

**СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ**



**Қ.И.СӘТБАЕВ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ
УНИВЕРСИТЕТІ**

**ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОЛОГИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯЛАР
ИНСТИТУТЫ**

ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ БИОХИМИЯЛЫҚ ИНЖЕНЕРИЯ КАФЕДРАСЫ

Мұратпеков Дулат Қайырқанұлы

**«СУЗУКИ-МИЯУРА РЕАКЦИЯСЫ ҮШІН ПАЛАДИЙ
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ҚАСИЕТТЕРІН
ЗЕРТТЕУ»**

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

7M07109 – «Көмірсутекті қосылыстардың химиялық инженериясы»

Орындаған

Мұратпеков.Д.Қ.

Ғылыми
жетекшісі, х.ғ.д.,
доцент, профессор

Рафикова.Х.С.

Қазақстан Республикасы
Алматы 2021

**СӘТБАЕВ
УНИВЕРСИТЕТІ**



**КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА**

**ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ
ТЕХНОЛОГИЙ**

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ И БИОХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ

Мұратпеков Дулат Қайыркәнұлы

**«РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНЕСЕННЫХ –
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ СУДЗУКИ-
МИЯУРА»**

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

7M07109 – «Химическая инженерия углеводородных соединений»

Выполнил

Мұратпеков.Д.Қ.

Научный
руководитель,
PhD
ассоциированный профессор

Рафикова.Х.С.

Қазақстан Республикасы
Алматы 2021

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті
Химиялық және биологиялық технологиялар институты
Химиялық және биотехнологиялық инженерия кафедрасы
7М07109- Көмірсутек қосылыстарының химиялық инженериясы

БЕКІТЕМІН

Кафедра меңгерушісі

хим.ғыл. д-ры, PhD

_____ Х.С.Рафикова

«___» _____ 2021 ж.

Магистрлік диссертацияны орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы Мұратпеков Дулат

Тақырыбы «Сузуки-Мияура реакциясы үшін палладий катализаторларын синтездеу және қасиеттерін зерттеу»

Университет Ректорының 2018 жылғы «16» қазан №1163-б бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2021 ж «22» маусым

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері _____

Дипломдық жұмыста қарастырылатын мәселелер тізімі

1. Құрамында фосфор бар иондық сұйықтықтар, палладий(II) мен рутений(II) кешендерін олардың негізінде синтездеу;

2. Алынған қосылыстарды молекулалық сутекті пайдаланбай ацетофенонды және басқа кетондарды қалпына келтіру катализаторлары ретінде қолдану.

Ұсынылатын негізгі әдебиет 26 атау

Магистрлік диссертацияны дайындау


КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Иондық сұйықтық және рутений катализатор туралы әдеби деректерді талдау		
Тәжірибелік бөлім. Жұмыс тақырыбы бойынша тәжірибелік зерттеулер		
Магистрлік диссертацияны басып шығару үшін дайындау		

Магистрлік диссертация бөлімдерінің кеңесшілері мен
норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған
қолтаңбалары

Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	PhD, хим.ғыл. д-ры, Х.С.Рафиқова		
Тәжірибелік бөлім	PhD, хим.ғыл. д-ры, Х.С.Рафиқова		
Норма бақылау	Лектор М.Е. Нұрсұлтанов		

Ғылыми жетекші _____  Х.С.Рафиқова

Тапсырманы орындауға алған білім алушы  Д.Қ. Мұратпеков

Күні

«7» маусым 2021 ж.

РЕФЕРАТ

Дипломдық жұмыс 57 беттен, 3 бөлімнен, 35 суреттен, 2 кестеден және 26 әдеби деректен тұрады.

Түйінді сөздер: Гидрогенизация, сутек, палладий, рутений, катализатор, конъюгацияланған, иондық сұйықтықтар.

Жұмыс мақсаты. Платина тобындағы металдар мен құрамында фосфор бар иондық сұйықтықтар кешендеріне негізделген тиімді каталитикалық жүйелерді дамыту және синтездеу.

Зерттеу мақсатына сәйкес келесі міндеттер қойылды:

1. Құрамында фосфор бар иондық сұйықтықтар, палладий мен рутений(II) кешендерін олардың негізінде синтездеу;

2. Алынған қосылыстарды молекулалық сутекті пайдаланбай ацетофенонды және басқа кетондарды қалпына келтіру катализаторлары ретінде қолдану.

Зерттеу нысандары - иондық сұйықтықтарға негізделген металл комплексті катализатор.

Жұмыстың өзектілігі - қазіргі уақытта экологиялық талаптарға жауап беретін мұнай-химия және органикалық синтез процестерінің жаңа тиімді катализаторларын іздеу өзекті міндет болып табылады. Бұл талаптар осы жұмыста зерттеу тақырыбына айналған иондық сұйықтықтар мен олардың негізіндегі өтпелі металл кешендерімен қанағаттандырылады. Бұл жұмыстың өзектілігі осындай каталитикалық жүйелерді мұнай-химия синтезі мен өнеркәсібі үшін маңызды болып табылатын процестерге, мысалы, этилбензол мен пропеннен стирол мен пропилен оксидін SMPO процесінде жанама өнім болып табылатын ацетофенонды гидрогенизациялау және белсенді мономерлермен сополимеризация арқылы жартылай қатты пластмассаны өндіруге қажетті стилбендер алу реакцияларына қолдану болып табылады.

Мақсатқа жету тәсілі - металдың күрделі катализаторларын қолдану $[\text{Ru} ((\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ үшін иондық сұйықтықтарға негізделген 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфинил)окси пропил) - 3-метилимидазол хлориді $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ оларға негізделген палладий(II), рутений(II) кешендерінің синтезі;

Қойылған мақсатқа келесі міндеттерді шешу арқылы қол жеткізіледі:

Алғашында құрамында фосфор бар иондық сұйықтықты аламыз $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ кейін алынған иондық сұйықтыққа рутений металлын енгізіп біз $[\text{Ru}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ иондық сұйықтығына негізделген палладий(II), рутений комплекстерін (II) түзіп, синтездеу және модельге байланысты олардың алу қабілетін зерттеу реакция уақыты мен температураның әсерін зерттейміз.

РЕФЕРАТ

Дипломная работа состоит из 57 страниц, 3 частей, 35 рисунков, 2 таблиц и 26 использованных источников.

Ключевые слова: Гидрогенизация, водород, палладий, катализатор, конъюгированные, ионная жидкость

Цель работы. Разработка и синтез эффективных каталитических систем на основе комплексов металлов платиновой группы и фосфорсодержащих ионных жидкостей.

В соответствии с целью исследования были поставлены следующие задачи:

1. Синтез фосфорсодержащих ионных жидкостей и комплексов палладий(II) и рутения (II) на их основе;

2. Использование полученных соединений в качестве катализаторов восстановления ацетофенона и других кетонов без использования молекулярного водорода.

Объектами исследования являются металлокомплексные катализаторы на основе ионных жидкостей.

Актуальность работы заключается в том, что в настоящее время актуальной задачей является поиск новых эффективных катализаторов процессов нефтехимии и органического синтеза, отвечающих экологическим требованиям. Эти требования удовлетворяются ионными жидкостями и комплексами переходных металлов на их основе, ставшими предметом исследования в настоящей работе. Актуальность данной работы заключается в применении таких каталитических систем к процессам, важным для нефтехимического синтеза и промышленности, например, к реакциям получения стилбенов, необходимых для производства полужестких пластмасс путем гидрирования ацетофенона и сополимеризации активными мономерами, которые являются побочным продуктом в процессе SMO оксида стирола и пропилена из этилбензола и пропилена.

Способ достижения цели – использование металлокомплексных катализаторов $[\text{Ru} ((\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ на основе ионных жидкостей для синтез 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфинил)окси пропил) - 3-метилимидазол хлорид $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ и синтез комплексов палладия (II), рутения (II) на их основе;

Поставленная цель достигается решением *следующих задач:*

Сначала мы получаем фосфорсодержащую ионную жидкость $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ затем введя металл рутения в ионную жидкость, полученную после $[\text{Ru}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ на основе ионной жидкости мы формируем и синтезируем комплексы комплексов палладия (II), рутения (II) и изучаем влияние времени реакции и температуры.

ABSTRACT

The work consists of 57 pages, 3 parts, 35 figures, 2 table and 26 sources.

Key words: Hydrogenation, hydrogen, palladium, catalyst, conjugated, ionic liquid.

Purpose of work. Development and synthesis of efficient catalytic systems based on complexes of platinum group metals and phosphorus-containing ionic liquids.

In accordance with the purpose of the study, the following tasks were set:

1. Synthesis of phosphorus-containing ionic liquids, palladium (II) and ruthenium (II) complexes based on them.
2. Use of the obtained compounds as catalysts for the reduction of acetophenone and other ketones without the use of molecular hydrogen.

The objects of research are metal complex catalysts based on ionic liquids.

Relevance of the work - currently, the search for new effective catalysts of petrochemical and organic synthesis processes that meet environmental requirements is an urgent task. These requirements are met by ionic liquids and transition metal complexes based on them, which have become the subject of research in this paper. The relevance of this work is the application of such catalytic systems to processes that are important for the synthesis and industry of petrochemicals, for example, to reactions to obtain stilbenes necessary for the production of semi-hard plastics by hydrogenation of acetophenone, which is a byproduct of the SMPO process of styrene and propylene oxide from ethylbenzene and propylene oxide, and copolymerization with active monomers.

The method of achieving the goal is the use of metal-complex catalysts $[\text{Ru}((\text{Ph}_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бЕНЗОЛ})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ based on ionic liquids for the synthesis of 1-(3-chloro-2-(diphenylphosphinyloxypropyl) - 3-methylimidazole chloride $[(\text{Ph}_2\text{PO}) - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ synthesis of palladium (II), ruthenium (II) complexes based on them;

The goal is achieved by solving the following tasks:

First we obtain a phosphorus-containing ionic liquid жидкость $[(\text{Ph}_2\text{PO}) - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ then by introducing the ruthenium metal into the ionic liquid obtained after $[\text{Ru}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бЕНЗОЛ})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ on the basis of an ionic liquid, we form and synthesize palladium (II), ruthenium (II) complexes and study the effect of reaction time and temperature.

МАЗМҰНЫ

АНЫҚТАМАЛАР	7
ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	8
КІРІСПЕ	9
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1 Жалпы кіріспе, анықтамалар және ИС-тың тарихи аспектісі	12
1.2 Қосымшалар	13
1.3 Иондық сұйықтықтар	16
1.4 Иондық сұйықтықтардың синтезі	20
1.5 Катализаторлар негізі ретінде иондық сұйықтықтар	21
1.6 Катализаторларды қолдану салалары	22
1.7 Сузуки-Мияура реакциялары	24
1.8 Рутений катализаторы және рутений қосылыстарының физикалық және химиялық қасиеттері.	28
1.9 Рутений катализаторының қолдануы	31
2 ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ	36
2.1 Материалдар және $[PdCl_2 ((PPh_2O_2C_7H_{14}N_2)_2)] Cl_2$, синтезі	36
2.2 Синтез 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфинил)окси пропил) - 3-метилимидазол хлориді $[(Ph_2PO) - C_7H_{14}N_2Cl]Cl$, 1	36
2.3 Иондық сұйықтыққа негізделген паладий (II) және рутений (II) кешендерін синтездеу	37
3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ТАЛҚЫЛАУ	39
3.1 Каталитикалық паладий және рутений-иондық сұйықтық жүйесін пайдалана отырып, кетондарды каталитикалық трансферлік гидрогенизациялау	45
3.2 ЯМР әдісімен ИС зерттеу мәліметтері алынған қондырғы	49
3.3 ИҚ-спектроскопия әдісімен ИС зерттеу алынған қондырғы	51
3.4 ИҚ спектроскопиясындағы паладий (II) және рутений сипаттамасы	52
ҚОРЫТЫНДЫ	54
ҚОЛДАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	57

АНЫҚТАМАЛАР

Бұл диссертацияда келесі терминдер мен анықтамалар қолданылады:

Иондық сұйықтық-бұл органикалық тұздар немесе органикалық және бейорганикалық тұздардан тұратын эвтектикалық қоспасы бар сұйықтықтардың жаңа класы, және олар әдетте бөлме температурасында 100 °С-тен төмен балқу температурасы немесе әйнектің түсу температурасы бар сұйықтықтар болып табылады.

Моноденатты фосфинит лигандасы – өтпелі металдармен оңай үйлесетін функционалды топ.

Трансферлік гидрогенизация-бұл изопропанол сияқты газсыз сутегі донорларын қолдана отырып, ацетофенонды және басқа кетондарды гидрогенизациялау процесі, бұл өндірістік процесті үнемді етеді және стирол сияқты соңғы өнімдерді беретін жұқа химиялық заттар мен мұнай химиясы үшін аралық өнімдердің маңызды класын құрайды.

SMPO процесі – стирол мономері пропилен оксиді, Shell, ARCO Chemical, Sumimoto және басқалары сияқты компаниялар 30 жылдан астам уақыт бойы қолданған мұнай-химия процесі, этилбензол мен пропенді стирол мен пропилен оксидіне айналдыру.

ШАРТТЫ БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ИС	Иондық сұйықтықтар
БТИС	Бөлме температурасындағы иондық сұйықтық
ВР	Британдық мұнай
ИҚ	Инфрақызыл спектрометрі
ЯМР	Ядролық магниттік резонанс
ФФИС	Фосфин- фосфоний ионды сұйықтықтары
ДФФП	1,3-бис - (дифенилфосфанил)пропан
СЭМ	Сканерлейтін электронды микроскопия
ТА60	Термиялық талдау
ppm	Миллионға бөлшектер
М	Молекулалық массасы
ТІШБ	Толық ішкі шағылыстың бұзылуы
HN-COSY	Сутек-сутекті корреляциялық спектроскопия
DEPT	Поляризацияны беру арқылы бұрмалаусыз күшейту
НМҚС	Гетеронуклеарлы бірнеше кванттық когерент

КІРІСПЕ

Қазіргі уақытта мұнай химиясы мен органикалық синтездің тұрақтылығына жауап беретін жаңа тиімді катализаторларды іздеу - бұл Қазақстанда мұнай өңдеуді жетілдірудің өзекті міндеті. Мақала айналған иондық сұйықтықтар және олардың негізіндегі өтпелі метал кешендері осы талаптарды қанағаттандырады. Бұл жұмыстың өзектілігі осындай каталитикалық жүйелерді мұнай химиясы синтезі мен өндірісі үшін маңызды процестерге, мысалы, SMPO процесінің жанама өнімі болып табылатын ацетофенонды гидрлеу, процестерге қолдану, этилден стирол мен пропилен оксидін бірлесіп өндіру болып табылады. Бензол мен пропен және реактивті мономермен сополимеризациялау арқылы жартылай қатты пластмассалар алу үшін қажетті стилбендер, қосылыстар алу реакциясы.

Иондық сұйықтықтарды (ИҚ) пайдалану перспективалы болып көрінеді, өйткені бұл қосылыстар жанғыш емес, термиялық төзімді, төмен Бу қысымы мен төмен уыттылыққа ие, сонымен қатар оларды қайта пайдалануға болады. Иондық сұйықтықтардың (ИС) пайда болуымен – әдетте органикалық катиондар мен Бейорганикалық аниондардан түзілген тұздардың төмен температуралы балқымалары, оларды қолдану кейбір каталитикалық процестерді жақсартуға және "жасыл химияның" заманауи тенденцияларына сәйкес келетін түбегейлі жаңа технологиялар жасауға көмектеседі деген үміт пайда болды [2].

Иондық сұйықтықтар (ИС) белгілі катализаторларға қарағанда бірқатар артықшылықтарға ие. Мұндай жүйелердің артықшылығы - олардың ерекше қасиеттерінің үйлесімі-химиялық және термиялық тұрақтылық, металл кешендерін және полярлы субстраттарды, реакция өнімдерін және минералды немесе полимерлі тасымалдаушылардың дамыған бетін алу мүмкіндігі. Тасымалдаушыда жұқа қабаттардың пайда болуы екі фазалы жүйелерге қарағанда иондық сұйықтықтың шығыны азырақ, сонымен қатар катализаторды реакциялық массадан шығару процедурасын жеңілдетеді [2].

Бүгінгі таңда өзекті бағыттардың бірі гидрогенизация реакциясы үшін металл кешенді иондық сұйықтықты қолдану болып табылады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі уақытта экологиялық талаптарға жауап беретін мұнай-химия және органикалық синтез процестерінің жаңа тиімді катализаторларын іздеу өзекті міндет болып табылады. Бұл талаптар осы жұмыста зерттеу тақырыбына айналған иондық сұйықтықтар мен олардың негізіндегі өтпелі металл кешендерімен қанағаттандырылады. Бұл жұмыстың өзектілігі осындай каталитикалық жүйелерді мұнай-химия синтезі мен өнеркәсібі үшін маңызды болып табылатын процестерге, мысалы, этилбензол мен пропеннен стирол мен пропилен оксидін SMPO процесінде жанама өнім болып табылатын ацетофенонды гидрогенизациялау және белсенді мономерлермен сополимеризация арқылы жартылай қатты пластмассаны өндіруге қажетті стилбендер алу реакцияларына қолдану болып табылады.

Зерттеудің мақсаты платина тобындағы металдар мен құрамында фосфор бар иондық сұйықтықтар кешендеріне негізделген тиімді каталитикалық жүйелерді дамыту болып табылады.

Зерттеу мақсатына сәйкес келесі міндеттер қойылды:

1. Құрамында фосфор бар иондық сұйықтықтар мен олардың негізіндегі палладий(II), рутений(II) кешендерін синтездеу;

2. Алынған қосылыстарды молекулалық сутекті пайдаланбай ацетофенонды қалпына келтіру катализаторлары ретінде қолдану, осы процестердің жағдайын оңтайландыру.

Зерттеу объектілері. Иондық сұйықтықтарға негізделген металл кешенді катализаторлар.

Зерттеу әдістері. ИҚ-спектроскопия, сканерлеуші электронды микроскопия, термиялық талдау, ЯМР-спектроскопия, элементтік талдау.

Зерттеу материалы-мұнай химиясы, Органикалық химия, металл кешенді катализаторларды синтездеу әдістері.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы-иондық сұйықтықтарға негізделген жаңа каталитикалық жүйелерді құру. Атап айтқанда:

– Алғаш рет құрамында дифенилфосфинит фрагменттері бар, өтпелі металдармен үйлестіруге қабілетті имидазолды иондық сұйықтықтар синтезделді;

– Синтезделген иондық сұйықтықтар негізінде құрамында палладий(II), рутений(II) бар жаңа каталитикалық жүйелер алынды;

– Алғаш рет ацетофенонды және басқа кетондарды изопропанолмен гидрогенизациялау реакциясында палладий(II) және рутенийдің(II) иондық сұйық кешендерін тиімді қолдану мүмкіндігі көрсетілді;

Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

– Иондық сұйықтықтар - хлорид 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфанилокси)пропил)-3-метил-1Н-имидазол-3-ші, олардың негізінде палладий(II), рутений(II) кешендерін синтездеу;

– Иондық сұйықтықтың құрылымдық фрагменті бар палладий(II), рутенийдің (II) гомогенді металл кешенді катализаторларының қатысуымен ацетофенонды және басқа кетондарды қалпына келтіру;

Жұмыстың теориялық маңыздылығы платина металдары мен иондық сұйықтықтар кешендеріне негізделген біртекті катализаторларды синтездеу әдістерін жасау болып табылады.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы SMPO процесінде жанама өнім ацетофенонды қалпына келтіру процестерін жүзеге асыру үшін катализаторларды синтездеуден тұрады.

Диссертацияның негізгі мазмұны 2 жұмыста жарияланды, оның ішінде:

– 1 мақала - Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған "САТПАЕВ ОҚУЛАРЫ - 2021" сәтбаев оқуларының еңбектері II том журналында жарияланған;

– 1 тезис «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» атты студенттер мен жас ғалымдардың

халықаралық ғылыми конференция материалдарындағы баяндама;

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация мәтідік машинамен басылған 57 бетте баяндалған, 25 суреттен, 1 кесте, 1 графиктен және 1 сызбадан тұрады, кіріспеден, 3 бөлімнен, қорытындыдан, 26 пайдаланылған дереккөздердің тізімінен тұрады.

