

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования

«Белорусский государственный педагогический университет имени Максима Танка»

Республиканский конкурс научных работ студентов  
высших учебных заведений Республики Беларусь

Секция № 30

«Химия, химическая технология и биотехнология, охрана окружающей среды.  
Технология полиграфических производств»

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ  
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ

Протас Александра Владимировна,  
магистрант

Окаев Евгений Борисович,  
доцент кафедры химии, к.х.н., доцент.

Требенок Александр Николаевич,  
преподаватель кафедры химии

Минск, 2012

## Реферат

Работа 30 с., 1 ч., 17 рис., 1 табл., 17 источников.

### ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ, ЭКСТРАКЦИЯ, РАСТВОРИТЕЛИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

**Объектом** исследования являются способы получения новых функционально-замещённых ионных жидкостей, содержащих химически неиндифферентные функциональные группы, а также сольватационные и экстрагирующие свойства полученных ионных жидкостей.

**Целью** данной работы было изучение и разработка методик синтеза функционально-замещённых ионных жидкостей и возможностей применения данных веществ в качестве экстрагентов.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по синтезу ионных жидкостей и исследованию их свойств. Получены следующие результаты:

- синтезирован ряд ионных жидкостей: тетрабутиламмоний ацетат, бутилметилимидазолий ацетат, (метилбензил)-3-метилимидазолия хлорид, 1-изоамил-3-метилимидазолия хлорид, 1,3-дибутил-2-метилимидазолий бромид, 1,3-дибутил-2-метилимидазолий ацетат, (1-пиридинио)-бутират, тетрабутил аммоний ацетат, тетраэтиламмоний ацетат, изоамилпиридиний хлорид, а также цвиттер-ионная жидкость – (1-пиридинио)-бутират.
- показано, что по экстракционному поведению ионные жидкости проявляют сходство с апротонными полярными растворителями, при этом имеют повышенное сродство к ароматическим соединениям, что позволяет использовать их в качестве экстрагентов ароматических углеводородов из нефтяного сырья.
- установлено, что соединения, содержащие основные анионы или основные фрагменты в боковой цепи, проявляют растворяющую способность в отношении целлюлозы, при этом большая растворяющая способность наблюдается у жидкостей с более гидрофильным катионом.
- доказано, что ионные жидкости могут быть полностью регенерированы из растворов для экстракции и повторно использованы.

В 2012 году Протас А. В. успешно защитила магистерскую диссертацию по тематике данной работы. Результаты отражены в 6 статьях, также докладывались на трех конференциях. Практическое применение полученных результатов, по нашему мнению, возможно в нескольких направлениях. Во-первых, это использование их при разработке лабораторных и малотоннажных промышленных методик получения душистых веществ класса сложных эфиров, а также кетона малины и некоторых его аналогов. Во-вторых, это создание экологически дружественных процессов для переработки и практического использования отходов целлюлозы и целлюлозосодержащего сырья на основе ионных жидкостей, содержащих карбоксилат-ионы, в первую очередь ацетат-ион. В частности, представляет интерес использование карбоксилатных ионных и цвиттер-ионных жидкостей в качестве каталитических сред в реакциях, требующих основного катализа.

Исследования проводились в рамках выполнения тем НИР «Синтез новых ионных жидкостей с основными анионами – каталитических сред и растворителей биополимеров» по гранту БРФФИ № X10-233 и «Синтез новых ионных жидкостей в условиях микроволнового нагрева» по гранту БРФФИ № X09M-115 (№ГР20091322), а также в рамках выполнения кафедральной темы «Разработка новых экологичных методов синтеза и химической модификации функционально замещённых аналогов, биологически активных соединений, изучение их структуры и свойств для использования в лабораторном синтезе, биохимических и биотехнологических исследованиях».

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СУЩНОСТЬ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ.....	7
ГЛАВА 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ЭКСТРАКЦИИ.....	9
2.1. Характеристика ионных жидкостей по кислотности/основности.....	9
2.2. Методы получения протонных ионных жидкостей.....	12
2.3. Методы получения основных ионных жидкостей.....	14
2.4. Применение ионных жидкостей для экстракции металлов.....	17
2.5. Применение ионных жидкостей для экстракции органических соединений.....	19
2.6. Проблема растворения и экстракции высокомолекулярных соединений.....	20
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ЭКСТРАГЕНТОВ.....	21
3.1. Обсуждение результатов.....	21
3.2. Экспериментальная часть.....	24
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	28
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	29
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПРОТАС АЛЕКСАНДРЫ ВЛАДИМИРОВНЫ.....	30

РЕПОЗИТОРИЙ БГПУ

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Химическое производство – источник многих полезных продуктов. К ним относятся, например, медицинские и косметические препараты, пластмассы, топливо, ядохимикаты, удобрения, синтетические ткани. Эти продукты играют важную роль в жизни общества, однако реагенты и процессы, применяемые для их изготовления, являются небезопасными для окружающей среды и внутренней среды человека, то есть для его здоровья.

