

**Автономная некоммерческая общеобразовательная
организация "Физтех-лицей"
(АНОО «Физтех-лицей» им. П.Л. Капицы)**

XX научно-практическая конференция

«Старт в инновации»

**Исследование ионных жидкостей на основе
имидазола**

Выполнили:
Коконцев М.
Прохоров А.
Рольгейзер М.
Руководитель:
Шестаков Иван Валерьевич

Московская область, г. Долгопрудный
2021 г.

Содержание:

1. Цель и задачи.....	3
2. Введение.....	4
3. История открытия ионных жидкостей.....	5
4. Анионы и катионы ионных жидкостей.....	5
5. Ход работы.....	6
1. Синтез 1-Метилимидазола.....	6
2. Синтез 1-Бутил-4-метилимидазолия бромиды.....	7
3. Синтез 1-Бутил-4-метилимидазолия бромиды.....	8
6. Итоги работы.....	8
7. Приложения.....	9
8. Литература.....	12

Цель и задачи:

Цель:

1. Определить изменение свойств ионных жидкостей и их растворов в зависимости от их концентрации и строения.

Задачи:

1. Синтезировать исходные соединения.
2. Синтезировать ряд ионных жидкостей с различными заместителями.
3. Исследовать Физические свойства ионных жидкостей и их растворов в зависимости от их концентрации и строения.

Введение:

В настоящее время ионные жидкости находят применение во многих областях: энергетика(в аккумуляторах), химия(в частности, при переработке нефти), ракетостроение(в двигателях космических аппаратов), органическом синтезе(в качестве растворителей и катализаторов), а также биотехнология(получение биологически активных систем на основе ионных жидкостей) и фармацевтика(получение биологически активных комплексов двух фармацевтически активных ионов).

Ионные жидкости не летучи и соответствуют принципам зеленой химии.

С помощью некоторых ионных жидкостей можно растворять целлюлозу, первой такой запатентованной ионной жидкостью были хлориды 1-алкилпиридиния.

Исследуются свойства 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида для переработки урана и других металлов, входящих в состав различных ядерных топлив.

Ионные жидкости применяют в солнечных батареях для накопления энергии и возможности обеспечения их работы в пасмурные дни или ночью для их более стабильной выработки электроэнергии. Примером такой ионной жидкости можно назвать 1-*n*-бутил-3-метилимидазол борфторида.

Ионные жидкости могут применяться для утилизации синтетических изделий в качестве разделителя различных пластмасс и металлов, что может помочь отказаться от сжигания мусора за счёт достижения более низких температур процессов экстракции.

Ионные жидкости могут заменить воду в качестве электролита в металл-воздушных ячейках. Они привлекательны из-за их низкого давления пара, что влечёт увеличение времени автономной работы за счет более медленного высыхания. Кроме того, ионные жидкости имеют электрохимический диапазон до 6 В (против 1,23 В для воды) поддерживая более энергонасыщенные металлы. Возможна энергоёмкость до 900-1600 ватт-часов на килограмм энергоносителя.

Перспективным также считают использование ионных жидкостей в очистке атмосферы от углекислого газа, ведь некоторые из них способны поглощать его из атмосферы.

Ионные жидкости можно применять в качестве смазки, есть мнение, что такие смазки будут более экологически чистыми чем современные.

История открытия ионных жидкостей

Вопрос о том, кто стал первооткрывателем ионных жидкостей в современном понимании этого слова остается открытым. В 1888 году вышла статья о нитрате этаноламина (т. пл. 52-55 С), авторы статьи - С. Габриэль и Дж. Вейнер. В 1914 году Павел Иванович Вальден получил нитрат этиламмония(т. пл. 12 С) - первую ионную жидкость, температура плавления которой была ниже комнатной. В 1970-х годах было предложено использовать ионные жидкости на основе алкилзамещенного имидазола с тетрагелегениевыми анионами алюминия в качестве электролита для аккумуляторов.

Обзор литературы:

Катионы

Глобально катионы в ионных жидкостях разделяются на следующие типы:

- катионы на основе аммония, фосфония и сульфония;
- пятичленные гетероциклические катионы;
- шестичленные и бензоконденсированные гетероциклические катионы;
- функционализированные катионы;
- хиральные катионы.