1 Әдеби шолу

1.1 Жалпы кіріспе, анықтамалар және ИС-тың тарихи аспектісі

1980 жылдардың басында иондық сұйықтықтар (иондар) органикалық тұздар немесе органикалық және бейорганикалық тұздардан тұратын эвтектикалық қоспасы болып табылатын сұйықтықтардың жаңа класы ретінде белгілі болды. Иондық сұйықтықтардың балқу температурасы немесе әйнектің балқу температурасы $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – тан төмен және олар әдетте бөлме температурасындағы сұйықтық болып табылады (мұндай иондық сұйықтықтар үшін БТИС аббревиатурасы қолданылады-бөлме температурасындағы иондық сұйықтық).

Белгілі катализаторлардың кең спектрі болғанымен, мұнай-химия өнеркәсібі мен органикалық синтез жаңа, тиімді және экологиялық таза катализаторларды, реакциялық орталарды және еріткіштерді қажет етеді. Мұнай химиясы сияқты органикалық синтездің өнеркәсіптік процестерін жетілдіру және жобалау кезінде жоғары энергетикалық шығындар мен қоршаған ортаның ластануына байланысты қазіргі экономикалық және экологиялық проблемаларды шешу қажеттілігі туындайды. Сондықтан соңғы онжылдықтарда иондық сұйықтықтар технологиялық және мұнай-химия процестеріне арналған Жасыл катализаторлар мен еріткіштер ретінде үлкен назар аударды.

Су мен бензин сияқты қарапайым сұйықтықтар негізінен электрлік бейтарап молекулалардан тұрады, ал иондық сұйықтықтар негізінен иондар мен қысқа өмір сүретін иондық жұптардан тұрады. Бұл заттар сұйық электролиттер, иондық балқымалар, иондық сұйықтықтар, балқытылған тұздар, сұйық тұздар немесе иондық әйнектер деп аталады.

$120\text{ }^{\circ}\text{C}$ балқу температурасы бар бірінші иондық сұйықтық - этил аммоний нитраты $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ 1914 жылы орыс ғалымы Пол Уолден синтездеді [1].

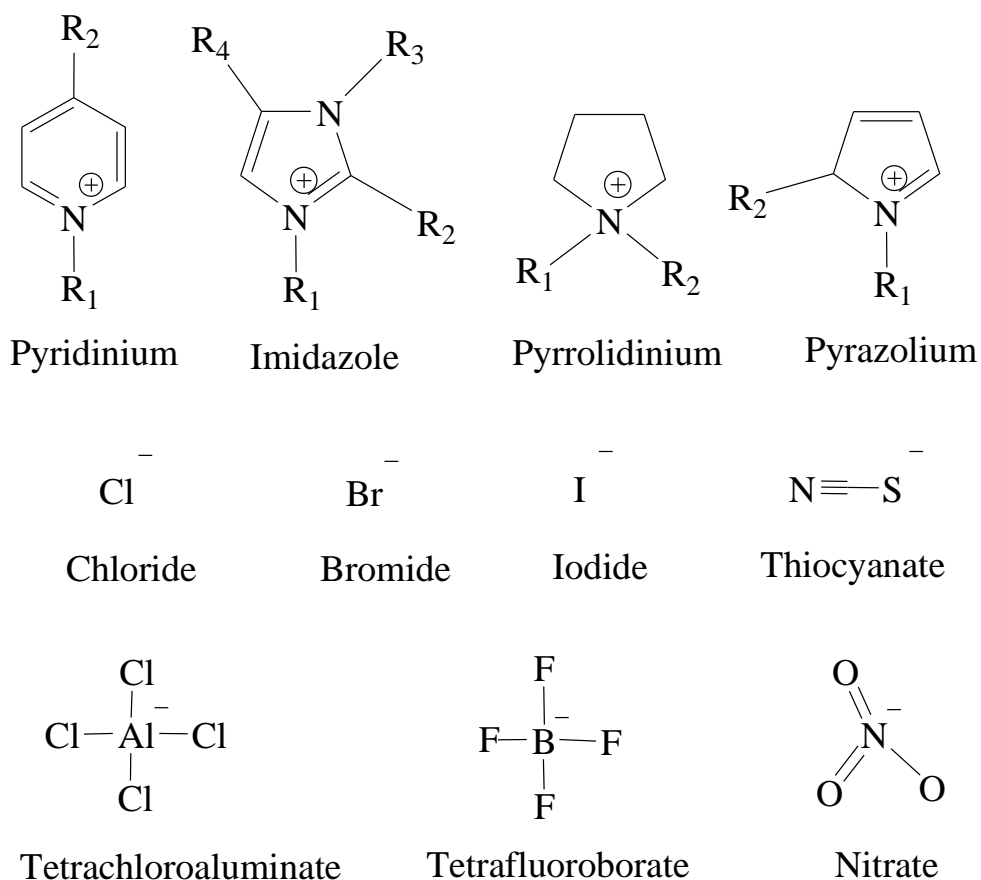
1970-1980 жылдары қайта зарядталатын батареяларда электролит ретінде пайдалану үшін галоген немесе тетрагалогеналюминат аниондары бар имидазол мен пиридинийдің алкилді алмастырылған катиондары негізінде иондық сұйықтықтар пайда болды [2-3].

1990 - шы жылдардан бастап иондық сұйықтықтарға деген қызығушылық тез қарқынмен өсе бастады. 1980 жылы иондық сұйықтықтарға бірнеше патенттік өтінімдер болды, 2000 жылы патенттік өтінімдер саны 100-ге дейін өсті, ал 2004 жылға қарай олар 800-ден асты. Соңғы онжылдықта иондық сұйықтықтар туралы 8000-нан астам мақала жарияланды. Бұл ғалымдар мен өнеркәсіптің иондық сұйықтықтарға жоғары жақындығының айқын дәлелі [4].

Жоғары ретті диполь және көпполярлы электростатикалық өзара әрекеттесулер басым болатын қарапайым молекулалық сұйықтықтардан айырмашылығы, иондық сұйықтықтарда ішкі өзара әрекеттесулер маңызды рөл атқарады.

Әдетте, олар бөлме температурасында сұйық түрде және әр түрлі

комбинациялы катион мен аниондар көмегімен алынуы мүмкін 1-суретте көрсетілгендей.



1-сурет – иондық сұйықтықтардың негізгі катиондары мен аниондары [5].

1.2 Қосымшалар

Иондық сұйықтықтар химия және мұнай-химия өнеркәсібі, фармацевтика, целлюлозаны қайта өңдеу, балдырларды қайта өңдеу, диспергаторлар, газды өңдеу, ядролық отынды қайта өңдеу, тамақ және биоөнімдер, қалдықтарды қайта өңдеу, аккумуляторлар сияқты көптеген өнеркәсіптік қосымшаларды өңдеуде табылады [21].

а. химия өнеркәсібі

Иондық сұйықтықтардың алғашқы ірі өнеркәсіптік қолданылуы BASIL процесі болды (иондық сұйықтықтарды қолдана отырып екі фазалы қышқылды тазарту) BASF (Badish Anilin және Сода зауыттары), онда 1-алкилимидазол қышқылды қолданыстағы процестен алып тастады. Содан кейін бұл иондық сұйықтықтардың пайда болуына әкеледі, олар реакциялық қоспадан оңай шығарылады және реакцияның кеңістіктік-уақыттық шығуын 80 000 есе арттырады.

1996 жылдан 2004 жылға дейін Истман 2,5-дигидрофуранды синтездеуге арналған иондық сұйықтықтарға негізделген қондырғыны басқарды. Димерсол процесі-бұл қысқа тізбекті алкендерді жоғары молекулалық

салмағы бар тармақталған алкендерге азайтудың дәстүрлі әдісі.

б. мұнай-химия өнеркәсібі

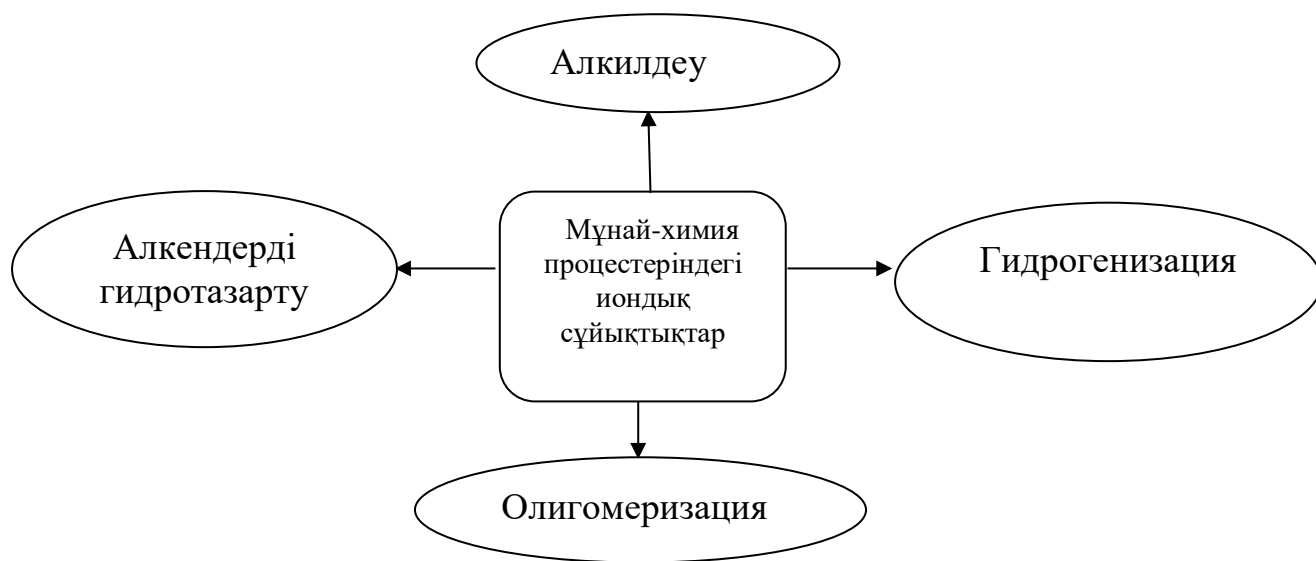
Коммерцияланған 400-ден астам иондық сұйықтықтар бар. Бұл материалдар химия өнеркәсібінде, соның ішінде мұнай өнеркәсібінде мұнай өнімдерін бөлуде көптеген ықтимал қосымшаларға ие.

Мұнай-химия өнеркәсібі үшін мұнай қалдықтары ағындарындағы екі көмірсутек қосылысы-олефиндер мен парафиндерді бөлу үлкен шығын болып табылады. Қолданыстағы технология көп энергия жұмсайды, өйткені олефин-парафин буы қайнау мен буланудың ұқсас қасиеттеріне ие, бұл олардың бөлінуін қиын және қымбат етеді. Ок-Ридж ұлттық зертханасындағы жаңа зерттеулер олефиндерді күміс кешеніне негізделген иондық сұйықтықтармен парафиннен тиімді және үнемді түрде бөлуге болатындығын көрсетеді. Иондық сұйықтықтар оңай буланбайды, бұл оларды қайта өңдеуге және экологиялық таза еріткіштерге айналдырады [22].

British Petroleum (BP) компаниясы парафиндерді, изопарафиндерді немесе хош иісті қосылыстарды олефиндермен полимерлеу және алкилдеу үшін иондық сұйықтықтар технологиясына қомақты қаражат салды. Иондық сұйықтықта диалкил алмастырылған имидазол галогені бар, онда алкилді алмастырғыштардың бірнешеуінде алтыдан астам көміртек атомы бар және катализатор ретінде осы иондық сұйықтықтарды қолдана отырып, C₄ рафинаттарын полимерлеу үшін осындай имидазол галогенидтерін алу әдісі өнімнің полимеріне катионды полимерлеудің әдеттегі процестерінде мүмкін болатынға қарағанда н-бутендердің әлдеқайда жоғары пайызын қосуға мүмкіндік береді.

Иондық сұйықтықтар-бұл British Petroleum компаниясының бірқатар кәсіпорындарына тікелей және әсер етудің ерекше әлеуеті бар іргелі ғылымның қызықты жаңа саласы. BP мұнай өңдеу, мұнай химиясы, жоғарғы және резервуарлық қызмет сияқты салаларда қолданатын қосымшаларды өңдеу үшін иондық сұйықтықтар қазіргі кезде қолданатын өңдеудің көптеген кезеңдерін алмастыра алады [23]. Ионкиляция – бұл төрт көміртекті олефиндерді изобутанмен алкилдеу үшін Petrochina жасаған иондық сұйықтыққа негізделген процесс. Олардың қуаттылығы жылына 65 000 тонна болатын зауыт бүгінгі таңда иондық сұйықтықтарды өнеркәсіптік қолданудың ең үлкен әдісі болып саналады. Изобутеннің алкилденуі алюминий хлориді (III) негізіндегі Льюистің жоғары қышқыл иондық сұйықтығында жүреді. Иондық сұйықтықты қолдану күкірт қышқылымен салыстырғанда процестің шығуын арттырып қана қоймайды, сонымен қатар тартымды экономика жағдайында технологиялық қондырғылардың өнімділігін 40% - ға (тәулігіне 248 тоннаға дейін) арттырады. Бұл, әрине, иондық сұйықтықтарды ең үлкен коммерциялық пайдалану болып табылады және басқа да коммерциялық мұнай-химия процестерінің алғышарты болып табылады [24].

Иондық сұйықтықтар мұнай-химия процестерінде кеңінен қолданылады, мысалы: алкилдеу, гидрогенизация, алкендерді гидротазалау, олигомеризация, өнеркәсіпте қолданылады және 1-схемада көрсетілген.



1-схема – мұнай-химия өнеркәсібінде иондық сұйықтықтарды қолданудың негізгі салалары.

в. біртекті және гетерогенді катализ

Иондық сұйықтықтардың маңызды қосымшаларының бірі-біртекті және гетерогенді катализ. Әдетте біртекті Катализ кезінде оның гетерогенді аналогтарымен салыстырғанда үлкен селективтілік байқалады, бірақ катализатордың өнім ағынынан немесе сығынды ағынынан бөлінуі проблема туғызады [25]. Иондық сұйықтықтардың екі негізгі сипаттамалары бар біртекті және гетерогенді катализаторлардың артықшылықтары бар: таңдалған иондық сұйықтық реактивтер мен өнімдермен араласпауы мүмкін, бірақ екінші жағынан иондық сұйықтық катализаторларды да ерітуі мүмкін. Иондық сұйықтықтар катализатордың иммобилизациясы үшін қатты заттың артықшылықтарын және катализатордың еркін қозғалуы үшін сұйықтықтың артықшылықтарын біріктіреді [26].

Органикалық синтезде иондық сұйықтықтарды қолданудың кейбір мысалдары: таза полимерлеу; Фридель алкилденуі; хош иісті сақиналарды қалпына келтіру; карбонилдену; галогендеу; тотығу; нитраттау; сульфаттау; өтпелі металл катализіне арналған еріткіштер; арнайы лигандтарды қажет етпестен иондық сұйық фазадағы ауыспалы металдардың зарядталған катиондық катализін иммобилизациялау.

Иондық сұйықтықтар зерттеу үшін шексіз ғылыми әлеуетке ие: 1500 иондық сұйықтық тіркелді, теориялық тұрғыдан шамамен 1018 қарапайым иондық сұйықтық мүмкін.

1.3 Иондық сұйықтықтар

Иондық сұйықтықтар (ИС) негізінен органикалық тұздар болып табылады, иондық сұйықтық синтезінің алғашқы мысалы орыс ғалымы Пол

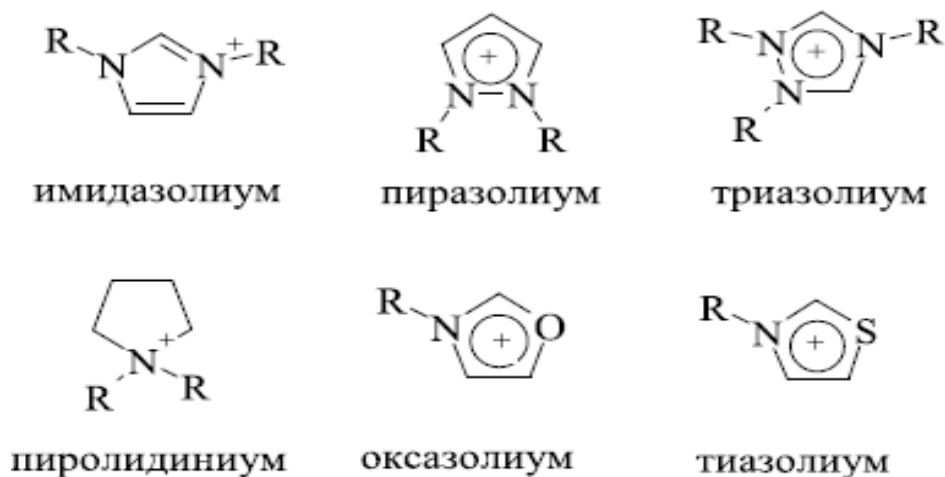
Вальденнің (Walden, 1914) шығармаларына жатады және - $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ - этиламмоний нитратының алынуымен байланысты. Концентрацияланған азот қышқылы мен этиламиннің сулы ерітіндісін бейтараптандыру реакциясы балқу температурасы 12°C болатын төмен температуралы иондық сұйықтықты алды. Негізінде, олардың саны қолайлы органикалық катиондар мен бейорганикалық, органикалық немесе металл комплексті аниондардың мүмкін болатын үйлесімімен анықталады. ИС синтездеу әдістері әр түрлі болып келеді, Нәтижесінде күрделі (күрделі) қосылыстар пайда болады [3].

ИС катионы әдетте төмен симметриялы органикалық бөлшегі болып табылады. Қазіргі уақытта сипатталған ИС-тың көпшілігі аммоний, сульфоний, фосфоний, имидазолия, пиридиния, пирролидиния, тиазолия, оксазолия, пиразолияның толық алмастырылған катиондарына негізделген. Зерттеулер негізінен бөлме температурасында болатын және әртүрлі аниондармен байланысқан диалкилимидазол тұздарының асимметриялық катиондарынан тұратын ИС-қа қатысты болды. Катионның модификациясы арқылы сұйықтықтың қасиеттерін өзгертуге болады, атап айтқанда балқу температурасы және сұйық (метастабильді балқыма) фазаның болуы, тұтқырлық, еріткіштермен араластыру. Катионға байланысты ИС-ты 6 топқа бөлуге болады: бес мүшелі гетероциклді катиондар; алты мүшелі хош иісті гетероциклді катиондар; аммоний, фосфоний және сульфоний катиондары; имидазол катиондары және хиральды катиондар.

Төменде осы ИС-катиондар топтарына қысқаша шолу берілген [3,4]:

2-суретте кейбір бес мүшелі гетероциклді катиондар көрсетілген (имидазолиум пиразолиум, триазолиум, тиазолиум және оксазолиум). Галогендік тұздар әдетте бөлме температурасында қатты күйде болса да, тұздардың балқу температурасын бөлме температурасынан төмен түсіретін көптеген аниондар бар. Әдетте асимметриялық N, N'-алкилимидазол катиондары ең төменгі балқу температурасы бар тұздар береді деп саналады, алайда дибутил -, диоктил -, динонил - және дидецилимидазолиум гексафторфосфаттары бөлме температурасында да сұйық күйде болады. 1-бутил-3-метил - және 1-этил-3-метилимидазолия катиондары, мүмкін, осы класстағы ең көп зерттелген құрылымдар. N,N-диалкилпирролидиниум өкілдері аздап ерекшеленеді [4].

Сол сияқты, галоген тұздары триазолиум бөлме температурасында қатты күйде болады, бірақ бис (трифторметансульфонил) амид, трифлат немесе тетрафторборат сияқты топтарға анионның метатезі (ауыстырылуы) балқу температурасын бөлме температурасына дейін төмендетеді.



2 сурет – бес мүшелі гетероциклді катиондардың мысалдары Алты мүшелі хош иісті гетероциклді катиондар [4].

Бөлме температурасында бар гетероциклді ИС мысалы, пиридин ИС болып табылады. Мұндай қосылыстар бұрыннан белгілі болған, бірақ олар имидазолдар тобына қарағанда аз қызығушылық тудырды. Бұл, мүмкін, нуклеофилдердің қатысуымен олардың шектеулі тұрақтылығымен және пиридиннің уыттылығымен байланысты. 3-суретте ИС ретінде зерттелген кейбір хош иісті катиондар көрсетілген, мысалы пиридиinium катиондары, виологеноид (4,4' - бипиридиinium), бензотриазолиум және изохинолиinium. Соңғы уақытта виологендер отбасының ИС қызығушылығы артып келеді. Көптеген виологендер әдетте өте жоғары балқу температурасы бар қатты заттар болса да, олардың модификациясы бөлме температурасына жетпесе де, балқу температурасын төмендеуіне әкеледі. Бензотриазол негізіндегі ИС хош иісті қосылыстар үшін жақсы еріткіштер екендігі анықталды.



