

Заключение. Таким образом установлено, что тонкодисперсные порошки с преимущественным размером частиц в диапазоне от 50 до 200 нм, полученные из отходов твердого сплава ВК6 методом электроискрового диспергирования, проявляют каталитические свойства при проведении синтеза Фишера-Тропша. Поведение изученных нами порошков подчиняется основным принципам синтеза Фишера-Тропша. Для улучшения результатов синтеза Фишера-Тропша предложенными нами порошками с точки зрения химического состава и выходов получаемых продуктов необходима дальнейшая оптимизация процесса.

Литература.

1. Production of Iron Nanopowders by the Electric Explosion of Wire / A. V. Pustovalov, S. P. Zhuravkov // Applied Mechanics and Materials : Scientific Journal. – 2015. – Vol. 1097 : Nanomaterials and Surface Technologies, Materials Applications. P. 3-7.
2. Поболь А.И., Горанский Г.Г., Журавков С.П., Лобанова Г.Л., Сапрыкин Ф.Е., Петюкевич М.С. Изучение свойств тонкодисперсных частиц, полученных при диспергировании твердого сплава ВК6 электроимпульсным методом // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия физико-технических наук №2. -2016.
3. Попок Е. В. , Levashova A. I. , Gladchenko T. M. , Burlutsky N. P. , Zhuravkov S. P. Electro-explosive iron powders as a catalyst of synthesis liquid hydrocarbons from CO and H₂ in Fischer-Tropsch process [Electronic resources] // Petroleum and Coal. - 2016 - Vol. 58 - №. 7. - p. 721-725. - Mode of access: <http://www.vurup.sk/sites/vurup.sk/archivedsite/www.vurup.sk/pc/slovak.html> [176502-2017].

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕТРАФТОРБРОМАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В СИНТЕЗЕ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ЙОДА ДЛЯ «ЗЕЛеной» ХИМИИ

М.А. Самакбаева, асп. С.П. Журавков, к.х.н., гл.технолог

Томский политехнический университет

634050, г. Томск пр. Ленина 30, тел. (3822)-70-17-77 вн.тел. 5280

E-mail: madina.samakbaeva@yandex.ru

Аннотация: В данной работе представлен литературный обзор работ по развитию химии поливалентного йода, а именно использование соединений поливалентного йода в «зеленой» химии как экологически безопасных окислителей, методы использования и синтез которых являются менее энергозатратными по сравнению с существующими аналогами. Приведен литературный обзор по структуре и реакционной способности тетрафторброматов щелочных и щелочно-земельных металлов по отношению к органическим соединениям, рассмотрены предпосылки использования тетрафторброматов в синтезе соединений поливалентного йода, а также предложен вариант синтеза фторпроизводных соединений поливалентного йода с использованием тетрафторброматов щелочных и щелочно-земельных металлов.

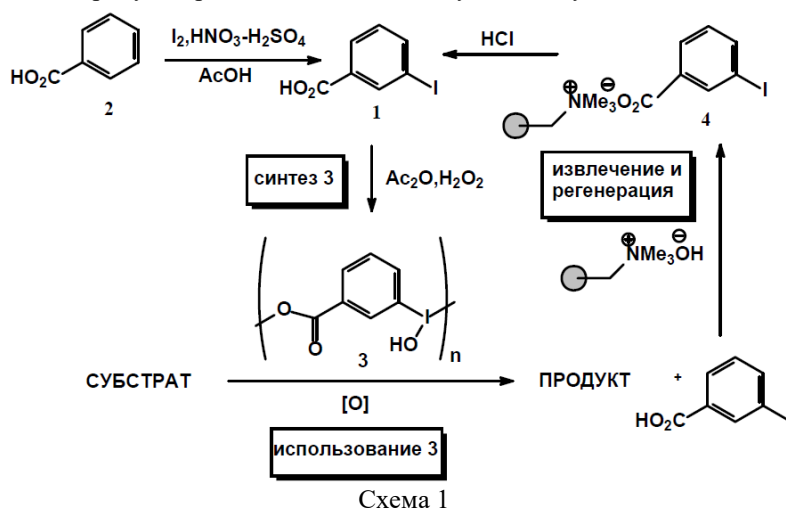
Annotation: In this paper, we present a literature review of the development of polyvalent iodine chemistry, namely the use of polyvalent iodine compounds in "green" chemistry as environmentally safe oxidants, the methods of use and synthesis of which are less energy-consuming compared to existing analogues. A literature review on the structure and reactivity of tetrafluorobromates of alkaline and alkaline earth metals with respect to organic compounds is given, preconditions for the use of tetrafluorobromates in the synthesis of polyvalent iodine compounds are considered, and a variant of the synthesis of fluorine derivatives of polyvalent iodine using tetrafluorobromates of alkali and alkaline earth metals is proposed.

Введение

Первое поливалентное соединение (дихлорйодбензол) было получено в 1886 году немецким химиком Вильгеродтом [1]. Далее были получены диацетоксийодбензол и йодозилбензол в 1892г, 2-йодоксибензойная кислота в 1893году [2]. В 1914 году Вильгеродт опубликовал книгу, которая описывает 500 йодсодержащих органических веществ с поливалентным йодом, которые были известны в то время [3]. Несмотря на то, что данная область была основана еще в конце XIX века, активный всплеск развития произошел после 80-х годов XX века. Это было связано с открытием новых классов соединений поливалентного йода, в первую очередь, это было связано с полезным практическим применением некоторых из них. Именно тогда данному классу соединений присвоили название «соединения поливалентного йода». Большой вклад в развитие химии поливалентного йода в 1990х годах внесли научные группы А.Варвоглиса, Н.С. Зефирова, М.Ягупольского, А.Р. Катрицкого,

Р.А.Мосса, Д. Мартина, Д. Бартона, Р. Мориарти [4]. В настоящее время соединения поливалентного йода привлекают повышенное внимание в качестве окислителей из-за их низкой токсичности, мягкой реактивности, высокой стабильности, простоты в обращении и т. д. Преимущественное использование этих реагентов позволит заменить высокотоксичные окислители тяжелых металлов: свинца (IV), ртути (II) и таллия (III) [5].