Традиционно в химической промышленности уменьшение вредности химического процесса предполагало либо использование оборудования, контролирующего выбросы вредных веществ в окружающую среду, либо создание очистных сооружений, удаляющих или обезвреживающих токсические вещества. Однако в последнее время химики всего мира стремятся сделать химическое производство безопасным, принципиально отказываясь от применения вредных веществ в качестве исходных компонентов синтеза химических продуктов. Одним из активно развиваемых в последнее десятилетие подходов в рамках этого направления является разработка реальной альтернативы традиционным органическим растворителям. Идеальный растворитель должен иметь низкие летучесть, токсичность, взрыво- и пожароопасность, высокую химическую и термическую устойчивость, низкую стоимость, а в идеале – и многократно использоваться повторно без дополнительных затрат на регенерацию. Этим требованиям в значительной степени удовлетворяют ионные жидкости.

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 более широко, и к ИЖ причисляют ионные соединения с температурой плавления до 100°C. 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].

На сегодняшний момент исследования ионных жидкостей ведутся в основном в области органической химии, катализа и электрохимии, примеры использования их для разделения и выделения ещё немногочисленны. Но уже ясно, что уникальный набор свойств ионных жидкостей открывает широкие перспективы. Так, в экстракции ионов, помимо прочих преимуществ, ионные жидкости интересны тем, что их компоненты могут служить гидрофобными противоионами, причём поставляемыми в весьма высокой концентрации [3]. Сведения о методах синтеза, физико-химических свойствах и применении ионных жидкостей обобщены в ряде монографий и обзоров [2 – 4]. Вместе с тем необходимо отметить, что к настоящему времени широко изучены главным образом нейтральные ионные жидкости (с индифферентными катионами и анионами), а также ионные жидкости, обладающие свойствами кислот Льюиса [5 – 6].

Относительно недавно началось активное исследование большой группы ионных жидкостей, обладающих свойствами протонных кислот [5]. За такими ИЖ закрепилось название «кислотных по Брэнстеду ионных жидкостей». Интерес к этой группе веществ неуклонно растёт, о чём свидетельствует увеличение числа публикаций по данной тематике в последнее десятилетие.

Данная тенденция обусловлена рядом причин, главные из которых следующие:

- 1) Протонные кислоты катализируют весьма широкий круг реакций, что нашло отражение и в использовании ПИЖ.
- 2) Получены ПИЖ различной кислотности, что достигается комбинированием разнообразных анионов и катионов. Представляется возможным также регулирование кислотности использованием смесей различных ионных жидкостей.

3) В отличие от обладающих свойствами кислот Льюиса хлоралюминатных ионных жидкостей, подвергающихся гидролизу, ПИЖ являются влаго- и атмосферостойкими, как правило, хорошо растворимы в воде и могут быть довольно просто регенерированы из нее.

4) Многие ПИЖ не содержат атомов галогенов в своем составе, что, особенно при промышленном применении, снижает риск загрязнения окружающей среды органическими галогенпроизводными.

Также в последнее десятилетие активно изучаются и применяются в различных синтетических схемах основные ионные жидкости (ОИЖ). ОИЖ используются в основном в качестве катализаторов. Обладая свойствами неорганических оснований и при этом, будучи устойчивыми в воде и на воздухе, легко отделяемыми от реакционной среды, имея высокую каталитическую активность и возможность повторного использования, ОИЖ открывают перед учеными множество новых возможностей для развития «зеленой химии».

Многие реакции, катализируемые традиционными основными растворителями ( $K_2CO_3$ ,  $NaHCO_3$ ,  $NaOAc$ , триэтиламин, тетрабутиламмония ацетат и др.) имеют огромное значение для фармацевтической и химической областей деятельности человека. В промышленности эти реакции проводятся в гомогенной фазе с использованием  $KOH$  или  $NaOH$ . В связи с чем на различных этапах синтеза ученые встречаются с некоторыми нежелательными явлениями, такими как образование вредных побочных продуктов, коррозия, невозможность рециклизации катализатора. Этим неприятностям позволяет избежать использование ОИЖ, которые также упрощают процедуру синтеза. В настоящее время ОИЖ успешно вовлекаются в катализ присоединения по Михаэлю, реакции Хека, присоединения по Марковникову и др.