3 сурет – алты мүшелі хош иісті гетероциклді катиондардың мысалдар.

Аммоний, фосфоний және сульфоний тұздарына негізделген иондық сұйықтықтар. Төрттік және үшінші тұз ұзақ уақыттан бері белгілі. Олардың кейбір катиондары 4-суретте көрсетілген. Оларды төмен температуралы ИС ретінде пайдалану туралы алғашқы зерттеулер 100⁰С-тан төмен балқу температурасына жету үшін ұзын алкил фрагменттері қажет екенін көрсетті. тетраалкиламмоний тұздары үшін бұл әдетте бастапқы Амиді алкилдеу арқылы қол жеткізіледі. Төмен балқу температурасын алу үшін кем дегенде

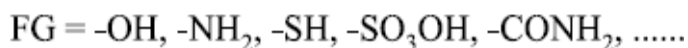
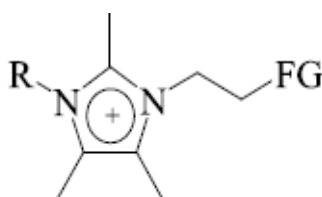
екі-үш түрлі алкил топтары қажет. Соңғысына бірнеше сатыда алкилдеу арқылы қол жеткізіледі. Айта кету керек, фосфоний негізіндегі төмен температуралы иондық сұйықтықтар (room temperature ionic liquids – RTIL) белгілі және органикалық синтезде және басқа салаларда көбірек қолданылады. Мысал ретінде $T_{балқу} = 122-124^{\circ}\text{C}$ бар тетрабутилфосфоний гидросульфатын келтіруге болады. Фосфоний ИС тұтқырлығы әдетте аммонийге қарағанда біршама жоғары, бірақ температураның жоғарылауымен тез төмендейді. Сондай-ақ, фосфоний тұздары, әдетте, аммоний тұздарына қарағанда жоғары жылу тұрақтылығына ие. Фосфоний тұздары әдетте бастапқы фосфинді алкилдеу арқылы алынады [5].



4-сурет – аммоний, фосфоний және сульфоний катиондары.

Үлкен фосфоний катиондары үшін бұл өте қарапайым, бірақ жеңіл алкилфосфиндердің өздігінен тұтану қабілеті бұл процесті қиындатады. Ең аз зерттелген ИС кластарының бірі-триалкил сульфоний тұздары. Балқу температурасы мен тығыздығы катион мөлшерінің жоғарылауымен төмендеуі керек. Алайда, тұтқырлық триэтил тұзында минимумға жетеді, содан кейін трибутилді қосылыста айтарлықтай артады [6].

Имидазолияның функционалды катиондары. ИС саласындағы соңғы жетістіктер функционалды ИС синтездеуге мүмкіндік берді (5-сурет), онда функционалды топ ИС катионына немесе анионына коваленттік байланыс арқылы қосылады [7].

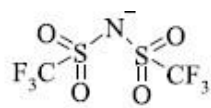


5-сурет – функционалды тобы бар имидазол катиондарының схемалық бейнесі.

Төмен температуралы ИС түзетін аниондар, әдетте, диффузды немесе қорғалған теріс заряды бар аз негізді бейорганикалық немесе органикалық қосылыстар болып табылады [7].

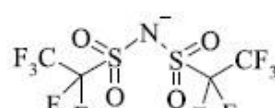
ИС анионы бойынша 6 топқа бөлінеді:

1. AlCl_3 негізіндегі ИС және органикалық тұздар;
2. PF-6, BF-4, SbF-6 типті аниондар негізіндегі ИС;
3. Аниондар негізіндегі ИС: 6-суретте көрсетілген;



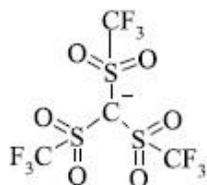
(a)

бис(трифторметансульфонил)амид



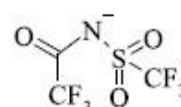
(b)

бис(пентафторэтилсульфонил)амид



(c)

трис(трифторметансульфонил)метанид

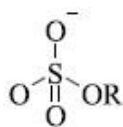


(d)

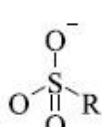
2,2,2-трифторо-N-(трифторметансульфонил)ацетамид

6-сурет – амид және метанид аниондары.

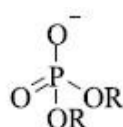
4. Алкилсульфат, алкилсульфонат, алкилфосфат, алкилфосфинат және алкилфосфонат негізіндегі ИС (7-сурет) [6,7];



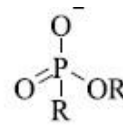
алкилсульфат



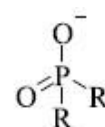
алкилсульфонат



алкилфосфат



алкилфосфонат

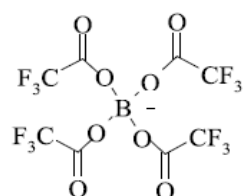


алкилфосфинат

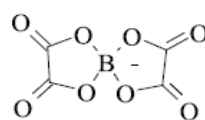
7-сурет – Фосфат, фосфонат, фосфинат, сульфат, сульфонат аниондары.

5. Мезилат, тозилат ($\text{CH}_3\text{PhSO}_3^-$), трифторацетат (CF_3COO^-), ацетат (CH_3COO^-), SCN тиоцианаты, трифлат (CF_3SO_3^-) және дицианамид [$(\text{N}(\text{CN})_2^-$)] негізіндегі ИС;

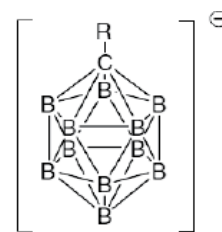
6. ИС бораттар мен карборандар сияқты аниондар негізінде (8-сурет) [7].



фторацетоксиборат



бисоксалатоборат



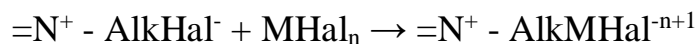
алкилкарбонат

8-сурет-Борат және боран-аниондар.

1.4 Иондық сұйықтықтардың синтезі

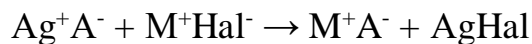
ИС синтезінің бірінші кезеңі әрдайым кватернизация болып табылады, бастапқы амин алкил галогенидтерін немесе алкил сульфаттарын қолдана отырып алкилденеді, осылайша иондық сұйықтық алынады. Кватернизация реакциясын орындау оңай: еріткіштегі алкил галогені мен амин қоспасы (этил ацетаты, толуол және т.б.) инертті газ атмосферасында қызады, ал процестің температурасы мен реакция уақыты алкилдеу агентінің реактивтілігімен анықталады. Сонымен қатар, бұл галоген табиғатына да байланысты, мысалы, йодидтер бромидтер мен хлоридтерге қарағанда белсенді [8].

1. Металл галогенидтерімен туынды N-алкил галогені кватернизация реакциясы:



Әрі қарай, алынған ИС-дегі анионды келесі түрлендірулер арқылы басқа анионмен оңай ауыстыруға болады:

2. Қажетті A^- анионы бар күміс тұзы мен қажетті M^+ катионы бар галоген туындылары арасындағы алмасу реакциясы:



3. Ион алмасу шайырларында немесе саздарда ион алмасу реакциясы.

ИС синтезінің тағы бір маңызды бағыты-оларды тікелей реакторда дайындау. Бұл жағдайда тиісті N-алкил галогені мен металл галогені реакторда араласады, ал ИС химиялық процесс немесе каталитикалық реакция басталғанға дейін пайда болады. Негізінен ИС алюминий хлориді мен органикалық хлоридтердің қоспасы негізінде дайындалады. Екі қатты заттың араласуы Нәтижесінде экзотермиялық реакция жүреді және -90°C дейін балқу температурасы бар эвтектикалық қоспалар пайда болады. Бұл, әдетте, мөлдір түссіз немесе сары-қоңыр сұйықтық (түс қоспалардың болуына және ИС дайындау процесінде реакциялық массаның жергілікті қызып кетуіне байланысты) [8].

Жоғары температуралы каталитикалық процестер үшін маңызды болып табылатын ИС-тің жоғары температураға төзімділігі көміртек-гетероатом байланысының беріктігімен және түзілген иондардың тұрақтылығымен анықталады. Сонымен, имидазол ИС 200°C - тан жоғары температурада, ал фосфоний ИС 300°C - тан жоғары температурада ыдырайды. Анионның табиғаты ИС тұрақтылығына айтарлықтай әсер етеді: оның нуклеофилдігі неғұрлым көп болса, соғұрлым ол ретро-кватернизацияға ұшырайды және жоғары температурада ИС аз болады.

Зертханалық тәжірибеде ИС қолдану салалары өте алуан түрлі: бұл рефрактометрия, онда ИС иммерсиялық орта, электрохимиялық талдау әдістері және сенсорлық құрылғыларды, соның ішінде биосенсорларды құру

ретінде қолданылады, өйткені кейбір ИС ферменттердің каталитикалық белсенділігін арттыра алады. Сонымен қатар, олар полимерлерді синтездеуде және литий мен күн панельдерінде, конденсаторларда электролит компоненттерінің рөлін атқаратын құрылғыларда қолданылады.

Сонымен қатар, ИС практикалық қолданудың ең перспективалы бағыты, сөзсіз, біртекті және гетерогенді катализ болып табылады, өйткені соңғы бірнеше жылда жарияланған және ИС катализде қолдануға қатысты бірқатар шолу жұмыстарында бірнеше рет атап өтілді [9].

Біртекті катализаторды қолдану қайталама пайдалану үшін шығаруды қиындатады, бұл катализатордың жоғары құны кезінде үлкен шығындарға әкеледі. Сондай-ақ, өнімдерде біртекті катализатордың кейбір мөлшері қалады, бұл олардың сапасына теріс әсер етуі мүмкін, мысалы, сақтау кезінде өзін-өзі тотықтыруға бейімділікті арттырады.

Әр түрлі процестерді жүргізу кезінде гетерогенді катализаторларды қолдану орынды болады, өйткені олар реакциялық массадан оңай бөлініп, белгілі бір реакция үшін жасалады. Олардың әмбебаптығына, тиімділігі мен тұрақтылығына байланысты ИС қабаты бар гетерогенді катализаторларды жасауға ерекше назар аударылады [9].

1.5 Катализаторлар негізі ретінде иондық сұйықтықтар

Кейбір жағдайларда ИС еріткіштің ғана емес, сонымен қатар катализатордың рөлін атқарады, егер оның анионында металл болса, мысалы, мыс хлориді CuCl .

ИС жұмысының жаңа бағыты – кеуекті тасымалдаушыларда ИС-ты адсорбциялау немесе ковалентті иммобилизациялау арқылы гетерогенді катализаторларды құру, содан кейін белсенді компонентті-тұзды немесе өтпелі металл кешенін иондық сұйықтық қабатына енгізу, оларды одан әрі металға дейін қалпына келтіруге болады.[10]

Негізінен, ұқсас каталитикалық материалдар молекулалық катализаторларға ұқсас, онда белсенді орталықтар қатаң біртекті болады. Осы факторға байланысты қолданылатын ИС негізінде белсенді материалдарды қолдана отырып, гетерогенді каталитикалық процестердің жоғары селективтілігі қамтамасыз етіледі. Катализаторларды әзірлеу кезінде ең көп қолданылатын ИС қасиеттерінен басқа, соңғы материалдың тиімділігін анықтайтын екінші негізгі фактор тасымалдағыштың текстуралық сипаттамалары болып табылады: оның бөлшектерінің мөлшері мен морфологиясы, меншікті беті, орташа диаметрі, кеуектердің мөлшері бойынша таралуы және т.б. [10].

ИС иммобилизациясы үшін кеуек диаметрі 10 нм-ге дейінгі аморфты силикат негізіндегі катализаторлар прогрессивті қолданылады. Бұл тасымалдаушыларға қызығушылықтың себебі түсінікті: бұл олардың жоғары дамыған беті, тері тесігінің үлкен көлемі және олардың бетін химиялық өзгерту мүмкіндігі. Мұндай жүйелердің синтезі оның беткі ОН топтарымен өзара әрекеттесуіне байланысты ИС-дың силикат тасымалдағышымен

ковалентті байланыстыру әдістеріне, сондай-ақ ИС-дың сіндіру әдісімен қарапайым қолдануға бағытталған. Мезопорлы силикаттың бетін модификациялау тікелей өндіріс процесінде жүзеге асырылуы мүмкін. Сонымен қатар, бұл медианың артықшылығы-белсенділік пен селективтіліктің айтарлықтай жоғалуынсыз бірнеше циклды жүзеге асырудың тұрақтылығы мен мүмкіндігі. Осы немесе басқа тасымалдаушыны таңдау катализатор қатысатын нақты тапсырмалар мен реакция шарттарымен анықталады [10,11].

1.6 Катализаторларды қолдану салалары

Жоғарыда келтірілген сипаттамаға сәйкес алынған каталитикалық жүйелер алкилдеу, ацилдеу немесе карбонилдеу сияқты әртүрлі органикалық реакцияларды жүргізу үшін қолданылады, мысалы, хош иісті заттар немесе олефиндер; қосылу; жою; нуклеофильді алмастыру; тотығу немесе фторлану; экстракция, ректификация, сіндіру процестеріндегі бөлгіш заттар ретінде.

Катализаторларды пайдалану мынадай мақсаттармен жүргізіледі: өнімдердің бөлінуін жақсарту және катализаторды реакциялық қоспадан бөлу, тасымалдаушы саңылауларының әсері есебінен селективтілікті арттыру және регенерацияны жеңілдету немесе катализаторды қайта пайдалану [11].

Қазіргі уақытта гетерогенді жүйелердің айтарлықтай артықшылықтарын көрсететін салыстырмалы түрде көп мәліметтер жарияланды. Оларды дайындау үшін Al_2O_3 , SiO_2 тасымалдаушылары, микропорлы полимерлер, көмір, саз негізіндегі тасымалдаушылар, мезопорлы материалдар ұсынылады. Мұндай жүйелер мұнай-химия, органикалық және жұқа Органикалық синтез процестерінде маңызды. Олефиндердің күңгірттеу, алкилдеу, гидроформилизация, олигомеризация реакциялары өнеркәсіп үшін қызықты болып көрінеді. Катализдің осы саласының қарқынды дамуы пайдаланылатын ЖС санын көбейтуді де, оларды қолдану салаларын кеңейтуді де талап етеді. Атап айтқанда, қаңқалық изомеризация реакцияларында қаныққан циклдік және алифаттық көмірсутектердің активтенуі оларды пайдаланудың перспективалы саласы болып көрінеді [11].

Осылайша, ИС-нің бірегей физикалық-химиялық қасиеттері жаңа технологияларды жетілдіруге, сондай-ақ барларын өзгертуге мүмкіндік береді. Катализатордың ұзақ өмір сүруіне және өнімнің ластануының төмендеуіне байланысты ИС-ны тасымалдаушыда қолдану орынды болып табылады. Олардың қасиеттері мен компоненттерін (катиондар мен аниондар) қажетті жағдайларға сәйкес өзгерте отырып, осындай тиімді каталитикалық жүйелерді Химия, Биология, Биотехнология және т. б. түрлі салаларға енгізу мүмкіндігі пайда болады.

1.7 Сузуки-Мияура реакциялары

Сузуки-Мияура реакциялары 1970 жылдардың басынан бастап синтетикалық органикалық қауымдастыққа таныс атауларға айналды, соңғы он жылдықта осы тақырыптар бойынша жарияланған қағаздар мен патенттер

санының ерекше өсуі расталды.

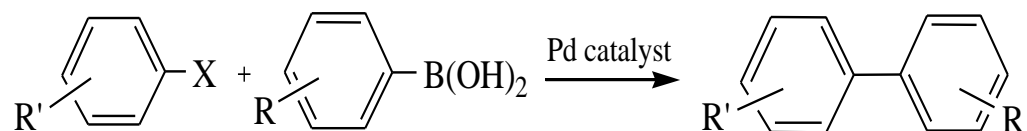
Гек, Сузуки және Негиши муфталары металлоорганикалық химияның нағыз кезеңі болып саналады, ал химия бойынша Нобель сыйлығы 2010 ж. ашушылар бұл процестердің маңыздылығын олардың әсеріне байланысты куәландырады химия және мұнай-химия саласы бойынша. Кейбір кең таралған вирусқа қарсы препараттар, дәрі-дәрмектер, пестицидтер және электроникаға арналған өнімдер қазіргі кезде өнеркәсіптік ауқымда осы процестердің көмегімен шығарылады.

Жалпы, кросс-муфт - бұл электрофиль болып саналатын арил немесе винилхалид пен нуклеофильді аналог ретінде органометалл реактиві арасында жүретін реакция.

Органоборон қышқылы мен арил галогенидтері арасындағы Сузуки-Мияура реакциясы бифенил қаңқасын синтездеудің ең қуатты әдісі болып саналады.

Атап айтқанда, соңғы он жылдықта биарилдік прицельге агрохимия және фармацевтика салалары артықшылықты құрылым ретінде назар аударды. Асимметриялық катализ үшін табиғи өнімдердің, жетілдірілген материалдардың, полимерлердің, датчиктердің және лигандтардың көптеген түрлерінің ядросында биарил бөлігі бар. Демек, бұл құрылымдарды синтездеудің жаңа және тиімді әдістерін жасау органикалық химияның кең саласы үшін өте маңызды.

Suzuki кросс муфталары, әдетте, 9-суретте көрсетілгендей, ең көп таралған реагенттер болып табылатын органикалық еріткіштердегі еритін фосфор палладий кешендерімен катализденеді, йод және бромарендер:

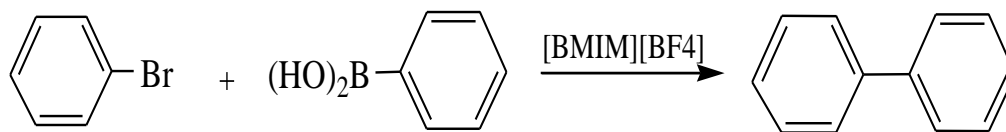


9-сурет – әдеттегі Suzuki Miyaura реакциясы.

Алайда, мұндай хаттама қымбат біртекті катализаторларды қалпына келтіру және қайта пайдалану қиындықтарынан зардап шегеді. Осы кемшіліктерді жою үшін иондық сұйықтықтарда қайта өңделетін Pd каталитикалық жүйелерді жасауға көп еңбек сіңірілді. Бүгінгі күнге дейін жүзден астам иондық сұйықтық орталарында Suzuki муфтасы туралы әдебиеттерде кездеседі.

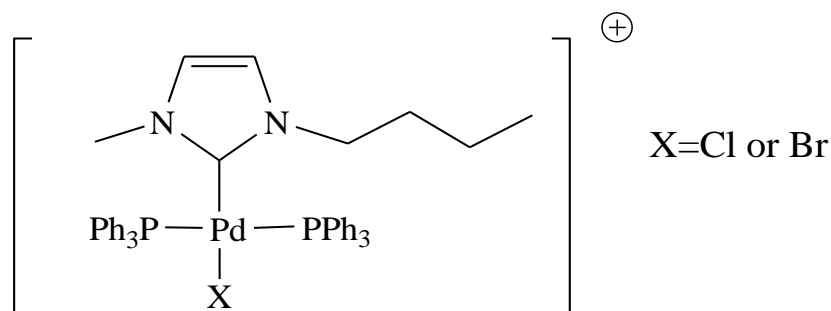
2000 жылы Велтон алғаш рет иондық ортаның үдеткіш әсерін көрсете отырып, Сузуки муфтасында иондық сұйықтықтарды қолдану туралы хабарлады. Шынында да, бромбензолдың бастапқы Сузуки жағдайында фенилборон қышқылымен әрекеттесуі (катализатор ретінде 3 моль% Pd (PPh₃) 4 қолданған кезде 110⁰С температурада, екі эквивалентті Na₂CO₃ болған кезде) толуолда 6 сағат ішінде бифенилдің 88% шығуына әкелді. - этанол , сол

реакция [BMIM] [BF₄] 10-суретте көрсетілгендей 10 минут ішінде қажетті өнімнің 93% шығымын берді:



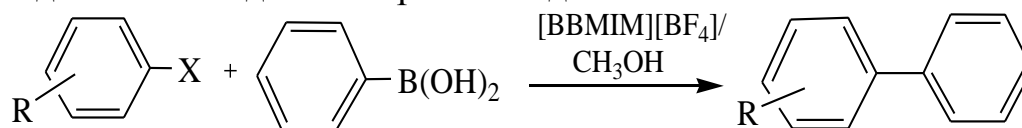
10 сурет - органикалық еріткіште және ИС-та орындалған Сузуки реакциясы.

