

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Белорусский государственный педагогический университет
имени Максима Танка»

ВОПРОСЫ ЕСТЕСТВОЗНАНИЯ

Сборник научных статей

Основан в 2008 году

ВЫПУСК 4

Минск 2009

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

УДК 5(082)

В сборнике излагаются данные исследований в области биологии, географии, методики преподавания естественнонаучных дисциплин.

Адресуется научным сотрудникам, аспирантам, магистрам и студентам, занимающимся вопросами естествознания.

Главный редактор:

М.Г. Ясовеев, доктор геолого-минералогических наук, профессор

Редколлегия:

В.Н. Киселёв, доктор географических наук, профессор

И. М. Степанович, доктор биологических наук

А.Т. Федорук, доктор биологических наук, профессор

Г.К. Хурсевич, доктор биологических наук

Н.В. Науменко, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент

Ф.Ф. Лахвич, кандидат химических наук, доцент (ответственный редактор)

Т.А. Бонина, кандидат химических наук

© УО "Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка"

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

19. Wang, Y. Novel Bronsted acidic ionic liquids based on benzimidazolium cation: Synthesis and catalyzed acetalization of aromatic aldehydes with diols / Y. Wang, D. Jiang, L. Dai // *Catalysis Communications*. – 2008. – 9. – P. 2475–2480.
20. Joseph, T. Bronsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification / T. Joseph, S. Sahoo, S.B. Halligudi // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – 234. – P. 107–110.
21. Microwave accelerated preparation of [bmim][HSC4] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarins / V. Singh [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2005. – 6. – P. 57–60.
22. Novel Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Use as Dual Solvent-Catalysts / A.C. Cole [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – 124(21). – P. 5962–5963.
23. Novel Bronsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification / J. Gu [et al.] // *Catal. Commun.* – 2004. – 5. – P. 473–477.
24. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by Bronsted acidic imidazolium salts / J. Gu [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. – 225. – P. 27–31.
25. Catalyzed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media / J. Fraga-Dubreuil [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2002. – 3. – P. 185–190.
26. Bronsted Acidic Ionic Liquids and Their Zwitterions: Synthesis, Characterization and pK_a Determination / Z. Fei [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2004. – 10. – P. 4886–4893.
27. Synthesis and Characterization of Task-Specific Ionic Liquids Possessing Two Bronsted Acid Sites / D. Liu [et al.] // *Synthetic Communications*. – 2007. – 37. – P. 759–766.
28. X. H. Li, W. G. Geng, L. F. Wang, 200510032689. X, 2005.
29. W. G. Geng, X. H. Li, L. F. Wang, *Acta Phys.-Chim. Sin.* – 2006. – 22. – P. 230.
30. Bronsted acidic ionic liquids as novel catalysts for Prins reaction / W. Wang [et al.] // *Catalysis Commn.* – 2008. – 9. – P. 337–41.

УДК 547

СИНТЕЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО НАГРЕВА

А.Н. Требенюк, А.В. Протас, М.А. Сеирискина, Я.А. Солохова, Е.Б. Окаев
(работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, грант X09M – 115)

ВВЕДЕНИЕ

Ионными жидкостями (ИЖ) в строгом смысле слова считаются вещества, имеющие ионное строение и находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре. Однако в литературе этот термин часто трактуется расширительно, и к ИЖ причисляют ионные соединения с температурой плавления до 100 °С. Такие вещества уже зарекомендовали себя как перспективные во многих отношениях среды. Одним из главных направлений их использования является лабораторный и промышленный органический синтез, где они нашли широкое применение в качестве высокополярных растворителей, катализаторов и каталитических сред [1–4]. Методы синтеза ионных жидкостей особенно тщательно разрабатываются в последние годы в рамках нового направления – так называемой «Зеленой химии». Число публикаций в этой области стремительно растет [5].

