

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ БРОМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

Д. С. Фираго

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературные ионные жидкости (ИЖ) – соли с температурой плавления ниже 100°C [1]. Они привлекают внимание исследователей из-за потенциальной возможности их использования в различных областях науки и техники. Чаще всего синтез ИЖ осуществляют в две стадии (Рис. 1). На первой получают ИЖ, содержащую хлорид- или бромид-анион, а на второй – проводят реакцию обмена галогенид-аниона на другой анион. ИЖ с катионом 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]^+$) являются наиболее исследуемыми представителями данного класса.

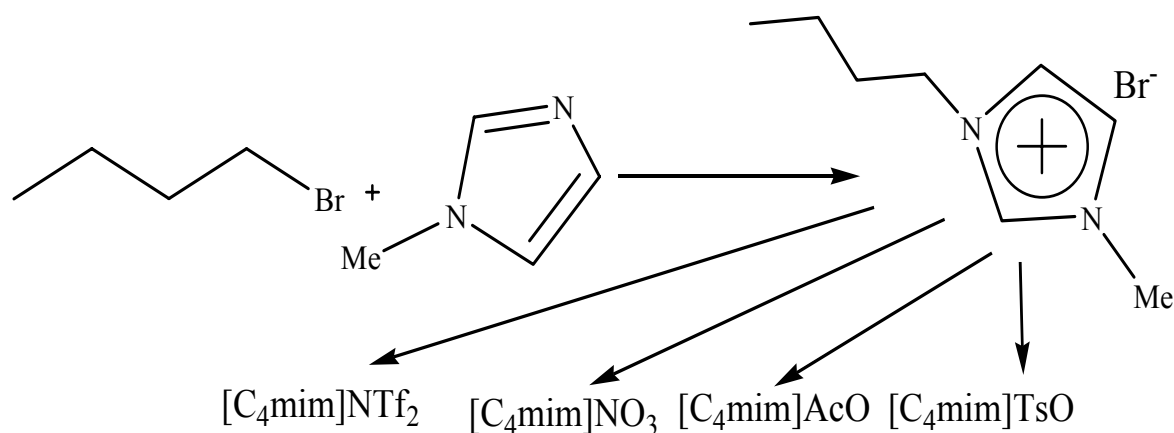


Рис. 1. Схема двухстадийного синтеза ионных жидкостей

Существует два основных способа получения $[C_4mim]Br$: непрерывный и периодический. В непрерывном способе реагенты смешивают в микрореакторе, а затем реакция идет в режиме идеального вытеснения. Большая часть вещества реагирует за <1 ч, однако степень превращения >99 % достигается за несколько суток. При использовании периодического способа, реакцию проводят в колбе с растворителем. В качестве растворителя используют метанол, ацетонитрил, ДМСО, ацетон и др. [2]

Первый способ применяется при промышленном синтезе ИЖ. Его преимуществом является высокое качество получаемого продукта, недостатком – относительно сложная аппаратура. Если необходимы небольшие (менее 1 кг) количества веществ, применяют второй способ. Его основным недостатком является сложность контроля температуры в реакционном сосуде.

Ранее на кафедре физической химии химического факультета БГУ были выполнены калориметрические измерения теплоемкости и параметров фазовых переходов бромида 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4mim]Br$) [3]. Целью настоящей работы является изучение кинетики реакции синтеза данной ИЖ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы 1-бромбутан (BuBr) чистотой 99,7 % (Acros Organics), 1-метилимидазол (mim) чистотой 99,0 % (Fluka), ацетонитрил (CH_3CN) чистотой 99,99 % (Химмед-сервис).

Непосредственное изучение кинетики для системы BuBr + mim произвести не удалось, так как происходили расслоение и разогрев реакционной смеси. Последнее обстоятельство не позволило провести реакцию в изотермическом режиме. Поэтому была выбрана система с растворителем – ацетонитрилом.

Эксперимент проводили следующим образом. В круглодонной колбе на 50 мл смешивали около 10 мл ацетонитрила и 2-15 мл BuBr. Термостатировали колбу и шприц с 1 мл mim в течение 30 минут, после чего реагенты смешивали. В ходе реакции смесь постоянно перемешивали. Для контроля степени протекания процесса из реакционной смеси отбирали пробы, разбавляли их дистиллированной водой и затем титровали mim 0,100 н азотной кислотой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным данным (массам BuBr, mim, CH_3CN , времени и объемам кислоты) производили расчет концентраций BuBr и mim, используя формулы (1) - (4):

$$m_{\text{смеси}} = m_{\text{mim}} + m_{\text{BuBr}} + m_{\text{CH}_3\text{CN}}, \quad (1)$$

где $m_{\text{смеси}}$ – масса смеси, m_{mim} , m_{BuBr} , $m_{\text{CH}_3\text{CN}}$ – массы веществ в опыте.

$$V_{\text{смеси}} = m_{\text{mim}} / \rho_{\text{mim}}^T + m_{\text{BuBr}} / \rho_{\text{BuBr}}^T + m_{\text{CH}_3\text{CN}} / \rho_{\text{CH}_3\text{CN}}^T, \quad (2)$$

где $V_{\text{смеси}}$ – объем реакционной смеси, ρ_{mim}^T , ρ_{BuBr}^T , $\rho_{\text{CH}_3\text{CN}}^T$ – плотности веществ при температуре опыта.