Сонымен қатар, өнімді алу диетил эфирімен оңай жүрді, ал қосымша тұздар артық сумен жуылып тазартылды. Реакциядан кейін иондық сұйықтық / каталитикалық жүйені белсенділік пен селективтілік жоғалтпай үш рет қайта пайдалануға болады, мұқият тексерілген жағдайларда жұмыс жасағанда, сол авторлар каталитикалық белсенді ерітінділерден аралас фосфан-имидазолилиден палладий кешенін анықтады 11-суретте С-С байланысын қалыптастыру реакциясын ілгерілету үшін шынайы белсенді түрлер ретінде.



11 сурет – Фосфин-имидазолилиден палладий кешені.

2002 жылы Сринивасан палладий-бис (карбен) кешендерін [BMIM] [BF₄] бөлме температурасында Сузуки муфтасында шын катализатор ретінде тапты, сонымен қатар реакциясы нашар реактивтілікке ультрадыбыстық жағдайда жүргізілген қызықты хаттамада, хлорарендер және субстраттардың ерігіштігін жақсарту үшін метанол қатысында еріткіш. Палладий катализаторы Pd қара түзілуіне байланысты біртіндеп өшірілгеніне қарамастан, қалпына келтірілген ИС бірнеше рет өңделуі мүмкін. Каталитикалық жүйені қайта өңдеу тек 12-суретте көрсетілген катализатор ретінде алдын-ала түзілген Pd-бискарбен кешені қолданылған кезде ғана мүмкін болды:



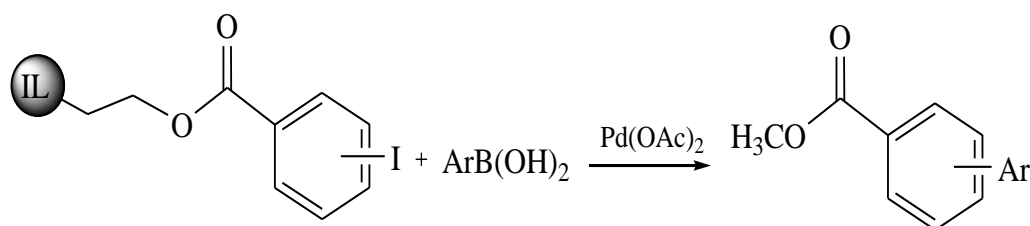
X= I, Br, Cl

R=H, CH₃, OCH₃, Cl, NO₂

12- сурет – қайта өңделетін Pd-бисарбенен кешені жүзеге асырған Suzuki байланысы.

Сузуки муфталарында тетраэдрлік иондық сұйықтықтарды бірінші рет қолдану кезінде толқун мен судың аз мөлшерін қосып, Pd-данд трифенилфосфанмен бірге тетра-н-децилтриэксилфосфониум хлоридін қолданған Макналтиге байланысты болды. Жұмсақ температураны (50-70⁰С) қолдану арқылы арил галогенидтері, соның ішінде арил хлоридтері, тетра-н-децилтриэксилфосфониум хлоридінде біркелкі әрекеттескен және гомо-байланыстырғыш өнімдер байқалған жоқ. Сонымен қатар, каталитикалық жүйе белсенділік пен селективтіліктің айтарлықтай төмендеуімен бес ретке дейін қайта өңделді.

Хош иісті субстраттарды қолдау және олардың суда ерігіштігін жақсарту үшін II-ді қолдану өте қызықты болды. 2003 жылы Чан субстраттың (йодобензоат қосылысы) имидазолия негізіндегі иондық сұйықтықпен байланысы бар, осылайша суда еритін протокол туралы хабарлады. Сузукиді фенилборон қышқылдарымен байланыстыру осы аралас II / H₂O ортасында жүзеге асырылды және реакциядан кейін аммиак / метанолмен бөлшектеу биарил өнімдерін жақсы кірістілікте және жоғары тазалықта берді, 13-суретте көрсетілгендей хроматографиялық тазартуды қажет етпеді:



13-сурет – ИС-ге тірелген иодобензоат қосылысы.

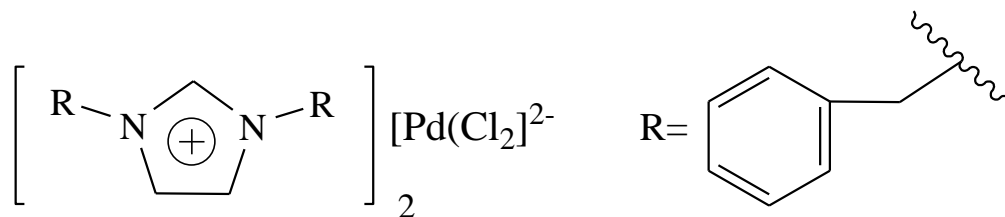
Пиридиний негізіндегі иондық сұйықтықтар палладация реактивтері ретінде де қолданылды палладий-пиридилденен N-гетероциклді карабин кешендерін алуға негіз болатын, олар Сузуки реакцияларының белсенді катализаторы болды.

Suzuki протоколының нұсқасы арзан және оңай қол жетімді анилиндерден алынған, негізі болмаған кезде орғаноорон қышқылдары немесе эфирлермен алынған арлдиазоний тетрафторобораттарын қолдануға әкеледі. Осы шеңберде 2005 жылы Mastroilli әртүрлі II-да арлдиазоний тетрафторобораттар мен органотрифлуоробораттар арасындағы Suzuki байланысын сәтті орындады. Жоғары белсенділік пен селективтілікті [BMIM][BF₄]/CH₃OH қоспаларындағы азопалладациклдерден тұратын каталитикалық жүйелер көрсетті.

2009 жылы Дизон Сузуки реакциясында керемет нәтижелерге қол жеткізді гидроксилді функционалдандырылған имидазолий негізіндегі

иондық сұйықтықты қолданатын арилхлоридтерден тұрады. Ол иондық сұйықтық катализатордың / субстраттың активтенуінде лигандсыз байланыс реакцияларын тікелей жеңілдету үшін шешуші рөл атқаратындығы дәлелденді.

Гомес және басқалары, [BMIM] [PF₆] Pd нанобөлшектері үшін тиімді иммобилизациялау құралы ретінде қолданылғанын хабарлады. Содан бері ILs-де Suzuki муфтасында Pd коллоидтарын қолдану туралы бірқатар хаттамалар жарияланды. Жақында таңдалған екі мысалды ұсынуға болады. Біріншісінде, 14-суреттегі алдын-ала катализатор ретінде тетрахлорпалладат тұздары [EMIM] [Tf₂N] (EMIM = 1-этил-3-метилимидазолия) -де орындалған Сузуки байланысында қолданылады.



14-сурет – [EMIM] [Tf₂N] -де жүргізілген Сузуки муфтасында алдын-ала катализатор ретінде қолданылатын тетрахлорпалладат тұздары.

Микроскопиялық талдаулар реакция жағдайында орташа диаметрі 6 нм болатын Pd нанобөлшектерінің пайда болғандығын көрсетті. Каталитикалық жүйе йод- және бромарендермен белсенді және қайта өңделетін болды, бірақ күрделі хлорарендермен белсенді болмады.

Екінші мысал магниттік нанобөлшектерді қолдануға байланысты, соңғы жылдары көбірек назар аударыла бастаған Pd катализаторларының иммобилизациясы үшін перспективалы тіректер. Бұл әдістеме катализаторды реакция ортасынан сыртқы тұрақты магнит көмегімен оңай бөлудің арқасында кең қолданысқа ие болып отыр. Жақында қағазда SiO₂ жабылған магниттік Fe₃O₄-ке егілген аминдік функционалданған имидазолий ионды сұйықтыққа иммобилизденген палладий нанобөлшектері Сузуки муфтасында бөлме температурасында жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті, катализаторды тұрақты магнитті сыртқы жағу арқылы бөліп алуға болады. Белсенділікті айтарлықтай жоғалтпай бірнеше рет қайта пайдалануға болады.

Сонымен, осы тараудың қорытындысы ретінде иондық сұйықтықтардың *msin* қосымшалары Сузуки-Мияура байланыстыру реакцияларында сипатталған, ал тоғыспалы байланыс реакцияларының келесі маңызды ұштары - Мизороки-Гек реакциялары.

1.8 Рутений катализаторы және рутений қосылыстарының физикалық және химиялық қасиеттері

Рутений-Д. И. Менделеевтің химиялық элементтерінің периодтық жүйесінің 44-ші элементі, сегізінші қосалқы кіші топта орналасқан бесінші

кезеңнің топтары және платина металдарына жатады. Рутений-химиялық элемент, Ресейдің құрметіне аталған.

Бұл элементті зерттеу тарихы Ресейде 20-шы жылдары басталды XIX ғасырдың жылдарында Оралда платина кен орындары табылды Қаржы министрінің бұйрығымен табиғи платинадан монеталарды шығару басталды. Сонымен қатар Тарту университетінің профессоры (Эстония) Г. В. Озанн платинаға үш жаңа металл еріп жүргенін анықтады, оның біреуін Ресейдің атымен атады-рутений (лат. Ruthenia-Ресей).

Рутений катализаторының басты артықшылығы оның жоғары сайлау қабілетінде. Бұл химиктерге рутенийді әртүрлі органикалық және бейорганикалық өнімдерді синтездеу үшін қолдануға мүмкіндік береді. Рутений катализаторы платина, иридий және родиймен бәсекеге түсе бастайды.

Рутений катализаторлары-гидрогенизация реакцияларын жүргізу үшін органикалық синтезде қолданылатын рутений негізіндегі катализаторлар қатары. Рутений катализаторлары алкендерге қатысты жоғары селективтілігімен, төмен изомерлеу белсенділігімен, карбонилді қосылыстарды қалпына келтірудегі тиімділігімен, гидрогенолизге төмен бейімділігімен және циклдік қосылыстарды қалпына келтірудегі жоғары стереоселективтілігімен ерекшеленеді.

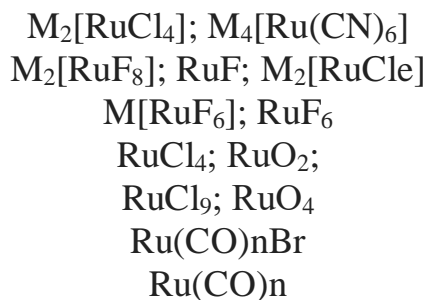
Рутенийдің каталитикалық қасиеттері қатты субстратқа байланысты. Ru/C және Ru/Al₂O₃ катализаторлары, сондай-ақ RuO₂ кең қол жетімді. Тасымалдаушылардағы катализаторлар металды тиімдірек пайдаланады, бірақ әрқашан мақсатты өнімнің максималды шығымдылығын қамтамасыз ете бермейді. Рутений катализаторлары көбінесе ұзақ және тұрақты емес индукциялық кезеңді көрсетеді. Бұған жол бермеу үшін кейде катализатор реакция қоспасына субстрат енгізбестен сутегі атмосферасында (1 атм) 1-2 сағат араласады. Гидрогенизация үшін еріткіштер ретінде әдетте су, сірке қышқылы, алкоголь және диоксан қосылған су қолданылады, ал су рутений катализаторларының белсенділігін едәуір арттырады.

Сирек және өте ашық таралған элемент. Табиғи жағдайда пайда болатын жалғыз минерал белгілі. Бұл лаурит RuS₂-табиғатта өте сирек кездесетін өте қатты қара зат.

Кейбір басқа табиғи қосылыстарда рутений тек изоморфты қоспалар болып табылады, олардың мөлшері, әдетте, пайыздың оннан аспайды. Рутений қосылыстарының аз қоспалары канадалық Седбери кен орнының мыс-никель кендерінде, содан кейін басқа кеніштерде табылды.

Рутенийдің ең керемет химиялық қасиеттерінің бірі-оның көптеген валенттік күйлері. Рутенийдің бір валенттілік күйінен екіншісіне ауысуының жеңілдігі осы күйлердің көптігі көптеген ақ дақтарға толы рутений химиясының ерекше күрделілігіне және өзіндік ерекшелігіне әкеледі. Төменде келтірілген рутений қосылыстарының қаншалықты көп екенін, олардың арасында қанша күрделі және әлі де аз зерттелген қосылыстарды қараңыз (M белгісі моновалентті металдарды білдіреді). Рутений қосылыстарының

мысалдары:



Рутений қосылыстарымен танысқаннан кейін сіз тоғыз валенттілікпен кездестіңіз — нөлден сегізге дейін. Бұл әлдеқайда көп көрінеді! Бірақ бұл бәрі емес. Рутений сонымен қатар бірнеше байланысы бар қосылыстар түзуге қабілетті, оларды құруға бір емес, бірнеше жұп электрон қатысады.

Еркін рутений электронын кез — келген басқа атомның электронымен жұптастыру арқылы пайда болатын коваленттік байланыстардан басқа, бұл элемент одан да күрделі-дативті және донорлық-акцепторлық байланыстарды құра алады. Мысалы, $K_4(Ru_2OCl_{10}) \cdot H_2O$ қосылымында Ru^O^Ru ($2 \times 1,8 \text{ \AA}$) еселігі бар екендігі анықталды. Бұл бір $Ru-O$ -ге қарағанда қысқа және берік.

Рутений нитрозо қосылыстарының түзілуіне барлық үш түрдегі байланыстар қатысады. Бұл қосылыстарда нитрозогруппаның болуы рутений нитрозокешендердің-Атом техникасына үлкен қызығушылық тудыратын қосылыстардың ерекше жоғары химиялық және термиялық төзімділігін түсіндіретін өте тұрақты 18 электронды инертті газ конфигурациясының рутениясына әкеледі. Оның нитрозокешендеріндегі рутенийдің валенттілігі төртке тең деп саналуы керек; бұл рутенийдің ең тұрақты валенттік түрі.

Сонымен қатар, рутений ұзын тізбекті полимер молекулаларын құра алады. Ол силиконға ұқсас тізбектердің пайда болуымен сипатталады: $-Ru-O-Ru-O-Ru-O-$. Сонымен қатар, полимерлі қосылыстардың бар екендігі дәлелденді.

Кейбір ғалымдар рутений нитрозокешендері негізінде Бейорганикалық полимерлерді оқшаулауға болады деп болжайды.

Рутений қосылыстары: көптеген механикалық, электрлік және химиялық сипаттамалары бойынша ол көптеген металдармен, тіпті платина мен алтынмен бәсекелесе алады. Алайда, осы металдардан айырмашылығы, рутений өте нәзік, сондықтан одан ешқандай өнім жасау мүмкін емес.



15-сурет – Рутений қосылысы.

Рутенийдің сынғыштығы мен дұрыс еместігі сыналатын үлгілердің жеткіліксіз тазалығымен түсіндіріледі. Бұл металдың физикалық қасиеттері алу әдісіне өте тәуелді, сондықтан ешкім жоғары тазалықтағы рутенийді бөліп ала алмады.

Брикеттерде, аймақтық балқытуда және басқа әдістермен таза рутений алу әрекеттері оң нәтиже бермеді. Осы себепті, созылу күші және жыртылу кезіндегі салыстырмалы ұзарту сияқты техникалық маңызды сипаттамалар әлі нақты анықталмаған.

Жақында ғана рутенийдің балку температурасы дәл анықталды-2250 ° С, ал оның қайнау температурасы 4900 °С шамасында. Әдетте, палладий сутегі сорбентінің стандарты болып саналады, оның текше сантиметрі 940 см³ сутекті сіңіреді, рутенийдің сіңіру қабілеті жоғары. Ол сутектің 1500 көлемін сіңіреді.

Рутенийдің тағы бір маңызды қасиеті: 0,47 К температурада ол суперөткізгішке айналады.

Ықшам металл рутений сілтілерде, қышқылдарда және тіпті қайнаған патша арағында ерімейді, бірақ перхлораттардың немесе броматтардың күшті тотықтырғыштарымен азот қышқылында жартылай ериді. Рутенийді сілтілі ортада гипохлориттермен немесе қышқыл ортада электрохимиялық әдіспен ерітуге болады.

Ауада қызған кезде рутений ішінара тотықтыра бастайды. 1000 °С температураға дейін рутений әрдайым тек RuO₂ диоксидіне тотықтырылады, бірақ егер сіз оны 1200 °С және одан жоғары қыздырсаңыз, ол жоғары валенттілік 8⁺ көрсете отырып, RuO₄ Ұшпа төрт тотығына айнала бастайды.

RuO₄ - өте қызықты байланыс. Қалыпты жағдайда бұл алтын сары инелер тәрізді кристалдар, олар 25 °С температурада ериді, озонның иісіне ұқсас ерекше иісі бар қоңыр-қызғылт сұйықтыққа айналады. Көптеген органикалық заттардың кішкене іздерімен байланыста болған кезде, рутенийдің төрт тотығы бірден жарылып кетеді.

Сонымен қатар, ол хлороформ мен тетрахлорид көміртегінде жақсы ериді. RuO₄ улы: оның буларын ұзақ уақыт деммен жұту кезінде адамның басы айнала бастайды, құсу және тұншығу шабуылдары болады. Рутенийдің төрт тотығымен жұмыс істейтін кейбір химиктер экземаны дамыды.

Рутенийдің төрт тотықты қалыптастыру қабілеті осы элементтің химиясында маңызды рөл атқарды. Ұшпа RuO₄-ке ауысу арқылы рутенийді басқа асыл және негізгі металдардан бөліп, оны қалпына келтіргеннен кейін таза рутений алуға болады. Дәл осылай родий, иридий және платинадан рутений қоспалары алынады.

1.9 Рутений катализаторының қолдануы

а. Алкендер мен алкиндерді гидрогенизациялау

Родий катализаторларымен салыстырғанда, рутений катализаторлары алкендерді изомерлеуге бейім емес, әсіресе жоғары қысым кезінде. Моно алмастырылған алкендер негізінен ди-және тризамен алмастырылғанға дейін гидратталады. Алкендер тиісті алкандарға айналады. Мұндай гидрогенизацияның стереохимиясы сутегі атомдарының қосылуына жауап береді, яғни олар қос байланыс жазықтығының бір жағында молекулаға енеді.

б. Карбонилді қосылыстарды қалпына келтіру

Рутений катализаторлары жұмсақ жағдайда алифатты альдегидтер мен кетондарды қалпына келтіруге өте жақсы. Өнеркәсіпте олар глюкозаны сорбитке айналдыру үшін қолданылады.

в. Карбон қышқылдарын спирттерге дейін төмендету

Рутений катализаторлары судағы монобазды және дибазды карбон қышқылдарын 150 °С және 500-700 атм қысымында тиісті спирттерге дейін төмендетуге мүмкіндік береді. Рутений катализаторлары жұмсақ жағдайларда да жасауға мүмкіндік береді.

г. Хош иісті қосылыстарды қалпына келтіру

Рутений катализаторлары хош иісті қосылыстарды тиімді түрде қалпына келтіреді, көбінесе басқа функционалды топтарға әсер етпейді. Көп алмастырылған өнімдерде хош иісті циклдің бір жағынан сутегі атомдарының енуіне жауап беретін стереохимия байқалады. Сонымен қатар, рутений катализаторлары атмосфералық қысым кезінде бензол мен ксилолды гидрогендеу кезінде циклогексен өнімдерінің ең көп пайызын береді. Әсіресе бұл қосылыстардың шығуына судың болуы әсер етеді. Сондай-ақ, рутений нафталин мен метилнафталиндердің шамадан тыс гидрогендеуінде өзін жақсы көрсетеді, бұл цис-селективтіліктің 95% көрсетеді. Сондай-ақ, судың қатысуымен рутений катализаторында фуллерендерді гидрогенизациялау бойынша тәжірибелер жүргізілді: өнімдер фуллерен қаңқасын сақтап қалды және олардың құрамы $C_{60}H_{20}$ -ден $C_{60}H_{40}$ -қа дейін өзгерді.

д. Гетероциклді қосылыстарды қалпына келтіру

Рутений катализаторлары пирролдарды, пиридиндерді және фурандарды шамадан тыс гидрогенизациялау үшін өте жақсы. Цикл гидрогенолизі әдетте минималды болады. Мысалы, пиридин жарты сағат ішінде RuO_2 95 °С және 70-100 атм сутегі болған кезде сандық түрде пиперидинге айналады.