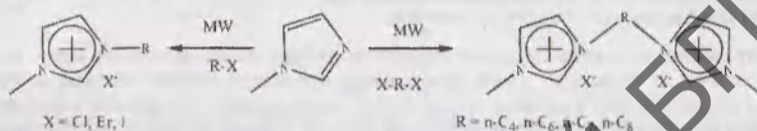
Микроволновое излучение (МВИ, MW), все больше вытесняющее традиционные методы нагревания и активации химических реакций, в настоящее время широко используется как для пробоподготовки и сушки образцов [6–7], так и в неорганическом [8] и органическом синтезе [9]. Уникальной особенностью МВИ является то, что вещество нагревается не с поверхности, как при использовании других способов, а во всем объеме.

Все применяемые в химической практике источники МВИ можно разделить на моно-модовые и мультимодовые [10], по количеству стоячих волн (или мод), образующихся в камере для разогрева. Обычные бытовые микроволновые печи с этой точки зрения являются мультимодовыми системами. Мономодовые источники МВИ, выпускающиеся специально для исследовательских целей, значительно более дорогостоящи и широкого распространения пока не получили, вследствие чего мультимодовые источники продолжают активно применяться на практике.

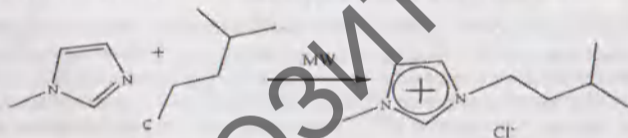
Задачами настоящего исследования были анализ и обобщение данных об использовании микроволнового излучения в синтезе ионных жидкостей, оптимизация метода синтеза имидазольных ионных жидкостей с использованием микроволнового нагрева в условиях немодифицированной бытовой микроволновой печи, выявление преимуществ и недостатков данного метода синтеза, разработка предложений для повышения его эффективности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данных об использовании микроволнового излучения при синтезе ионных жидкостей немного [11-17], однако имеющаяся информация свидетельствует о перспективности дальнейшего изучения данного способа нагрева при получении ИЖ. В работах [11-12] сообщают о синтезе ряда имидазольных ионных жидкостей в условиях немодифицированной микроволновой печи по схеме 1:

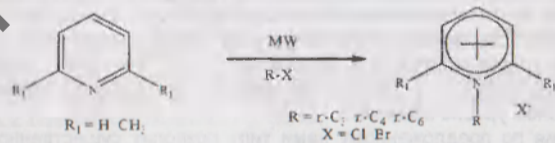


Главное преимущество данного метода выражается в сокращении времени протекания реакции с традиционных 3-5 часов (при выходах 53-95%) в аналогичных реакциях при термическом нагреве [12] до нескольких минут при микроволновом нагреве. Однако данный метод требует избытка одного из реагентов. Кроме того синтез проводится в открытой системе, что делает его малоприменимым для средне- и крупномасштабных синтезов по причине потери легколетучих компонентов из реакционной смеси. Об этом недостатке сообщалось также в работах [13-14], посвященных исследованию влияния микроволнового нагрева на процесс синтеза ионной жидкости хлорида 1-изоамил-3-метилимидазолия в условиях немодифицированной домашней микроволновой печи без растворителя в открытой системе по схеме 2:



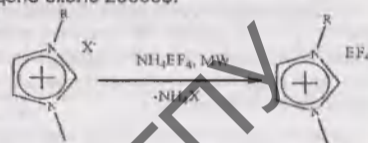
В качестве исходных веществ авторами использовались 2 ммоль (6,56 г) 1-метилимидазола и 2,2 ммоль (9,4 г) изоамил хлорида. Синтез проводился в немодифицированной бытовой микроволновой печи «LG-MS-2042W» в открытой системе, что в итоге привело к снижению выхода продукта из-за летучести исходных компонентов.