Ионные жидкости, плавящиеся при комнатной температуре сделаны на базе имидазольных катионов. Имидазольные катионы представляют собой 1-алкил-3-метилимидазол, а именно: 1-этил-3-метилимидазол, 1-бутил-3-метилимидазол, 1-гексил-3-метилимидазол, 1-октил-3-метилимидазол, 1-децил-3-метилимидазол, 1-додecil-3-метилимидазол. Существуют катионы на основе диметил замещенного имидазола: 1-

бутил-2,3-диметилимидазол, 1,3-ди(N,N-диметиламиноэтил)-2-метилимидазол. Также катионы делают на основе пиридина: 4-метил-N-бутилпиридин и N-октилпиридин. Фосфониевые и аммониевые катионы менее распространены, но имеют свои достоинства.

Анионы

Анионы условно можно разделить на три группы:

Анионы первого поколения - хлориды алюминия и железа и их полимеризованные формы: $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$ $[\text{FeCl}_4]^-$ $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ $[\text{AlCl}_4]^-$

Они характеризуются лабильностью и легко гидролизуются водой.

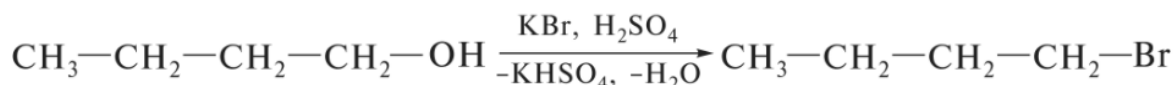
Анионы второго поколения - более широкая и разнообразная группа, ее составляют анионы, активно изучавшиеся в 1990-х годах: $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}]^-$ $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$; $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{SbF}_6]^-$ $[\text{PF}_6]^-$ Br_3^- Br^- Cl^- Их отличает устойчивость на воздухе и в водных растворах.

Анионы третьего поколения - анионы, используемые в современной практике: $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ SCN^- BR_4^- SO_4^{2-} RSO_4^- HSO_4^- PO_4^{3-} $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ $[\text{PhSO}_3]^-$

Также существуют анионы на основе алкилборанов и имидазолов, но применения они не находят

Ход работы:

1. Синтез бромбутана



В колбу налили воду (35 мл), прибавили тщательно растертый бромид калия (38.0 г), н-бутиловый спирт (23 г) и при перемешивании прилили небольшими порциями концентрированную (98%) серную кислоту (46.0 г.). Затем к колбе присоединили обратный холодильник и нагрели колбу на песчаной бане так, чтобы реакционная смесь слабо кипела. Кипячение смеси продолжали в течение 2 ч. См. приложение 1. После окончания нагревания колбу соединили насадкой Вюрца с прямым холодильником и отогнали бутилбромид в приемник с водой. Отгонку проводили до тех пор, пока маслянистые капли продукта не перестанут опускаться на дно колбы, а наоборот — начнут всплывать на поверхность воды. См. приложение 2. Отделили органический слой (нижний) от воды в делительной воронке и промыли его водой до нейтральной реакции, осушили сульфатом натрия, отфильтровывали осушитель и перегнали продукт, собирая фракцию с т. кип. 100–103 °С. Выход составил около 23 г (55%).
Справочные данные: для н-бутилбромида т. кип. 102°С, 20 nD = 1.4398

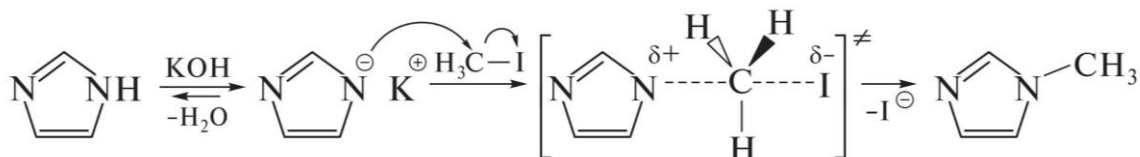
Комментарий к синтезу:

Реакция протекает как бимолекулярное нуклеофильное замещение (S_N2) гидроксигруппы в спиртах, катализируемое минеральной кислотой. В качестве нуклеофила в реакции выступает бромид-ион. Протонирование спирта минеральной кислотой на первой стадии превращает плохую уходящую группу (–ОН) в хорошую — нейтральную молекулу воды.

Замещение гидроксигрупп спиртов при действии галогенидов щелочных металлов (KBr) в присутствии серной кислоты нередко сопровождается различными побочными реакциями с образованием продуктов дегидратации диалкиловых эфиров и алкилсульфатов.

