

УДК 501
ББК 20
В74

Главный редактор

М.Г. Ясовеев доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующий кафедрой экономической географии и охраны природы БГПУ

Отвественный редактор

Т.А. Бонина кандидат химических наук, доцент кафедры общей биологии БГПУ

Редакционная коллегия:

В.Н. Киселев доктор географических наук, профессор кафедры физической географии БГПУ;

В.Б. Кадацкий доктор географических наук, профессор кафедры физической географии БГПУ;

А.Т. Федорук доктор биологических наук, профессор кафедры общей биологии БГПУ;

Н.В. Науменко кандидат сельскохозяйственных наук, доцент, декан факультета естествознания БГПУ;

А.В. Деревинский кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры ботаники и основ сельского хозяйства БГПУ;

Г.И. Литвинюк кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий кафедрой физической географии БГПУ;

Н.Д. Лисов кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой ботаники и основ сельского хозяйства БГПУ;

А.В. Хандогий кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой зоологии БГПУ;

В.В. Маерищев кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедрой общей биологии БГПУ;

Ф.Ф. Лахвич кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии БГПУ.

В74

Вопросы естествознания. сборник научных статей. Выпуск 5 / глав. ред. М.Г. Ясовеев, Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка. – Минск: Право и экономика, 2010. – 128 с.
ISBN 978-985-442-820-8.

В сборнике представлены экспериментальные данные исследований в области биологии, географии, экологии, химии, валеологии, анатомии. Актуализируются проблемы в сфере новейших разработок по естественнонаучным дисциплинам.

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

УДК 501
ББК20

ISBN 978-985-442-820-8

© Учреждение образования «Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка», 2010
© Оформление. ИООО «Право и экономика», 2010

бурн
проя
разви
коле
усло
верс
цело

ляет
обра
куль
души
гогич
лист

позв
куль
даго
вани
Хара
стви
и со
полн

фек
сион
студ
ном

овла
иссл
част
став
тере
ских
сах
прик
фак

перхлората 2-(4-метоксифенил) нафтопирилия (VIII) 65%, т.пл. 255-257 °С. Спектр ПМР : 3,40(3 Н,с); 7,32-10,20 (12 Н,м).

Перхлорат 2-(4-дифенил)нафтопирилия(IX), выход 71%, т.пл. 272- 274 °С. Спектр ПМР: 7,34-10,24 (17 Н,с).

Получение тетрафторборатов 2-арилнафтопирилия(X,XI):

1 ммоль гидропероксида (II,IV) и 0,2 г β-нафтола растворяют в 15 мл уксусной кислоты и добавляют 2 мл борфтористоводородной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и кристаллизуют из уксусной кислоты. Выход тетрафторбората 2-(4-метоксифенил) нафтопирилия(X) 62%, т.пл. 204-205 °С. Спектр ПМР 3,40 (3 Н,с); 7,48-10,40 (12 Н,м). Тетрафторборат 2-(4-дифенил) нафтопирилия (XI): выход 64%, т.пл. 218-220 С. Спектр ПМР: 7,50-10,51(17 Н,м).

Литература

1. Рахимов А.И. Химия и технология органических перекисных соединений. -М.: Химия, 1979.
2. Asami T., Takahashi N., Yoshida S. Conjugated Enamino Compounds a New Molecular Probe for the Mechanism of Photosynthetic Electron Transport// *Argic.Biol.Chem*-1986.-Vol.50.-P.751-757.
3. Новиков Л.С., Меженцев В.А., Тищенко И.Г. О реакции ацилвинилгидропероксидов с аминами// *ЖОрХ*-1979-Т.XV.Вып.10.-С.2221-2222.
4. Новиков Л.С. Синтез и трансформация некоторых природных перекисдов// *Изучение, охрана и использование биоразнообразия растений и животных: Сб. науч. ст. преп. фак. естеств. БГТУ им.М.Танка -Минск ИООО "Право и экономика"* 2009.-С.91-94.
5. Тищенко И.Г., Меженцев В.А., Степин С.Г., Новиков Л.С. γ-Перацетаты непредельных кетонов// *Вестн АН БССР. Сер.хим.наук*-1987-№5-С.40-44.
6. Дорофеев Г.Н., Садекова Е.И., Кузнецов Е.В. Препаративная химия пирильных солей.-Ростов:РГУ.-1972.
7. Новиков Л.С., Лужьянова В.В. Синтез тетразамещенных солей пирилия на основе β,γ-непредельных 1,5-дикетон// *Вопросы естествознания: Сб. науч. ст. -Минск БГТУ*, 2009, вып.4.-С.87-88.
8. Рыбинская М.И., Несмеянов А.Н., Кочетков Н.К. β-Кетовинилирование// *Усп.хим.*-1969.-Т.38, вып.6.-С. 961-1008.