Решить данную проблему предложили в работе [15], посвященной получению ИЖ на основе пиридина, 2,6-диметилпиридина и 1-метилимидазола взаимодействием с различными галогенными алкилами по схеме 3:



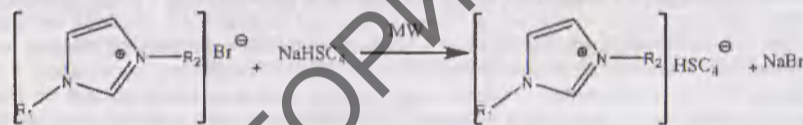
Авторы сообщают об эффективности использования микроволнового реактора закрытого типа MARS 5 производства компании CEM, который позволяет контролировать температуру реакционной смеси и давление в камере. Однако препятствием для широкого использования подобных систем является их высокая стоимость. Аналогичную упомянутую выше микроволновую систему для органического синтеза DISCOVER производства компании CEM (с использованием фокусированного микроволнового излучения) в Республике Беларусь официальные поставщики предлагают по цене около 20000\$.

Для превращения ионных жидкостей с галогенид-анионом в борфторидные ИЖ был разработан метод синтеза путем замены аниона, при котором смесь галогенидов имидазолия и тетрафторбората аммония облучалась в немодифицированной домашней микроволновой печи [16] по схеме 4:



Этот метод не нуждается в растворителях и требует только нескольких минут воздействия, в отличие от нескольких часов, необходимых при использовании обычных методов, которые требуют большого избытка органического растворителя или дорогих серебряных солей, либо водного раствора тетрафторборной кислоты, которая является неустойчивой.

Интересный способ замены катиона при синтезе протонной ионной жидкости предложен в работе [17], в которой использование микроволнового излучения без растворителя позволило сократить время реакции до 20 сек при выходе 92% (схема 5).



ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

Анализ литературных данных показывает, что изучение влияния микроволнового нагрева при синтезе ионных жидкостей пошло по двум направлениям. Во-первых, изучаются реакции алкилирования производных имидазолия и пиридиния неразветвленными алкилгалогенидами. Во-вторых, исследуется влияние МВИ в реакциях замены (метатезиса) галогенид-анионов на другие анионы при синтезе ИЖ. Применение немодифицированных мультимодовых микроволновых печей показало свою эффективность в ряде исследований, однако их применение связано с рядом трудностей. Это, прежде всего, потери при проведении синтезов в открытых сосудах, чего можно избежать применением специальных сосудов закрытого типа, выдерживающих большое давление, однако они дороги, либо ампул, что приведет к значительным неудобствам в ходе работы. Выход нам кажется в другом, а именно в технической модернизации домашней печи (рисунок 1).

Подобная модернизация решит проблему потери летучих компонентов, использование ИЖ-термометра позволит системно отслеживать температуру реакционной смеси. В качестве опытной для экспериментов целесообразно подбирать домашнюю микроволновую печь с максимальным количеством ступеней регулировки мощности МВИ, а также с наличием минимального уровня мощности на уровне 120-240 Вт, так как в работе [18] показано, что наибольшее КПД подобных установок наблюдается при работе с образцами большей массы на минимальном уровне мощности.

Модернизация по предложенному нами типу позволит существенно повысить эффективность применения мультимодовых домашних микроволновых печей при проведении органических синтезов без существенного повышения стоимости микроволновой установки.

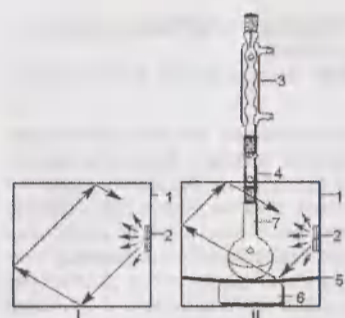


Рисунок 1. Характер распределения мод:
 I – в мультимодовой домашней микроволновой печи;
 II – в модифицированной мультимодовой домашней микроволновой печи.
 1-корпус, 2-магнетрон, 3-обратный холодильник, 4-переходник с защитой, 5- съемный дополнительный отрагатель, 6- магнитная мешалка, 7- колба.

