v
- Borun A., Bald A. // Ionics. 2016. Vol. 22. P. 859. doi 10.1007/s11581-015-1613-x
- Papovic S., Gadz S., Bester-rogac M., Vranes M. // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 102. P. 367. doi 10.1016/j.jct.2016.07.039
- Lam P.H., Tran A.T., Walczyk D.J., Miller A.M., Yu L. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 246. P. 215. doi 10.1016/j.molliq.2017.09.070
- Timperman L., Galiano H., Lemordant D., Anouti M. // Electrochem. Commun. 2011. Vol. 13. P. 1112. doi 10.1016/j.elecom.2011.07.010
- Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 7. С. 1086; Zhuravlev O.E., Verolainen N.V., Voronchikhina L.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2011. Vol. 84. N 7. P. 1158. doi 10.1134/S1070427211070068
- Журавлев О.Е., Карпенков А.Ю., Карпенков Д.Ю., Ворончихина Л.И. // ЖОХ. 2015. Т. 85. Вып. 4. С. 641; Zhuravlev O.E., Karpenkov A.Yu., Karpenkov D.Yu., Voronchikhina L.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 4. P. 882. doi 10.1134/S1070363215040209
- Crosthwaite J.M., Muldoon M.J., Dixon J.K., Anderson J.L., Brennecke J.F. // J. Chem. Thermodynamics. 2005. Vol. 37. P. 559. doi 10.1016/j.jct.2005.03.013
- Wyrykowski D., Maniecki T., Garda M., Styezen E., Warnke Z. // J. Therm. Anal. Calor. 2007. Vol. 90. P. 893. doi 10.1007/s1097300682079
- Сафонова Л.П., Колкер А.М. // Усп. хим. 1992. Т. 61. № 9. С. 1748; Safonova L.P., Kolker A.M. // Russ. Chem. Rev. 1992. Vol. 61. N 9. P. 959. doi 10.1070/RC1992v061n09ABEH001009
- Lee W.H., Wheaton R.J. // Ibid. 1979. Pt 2. Vol. 75. N 8. P. 1128. doi 10.1039/f29797501128

29. Pethybridge A.D., Taba S.S. // *Ibid.* 1980. Pt 1. Vol. 76. N 9. P. 368. doi 10.1039/F19807600368
30. Короткова Е.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2016. 164 с.
31. Чумак В.Л., Максимюк М.Р., Нешта Т.В., Босак Ю.С. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2013. Т. 62. № 2/5. С. 59.
32. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 5. С. 854; Zhuravlev O.E., Verolainen, N.V., Voronchikhina, L.I. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2010. Vol. 80. N 5. P. 1025. doi 10.1134/S1070363210050294

Preparation, Thermal Properties and Electrical Conductivity of Solutions of Pyridinium Ionic Liquids with Tetrachloroferrate Anion

O. E. Zhuravlev^{a,*}, A. D. Kaftanov^a, and G. S. Yulmasov^a

^a Tver State University, Tver, 170002 Russia

*e-mail: pifchem@mail.ru

Received February 19, 2023; revised April 4, 2023; accepted April 5, 2023

Thermal stability of *N*-alkylpyridinium tetrachloroferrates(III) [C₅H₅NR]FeCl₄ [R = C₄H₉, (CH₂)₃CN, CH₂C₆H₅, C₈H₁₇, C₁₀H₂₁] in air in the range of 25–600°C was studied, as well as the thermal stability of *N*-alkylpyridinium chlorides. The equivalent electrical conductivity of *N*-alkylpyridinium tetrachloroferrates(III) in acetonitrile solution at 25°C was investigated. The ionic association constants *K_a*, the limiting molar electrical conductivity (λ_0) and the standard Gibbs energy of the association (ΔG°) in acetonitrile solutions were calculated based on conductometric data by the Lee–Wheaton method.

Keywords: ionic liquids, thermal stability, electrical conductivity, association, acetonitrile