

О. В. ЛАГУНОВА, Е. Б. ОКАЕВ, Д. К. МАКАРЧУК

**РЕАКЦИЯ КОНДЕНСАЦИИ С УЧАСТИЕМ КООРДИНАЦИОННЫХ
СОЕДИНЕНИЙ d-МЕТАЛЛОВ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ И
ГЛУБОКОЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ .**

Введение.

Ионные жидкости – соединения, имеющие ионное строение, но находящиеся в жидком состоянии при комнатных или близких к комнатным температурах – вошли в широкую химическую практику в конце 80-х годов прошлого столетия, но уже зарекомендовали себя как многообещающие растворители и каталитические среды для синтеза как неорганических, так и органических веществ. Не в последнюю очередь интерес к ним продиктован широким распространением принципов «зеленой» химии [1] – подхода, применение которого позволяет существенно повысить «экологическую дружелюбность» химических процессов. Одной из важных задач в этой связи является разработка растворителей для химического синтеза, удовлетворяющих таким требованиям, как низкая летучесть и горючесть, малая токсичность, сравнительная термическая и химическая устойчивость, не слишком высокая стоимость, а также возможность многократного использования после недорогой регенерации [2 – 4]. В этом отношении ионные жидкости представляют собой весьма перспективный класс веществ. Их дополнительными преимуществами являются способность растворять как органические, так и неорганические вещества (в том числе и комплексы переходных металлов), а также эффективно поглощать микроволновое излучение, разогреваясь во всём объёме, что очень удобно для проведения химических реакций.

Поскольку в настоящее время в Республике Беларусь снижение энергоёмкости ВВП является приоритетной экономической задачей, то для создания новейших ресурсо- и энергосберегающих, экологически безопасных технологий применение МВ-излучения представляется одним из перспективных направлений. Применение микроволн позволяет исключить

использование теплоносителей в промышленных установках и тем самым заметно упростить технологическую схему, а также снизить вредные выбросы в атмосферу. Поэтому исследование влияния МВ-излучения на протекание химических процессов является важным и актуальным направлением, позволяющим оптимизировать эти процессы как на лабораторном уровне, так и в промышленном масштабе.

Количество публикаций на эту тему очень велико, при этом оно возрастает с каждым годом. Основной акцент в этих работах, как правило, делается на использование особенностей строения и физико-химических свойств самих ионных жидкостей [5]. Сочетание же их уникальных свойств с каталитической активностью комплексов переходных металлов позволит по-новому взглянуть на применение последних в химическом синтезе.

Цель настоящей работы – исследование каталитических возможностей комплексных соединений переходных металлов при их использовании в ионных жидкостях, а также в родственных многокомпонентных системах – глубокоэвтектических смесях [6].

В качестве ионно-жидкостной основы нашей каталитической системы был использован промышленно производимый (BASF) 1-бутил-3-метилимидазолийхлорид. Это соединение, не являясь жидким при комнатной температуре, тем не менее имеет достаточно низкую температуру плавления, которая дополнительно снижается при растворении в нём соединений переходных металлов благодаря образованию эвтектической смеси. Кроме него, исследованы были также глубокоэвтектические композиции на основе смесей хлорид тетрабутиламмония – бензойная кислота и хлорид тетрабутиламмония – мочевины.

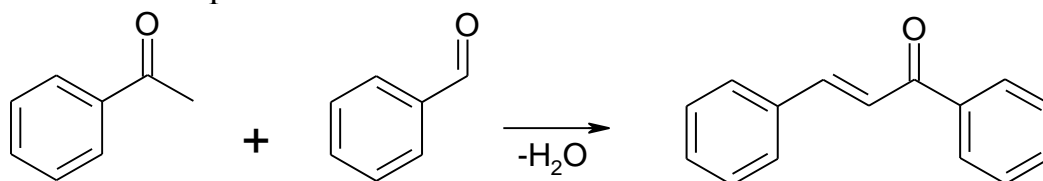
Выбор соединений переходных металлов был обусловлен главным образом относительной прочностью их хлоридных комплексов. При этом основной акцент делался на металлы, не образующие высокопрочных аквакомплексов, так как в противном случае образование воды в ходе исследуемых реакций могло существенно повлиять на каталитические свойства соединения соответствующего переходного металла, вплоть до полной потери активности. В настоящей работе были изучено поведение хлоридных комплексов Co, Ni, Zn, Mn и Cu.