ЛИТЕРАТУРА

1. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis // *Chem. Rev.* – 2004. – Vol. 99. – P. 2071-83.
2. Olivier-Bourbigou, H. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions // H. Olivier-Bourbigou, L. Magna // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* – 2002. – Vol. 182-183. – P. 419-437.
3. Бородкин, Г.И. Электрофильные реакции ароматических и гетероароматических соединений в ионных жидкостях / Г.И. Бородкин, В.Г. Шубин // *Журнал органической химии.* – 2008. – Т. 42, Вып. 12. – С. 1761-1783.
4. Earle, M. J. Ionic liquids. Green solvents for the future / M.J. Earle, K.B. Seddon // *Pure Appl. Chem.* – 2000. – Vol. 72, № 7. – P. 1391-1398.
5. Кустов, Л.М. И.П. Белецкая «Green Chemistry» – новое мышление // *Рос. хим. ж.* – 2004. – XLVIII, №6. С. 3-12.
6. Кингстон, Г.М. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Г.М. Кингстон, Л.Б. Джесси; под ред. Г.М. Кингстона. – М.: Мир, 1991. – 334 с.
7. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева / И.В. Кубракова [и др.] // *Методы и объекты химического анализа.* – 2006. – Том 1. – №1. – С. 27-34.
8. Бердонос, С.С. Микроволновая химия / С.С. Бердонос // *Соросовский образовательный журнал.* – 2001. – Том 7. – №1. – С. 32-38.
9. Kappe, C.O. Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2004. – Vol. 43. – P. 6250-6284.
10. Шавшукова, С.Ю. Интенсификация химических процессов воздействием микроволнового излучения; автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук. 07.00.13; 02.00.13 / С.Ю. Шавшукова; НИИРеактив. – Уфа, 2003. – 24 с.
11. Varma, R.S. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves / R.S. Varma, V.V. Nambodiri // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 643-644.
12. Varma, R.S. Solvent-free preparation of ionic liquids using a household microwave oven / R.S. Varma, V.V. Nambodiri // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol. 73, № 8. – P. 1309-1313.
13. Требенюк, А.Н. Получение ионных жидкостей в открытой системе в условиях микроволнового нагрева // *Актуальные проблемы современной науки: сб. науч. работ / редкол. Бушлык [и инш.]. – Минск: БДПУ, 2009. – С. 107-108.*
14. Синтез ионных жидкостей в условиях немодифицированной микроволновой печи / А.Н. Требенюк [и др.] // *Сб. науч. ст. Бел. гос. пед. ун-т им. М. Танка. – Минск, 2008. – Вып. 2: Вопросы естествознания. – С. 158-160.*
15. Bhushan N. Khadikar. Microwave assisted synthesis of room temperature ionic liquid precursor quaternary salts in closed vessel / Bhushan M. Khadikar, Geeta L. Rebeiro // *Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (EC-SOC-5)* [Electronic resource], <http://www.mdpl.org/ecsoc-5.htm>, 1-30 September 2001.
16. Nambodiri, V.V. An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves / V.V. Nambodiri, R.S. Varma // *Tetrahedron Letters.* – 2002. – Vol. 43. – P. 5381-5383.
17. Microwave accelerated preparation of [bmim][HSO₄] ionic liquid: an acid catalyst for improved synthesis of coumarins / V. Singh [et al] // *Catalysis Communications.* – 2005. – Vol. 6. – P. 57-60.
18. Влияние различных факторов на эффективность нагревания водных растворов действием микроволнового излучения в мультимодовой системе / Е.Б. Окаев [и др.] // *Сб. науч. ст. (Бел. гос. пед. ун-т им. М. Танка. – Минск, 2008. – Вып. 2: Вопросы естествознания. – С. 153-158.*