В технологии и анализе широко используется экстракция – один из важнейших методов выделения и разделения веществ. Почти всегда в жидкостной экстракции используют несмешивающиеся с водой органические растворители, которые, однако, имеют ряд недостатков (горючесть, взрывоопасность и т.п.), что делает метод в целом мало пригодным для современных «чистых» производственных процессов и технологий. Ионные жидкости могут стать альтернативой классическим растворителям. Они негорючие, имеют пренебрежимо малое давление паров, термически устойчивы и нетоксичны; многие ионные жидкости не смешиваются с водой и практически все прекрасно проводят электрический ток. Благодаря своим свойствам, ионные жидкости экологичны.

Особый интерес представляют функционально-замещенные ионные жидкости, поскольку усиление кислотных или основных свойств ионных жидкостей может быть значительно усилено введением функциональных групп в боковую цепь.

**Научная новизна.** Изучены методики синтеза новых функционально-замещенных ионных жидкостей, экстракция органических соединений различных классов из воды в ионные жидкости. Обсуждены возможные причины эффективной экстракции высокомолекулярных соединений. Специфика ионных жидкостей проявляется в их способности к ионообменной экстракции. Проведено сравнение ионных жидкостей с традиционными растворителями по экстрагирующей способности и полярности, определено место ионных жидкостей среди других растворителей для экстракции, а также влияние введения функциональных групп в углеводородную цепь ионных жидкостей на их экстрагирующую способность. Изучена возможность использования данных ионных жидкостей в качестве растворителей и катализаторов для синтеза биологически-активных веществ (халконов).

**Практическая значимость работы** заключается в накоплении и систематизации информации о применении функционально-замещённых ионных жидкостей в методах концентрирования и определения органических соединений.

Показано, что введение дополнительных функциональных групп в углеводородный скелет оказывает значительное влияние на кислотно-основные свойства ионных жидкостей, и, как следствие, на их экстрагирующую способность.

Исследована возможность и целесообразность проведения реакций синтеза биологически-активных веществ (халконов, сложных эфиров) в функционально-замещённых ионных жидкостях.

**Целью** данной работы было изучение и разработка методик синтеза функционально-замещённых ионных жидкостей и возможностей применения данных веществ в качестве экстрагентов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные **задачи**:

1. Оценить место функционально-замещённых ионных жидкостей среди других, традиционно используемых в экстракции, растворителей; изучить возможные физико-химические процессы, обуславливающие преимущественное извлечение тех или иных соединений в ИЖ;

2. Синтезировать новые функционально-замещённые ионные жидкости, содержащие химически неиндифферентные функциональные группы;

3. Исследовать экстрагирующую и растворяющую способность полученных ионных жидкостей по отношению к органическим соединениям разных классов; проанализировать зависимость экстрагирующей способности данных ионных жидкостей от природы функциональных групп;

**Опробация и опубликованность результатов:** результаты исследований докладывались на трех студенческих научных конференциях («Студенческая наука как фактор личностного и профессионального развития будущего специалиста» (24 апреля 2009 г., г. Минск), «Студенческая наука как фактор личностного и профессионального развития будущего специалиста» (29 апреля 2011 г., г. Минск) а также научной конференции Черновецкого национального университета имени Юрия Федьковича (17-18 мая 2011 года, г.Черновцы, Украина). Результаты исследований отражены в 10 публикациях, список которых приводится в конце работы.

В 2012 году Протас Александра Владимировна успешно защитила магистерскую диссертацию по тематике данной работы.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Welton, T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis / T. Welton // *Chem. Rev.* – 1999. Vol. 99. – P. 2071-2083.
3. Giernoth, R. Homogeneous Catalysis in Ionic liquids / *Top Curr Chem* .- 2007. - Vol. 276 - P. 1 – 23
4. Reactivity of Ionic liquids/ S. Chowdhury [et al]. // *Tetrahedron*. – 2007. - Vol. 63. – P. 2363 – 2389
5. Bronsted Acid in Ionic liquids: Fundamentals, Organic Reactions and Comparisous/ K. E. Johnson [et al]. // *Monatshefte fur Chemie*. - 2007. - Vol. 138 - P. 1077 – 1101
6. Mei Chao Li, Chun An Ma, Bao You Liu, Zhi Min Jin. *Electrochemistry Communications*. - 2005 Vol. 7. – P. 209–212
7. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by Bronsted acidic imidazolium salts / J. Gui [et al.] // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2005. -225. - P. 27–31.
8. Catalysed 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.
9. Fang, D. Regioselective mononitration of aromatic compounds using Bronsted acidic ionic liquids as recoverable catalysts / D. Fang [et al.] // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – 345. – P. 158–163.
10. Jianghan Shen, Hua Wang, Hongchao Liu, Ying Sun, Zhongmin Liu. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. - Vol. 280. – P. 24–28
11. Venkatesan, K. An efficient synthesis of 1,8-dioxo-octahydro-xanthene derivatives promoted by a room temperature ionic liquid at ambient conditions under ultrasound irradiation / K. Venkatesan [et al.] // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2008. - 15. – P. 548–553.
12. Nazira Karodia, Xihan Liu, Petra Ludley, Dimitrios Pletsas and Grace Stevenson. *Tetrahedron*. - 2006. - Vol. 62. – P. 11039–11043
13. Dong, F. A green procedure for the protection of carbonyls catalyzed by novel task-specific room-temperature ionic liquid / F. Dong [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2007. – 8. – P.1463–1466.
14. Darvatkar, N. B. Ionic Liquid–Mediated Knoevenagel Condensation of Meldrum’s Acid and Aldehydes / N. B. Darvatkar [et al.] // *Synthetic Communications*. – 2006. – 36. – P. 3043–3051.
15. Bronsted acidic ionic liquids as novel catalysts for Prins reaction / W. Wang [et al.] // *Catalysis Communications*. – 2008. – 9. – P.337-341.
16. 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.
17. Hajipour, A. R. Bronsted acidic ionic liquid as an efficient catalyst for chemoselective synthesis of 1,1-diacetates under solvent-free conditions /A. R. Hajipour, L. Khazdooz, A. E. Ruoho // *Catalysis Communications*. – 2008. – 9. – P. 89–96.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПРОТАС АЛЕКСАНДРЫ ВЛАДИМИРОВНЫ