По методике, аналогичной получению бутилбромида, синтезируют и другие алкилбромиды. Реагенты берут в тех же мольных соотношениях.

2. Синтез 1-Метилимидазола



В фарфоровом стакане растворили гидроксид калия (111,7 г) в воде (93 мл). Раствор охладили до комнатной температуры и перелили в круглодонную колбу, затем при перемешивании в эту колбу прибавили ацетон (270 мл) и имидазол (37,23 г), после чего охладили до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при перемешивании из капельной воронки в течение 15 мин к нему прибавляли по каплям метилиодид (29,4 мл). См. приложение 3. После прибавления метилиодида охлаждающую баню убрали и перемешивали реакционную смесь 1 ч при комнатной температуре на магнитной мешалке. См. приложение 4. Смесь перенесли в делительную воронку, органический слой (верхний) отделили, а водный экстрагировали ацетоном (дважды по 56 мл). Экстракты перенесли к отделённому органическому слою. К колбе насадкой Кляйзена присоединили прямой холодильник и перегнали продукт в вакууме, собирая фракцию, кипящую при $128\text{--}132\text{ }^{\circ}\text{C}$ (15 мм рт. ст.). Выход 1-метилимидазола составил 28,332 г (63%).

Справочные данные: т. кип. $198\text{ }^{\circ}\text{C}$, $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2 мм рт. ст.),
 $20\text{ nD} = 1,4970$.

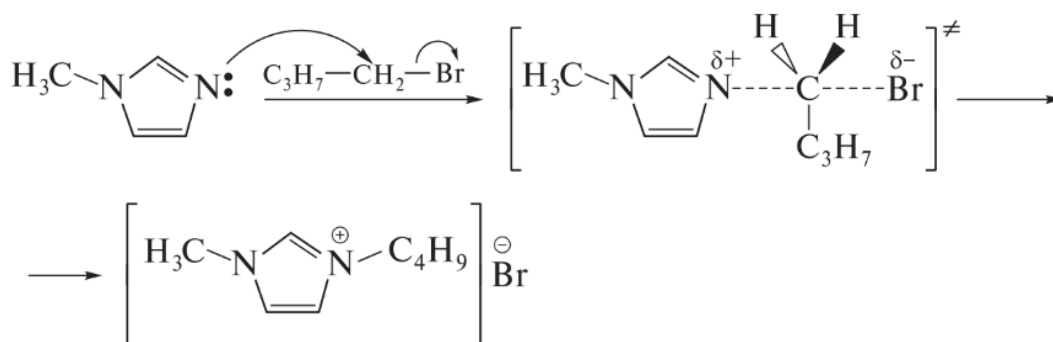
Комментарий к синтезу:

N-Алкилирование азотсодержащих гетероциклов обычно проводят в присутствии оснований — гидроксидов или алкоксидов щелочных металлов, гидроксида или амида натрия. Под действием основания N–H-связь ионизируется, что приводит к повышению нуклеофильных свойств гетероатома. Поэтому соли азотсодержащих гетероциклов легко реагируют с электрофильными агентами. Реакция алкилирования протекает по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.

3. Синтез 1-Бутил-4-метилимидазолия бромид

В колбу налили дистиллированную воду (1.9 мл),

1-метилимидазол (2 г) и бромбутан (2.6 мл), присоединили к колбе обратный холодильник и кипятили смесь при перемешивании 1.5 ч. См. приложение 5,6. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры.



Итоги работы:

На данный момент мы получили часть необходимых веществ для синтеза ионных жидкостей: N-метилимидазол, 4-бутил-1-метилимидазол и n-бутилбромид.

В дальнейшем мы будем синтезировать другие алкилпроизводные метилимидазола, а именно: 4-гексил-1-метилимидазол, 4-октил-1-метилимидазол, 4-децил-1-метилимидазол и изучать их вязкость и электропроводность. По результатам исследований мы выявим закономерность между свойствами ионных жидкостей от длины алкильного радикала.