Рутенийдің металлорганикалық қосылыстары біртекті катализде әр түрлі гидрлеу реакциялары үшін қолданылады, ал селективтілігі мен каталитикалық активтілігі жағынан олар родий негізінде танылған катализаторлардан кем түспейді.

Рутений, платина мен палладий сияқты, каталитикалық қасиеттерге ие, бірақ көбінесе олардан үлкен селективтілік пен танымдылығымен ерекшеленеді. Гетерогенді катализде металл рутений және оның қорытпалары қолданылады. Ең тиімді катализаторлар жоғары дамыған беттері бар әртүрлі тасымалдаушыларға рутенийді қолдану арқылы алынады. Көптеген жағдайларда оның каталитикалық белсенділігін арттыру үшін платинамен бірге қолданылады. Родий, рутения және платина қорытпасы азот қышқылын

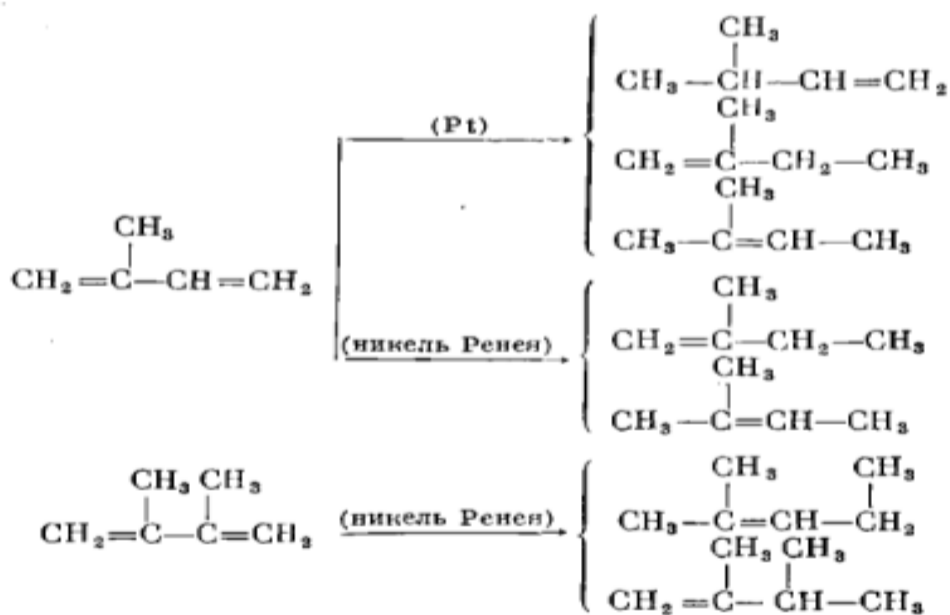
өндіруде аммиактың тотығын тездетеді. Рутений сутегі мен көміртегі тотығынан шекті көмірсутектерді алу үшін аммиак пен метаннан гидроциан қышқылын синтездеу үшін қолданылады. Шетелде этиленді рутений катализаторында полимерлеу әдісі патенттелген.

Рутений катализаторлары целлюлозадан глицерин мен басқа көп атомды спирттерді гидрлеу арқылы алу реакциясы үшін үлкен маңызға ие болды. Белгілі кеңес ғалымы, академик А.А.Баландин және оның серіктестері рутений көмегімен үгінділерді, жүгері дәндерін, күнбағыс дәндерінен алынған қабықтарды және хлорофилл қабығын құнды химиялық өнімдерге айналдыра алды.

Ондаған жылдар бойы платина мен палладий сұйық фазадағы әртүрлі қанықпаған қосылыстардың гидрогенизациясының ерекше катализаторлары екендігі белгілі болды. Бұл катализаторлар әдетте қалыпты температура мен қысым кезінде гидрогенизацияны жүргізуге жеткілікті белсенді.,

Гидрогенизация катализаторы ретінде рутенийдің әсеріне қатысты мәліметтер аз. Рутенийдің қатысуымен каталитикалық гидрогенизация бойынша бірнеше қосымша жұмыстар бар. Көміртегі тотығы мен көмірқышқыл газының азаюы, көміртегі тотығы мен сутектен спирттер мен балауыздар алу сипатталған. Рутений катализаторында спирттерге дейін гидроксид қышқылдары гидратталады, ал хош иісті сақиналар жоғары температура мен қысым кезінде гидратталады, әсіресе алмастырғыштар азотты топтар болса.

Жоғары және төмен температурада өте белсенді. Гидрогенолизді тудырмайды. Гидрокарбондтарды селективтік гидрогенизациялау. Көмірсутектерді іріктеп гидрлеудің көптеген мысалдары бар, олардың кейбіреулері өнеркәсіптік қолданыста болды. Селективті гидрлеудің мәні сутектің екіншісіне қарағанда қанықпаған байланыстың біріне тез қосылу мүмкіндігінде, дегенмен екеуі де сутекті қосуға қабілетті. Бұл қанықпаған байланыстар бір молекулада және көмірсутек қоспасының әр түрлі молекулаларында болуы мүмкін. Селективті гидрлеу диенді көмірсутектерді олефиндік көмірсутектерге айналдыруға мүмкіндік береді:



16-сурет Селективті гидрлеу.

Селективті гидрогенизацияға тән катализатор да, белгіленген жағдайлар да жоқ. Селективті емес гидрлеу реакциясының жүруінің табиғи тенденциясы бар, және катализатор мен реакция жағдайларын дұрыс үйлестіру арқылы селективті гидрлеуді жүзеге асыруға болады.

Рутений катализаторлары көптеген жолдармен ерекше қасиеттерге ие. Тасымалдаушыдағы рутений катализаторлары атмосфералық жағдайда алифатты альдегидтер мен кетондардағы карбонил тобының гидрогенизациясына қатысты ерекше. Олар алдымен осы қосылыста олефин байланысы болған кезде негізінен карбонил тобын қалпына келтіреді, сондықтан кейбір жағдайларда олефин байланысы сақталуы мүмкін. Рутений әсіресе қант пен полиатомды спирттердің қалпына келуіне қатысты белсенді.

Рутенийдің әлемдік қоры 5000 тоннаға аз екендігіне қарамастан, металл қалдықтар ретінде қарастырылады. Бұл минерал таза түрінде өндірілмейді, бірақ платина өндірісі кезінде оқшауланған. Қымбат металды негізінен өнеркәсіпшілер сатып алады, ол қазіргі уақытта бағалы және болашақта бағаланатын болады. Бүгінгі күнге дейін рутенийді алмазды синтездеу үшін қолданудың белгілі жағдайлары бар. Қазірдің өзінде бұл асыл металл платина, иридий және родиймен бәсекелесуге тырысады. Ғалымдар болашақта рутений жабынын қолданудан көп нәрсе күтуге болады деп санайды, бұл өнімнің коррозияға, механикалық және химиялық зақымдануға төзімділігін арттырады. Металдың сутекті сору және беру қабілеті сияқты ерекше қасиеті одан әрі таза сутегін алу үшін қолданыла алады.

Органикалық химиядағы катализаторлар өндірісінде, сондай-ақ орбиталық станцияларда суды тазартудың бірегей катализаторларын өндіруде ғарыш өнеркәсібінде үлкен маңызға ие. Сондай-ақ, ол сутегі сорбенті палладийінің стандарты болып саналатын тәртіптен асатын сутекті сіңіруге

кабілетті . Палладийдің бір текше сантиметрі 940 текше см сутекті, ал рутений 1500 текше см сіңіреді.

Гидрогенизация реакциясын жүргізу үшін катализаторлардың кең жиынтығы қолданылады. Платина тобындағы металдар өте белсенді: платина, палладий, родий және рутений.

Гидрогенизация катализаторлары екі топқа бөлінеді:

- қатты заттар болып табылатын және сұйық реакциялық қоспада жеке фаза түзетін гетерогенді катализаторлар;
- сұйық ортада еритін біртекті катализаторлар

Гидрогенизация катализаторларының жеке класы органикалық еріткіштерде еритін қосылыстардан – біртекті гидрогенизация катализаторларынан тұрады. Олар асыл металдар кешені. Ең танымал мысал-Трис хлориді(трифенилфосфин)родий. Біртекті гидрогенизация әдетте бөлме температурасында және атмосфералық қысым кезінде жүзеге асырылады. Ол гетерогенді гидрогенизацияға қарағанда аз тиімді және селективті, сондықтан күрделі полифункционалды субстраттарды қалпына келтіруге қолайлы. Сондай-ақ, бұл катализаторлар энантиоселективті гидрогендеуде қолданылады, өйткені олар хиральды лигандтарды енгізуге үлкен мүмкіндіктер береді.

Өнеркәсіпте мұндай катализаторлар қолайлы гетерогенді катализаторды таңдау мүмкін болмаған жағдайларда ғана қолданылады. Бұл оларды реакциялық қоспадан оқшаулау қиын болғандықтан.

Катализаторлардың белсенділігіне гидрогенизация жылдамдығын арттыратын, төмендететін немесе тіпті оны толығымен тоқтата алатын қоспалардың болуы үлкен әсер етеді. Мысалы, көмір субстраты бар платина катализаторындағы Палладий қоспасының тек 0,2% - ы бензил қорғаныс топтары мен галогендердің гидрогенолиз реакциясында осы катализаторды өшіреді.

Реакция үшін субстраттың гидрогенизациясына жұмсалатын сутегі мөлшерін есептеу керек. Бұл реакцияны уақытында тоқтату қажет болған кезде ішінара гидрогенизация реакциясы үшін өте маңызды. Дәл есептеулерде еріткіштің бу қысымын ескеру қажет, өйткені ол жүйеде жалпы қысымға да ықпал етеді. Егер металл оксидтері катализатор ретінде қолданылса, оларды азайту үшін қажетті сутегі мөлшерін де ескеру қажет.

Реакция жылдамдығына температура әсер етеді, бірақ бұл әсер басқа реакциялар сияқты күшті емес. Қысымның жоғарылауы гидрогенизация жылдамдығын арттырады деп күтілуде. Реакция үш фазалы болғандықтан, тиімді араластыруды да елемеуге болмайды.

2 Эксперименттік бөлім

2.1 Материалдар және $[\text{PdCl}_2 ((\text{PPh}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2)_2)] \text{Cl}_2$ синтезі

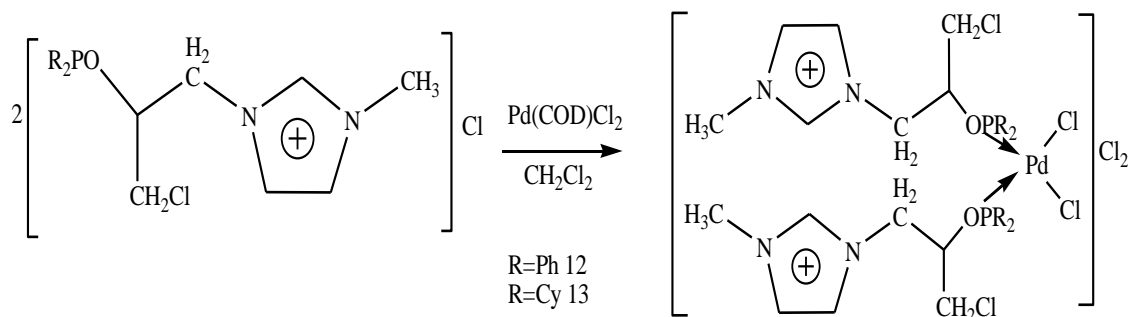
Қолданылатын барлық химиялық заттар Aldrich Chemical Co-дан сатып алынды және бастапқы түрінде қолданылды. Тұз қышқылы (HCl) Merck компаниясынан сатып алынды.

Барлық реакциялар инертті атмосферада қарапайым шыны ыдысты – Шленк ыдысын қолдана отырып жүргізілді. Еріткіштер белгіленген процедураларды қолданып кептіріліп, қолданар алдында аргон атмосферасында тазартылады. PCu_2Cl , эпихлоргидрин және 1-метилимидазол Fluka компаниясынан сатып алынды және олар алынған түрінде қолданылды.

Бастапқы материалдар $[\text{Ru} (\eta^6\text{-бензол})(\mu\text{Cl})\text{Cl}]$ әдебиет әдістеріне сәйкес алынды.

Алынған үлгілерді талдау ИҚ-спектроскопия әдісімен жүзеге асырылды. ИҚ-Фурье спектрлері Perkin-Elmer 1600(АҚШ) Фурье түрлендіруімен спектрофотометрдегі KBr таблеткасында тіркелді.

$[\text{PdCl}_2 ((\text{PPh}_2\text{O}_2\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2)_2)] \text{Cl}_2$, 12 синтезі

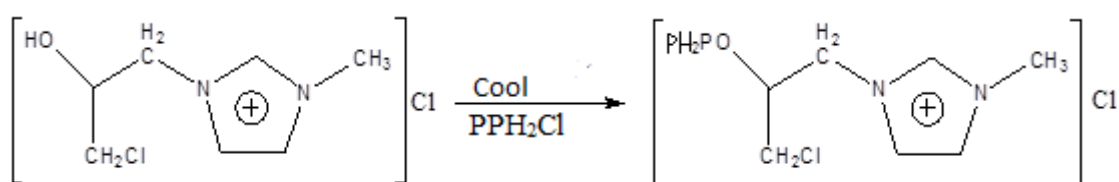


17-сурет – $[\text{Pd} ((\text{Ph}_2\text{PO}) -\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}) 2\text{Cl}_2] \text{Cl}_2$, 12 кешендері үшін синтез реакциясы.

Жақында синтезделген $[\text{Pd} (\text{cod}) \text{Cl}_2]$ (0,036 г, 0,126 ммоль) және фосфинит лиганд $[(\text{Ph}_2\text{PO}) -\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}] \text{Cl}$, 2 (0,100 г, 0,251 ммоль) аргон астында құрғақ CH_2Cl_2 (25 мл) ерітінді бөлме температурасында 15 минут араластырыңыз.

Көлемі шамамен концентрацияланған. 1-2 мл төмендетілген қысыммен және мұнай эфирін (20 мл) қосқанда сәйкес сары түсті қатты зат ретінде тиісті Pd (II) комплексін берді. Өнімді сүзу арқылы жинап, вакуумда кептірді.

2.2 Синтез 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфинил)окси пропил)-3-метилимидазол хлориді $[(\text{Ph}_2\text{PO}) - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, 1



18-сурет – 1 және PPh_2Cl арасындағы Реакция; $\text{R} = \text{Ph}$, 2.

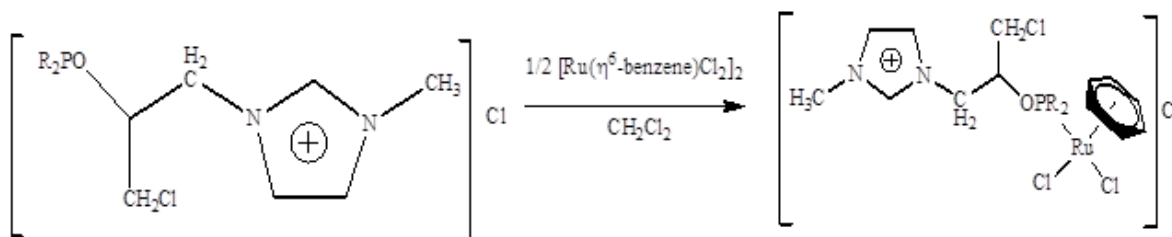
Құрамында фосфор бар лигандтары мен платина бар тұқымдастарының кешендерін синтездеу:

Құрғақ және газсыздандырылған CH_2Cl_2 (20 мл) ерітіндісі 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил) пропан-2-ол хлориді аргон атмосферасында (0,100 г, 0,467 ммоль) құрғақ мұз ваннасында салқындатылып қосылды. Қосқаннан кейін қоспаларды 1 сағат, кейін тағы 30 минут бөлме температурасында араластырылды. Реакция ерітіндісі қайтадан салқындатылып, реакция ортасына хлоридифенилфосфин ерітіндісі (0,105 г, 0,467 ммоль) CH_2Cl_2 (10 мл) қосылды. Араластыру мұзда тағы 1 сағат бойы ұсталды. Содан кейін салқындатқыш ванна алынып, қоспасы бөлме температурасында тағы 1 сағат араластырылды. Ұшпа заттар вакуумда буланып, тұтқыр майлы фосфинді лиганд 1 алынды.



19-сурет – тұндырылған өнім сүзіледі және вакуумда кептіріледі, өте сары емес тұтқыр зат түрінде алынады.

2.3 Иондық сұйықтыққа негізделген рутений (II) кешендерін синтездеу: $[\text{Ru}((\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}) (\eta^6\text{-бензол}) \text{Cl}_2] \text{Cl}$, 2



20-сурет – иондық сұйықтыққа негізделген рутений (II) кешенінің синтезі.

Түбі дөңгелек колбаға $[RU(\eta^6\text{-бензол})(\mu\text{-Cl})Cl]_2$ (0,063 г, 0,13 ммоль) және $[(Ph_2PO)\text{-}C_7H_{14}N_2Cl]Cl$, 1 (0,100 г, 0,25 ммоль) инертті атмосферасында 25 мл Құрғақ CH_2Cl_2 ерітіліп, бөлме температурасында 30 минут араластырылды. Содан кейін еріткіштің көлемі мұнай эфирін (10 мл) қоспас бұрын 0,5 мл дейін булану арқылы азайтылды. Тұндырылған өнім вакуумда сүзіліп, кептіріліп, 2-лік қою қызыл қатты зат ретінде алынды.



21-сурет – катализаторларды синтездеуге және гидрогенизация реакцияларын жүргізуге арналған қондырғы.

Қарапайым кетондар және оларға сәйкес келетін тотықсыздану өнімдері-спирттер-мұнай-химия өнеркәсібі үшін үлкен қызығушылық тудырады, атап айтқанда циклогексанол, адип қышқылы мен нейлон өндірісі үшін маңызды капролактама өндірісіндегі аралық өнім. Бұл кешендердің каталитикалық белсенділігін зерттеу олардың қысқа мерзімде кетондардың сандық түрленуін қамтамасыз ететін тиімді катализаторлар көрсетті.

Осы алдын-ала зерттеулердің нәтижелеріне сүйене отырып, біз мұнай химиясы мен полимер химиясының қажеттіліктері үшін ацетофенонның алмастырылған туындыларын гидрогенизациялауды қосу арқылы зерттеулерімізді кеңейттік.

14-суретте келтірілген нәтижелер ацетофенон туындыларының бірқатарын жақсы шығымдармен гидраттауға болатындығын көрсетілген қондырғыларда жүргізілген.

3 Нәтижелер және оларды талқылау

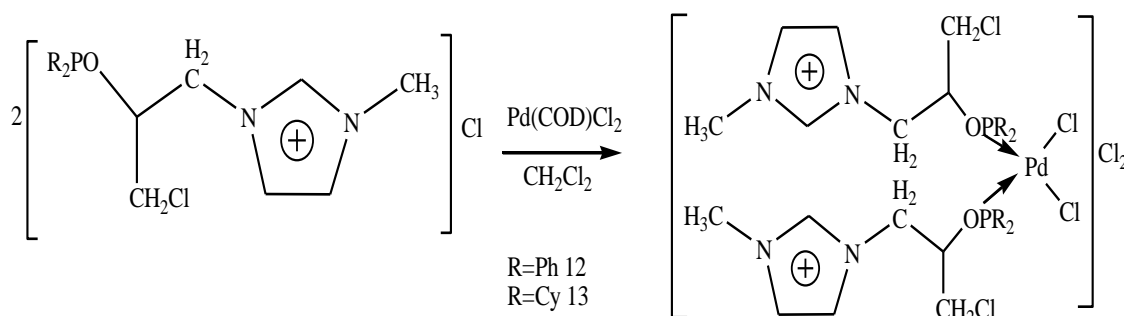
Мұнай химиясының алдында тұрған негізгі міндеттердің бірі-техникалық қолданылатын өнімдерді өндірудің ғылыми негіздерін жасау және жасыл химия идеяларын ескере отырып, біз мұнай-химия процестеріне арналған иондық сұйықтықтарға негізделген жаңа каталитикалық жүйелер құруды ұйғардық.

Біздің келесі міндетіміз құрамында иондық сұйықтық бар металдар кешенін синтездеу болғандықтан, иондық сұйықтыққа платина тобындағы металдармен оңай үйлесетін функционалды топ енгізу керек болды. Біз PR_2 тобын қолдандық ($R = Ph, Cy$). Бұл топты иондық сұйықтық құрылымында бекіту OH тобын бутиллитиймен алдын-ала депротонизациялау арқылы 1 және PR_2Cl иондық сұйықтық арасындағы реакция арқылы жүзеге асырылды.