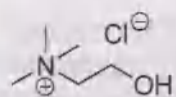
Получение и свойства новой глубокоэвтектической системы хлорид тетраэтиламмония – бензойная кислота

*Д.К.Макарчук, 4 курс, Д.А.Кулемин, А.Н.Федоркевич
научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Е.Б.Окаев*

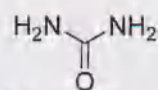
ВВЕДЕНИЕ

В современной химической науке всё большее внимание уделяется сохранению и защите окружающей среды, поиску более экологически безопасных альтернатив для существующих химических реагентов и процессов. В рамках этой научной концепции, получившей название «зеленая химия», с конца 80-х годов XX столетия активно развивается такое направление, как создание новых растворителей для лабораторного и промышленного органического синтеза. Такие растворители должны превосходить традиционные по эффективности и безопасности работы с ними, а также не должны оказывать вредного воздействия на окружающую среду. Среди них в первую очередь надо назвать ионные жидкости, а также открытую в 2002 году их разновидность – глубокоэвтектические смеси или просто *глубокие эвтектики* [1].

При смешивании двух веществ образуется система с температурой плавления, как правило, значительно меньшей, чем температуры плавления исходных веществ. В зависимости от количественного соотношения исходных веществ, образуется целый ряд расплавов с различными температурами плавления. Композицию такого состава, который отвечает максимальному понижению температуры, называют *эвтектикой*. Обычно эвтектику относят к числу «глубоких», если ее температура плавления ниже на 100°С или более, чем температуры плавления любого из индивидуальных компонентов; при этом не имеет значения, из каких именно компонентов состоит данная смесь. Однако в химической литературе последних лет название «глубокие эвтектики» закрепилось за конкретным видом систем – ионно-молекулярными композициями с особыми свойствами. Исторически первой ГЭ была смесь холинхлорида (т.пл. 302°С) и мочевины (т.пл. 133°С) в массовом отношении 2:1 [1, 2]. Эта смесь имела температуру плавления 12°С.



Холинхлорид



Мочевина

В первых исследованиях на эту тему было установлено, что одним из компонентов для приготовления ГЭ должна быть четвертичная аммониевая соль, предпочтительно содержащая функциональную группу в боковой цепи, а также анион, способный к образованию водородных связей. Вторым компонентом может служить вещество, которое содержит атомы водорода, связанные с электроотрицательным элементом (N, O) и поэтому образующее водородные связи. В роли таких веществ могут выступать представители таких классов органических соединений, как карбоновые кислоты или их амиды [2].

Возможное теоретическое объяснение такого сильного снижения температуры плавления при образовании эвтектической смеси заключается в том, что анион образует достаточно прочные водородные связи с молекулой второго компонента, в результате чего его эффективный размер увеличивается. Это ослабляет электростатическое взаимодействие между катионом и анионом, а также затрудняет упаковку таких «анионов с довеском» в кристаллическую решетку.

Учитывая большое разнообразие четвертичных аммониевых солей и возможных «партнеров» для них, количество вариантов композиций для ГЭ весьма велико. Однако на сегодняшний день исследована лишь малая часть этих композиций. Большинство из них содержат в качестве четвертичной аммониевой соли холинхлорид. Это вещество является витамином группы В и производится миллионами тонн в год, в частности, как пищевая добавка к корму кур. Таким образом, оно является нетоксичным, дешевым и биоразлагаемым компонентом глубокоэвтектического растворителя.

Потенциал ГЭ еще далеко не исследован до конца, поскольку они открыты сравнительно недавно. Однако уже сейчас известно, что в этих растворителях хорошо растворяются не только соли, а также средне- и сильнополярные органические вещества, но и обычно труднорастворимые соединения, такие, как оксиды металлов или соли с прочной кристаллической решеткой, наподобие хлорида серебра. В частности, по литературным данным, растворимость оксида меди в системе холинхлорид-мочевина при 50°C составляет до 0.12 моль/дм³, а хлорида серебра – до 0.66 моль/дм³. Вероятная причина заключается в высокой (по сравнению с водными растворами) концентрации анионов, образующих комплексы с катионами металлов.

Благодаря большой электропроводности ГЭ могут найти применение и в электрохимии, в частности, при электроосаждении и рафинировании металлов, электрохимической полировке поверхностей. Поскольку они стойки к электрохимическому воздействию и не дают токсичных испарений, это направление исследований также весьма перспективно.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Целью настоящей работы являлось получение новой глубокоэвтектической композиции на основе четвертичной аммониевой соли, не содержащей функциональных групп, а также изучение растворимости оксидов и гидроксидов металлов в этой системе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Описанные в литературе ГЭ в большинстве случаев содержат в своем составе катион холина. В работе [1] авторы проанализировали зависимость температуры плавления смесей от природы катиона и пришли к выводу, что для формирования глубокой эвтектики необходимо, чтобы катион имел асимметричную структуру, например, содержал в одной из алкильных групп при атоме азота сильнополярный заместитель (наподобие гидроксильной группы в холине).