Приложения

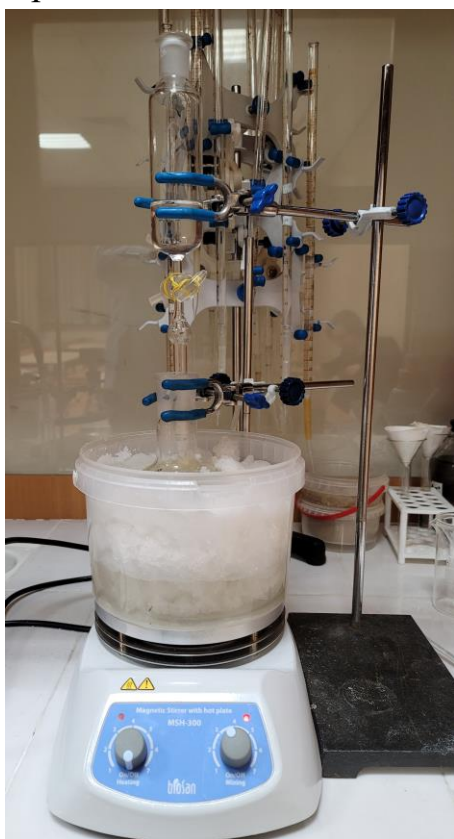
Приложение 1: установка для синтеза н-бутилбромида



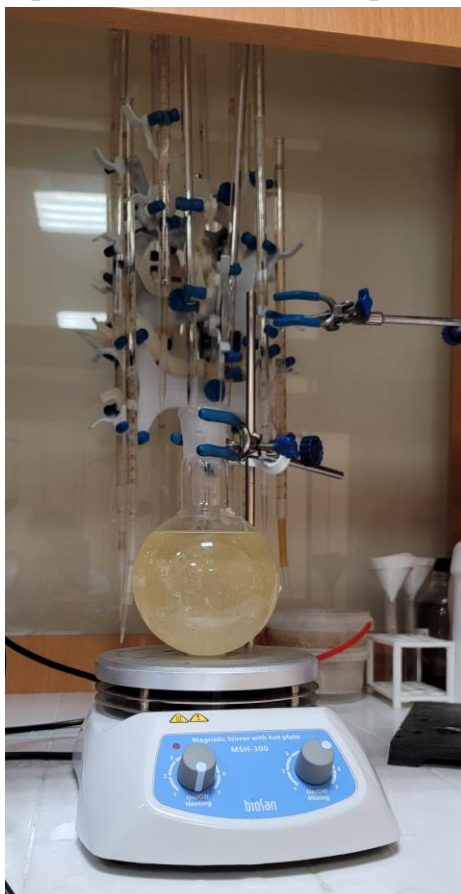
Приложение 2: установка для перегонки н-бутилбромида



Приложение 3: охлаждающая баня



Приложение 4: метилирование имидазола



Приложения 5,6: бутилирование 1-метилимидазола



Литература:

1. F. Postleb; D. Stefanik; H. Seifert; R. Giernoth: "BIOncic Liquids: Imidazolium-based Ionic Liquids with Antimicrobial Activity". DOI: 10.5560/znb.2013-3150
2. X. Li, J. Zhao, Q. Li, L. Wang, S. C. Tsang(2007): "Ultrasonic chemical oxidative degradations of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids and their mechanistic elucidations".
3. I. Minami(2009): "Ionic Liquids in Tribology". DOI: 10.3390/molecules14062286
4. M. T. Mota-Martinez, M. Althuluth, A. Berrouk, M. C. Kroon, Cor J. Petersab(2014): "High pressure phase equilibria of binary mixtures of light hydrocarbons in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate". DOI: 10.1016/j.fluid.2013.09.015
5. S.H.Barghia, M.Adibib, D.Rashtchiana(2010): "An experimental study on permeability, diffusivity, and selectivity of CO₂ and CH₄ through [bmim][PF₆] ionic liquid supported on an alumina membrane: Investigation of temperature fluctuations effects". DOI: 10.1016/j.memsci.2010.06.047
6. Травень В.Ф., Щекотихин А.Е. Практикум по органической химии - 2014 год
7. M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm(2004): "Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited". DOI: 10.1016/j.tca.2003.08.022.
8. K. J. Frazer, D. R. MacFarlane(2009): "Phosphonium-Based Ionic Liquids: An Overview". DOI: 10.1071/ch08558
9. Richard P. Swatloski, Scott K. Spear, John D. Holbrey, Robin D. Rogers (2002): "Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids". DOI: 10.1021/ja025790m.
10. Freemantle, Michael (2009). "An Introduction to Ionic Liquids". Royal Society of Chemistry. ISBN 978-1-84755-161-0.
11. Thomas Welton (1999). "Room-Temperature Ionic Liquids". DOI: 10.1021/cr980032t.