Сузуки-Мияура түйісу реакцияларындағы иондық сұйықтықтарға негізделген палладий катализаторларының синтезі және каталитикалық белсенділігі

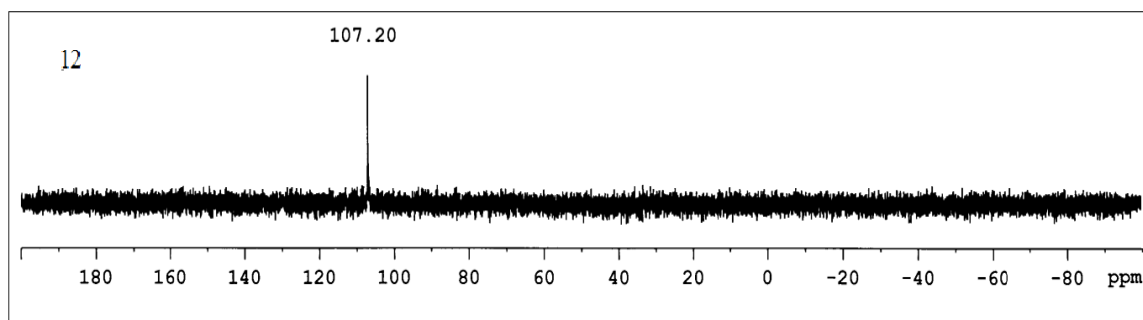
Синтезделмеген иондық сұйықтықтар 2 негізінде біз палладийдің жаңа біртекті комплекстерін алдық: $cis-[Pd((Ph_2PO)-C_7H_{14}N_2Cl)2Cl_2]Cl_2$, 12; және Сузуки-Мияура тоғысқан реакцияларында.

Лигандтардың $[(Ph_2PO)-C_7H_{14}N_2Cl]Cl$, 2 координациялық химиясы олардың палладий кешендерін құру арқылы да зерттелді. 2 реакциясы $[Pd(cod)Cl_2]$ сәйкесінше $Pd(II)$ кешендеріне 12 жоғары өнімділік береді және 22 суретте көрсетілген:



22 сурет – $[Pd((Ph_2PO)-C_7H_{14}N_2Cl)2Cl_2]Cl_2$, 12 кешендері үшін синтез реакциясы

1H - $\{^1H\}$ ЯМР спектріңде 12 сәйкесінше 107,20 ppm бір сигнал береді, олар 23 суретте көрсетілген құрылымдық жағынан ұқсас басқа кешендердің күтілетін ауқымында.



23-сурет - кешендердің ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектрлері; 12: cis- $[\text{Pd}((\text{Ph}_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$.

Өнімділік 0,095 г, 77,7%, м.к. = 143-145 °С.

^1H NMR (400,1 МГц, DMSO- d_6): δ 9,23 (с, 2H, - (CH₃) NCHN-), 7,42-7,78 (м, 24H, P (C₆H₅)₂ + -NCHCHN-), 5,98 (br, 2H), -CHOP), 4.81 (m, 4H, NCH₂), 4.11 (br, 4H, -CH₂Cl), 3.77 (s, 6H, NCH₃);

^{13}C NMR (100,6 МГц, DMSO- d_6): δ 36,44 (NCH₃), 45,56 (-CH₂Cl), 51,41 (NCH₂), 78,13 (d, 2J = 22,9 Гц, (-CHOP), 123,63, 124,13 (-NCHCHN-), 128.28 (MP (C₆H₅)₂), 131.30, (pP (C₆H₅)₂), 131.63 (oP (C₆H₅)₂), 137.60 ((CH₃) NCHN-), 139.25 (d, 1J_{31P} – ^{13}C = 38.2 Гц, iP (C₆H₅)₂); тапсырма ^1H - ^{13}C HETCOR, DEPT және ^1H - ^1H COZY спектрлеріне негізделген;

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (162.0 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 104.59; (CDCl₃, ppm): δ 107,20 (с, Pd-OPPh₂);

IR, (KBr): ν 3053 (хош иісті C-H), 1436 (P-Ph), 1045 (O-P), 301, 281 (Pd-Cl) см⁻¹;

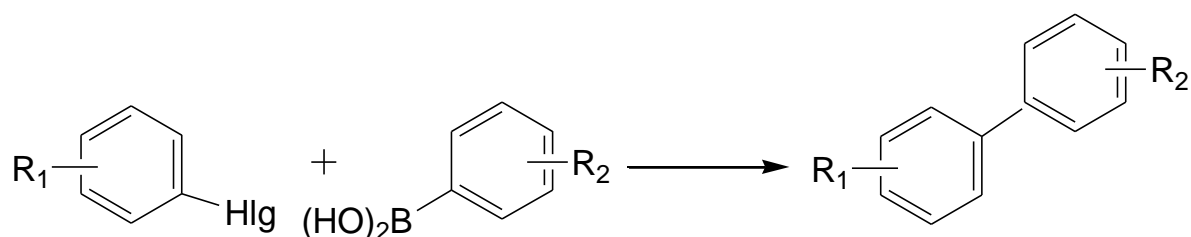
Элементтік талдау: C₃₈H₄₈N₄O₂P₂PdCl₆ (973.91 г / моль), есептелген: C: 46.87, H: 4.97, N: 5.75; табылды: C: 46.79, H: 4.90, N: 5.68%.

12 оқшауланған дихлоропаладий (II) екі кешенінің де цис-конфигурациясы бар екендігі анықталды. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ NMR спектрлері жақсы шешілген сигналдарды сәйкесінше фенилдер үшін көрсетеді.

Сонымен қатар, 12 кешендерінің ^1H NMR спектрлік деректері ұсынылған құрылымдармен сәйкес келеді және комплекстің құрамдары элементті талдау және ИҚ-спектроскопия арқылы одан әрі расталды және теориялық мәндермен жақсы үйлесетіні анықталды.

Сонымен, синтезделген катализаторлар әрі қарай Сузуки-Мияура тоғысу реакциясында сәтті сыналды.

Мұнай-химия өнеркәсібі үшін ерекше қызығушылық тудыратын жаңа C-C байланысының пайда болу реакциясы. Мұндай реакциялардың арасында айқасу реакциясы, әсіресе 24-суретте көрсетілген Сузуки-Мияура тоғысу реакциясын атауға болады, өйткені ол пайдалы симметриясыз биарилдің жарлығы болып табылады.



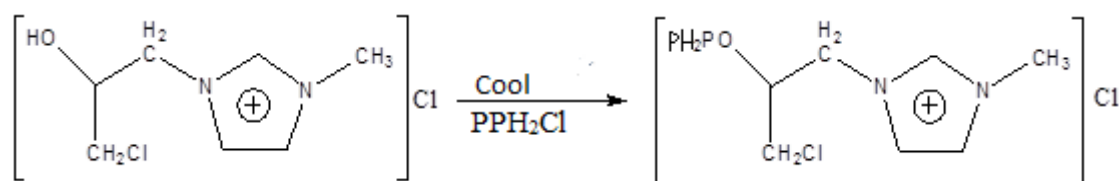
24- сурет – Сузуки-Мияура арил галогенидтерінің фенилборон қышқылымен тоғысуы.

Сузуки-Мияура кросс-муфтасының көмегімен он екі өндірістік процесс дамыды, өнеркәсіптік химия, ең үлкені - Мерк фунгицид-боскалидтің жылына 1 000 тоннадан астам өндірісі.

Ауыстырылған биарилдер - бояғыштар, өткізгіш материалдар мен сұйық кристалдар және гербицидтер сияқты биологиялық белсенді заттар сияқты инженерлік материалдарды өндірудің маңызды аралық құралдары.

Биарилді алу үшін басқа бірнеше айқаспалы реакциялар қол жетімді болғанымен, Сузуки реакциясы соңғы бірнеше жыл ішінде кеңінен қолданылды, өйткені оның басқа қол жетімді әдістермен салыстырғанда бірнеше артықшылығы бар. Бұл реакцияның ерекше бір артықшылығы - оны функционалды топтардың кең спектріне төзімді сулы ерітінділерде жұмсақ жағдайда жүргізуге болады. Бор қышқылдары, әдетте, улы емес, тұрақты және қоршаған ортаға зиянсыз, ал құрамында жанама өнімдері бар бор реакциядан кейін реакция ортасынан оңай шығарылады.

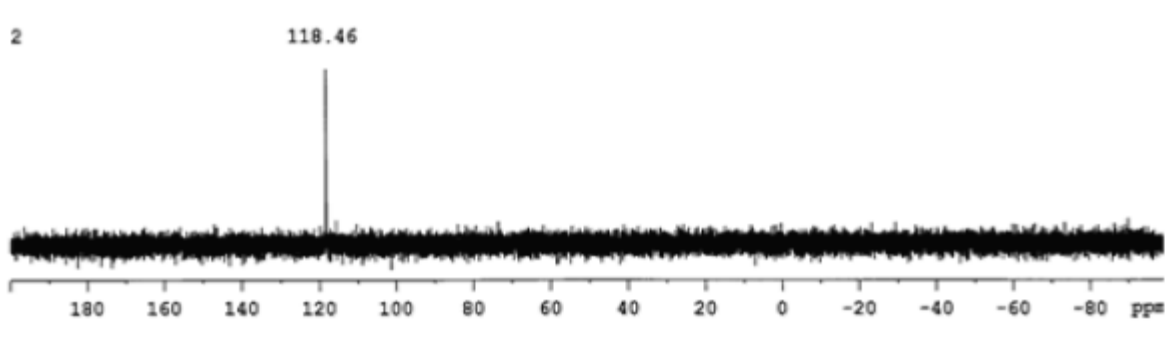
Жоғары белсенді катализаторларды дамыту бойынша үздіксіз зерттеу бағдарламасының Нәтижесінде біз фосфинит монодендат лигандтарына негізделген екі жаңа иондық сұйықтықты синтездедік. Бұл фосфинит лигандтары $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, 2 сәйкесінше гидролиз әдісімен CH_2Cl_2 ерітіндісінде 1 және PPh_2Cl бастапқы материалынан синтезделді және 25 суретте көрсетілген.



25-сурет – 1 және PPh_2Cl арасындағы Реакция; $\text{R} = \text{Ph}$, 2.

LiCl тұзы фильтрация арқылы бөлінді, ал лигандтар еріткішті вакуумда буландыру арқылы жақсы өнімділікпен алынды. Бұл реакцияның барысын $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ ЯМР спектроскопиясымен бақылау ыңғайлы. Бастапқы PPh_2Cl сигналдары δ 81,0 ppm-де жоғалып, фосфинит лигандтарына байланысты өрісте жаңа синглеттер пайда болды. ЯМР $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ 2 спектрлері күтпеген ерекшеліктерді көрсетпейді. ЯМР спектрлері $^{31}\text{P}\text{-}\{^1\text{H}\}$ фосфиниттер $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-}$

$C_7H_{14}N_2Cl]Cl$, 2 суретте сәйкесінше δ 118,46 фосфинитке байланысты бір резонансты 26 суретте көрсетеді ұқсас қосылыстар үшін бұрын байқалған мәндерге сәйкес.



26-сурет – ЯМР $^{31}P\{-^1H\}$ спектрлері - 2 және 3 лигандтар ($CDCl_3$) Шығу 0,180 г, 96,8 %.

1H ЯМР (400,1 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 10,14 (s, 1H, $-(CH_3)NCHN-$), 7,13-7,78 (m, 12H, $P(C_6H_5)_2+-NCHCHN-$), 4,94 (m, 1H, NCH_2 , (a)), 4,71 (br, 1H, $-CHOP$), 4,57 (m, 1H, NCH_2 , (b)), 3,91 (m, 1H, $-CH_2Cl$, (a)), 3,85 (m, 1H, $-CH_2Cl$, (b)), 3,80 (s, 3H, NCH_3);

^{13}C ЯМР (100.6 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 36.55 (NCH_3), 45.14 ($-CH_2Cl$), 52.52 (NCH_2), 78.45 (d, $^2J = 23.1$ Гц, $-CHOP$), 122.59, 122.90 ($-NCHCHN-$), 129.53 (d, $^3J_{31P-13C} = 10.1$ Гц, $m-P(C_6H_5)_2$), 131,41($p-P(C_6H_5)_2$), 135.26 (d, $^2J_{31P-13C} = 19.6$ Гц, $o-P(C_6H_5)_2$), 140.65 (d, $^1J_{31P-13C} = 47.8$ Гц, $i-P(C_6H_5)_2$), 138.17 ($-(CH_3)NCHN-$); тағайындау the 1H - ^{13}C HETCOR, DEPT және 1H - 1H COSY спектрлеріне негізделген;

$^{31}P\{-^1H\}$ ЯМР (162.0 МГц, $CDCl_3$, ppm): δ 118.46 (s, $OPPh_2$);

ИҚ: ν 3053 (хош иісті C-H), 1434 (P-Ph), 1060 (O-P) cm^{-1} ;

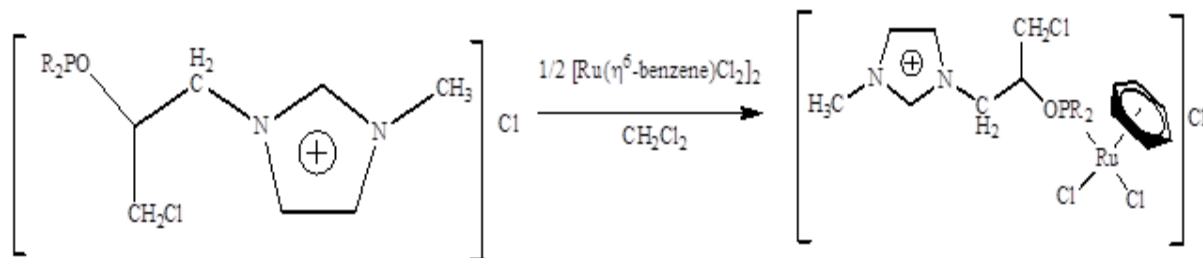
Элементті талдау: $C_{19}H_{24}N_2OCl_2P$ (398.29 г/моль), есептелген: C: 57.30, H: 6.07, N: 7.03; табылған: C: 57.18, H: 6.00, N: 6.96 %.

Анаэробты жағдайда дайындалған $CDCl_3$ -те $[(Ph_2PO)-C_7H_{14}N_2Cl]Cl, 2$ ерітіндісі тұрақты (24 сағатқа дейін) және дифенилфосфин қышқылының гидролизі, $Ph_2P(O)H$ оксиді мен өнімі түзіліп, біртіндеп ыдырайды. Сонымен қатар, ЯМР $^{31}P\{-^1H\}$ спектрі PPh_2PPh_2 және $P(O)Ph_2PPh_2$ түзілуін көрсетеді, бұл синглет түрінде шамамен δ -15,2 ppm және δ 35,6 ppm және δ -21,4 ppm сигналдары $^1J_{(PP)}$ 226 Гц бар дублеттер түрінде, сәйкесінше 48 сағаттан кейін. Керісінше, ЯМР спектрінің ерітіндісі $[(Cy_2PO)-C_7H_{14}N_2Cl]Cl, 3$ $^{31}P\{-^1H\}$ сонымен қатар $P(O)(Cy)_2P(Cy)_2$ түзілуін көрсетеді, бұл шамамен δ 66,3 ppm және δ -13,5 ppm сигналдары сәйкесінше $^1J_{(PP)}$ 279 Гц дублет түрінде болады. 4 қосылысы ерітіндіде жеткілікті тұрақты емес болғандықтан, тиісті рутений (II) кешендері сол жерде синтезделді.

1H химиялық ығысулардың мақсаты 2D HH-COSY спектрлерінен және DEPT және 2D HMQC спектрлерінен ^{13}C химиялық ығысулардың тиісті мақсатынан алынды.

Бұл монодендатты фосфинитті иондарға негізделген лигандтардың құрылымдары ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИҚ спектрлері мен элементтік талдаудан алынған мәліметтерге сәйкес келеді.

Келесі міндет 2 сұйықтыққа негізделген біртекті және гетерогенді катализаторларды синтездеу болды. Металдардың бастапқы кешені ретінде димерді қолдануға болады, мысалы: рутений хлоридінің димерлік кешені- $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$. Металл прекурсорлары бар иондарға негізделген монодендат фосфинитінің реакциясы $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ 27 суретте көрсетілген.

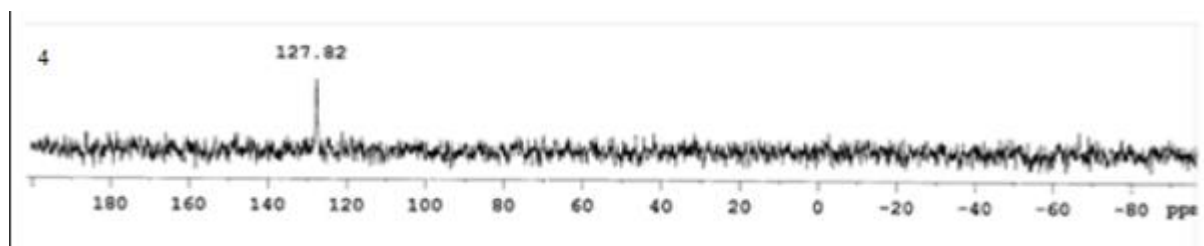


27-сурет – иондарға негізделген монодендат фосфинитінің металл прекурсормен реакциясы $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$.

Димерлердің $\{[\text{Ru}(\text{arene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2\}$ жалпы формуланың мононуклеарлы комплекстерін қалыптастыру қабілеті белгілі $[\text{Ru}(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2\text{L}]$. Күтілгендей, реакция 2 $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ тиісті кешендерді берді $[\text{Ru}((\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-arene})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ {arene: бензол}, сәйкесінше, ауада тұрақты қызыл микрокристалды ұнтақтар түрінде жоғары шығымдылығы бар.

Фосфинит лигандтары моногапто үйлестіру арқылы тиісті кешендерді қалыптастыру үшін димерді the $[\text{Ru}(\text{benzene})\text{Cl}_2]_2$ бөледі деп күтілді. Ашық қызғылт сарыдан қою қызылға дейінгі бастапқы түс өзгерісі, мүмкін, димердің фосфинит лигандымен бөлінуіне байланысты.

Стехиометриялық мөлшердің реакциясы $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzene})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ және $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, 2 сәйкесінше қара қызыл микрокристалды ұнтақтар түрінде жақсы шығымдылығы бар. Бұл кешендер CH_2Cl_2 -де жақсы ериді және гександа аздап ериді және $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$ ерітіндісінен кристалдануы мүмкін. Кешендердің химиялық тазалығы сәйкесінше δ 127.82 кезінде ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ жалғыз сигналдарымен расталды және 28 суретте көрсетілген.



28-сурет – ЯМР $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ спектрлері - 4 комплекстері(CDCl_3).

Шығу 0.150 g, 92.1 %, м. п. = 159-161°C.

^1H ЯМР м. п (400.1 МГц, DMSO- d_6 , ppm): δ 8.95 (s, 1H, $-(\text{CH}_3)\text{NCHN-}$), 7.44-7.88 (m, 12H, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + -\text{NCHCHN-}$), 5.55 (s, 6H, хош иісті бензол протондары), 5.11 (br, 1H, $-\text{CHOP}$), 4.37 (m, 2H, NCH_2), 3.82 (s, 3H, NCH_3), 3.50 (br, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$);

^{13}C ЯМР (100.6 МГц, DMSO- d_6 , ppm): δ 36.29 (NCH_3), 44.84 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$), 52.56 (NCH_2), 74.96 (d, $^2J = 23.2$ Гц, $-\text{CHOP}$), 88.10 (бензолдың хош иісті көмірі, 123.54, 123.82 ($-\text{NCHCHN-}$), 128.76 (d, $^3J_{31\text{P}-13\text{C}} = 9.4$ Гц, $m\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 132.98 (d, $^4J_{31\text{P}-13\text{C}} = 3.0$ Гц, $p\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 133.52 (d, $^2J_{31\text{P}-13\text{C}} = 20.1$, $o\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 139.49 (d, $^1J_{31\text{P}-13\text{C}} = 52.3$ Гц, $i\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$), 137.10 ($-(\text{CH}_3)\text{NCHN-}$); тағайындау ^1H - ^{13}C HETCOR, DEPT және ^1H - ^1H COSY жайлы спектрлерге негізделген;

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР (162.0 МГц, DMSO- d_6 , ppm): δ 127.82 (s, Ru-OPPh $_2$);

ИК, (KBr): ν 3064 (хош иісті C-H), 1435 (P-Ph), 1047 (O-P), 532 (Ru-P) cm^{-1} ;

Элементті талдау: $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{OCl}_4\text{PRu}$ (648.38 г/моль), есептелген: C: 46.31, H: 4.66, N: 4.32; табылған: C: 46.22, H: 4.57, N: 4.27.