### Статьи

1. Синтез ионных жидкостей в условиях немодифицированной микроволновой печи / А.В. Протас [и др.] // Сб. науч. ст. / Бел. гос. пед. ун-т им. М. Танка. – Минск, 2008. - Вып. 2: Вопросы естествознания. - С. 158-160.
2. Влияние различных факторов на эффективность нагревания водных растворов действием микроволнового излучения в мультимодовой системе / А.В. Протас [и др.] // Сб. науч. ст. / Бел. гос. пед. ун-т им. М. Танка. – Минск, 2008. - Вып. 2: Вопросы естествознания. - С. 153-158.
3. Синтез ионных жидкостей в условиях микроволнового нагрева / А.В. Протас [и др.] // Сб. науч. ст. / Бел. гос. пед. ун-т им. М. Танка. – Минск, 2009. - Вып. 4: Вопросы естествознания. - С. 98-101.
4. Протас, А.В. Композиционные растворители для целлюлозы на основе ионных жидкостей: новые возможности и прогнозы / А.В. Протас, Я.А. Солохова, Е.Б. Окаев // Вопросы естествознания: сб. науч. ст. – Вып. 3. – Минск: БГПУ, 2009. – С. 120-121.
5. Протас, А.В. Хлорид изобутилпиридиния как новый немодифицирующий растворитель для целлюлозы / А.В. Протас, Я.А. Солохова, Е.Б. Окаев // Вопросы естествознания: сб. науч. ст. – Вып. 3. – Минск: БГПУ, 2009. – С.121-123.
6. Протас, А.В. Синтез сложных эфиров в карбоксилатных ионных жидкостях / А.В. Протас, С.В.Ковалек, Е.Б. Окаев // Сб. науч. ст. / Бел. гос. пед. ун-т им. М. Танка. – Минск, 2011. - Вып. 7: Вопросы естествознания. - С. 124-126.

### Тезисы докладов и материалов конференций

1. Протас, А.В. Ионные и цвиттер-ионные жидкости как растворители для целлюлозы / А.В. Протас, Я.А. Солохова // «Студенческая наука как фактор личностного и профессионального развития будущего специалиста» (24 апреля 2009 г., г. Минск). : Материалы V студ. науч.-практ. конф. - Мн.: БГПУ, 2009.- С. 204-205.
2. Протас, А.В. Карбоксилатные ионные жидкости как растворители и реагенты для получения сложных эфиров / А.В. Протас, Я.А. Солохова // «Студенческая наука как фактор личностного и профессионального развития будущего специалиста» (29 апреля 2011 г., г. Минск). : Материалы VII студ. науч.-практ. конф. - Мн.: БГПУ, 2011.- С. 208-210.
3. Протас, О.У. Карбоксилатні іонні рідини – реагенти в синтезі естерів / О.У Протас // Матеріали студентської наукової конференції Черновецького національного університету імені Юрія Федьковича (17-18 травня 2011 року): Природнічі науки. – Чернівці : Чернівецькій нац. ун-т, 2011. – С.217-218.

### Отчет о НИР

1. Синтез новых ионных жидкостей в условиях микроволнового нагрева: отчет о НИР (заключительный) / БГПУ имени Максима Танка; рук. темы А.Н. Требенюк, исполнители А.В.Протас, Я.А.Солохова. – Мн., 2011. – 64 с. - №ГР20091322.