$$C_{\text{mim}} = \frac{V_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} m_{\text{пробы}}}{m_{\text{пробы}} V_{\text{смеси}}}, \quad (3)$$

где C_{mim} – концентрация mim, V_{H^+} – объем кислоты пошедшей на титрование пробы, C_{H^+} – концентрация кислоты, $m_{\text{пробы}}$ – масса пробы.

$$C_{\text{BuBr}} = \frac{m_{\text{BuBr}}}{M_{\text{BuBr}} V_{\text{ñi}} \text{ ãñè}} - \left(\frac{m_{\text{mim}}}{M_{\text{mim}} V_{\text{ñi}} \text{ ãñè}} - C_{\text{mim}} \right), \quad (4)$$

где C_{BuBr} – концентрация BuBr, M_{BuBr} и M_{mim} – молярные массы веществ.

Скорость химической реакции равна

$$W = -\frac{dC_{\text{mim}}}{dt} = k C_{\text{mim}}^{n_1} C_{\text{BuBr}}^{n_2}, \quad (5)$$

где W – скорость химической реакции, dC_{mim} – бесконечно малое изменение концентрации mim, dt – бесконечно малое изменение времени, k – константа скорости химической реакции (зависит от температуры), n_1 и n_2 – порядки по mim и BuBr соответственно.

Первоначально мы предположили, что n_1 и n_2 равны единице, о чем сообщалось ранее для схожих систем [2,4]. Однако после построения графика в соответствующих координатах $\ln(C_{\text{BuBr}}/C_{\text{mim}}) - t$ оказалось, что при больших степенях превращения наблюдается отклонение от линейности (Рис. 2).

Значение констант скорости при одной температуре, но при различном соотношении mim и BuBr отличались в несколько раз.

Для определения порядка по экспериментальным данным (результаты 11 опытов, более 100 экспериментальных точек) вычисляли средние скорости и концентрации в интервалах между точками. Далее по полученному набору точек строили множественную линейную регрессию, используя следующее выражение

$$\ln W = \ln A + n_1 \ln C_{\text{BuBr}} + n_2 \ln C_{\text{mim}} - E_A/RT, \quad (6)$$

где A – предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса, E_A – энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура.

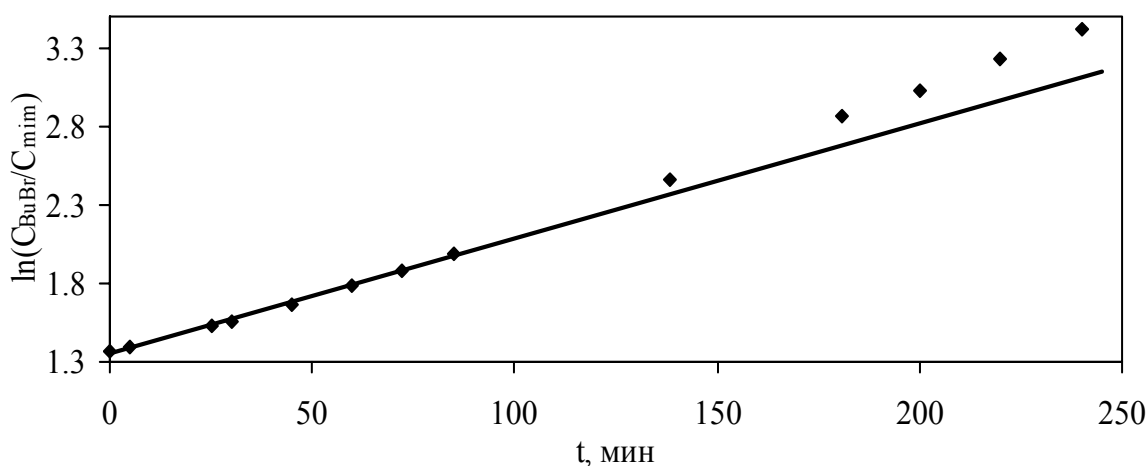


Рис. 2. Зависимость $\ln(C_{\text{BuBr}}/C_{\text{mim}})$ от t при 550C

Было установлено, что наилучшее описание экспериментальных данных для интервала концентраций mim 0,5 – 1,3 М и BuBr 1,3 – 6,0 М достигается при $n_1 = 0,19 \pm 0,02$ и $n_2 = 0,92 \pm 0,01$. Энергия активации равна $E_A = 67,2 \pm 2,1$ кДж·моль⁻¹. Полученные результаты существенно отличаются от литературных данных [2,4], что требует дальнейших исследований.

Литература

1. *Thomas Welton*. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis // *Chem. Rev.* 1999. Vol. 99. P. 2071–2083.
2. *Schleicher J. C., Scurto A. M.* Kinetics and solvent effects in the synthesis of ionic liquids: imidazolium. 1999. Vol. 11. P. 694–703.
3. *Paulechka Y. U., Kabo G. J., Blokhin A. V.* Thermodynamic properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromine ionic liquids // *J. Chem. Thermodynamics.* 2007. Vol. 39. P. 158–166.
4. *Grosse Boewing A., Jess A.* Kinetics of single- and two-phase synthesis of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Green Chem.* 2005. Vol 7. P. 230–235.