Обсуждение результатов и экспериментальная часть.

Для получения растворов хлоридных комплексов металлов в ионной жидкости или глубокоэвтектической системе кристаллогидраты хлоридов соответствующих переходных металлов предварительно очищались методом перекристаллизации до содержания основного вещества 98-99% (содержание хлорид-ионов устанавливалось методом прямой потенциометрии, а катионов – методом комплексометрического титрования с трилоном Б). Очистка хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и хлорида тетраэтиламмония от абсорбированной воды проводилась методом азеотропной перегонки с толуолом (240 мин), с последующим удалением органического растворителя вакуумированием при 100°C в течение 120 мин.

Подготовленные таким образом компоненты смешивались в молярном соотношении ионная жидкость (глубокоэвтектическая система) : соль металла = 1:4, а затем подвергались микроволновой обработке до образования однородной системы, после чего вакуумировались при температуре 80°C до постоянной массы для удаления остаточной воды.

В качестве модельной каталитической реакции использовалась конденсация бензальдегида с ацетофеноном с образованием бензальацетофена (халкона), как показано на схеме. Эта реакция является прототипом для многих превращений, приводящих к важным природным соединениям либо их структурным аналогам. При классическом методе синтеза в качестве растворителя используется либо метанол, либо смесь бензол-гексан, а в качестве катализатора растворы щелочей [7], что не согласуется с принципами «зелёной химии», поэтому исследование данного превращения в более экологически дружественных системах представляет несомненный интерес.



Для проведения реакции каталитическая система, бензальдегид и ацетофенон (предварительно очищенные перегонкой, взятые в эквимольном

соотношении и во вдвое большем количестве по сравнению с комплексом-катализатором), подвергались микроволновому нагреванию мощностью 140 W, 20 импульсов по 20 с. Качественный анализ полученного продукта проводился с помощью тонкослойной хроматографии, а выделение продукта – посредством экстракции с последующей кристаллизацией из этанола.

Следует заметить, что по активности использованные каталитические системы существенно отличались друг от друга. Так, большинство систем на основе глубокоэвтектической смеси хлорид тетраэтиламмония – бензойная кислота не проявило значительной каталитической активности, и образовывались лишь следовые количества продукта, независимо от природы переходного металла. В то же время в системе хлорид тетраэтиламмония – мочевины даже без добавления комплекса переходного металла халкон за исследованное время образовался с выходом 24%, а в присутствии хлорида цинка выход халкона увеличился до 69%.

Системы на основе хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия проявили несколько меньшую активность, однако в целом наблюдалась та же закономерность – от следовых количеств продукта в присутствии комплексов марганца до выхода более 50% при использовании комплекса цинка.

Заключение.

Таким образом, в изученной реакции среди исследованных систем наиболее перспективными являются композиции на основе хлоридных комплексов цинка. Их использование позволяет значительно сократить время реакции и объём отходов по сравнению с традиционной методикой синтеза.

Литература

1. Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice / P.T. Anastas, J. C. Warner // Oxford University Press: New York. - 1998. - P.30.
2. Кубракова, И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии. Возможности и перспективы использования / И. В. Кубракова // Успехи химии. - 2002. - Т.71. - №4. - С. 327-340.
3. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis / T. Welton // Chem. Rev. - 1999. - Vol. 99. - P. 2071—2083.

4. Olivier-Bourbigou, H. H. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions / H. H. Olivier-Bourbigou, Magna L. // J. Mol. Catal. A: Chemical. - 2002. - Vol. 182-183. - P. 419—437.
5. Hallett, J. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2 / J. Hallett, T. Welton // Chem. Rev. - 2011. - Vol. 111. - P. 3508-3576.
6. Abbott, A.P. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid / A. P. Abbott, P. M. Cullis, M. J. Gibson// Green Chem. - 2007. - №9. - P. 868–872.
7. Десенко, С. М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / С. М. Десенко, В. Д. Орлов. – Харьков: Фолио. - 1998. - С.109.

РЕПОЗИТОРИЙ БГУ