Однако позднее появились данные, что это требование не является обязательным. Так, в [3] было показано, что смесь бромид-тетрабутиламмония с имидазолом образует эвтектику с т.пл. 21°C. Впоследствии нами было установлено [4], что глубокая эвтектика (т.пл. 21°C) образуется также в смеси бромид-тетрабутиламмония с 2-метилимидазолом в массовом соотношении 7:3. Симметрично замещенные четвертичные аммониевые соли, не содержащие в

алкильной цепи функциональных групп, интересны в качестве компонентов ГЭ, поскольку при проведении реакций в таких ГЭ исключены побочные процессы с участием этих функциональных групп. Этого нельзя сказать о холине, гидроксильная группа которого может участвовать во многих побочных реакциях. Поэтому, в продолжение исследований, описанных в [4], нами была выбрана для изучения смесь хлорида тетраэтиламмония с бензойной кислотой.

В качестве компонентов ГЭ использовались продажные реактивы квалификации ч. и ч.д.а. Хлорид тетраэтиламмония дополнительно очищали от примесей молекулярных соединений промыванием этилацетатом, после чего удаляли воду азеотропной отгонкой с толуолом с использованием насадки Дина-Старка. Бензойную кислоту очищали перекристаллизацией из воды, с последующим высушиванием в эксикаторе над серной кислотой до постоянной массы.

Для установления температуры плавления готовилась бинарная смесь компонентов в заданном массовом соотношении, общей массой 1.00 г. Смесь расплавлялась и доводилась до гомогенности перемешиванием, а затем медленно охлаждалась. Температуру плавления/кристаллизации измеряли методом погружения термометра в расплав, за точку плавления принималось значение температуры, отвечающее началу кристаллизации. Результаты приведены в таблице 1. Как видно из них, бензойная кислота образует с хлоридом тетраэтиламмония глубокоэвтектическую смесь с $T_{пл} -20^{\circ}\text{C}$ при массовом соотношении веществ 3:7 (что довольно близко к эквимолярному соотношению).

Таблица 1. Зависимость температуры плавления от состава смеси

		Состав эвтектической смеси (в массовых долях)				
		30%	40%	50%	60%	70%
Тetraэтиламмоний хлорид		30%	40%	50%	60%	70%
Бензойная кислота		70%	60%	50%	40%	30%
Температура кристаллизации эвтектической смеси.	Опыт 1	87	55	8	-2	-20
	Опыт 2	88	57	9	-3	-20
	Опыт 3	87	55	8	-2	-20
	Среднее значение	$87,3 \pm 1,4$	$56 \pm 1,7$	$8,3 \pm 1,4$	$-2,3 \pm 1,4$	-20

Для изучения растворимости оксидов и гидроксидов металлов к навескам эквимолярной смеси бензойной кислоты и хлорида тетраэтиламмония массой 3.00 г добавляли 0.2 г исследуемых веществ (CuO , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ZnO). Каждую смесь подвергали микроволновому облучению в импульсном режиме (60 импульсов продолжительностью 10 с при мощности 180 Вт и интервале между импульсами 20 с). Образующийся раствор фильтровали при пониженном давлении, осадок промывали на фильтре хлороформом, высушивали и взвешивали. Растворимость оксида (гидроксида) в ГЭ определяли по массе остатка. Установлено, что оксид цинка в указанных условиях полностью превращается в нерастворимый бензоат цинка, а растворимость гидроксида железа и оксида меди составляет 1,7 г и 2,4 г на 100 г растворителя соответственно.

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученная нами новая композиция на основе хлорида тетраэтиламмония и бензойной кислоты обладает выраженными свойствами глубокой эвтектики, а также хорошей растворяющей способностью в отношении оксидов и гидроксидов некоторых d-металлов. Поэтому данная глубокоэвтектическая смесь представляет интерес с точки зрения изучения возможности электрохимического получения металлических покрытий в этом неводном растворителе.

Литература

1. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. // Chem. Commun. – 2003, pp. 70–72.
2. Abbott A.P., Boothby D., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K. // J. Am. Chem. Soc. – 126 (2004), pp. 9142–9143.
3. Hou Y., Gu Y., Zhang S., Yang F., Ding H., Shan Y. // Journal of Molecular Liquids. – 143 (2008), pp. 154–159.
4. Окаев Е.Б., Макарук Д.К. // Вопросы естествознания, Сборник научных статей. – Вып. 4 (2009), с. 65–67.