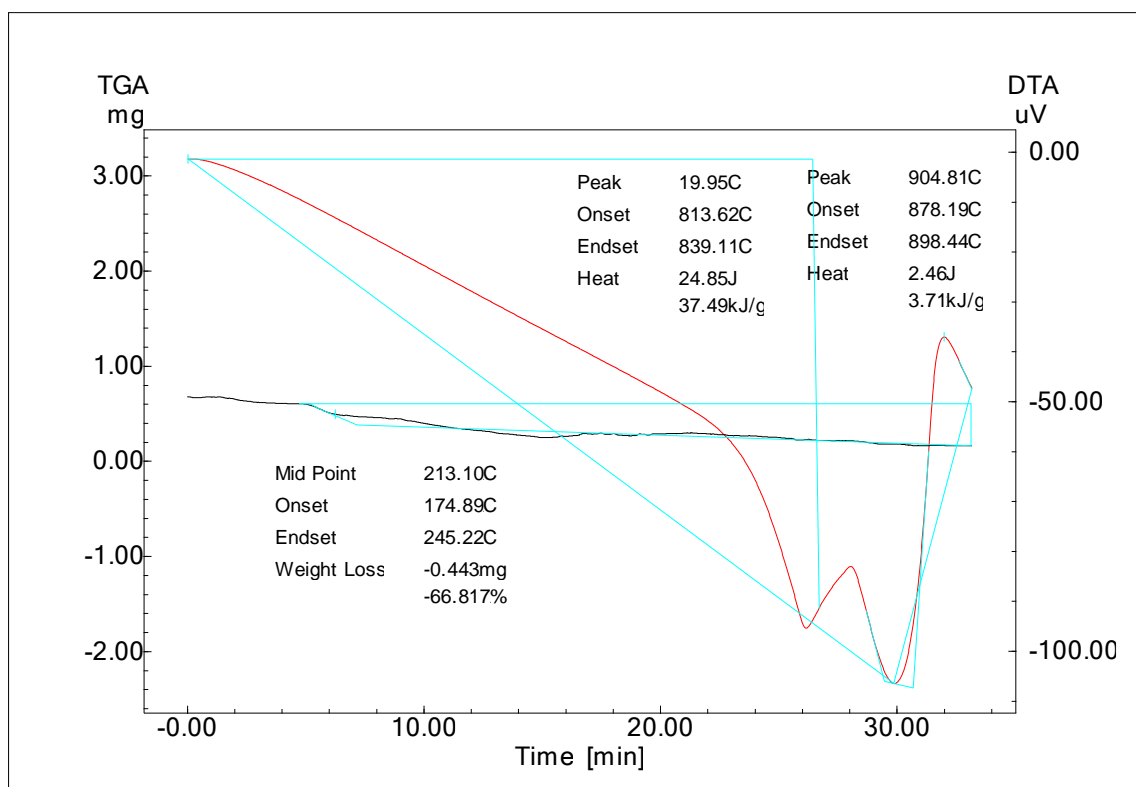
Кешендер ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ спектрлерінде синглеттермен көрсетілген (δ) 127,82 кезінде анықталды. ЯМР ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ лигандтар мен комплекстердің сигналдары айтарлықтай ерекшеленетінін атап өткен жөн. ^1H ЯМР көмегімен талдау бұл қосылыстардың диамагниттік екенін көрсетеді. ЯМР ^1H кешендерінің 4 спектрі резонанстарды ($-(\text{CH}_3)\text{NCHN-}$) кең сигналдар түрінде 8,95 және C_6H_6 протондары сәйкесінше 5,11 және 5,91 синглеттер түрінде көрсетеді. ^{13}C ЯМР спектрі 4 те, көміртегі сигналдары ($-(\text{CH}_3)\text{NCHN-}$) 137,10-да байқалды, ал C_6H_6 көміртегі резонансы сәйкесінше 88,10 (s) - де байқалды. Сонымен қатар, осы кешендердің ЯМР ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ спектрлерінде фенил сақиналарының көміртегі атомдарының $J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ байланыс константалары байқалды, бұл әдеби мәндерге сәйкес келеді. Кешендердің құрылымы ИҚ спектроскопия және микроанализ әдістерімен қосымша расталды және теориялық мәндермен жақсы үйлесімде болды.

Біз осы жаңа иондық сұйықтық рутений кешендерін катализатор ретінде қолдануды жоспарлағандықтан, алдымен олардың жылу тұрақтылығын зерттеу өте маңызды болды.

4 ретінде көрсетілген қосылыстардың жылу әрекеті азот пен оттегі атмосферасында екі сатыда 25-900 °C температура диапазонында 20 ° с min^{-1} Қыздыру жылдамдығымен зерттелді. бірінші кезең N_2 -ден 25-тен 800 °C-қа дейін қолданылды, ал екінші кезең 800 °C-тан 900 °C-қа дейін O_2 астында өтті. 4 Қосылыс сәйкесінше 174 ° C температурада қатты болып қалғаны байқалды. Салмақ жоғалту ТА60 бағдарламалық жасақтамасының көмегімен шыңдарға сәйкес есептелді және бағаланды. Барлық термограмма есептеулердің нақты пайызы 29 суретте көрсетілген.

Графиктен төмен түсетін шыңдар эндотермиялық деп аталады, бұл барлық заттардың шығатын алмастырылған топтарға байланысты. 800 °C-тан кейін шыңдардың кенеттен жоғарылауы имидазол, фенил сияқты органикалық

фрагменттердің жануын кезең-кезеңімен алып тастауға болады.



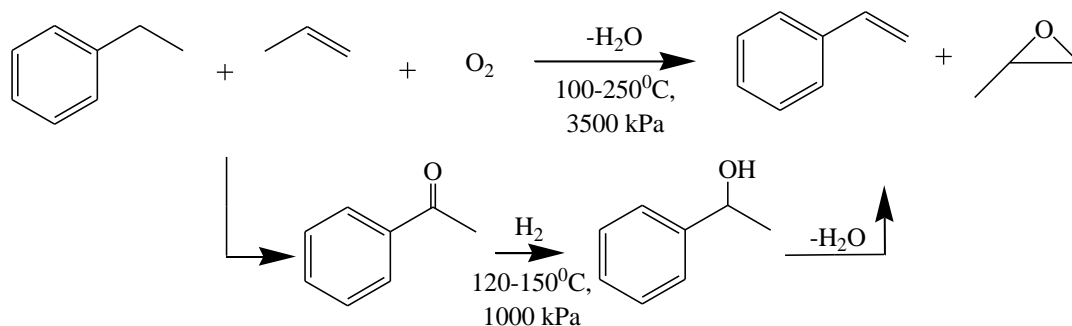
29-сурет – термогравиметриялық талдау пиктограммасы [Ru((Ph₂PO)-C₇H₁₄N₂Cl)(η⁶-benzene)Cl₂]Cl, 4.

Біз осы иондық сұйықтықтың монокристалдарын өсірдік және рентгендік құрылымдық талдау жүргіздік.

3.1 Каталитикалық рутений-иондық сұйықтық жүйесін пайдалана отырып, кетондарды каталитикалық трансферлік гидрогенизациялау

Қазіргі уақытта мұнай-химия өнеркәсібінде органикалық қосылыстарды гидрогенизациялау үшін газсыз сутегі донорларына үлкен сұраныс бар (трансферлік гидрогенизация деп аталады). Негізінен, гидрогенизация процесінде сутегі газын пайдалану кезінде қажет қысыммен жұмыс істейтін жабдықты емес, стандартты өнеркәсіптік жабдықты пайдалануға болады. Сутегі газы да өте жанғыш және сақтау және өңдеу кезінде үлкен күтімді қажет етеді. Бұл ойлар сутекті газ түрінде қолдануды изопропанол сияқты газ тәрізді емес сутегі донорларын қолданудан гөрі әлдеқайда қымбат етеді және өнеркәсіптік процесті үнемді етеді.

Shell, ARCO Chemical, Sumimoto және басқалары сияқты компаниялар 30 жылдан астам уақыт бойы қолданған танымал мұнай-химия процестерінің бірі – SMPO этилбензол мен пропенді стиролға және пропилен оксидіне айналдыру процесі. 30 суретте көрсетілген:



30-сурет – SMPO процесі.

Бұл процестің қосалқы өнімі-ацетофенон, ол айтарлықтай мөлшерде алынады ; бұл ацетофенонды стиролға айналдыру үшін компаниялар қатаң жағдайларда мыс-хром катализаторларын қолдана отырып гидрогенизация жүргізуге мәжбүр, сутегі қысымы -1000 кПа, температура 120-150 °С, бұл процестің құнын және өнімнің түпкілікті бағасын арттырады.

Ацетофенонды сутекпен 1-фенилетанолға гидрогенизациялау бұл процестің негізгі кезеңі болып табылады. Трансферлік гидрогенизацияға көшу (Изопропанолды қолдану арқылы) стирол синтезі үшін әлдеқайда қауіпсіз және жасыл тамырды қамтамасыз ете алады. Бұл біздің иондық сұйықтық негізіндегі рутений кешендерін келесі түрлендірудің катализаторы ретінде сынап көруге себеп болды.

Жоғары каталитикалық сипаттамалары және фосфинитке негізделген өтпелі металл кешендерінің жоғары құрылымдық өткізгіштігі бізді жақсы қалыптасқан модификацияланған фосфинит лигандтары бар жаңа Ru(II) кешендерін жасауға мәжбүр етті. Біз аренаның лигандаларына ерекше назар аудардық , өйткені бұл көрермендер лигандтары октаэдрлік үйлестіру ортасында рутенийдің үш көрші үйлестіру аймағын автоматты түрде алып, басқа функциялар үшін үш бет бөлігін қалдырады; сонымен қатар аренаның лигандалары, салыстырмалы түрде әлсіз электронды донорлар, металл орталықта ерекше реактивтілікті қамтамасыз ете алады.

2-пропанол-қолайлы қасиеттері бар сутектің қарапайым көзі; ол тұрақты, оңай жұмыс істейді (қайнау температурасы 82 °с), улы емес, экологиялық таза, арзан және көптеген органикалық қосылыстарда ериді. Сонымен қатар, ацетон өнімі оңай алынып тасталады.

Біріншіден, 4 кешендері прекурсорлар ретінде, 2-пропанол/КОН-қалпына келтіру жүйесі, ал ацетофенон-модельдік субстрат ретінде қолданылды.

Каталитикалық тестілік реакциялар барысында алынған нәтижелер 1-кестеде келтірілген.

1-кесте-катализденетін ацетофенонның 2-пропанолмен тасымалданатын гидрогенизациясы $[Ru((Ph_2PO)-C_7H_{14}N_2Cl)(\eta^6\text{-benzene})Cl_2]Cl$, 4

Катализатор	С/К/КОН	Уақыт	Өнім шығу (%)
4 [a]	100:1:5	30 мин	97
4[b]	100:1:5	48 сағ	<5
4[c]	100:1	48 сағ	<5
4[d]	500:1:5	2 сағ	97
4[e]	1000:1:5	3 сағ	98

Реакция шарттары:

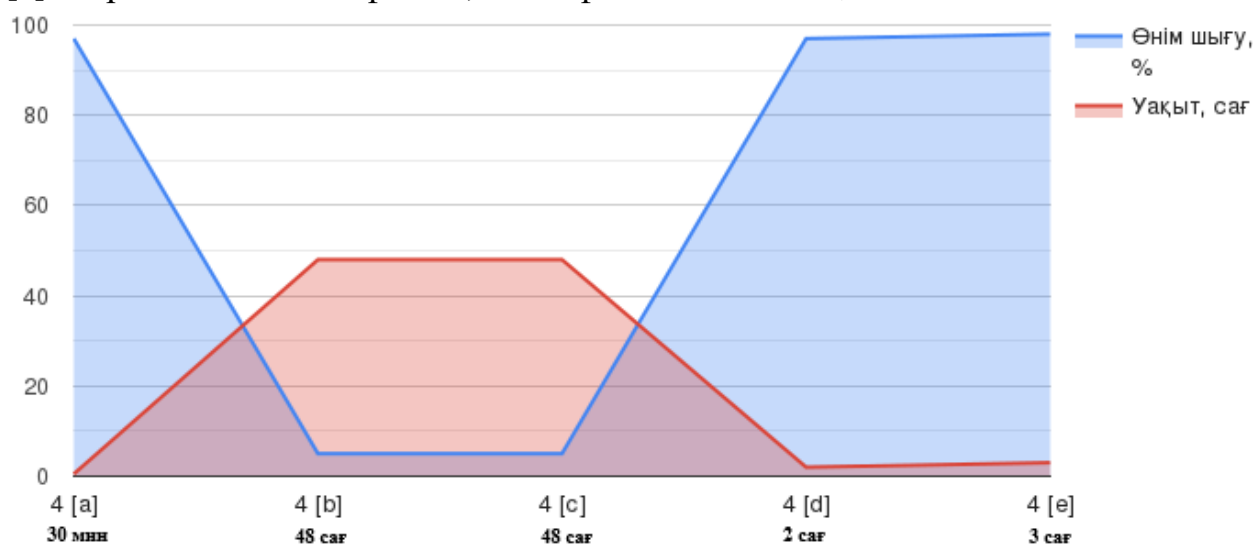
[a] 2-пропанолдағы Рефлюкс; ацетофенон / Ru/КОН;

[b] бөлме температурасында; ацетофенон / Ru / КОН;

[c] 2-пропанолдағы Рефлюкс; ацетофенон / Ru, негізі жоқ;

[d] 2-пропанолдағы Рефлюкс; ацетофенон / Ru/КОН;

[e] 2-пропанолдағы Рефлюкс; ацетофенон / Ru/КОН;



31 сурет – Каталитикалық тестілік реакциялар барысында алынған нәтижелер

Сонымен қатар, 1-кестеден қалай қорытынды жасауға болады, елеулі өзгерістерді бақылау үшін прекатализаторлар, сондай-ақ КОН болуы қажет. Негіз алкоголь протонын абстракциялау арқылы рутений алкоксидінің пайда болуына ықпал етеді, содан кейін алкоксид осы реакцияда белсенді зат болып табылатын рутений гидридін қалыптастыру үшін β -жоюға ұшырайды. Бұл рутений катализдейтін, металл гидридіннің аралық өнімдерімен берілетін гидрогенизация реакциясын зерттейтін бірнеше қызметкерлер ұсынған механизм. 1-кестеде көрсетілгендей, субстраттың катализаторға қатынасының артуы көп жағдайда өнімнің конверсиясына әсер етпейді.

2-кесте – П-ацетобромобензолды ионды сұйықтық негізіндегі палладий (II) -фосфиниткатализаторлар катализдейтін фенилборон қышқылымен Сузукидің қосылу реакциялары: cis - [Pd ((Ph₂PO) -C₇H₁₄N₂Cl) 2Cl₂] Cl₂, 12

Кіру	Кат	Уақыт	Еріткіш	Негіз	Темп	Атм	Шығыс (%)
12	13	3мин	DMF- H ₂ O(1/4)	K ₂ CO ₃	110	Air	98

Реакция шарттары:

1,0 ммоль р-СНЗС (О) -С₆H₄Br арил бромиді, 1,5 ммоль фенилборон қышқылы, 2,0 ммоль K₂CO₃, 0,001 ммоль кат., Еріткіш 3,0 (мл).

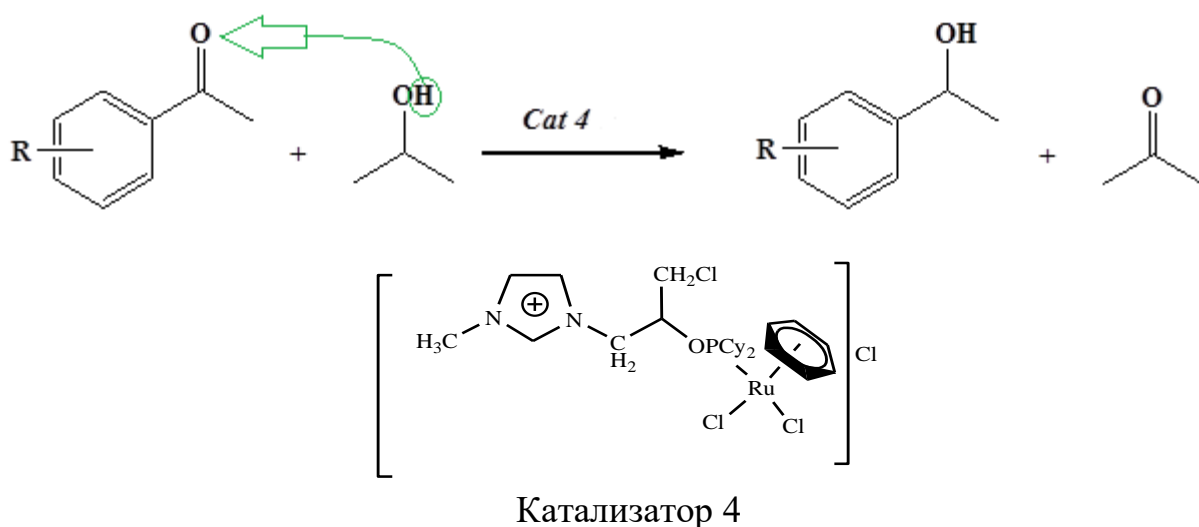
Қосылыстардың тазалығын ¹H NMR тексерді және өнімділік арилбромидке негізделген. Барлық реакциялар GC арқылы 12 аралығында бақыланды. Оңтайландыру зерттеулері еріткіш пен температураның байланыс реакциясына қалай әсер ететіндігін анықтау үшін жүргізілді.

Оңтайландыру зерттеулерінің нәтижелері фосфор атомындағы күрделі, оның ішінде фенил бөлігінің белсенді және тиімді катализатор болып табылатындығын айқын көрсетеді.

Бір қызығы, ацетофенонның портативті гидрогенизациясына субстрат концентрациясы 0,1 М-ден 0,05 немесе 0,01 м-ге дейін төмендеген кезде де 99% шығуымен және реакция уақытының ұлғаюы байқалса да, субстраттың катализаторға қатынасы 1000:1-ге дейін жетуі мүмкін. Алайда, реакция температурасы 82 °С-қа дейін жоғарылаған кезде ацетофенонды 1-фенилэтанолға біртіндеп қалпына келтіру, сәйкесінше 97% - ға дейін конверсия болды және 4 үшін 30 минут. 1-кестеден көріп отырғанымыздай, ацетофенонды қолданатын прототиптік реакция реакция жылдамдығы металл центрмен байланысқан аренаның (бензол) фрагменттеріне тәуелді емес және керісінше фосфор атомындағы алкилді алмастырғыштарға тәуелді екенін көрсетті.

Осы алдын-ала зерттеулердің Нәтижелеріне сүйене отырып, біз мұнай химиясы мен полимер химиясының қажеттіліктері үшін ацетофенонның алмастырылған туындыларын гидрогенизациялауды қосу арқылы зерттеулерімізді кеңейттік.

Нәтижелер ацетофенон туындыларының бірқатарын жақсы шығымдылықпен гидраттауға болатындығын және реакция 32-суретте көрсетілген.



32-сурет – катализаторлар құрылымы көрсетілген $[\text{Ru}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 4.

Фенил және циклогексил негізіндегі фосфинитті лигандтар синтезі

Синтез 1-(3-хлор-2 – (дифенилфосфанил)оксипропил) – 3-метилимидазол хлориді $[(\text{Ph}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}]\text{Cl}$, 2

Аргон атмосферасындағы CH_2Cl_2 (20 мл) 1-хлор-3-(3-метилимидазолидин-1-ил) пропан-2-ол хлоридінің құрғақ және газсыздандырылған ерітіндісі (0,100 г, 0,467 ммоль) ацетонмен және құрғақ мұзбен ваннада $-78\text{ }^\circ\text{C}$ дейін салқындатылды. Салқындатылған ерітіндіге *n*-BuLi гексан ерітіндісі (0,293 мл, 0,467 ммоль) тамшылатып қосылды. Қосқаннан кейін қоспасы $-78\text{ }^\circ\text{C}$ температурада 1 сағат және бөлме температурасында тағы 30 минут араластырылды. Реакциялық ерітінді қайтадан $-78\text{ }^\circ\text{C}$ дейін салқындатылып, CH_2Cl_2 (10 мл) ішінде хлоридифенилфосфин (0,105 г, 0,467 ммоль) ерітіндісі реакциялық ортаға тамшылармен қосылды. Араластыру $-78\text{ }^\circ\text{C}$ температурада тағы 1 сағат сақталды, содан кейін салқындатқыш ванна алынып, қоспасы бөлме температурасында тағы 1 сағат араластырылды. Тұндырылған литий хлориді аргон астындағы сүзу арқылы алынып тасталды, содан кейін ұшпа заттар вакуумда буланып, тұтқыр майлы фосфинит лигандын қалдырды.

3.2 ЯМР әдісімен ИС зерттеу мәліметтері алынған қондырғы

Спектрометр ғылыми, білім беру және коммерциялық мақсаттардағы физикалық-химиялық зерттеулерге арналған толық автоматтандырылған аспап.

ЯМР-спектрометр JNM-ECA Jeol 400 химия, медицина, экология, энергетикада және өзге де салаларда заттың құрылымдық формуласы, электронды және кеңістікті құрылысы, оның тазаланғандық деңгейі және изотопты құрамы, үзінді түріндегі, құрылымдық-топтық, сондай-ақ компоненттік құрамдар, технологиялық өзгерістер сияқты маңызды көрсеткіштерді айқындау мақсатында сұйық орталар құрамын анағұрлым

сапалы және дәл анықтау үшін қолданылады. ЯМР спектрлеріндегі сызықтардың саны мен тұратын орны шикі мұнай, синтетикалық каучук, жаңа полимерді материалдар, жанартастар, көмір, дәрі-дәрмек, препараттар, химиялық және фармацевтикалық өнеркәсіп өнімдерінің сапасын бақылаудың барлық фракцияларын бір мағыналы сипаттайды. Сонымен қатар, дәннің сақталуын бағалай алалады, тұқымдар майлылығы мен ылғалдылығы өйлшей алалады, дәндегі балауыз құрамын тіркей алалады.

Техникалық сипаттамалары:

- Магнит өрісі 9.39 Т;
- Жұмыс жиілігі 1Н үшін 400 МГц;
- Жиіліктердің жұмыс аралығы 10 — 430 МГц кем емес;
- Жұмыс температураларының облысы кем дегенде -140°C – $+180^{\circ}\text{C}$, температураны сақтау дәлдігі $0,1^{\circ}\text{C}$ кем емес;
- Беріліс тракты. Жиіліктердің сандық синтезі;
- Қабылдау трактісі. Толық цифрланған, квадратурлық тіркеу, АЦП 16 бит, 2 МГц кем емес. Инверсті датчиктермен жұмыс істеу мүмкіндігі;
- Түрлі датчиктер.

ИС қоспа құрамын және құрылымын, физикалық және химиялық процестер кинетикасын ЯМР-спектроскопия әдістерімен зерттеуге бағытталған;



33-сурет – JNM-ECA 400. Ядролық магнитті резонанс спектрометрі.

ЯМР спектрометрі: ядролардағы жұмыс жиілігі Н 400 МГц.

- қоршаған ортаның нысандарын және жаңа синтезделген қоспалардың фундаменталды және қолданбалы зерттеулері: синтетикалық та, табиғи

да органикалық қосындылардың күрделі қоспалар компоненттерінің химиялық құрылымын сәйкестендіру;

- қоспалар тазалығын айқындау;
- барлық мүмкін ЯМР-белсенді ядролардың спектрлерін (^{13}C , ^{15}N , ^{125}Te , ^{111}Cd , ^{77}Se и т.д.) тіркеу;
- ерітінділердің де, қатты үлгілер (CP/MAS) температурасының түрленуі;
- зертеулер әдістемелеріне ЯМР спектроскопияның көп қарқынды, көп квантты, динамикалық, селективті тәжірибелер енеді.

Көрсетілетін қызметтер тізімі:

- Органикалық қоспаралардың химиялық құрамын ЯМР спектроскопия әдісімен сәйкестендіру.
- Қоспалар тазалығын ЯМР спектроскопия әдісімен айқындау.
- барлық мүмкін болатын ядролар спектрлерін, ерітінділер температурасының түрленуін тіркеу.

3.3 ИҚ-спектроскопия әдісімен ИС зерттеу алынған қондырғы

ИҚ-спектроскопия әдісі олардың санын емес, қосылыстағы белгілі бір функционалдық топтарды, сондай-ақ олардың бір-бірімен байланысу тәсілін анықтауға мүмкіндік береді [15].

Үлгілерді зерттеу үшін ТІШБ ИҚ-спектроскопиясы (толық ішкі шағылыстың бұзылуы) пайдаланылды.

ТІШБ әдісі спектроскопияның бір түрі болып табылады, бірақ оны шағылысу спектроскопиясының басқа түрлерінен ажырату керек. Кәдімгі шағылысуды қолданатын Спектроскопия сәулеленудің үлгінің бетіне түсіп, бірқатар оптикалық элементтерден өтіп, монохроматорға түсетіндігімен ерекшеленеді. Осы зерттеулерге арналған құрылғылар тұрақты немесе ауыспалы бұрыштармен жұмыс істеуге мүмкіндік береді. Айнадағы шағылысудың әдеттегі спектрі өткізу қабілеттілігі спектріне ұқсас емес. Шағылысудың спектроскопиясының тағы бір кең таралған әдісі алюминий сияқты қатты шағылысатын бетке қолданылатын жұқа қабықшалармен байланысты және бұл құрылғы айна шағылысын өлшеу үшін әдеттегі қондырғыға орналастырылған. Осылайша алынған спектр әдеттегі сіңіру спектріне ұқсас. Шағылысатын спектроскопияның бұл түрін кейде екі рет өткізу деп атайды, өйткені сәуле үлгі арқылы өтіп, айна бетінен шағылысады, үлгіні қайтадан өтіп, содан кейін монохроматорға түседі [15].

ИК-спектроскопия жабдықтарының бейнесі 34-суретте көрсетілген.

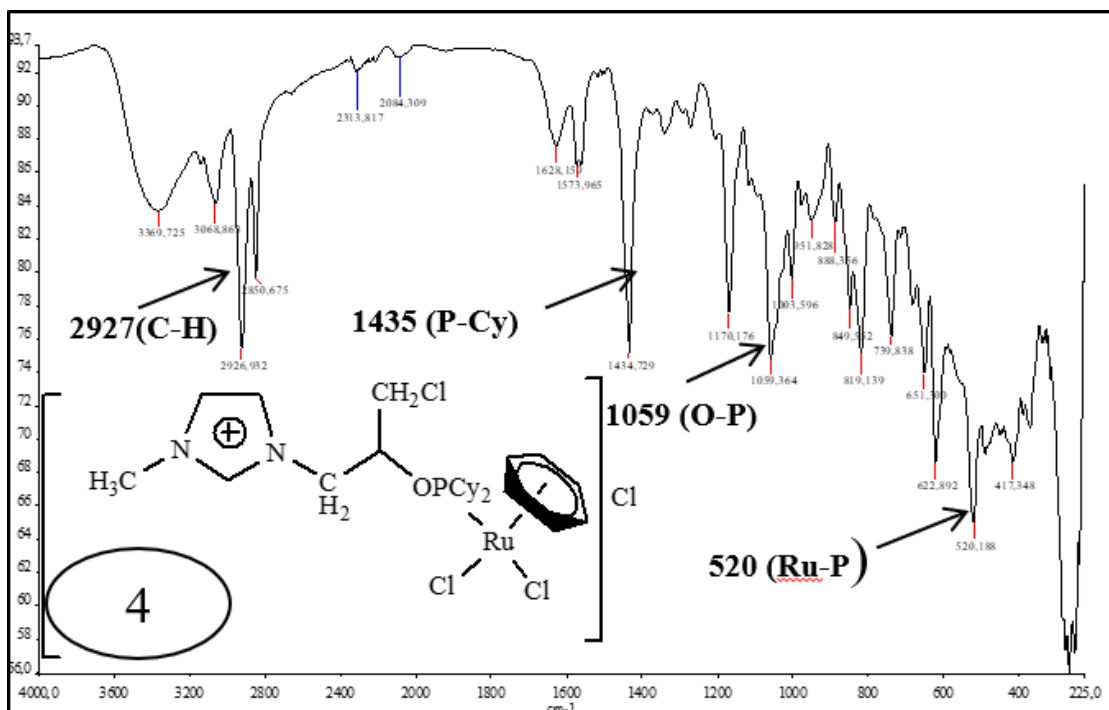


34-сурет – ИҚ спектрометрі Spektrum-65.

Екі рет өткізу әдісі өте кең таралған, бірақ оны қолдану өте жұқа қабаттар түрінде дайындалуға болатын заттармен шектеледі. Егер зерттелген үлгілер өте үлкен қалыңдыққа ие болса немесе өте көп сіңірілсе, бұл жарамсыз. Бізді қызықтыратын шағылысу спектроскопиясының түрі Жарық оптикалық неғұрлым тығыз ортадан (үлкен сыну көрсеткіші бар орта) сыннан үлкен бұрышта, яғни әдеттегі толық ішкі шағылысу болуы керек болған жағдайда жүзеге асырылады. Алайда, құлаған сәулеленудің бір бөлігі үлгіге еніп, толқын ұзындығының үлгіге тән бөліктерінде сіңіріледі. Нәтижесінде шағылысу толық емес, бірақ «толық ішкі шағылысумен бұзылған»[15, 16].

3.4 ИҚ спектроскопиясындағы $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{PO})\text{-C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}](\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2\text{Cl}$ сипаттамасы

Алынған үлгілерді талдау ИҚ-спектроскопия әдісімен жүзеге асырылды. ИҚ-спектрлер PERKINELMER фирмасының ИҚ Фурье-спектрометрінде, АҚШ-та жазылған, толық ішкі шағылыстың бұзылуы (ТШБ)[19]. Өткізу коэффициентіне байланысты толқын саны (cm^{-1}) (%)



35-сурет – ИҚ спектрі $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Рутений (II) кешендерінің құрылымы инфрақызыл Фурье түрлендіруімен (FT-IR) талданды.

35-суреттен көрініп тұрғандай, иондық сұйықтыққа негізделген рутений (II) кешендерінің ИҚ спектрінде - $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 2927 см^{-1} -де кең жолақ бар, ол C-H байланысына тән. 1435 см^{-1} аймағында P-Cy байланысы үшін сіңіру жолағы анықталады. $1100\text{-}500\text{ см}^{-1}$ аймағындағы сіңіру жолақтарын қарапайым O-P және Ru-P байланыстарының деформациялық ауытқуларына жатқызуға болады.

ИҚ-Фурье спектрі синтезделген өнімнің иондық сұйықтыққа негізделген рутений (II) жиынтығы бар екенін көрсетеді - $[\text{Ru}((\text{Cy}_2\text{PO})-\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl})(\eta^6\text{-бензол})\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертация гидрогенизация үшін платина тобындағы металдар мен фосфор бар иондық сұйықтықтар кешендеріне негізделген тиімді каталитикалық жүйелерді синтездеуге және дамытуға арналған.

Қорытындылай келе, иондық сұйық фосфинит лигандары негізінде жасалған біртекті, палладий (II) кешендеріндегі ұқсас палладий катализаторларының ішінде р-бромацетофенонның фенилборон қышқылымен байланысу реакциясы кезінде каталитикалық белсенділікті қамтамасыз етеді. Сонымен қатар, реакциялық атмосфераны инертті газдан қоршаған орта атмосферасына ауыстыру катализаторлардың белсенділігіне кері әсерін тигізбеді. Екі жағдайда да, бұл комплекстердің каталитикалық белсенділігі электронды бөлетін орынбасармен салыстырғанда, арил бромидтерінің электронды бөлетін орынбасарымен реакцияларында жоғары екендігі анықталды. Бұл катализаторлардың көрнекті каталитикалық белсенділігі мен фасилді дайындығы Suzuki-Miyaura кросс муфтасы және Mizoroki-Heck реакциялары үшін қарапайым дайындалған материалдың осы түрін өндірістік қосылыстарда, сондай-ақ кішігірім органикалық синтезде қолдану перспективаларын туғызады.

Бұл дипломдық жұмыста иондық сұйықтыққа негізделген палладий (II), рутений (II) кешендерінің синтезі және олардың қабілеттерін зерттеу жүргізілді.

Синтез барысында келесі тұжырымдар жасалды:

- 1) алғаш рет иондық сұйықтықтар - 1-(3-хлор-2-(дифенилфосфанил)оксипропил)-3-метил хлорид имидазолиясы негізінде жаңа кешендерін синтездеу жүзеге асырылды және олардың құрылымдары қазіргі заманғы физикалық әдістермен: рентген, ЯМР, ИҚ-спектроскопиямен, элементтік талдаумен сипатталды.
- 2) ацетофенонды гидрогенизациялау үшін жаңа тиімді катализаторлар ұсынылды 1-фенилэтанол – иондық сұйықтықтарға негізделген кешендері қатысуымен 82°C және 110°C температурадан асқанда 3 минут және 30 минут ішінде 98% және 97% - ды құрайды.

Диссертацияның барлық міндеттері толығымен шешілді. Осылайша, құрамында фосфор бар иондық сұйықтықтардың (1-(3-хлор-2-(дифенилфосфанил)оксипропил)-3-метилимидазолийхлорид және 1-(3-хлор-2-(дициклогексилфосфанил) оксипропил)-3-метилимидазолийхлорид) палладий (II) және Ru (II) кешендерінің синтезі жүргізілді, олардың негізінде жаңа кешендер алынды.

Алынған қосылыстар ацетофенонды және басқа кетондарды гидрогенизациялау катализаторы ретінде жоғары тиімділікті көрсетті, осы каталитикалық процестер үшін оңтайлы жағдайлар табылды.

Синтезделген және зерттелген катализаторларды барлық көрсетілген процестерде қолдану ұсынылады.

Осы диссертациялық жұмыс іргелі сипатқа ие, ал иондық сұйықтықтар негізінде алынған әзірленген катализаторлар Қазақстан экономикасының өнеркәсіптік ауқымда қосылыстарды кезең-кезеңімен енгізу жолымен неғұрлым экологиялық таза технологияларға көшуіне негіз қалайды.

Бұл диссертация сутекті изопропанолдан беру процесі арқылы ацетофенон мен басқа кетондарды гидрогенизациялау үшін тиімді катализатор алу мәселесін шешті. Айта кету керек, Бұрын Қазақстанда және жақын елдерде ацетофенон мен басқа кетондарды гидрогенизациялау процесі тек молекулалық сутегімен жүзеге асырылған. Бұл жұмыста ұсынылған Изопропанолды сутегі көзі және иондық сұйықтыққа негізделген катализатор ретінде пайдалану схемасы, біріншіден, еңбекті қорғау тұрғысынан қауіпсіз, екіншіден, тасымалдаушылардағы металл катализаторларға негізделген гидрогенизация катализаторларымен салыстырғанда тиімді. Әлемдік тәжірибеде ацетофенон мен басқа кетондардың сутегін изопропанолдан беру процесі арқылы гидрогенизациясын бұрын көптеген ғалымдар, атап айтқанда Богдан Стефан және Франк Позган зерттеген, бірақ осы авторлардың жарияланған Нәтижелерімен салыстырғанда кетондарды гидрогенизациялау кезінде әзірленген ионды-сұйық катализаторлардың жоғары тиімділігін атап өтуге болады.

КОЛДАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Song, S. Park, S. Kwon, B.H. Lee, J.Y. Shim, S.H. Park, Y. Jin, I. Kim, K. Lee, H. Solar Energy Materials and Solar Cells, 105 (2012), с. 229–236.
- 2 Zhu WS, Li HM, Jiang X, Yan YS, Lu JD, He LN, Xia JX. Commercially available molybdenic compound-catalyzed ultra-deep desulfurization of fuels in ionic liquids. // *Green Chem*, 2008, 10: 641–646
- 3 Трошин П. А., Любовская Р. Н., Разумов В.Ф. Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. №5–6, с.56–77.
- 4 J.Y. Kim, S.H. Kim, H.H. Lee, K. Lee, W. Ma, X. Gong, A.J. Heeger *Advanced Materials*, 18 (2006), с. 572–576.
- 5 Шабанова, Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. –328 с.
- 12 Campos-Martin JM, Capel-Sanchez MC, Perez-Presas P, Fierro JLG. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. // *J Chem Technol Biotechnol*, 2010, 85: 879–890
- 13 Xu D, Zhu WS, Li HM, Zhang JT, Zhou F, Shi H, Yan YS. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by V₂O₅ in ionic liquids at room temperature. // *Energy Fuels*, 2009, 23: 5929–5933
- 14 Zhu WS, Li HM, Jiang X, Yan YS, Lu JD, Xia JX. Oxidative desulfurization of fuels catalyzed by peroxotungsten and peroxomolybdenum complexes in ionic liquids. // *Energy Fuels*, 2007, 21: 2514–2516
- 15 Plechkova N.V., Seddon K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* -2008. -Vol. 37. -P.123-150.
- 16 Wasserscheid P. Potential to apply ionic liquids in industry: exemplified for the use as solvents in industrial applications as homogenous catalysis, in // *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry. –Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, -2003. -Vol. 92, -P.29–47.
- 17 Balakrishna M. S., McDonald R. Synthesis, spectroscopic study and X-ray crystal structure of unsymmetrical bis(phosphine)-platinum complex, [PtCl₂{η²-Ph₂POCH₂CH₂N(CH₃)PPh₂}] // *Inorg. Chem. Commun.* -2002. - Vol. 5, -P.782-786.
- 18 Fei Z., Scopelliti R., Dyson P. J. Synthesis and Structural Elucidation of a “Free” Phosphinoamide Anion // *Inorg. Chem.* -2003. -Vol. 42, -P.2125-2130.
- 19 Fei Z., Scopelliti R., Dyson P. J. Synthesis and characterization of ionic liquids incorporating the nitrile functionality // *Eur. J. Inorg. Chem.* -2004. - P.530-537.
- 20 Рафикова Х.С., Зазыбин А.Г., Ю В.К., Айдемир М., МерИС Н., Темель Х., Паша С. Синтез рутениевого катализатора, основанного на имидазольной ионной жидкости // II Российский конгресс по катализу «Роскатализ», 2 - 5 Октября 2014 г. Новосибирск-2014. стр. 232.

- 21 Majoumo F., Lönnecke P., Köhl O., Hey-Hawkins E. N, N, N', N'-Tetrakis(diphenylphosphanyl)-1, 3-diaminobenzene as a Bis-chelate Ligand in [1, 3-{*cis*-Mo(CO)₄(PPh₂)₂N} ₂C₆H₄] // Anorg. Allg. Chem. -2004. -Vol. 630, 305 pp.
- 22 Venkatachalam G., Ramesh R. Catalytic and biological activities of Ru(III) mixed ligand complexes containing N,O donor of 2-hydroxy// Inorg. Chem. Commun. -2005. -Vol. 8, 1009 pp.
- 23 Durap F., Aydemir M., Elma D., Baysal A., Turgut Y. New C₂-symmetric chiral phosphinite ligands based on amino alcohol scaffolds and their use in the ruthenium-catalysed asymmetric transfer hydrogenation of aromatic ketones// C. R. Chimie. -2013. -Vol. 16, №4. -P.363-371.
- 24 Rafikova K., Kystaubayeva N., Aydemir M., Meriç N., Paşa S., Zazybin A., Temel H. Use of Ionic Liquids Based Ru(II)-phosphinite Complexes in Transfer Hydrogenation (TH) Reactions as Catalyst // 5th National Catalysis Conference (NCC-5), April 23-26, -2014. Çukurova University, Adana / Turkey.
- 25 Rafikova K., Binbay N., Meriç N., Kerimkulova A., Zazybin A., Binbay V., Okumuş V., Kayan C., Işık U., Arslan N., Aydemir M. Biological assays and theoretical density functional theory calculations of Rh (I), Ir (III), and Ru (II) complexes of chiral phosphinite ligand // Applied Organometallic Chemistry, July, -2020. -Vol. 34, №7. -P.56-58.
- 26 Giner B., Mergenbayeva S., Lomba L., Rafikova K., Dauletbaev A., Belyankova Y., Seilkhanov T., Zazybin A. Synthesis and Ecotoxicological Studies of Ionic Compounds Based on Tolperisone, Diphenhydramine and Trimecaine // ChemistrySelect, June 11, -2020. -Vol. 5, №41. -P.12823-12828.