В последнее время особое внимание исследователей привлекает возможность синтеза легко извлекаемых и регенерируемых реагентов с требуемой окислительной активностью, а именно синтез соединений поливалентного йода и создание на их основе практических и удобных реагентов, которые, обладая потенциалом многократного использования, еще и значительно более доступны и отвечают требованиям, предъявляемым «зеленой» химией. В работе [6] авторы, на примере м-иодозобензойной кислоты продемонстрировали полный цикл окислительно-восстановительных процессов, основанных на принципе «зеленой» химии. Показано, что м-иодозобензойная кислота является эффективным реагентом иодирования, тозилоксилирования и мезилоксилирования кетонов, перегруппировки амидов в амины при соблюдении основных принципов «зеленой» химии. Во всех случаях остатки непрореагировавшего реагента и его восстановленной формы легко извлекаются из реакционной среды, и продукты реакции имеют ЯМР-ную чистоту без дополнительной очистки [6].



На кафедрах БИОХ ТПУ и химии СибГМУ была разработана новая концепция синтеза соединений поливалентного йода, обладающих свойствами реагентов на полимерной подложке. Суть данной концепции заключается в том, что в качестве исходного вещества для синтеза выбирают соединения, которые в дальнейшем легко выводятся из реакционной массы без использования дополнительных методов очистки (схема 1) с использованием ионообменной смолы Amberlite IRA 900 (гидроксильная, карбонатная форма). Все это позволяет легко регенерировать восстановленную форму соединения поливалентного йода и снова вовлекать в окислительный процесс. Такая циклическая схема укладывается в современную концепцию «зеленой» химии. В качестве исходного вещества была выбрана м-иодбензойная кислота (1) [6].

В ходе исследования препаративных возможностей м-иодозобензойной кислоты в реакциях окислительной перегруппировки амидов, иодирования и сульфонилоксилирования кетонов показано, что в исследуемых реакциях данное соединение поливалентного йода обладает очевидным преимуществом, заключающемся в легкости отделения восстановленной формы реагента от продуктов окислительных превращений [6].

Фторпроизводные йодаренов

В последние годы реакции нуклеофильного фторирования йодаренов нашли широкое практическое применение в позитронно-эмиссионной томографии (ПЭТ), как быстрый и удобный способ для введения радиоактивного фтора [^{18}F] в изотопные индикаторы [5]. Ядерная медицина - в частности, позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) - одна из новых, важных областей практического применения солей иодония. ПЭТ - мощная и быстро развивающаяся область молекулярной визуализации, которая используется для изучения и визуализации физиологии человека путем обнаружения позитронно-излучающих радиофармацевтических препаратов. ПЭТ-эксперименты обеспечивают

прямую информацию об обмене веществ, рецептор / ферментной функции и биохимических механизмах в живой ткани. В отличие от магнитно-резонансной томографии (МРТ) или компьютерной томографии (КТ), которые в основном обеспечивают подробные анатомические изображения, ПЭТ может измерять химические изменения, которые происходят до появления макроскопических анатомических признаков заболевания. ПЭТ становится революционным методом измерения функции тела и адаптации лечения заболеваний у живых субъектов, и он широко применяется как в клинических исследованиях, так и в разработке лекарств [7].

Соли диарилйодония становятся очень популярными реагентами для эффективного введения $[^{18}\text{F}]$ -фторида (фторирования) путем ароматического нуклеофильного замещения. ^{18}F -маркированные средства визуализации для ПЭТ имеют короткий срок службы (из-за короткого радиоактивного периода полураспада ^{18}F) и требуют быстрых и удобных методов введения ^{18}F в молекулы органического субстрата. Реакции солей диарилйодония обеспечивают быстрый и удобный метод $[^{18}\text{F}]$ -фторирования [7].

На сегодняшний день фторпроизводные йодаренов могут быть получены тремя способами:

- 1) окислительное внедрение фтора в йодарены с использованием сильных фторирующих агентов;
- 2) обмен лигандами в таких соединениях йода (III), как ArIO или ArICl_2 , с использованием HF or SF_4 в качестве источников фтор-анионов (схема 2).
- 3) получение дифторйодаренов при взаимодействии йодаренов с дифторидом ксенона в дихлорметане в присутствии безводной фторводородной кислоты (схема 3).

Однако данный метод является высокоселективным, но дорогостоящим [5].

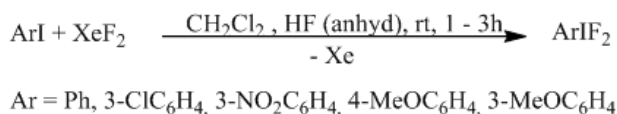
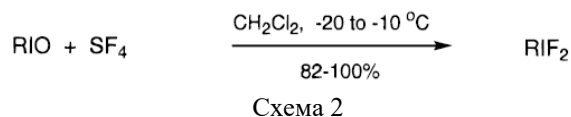


Схема 3

Нами же предлагается метод фторирования йодаренов с использованием тетрафторброматов щелочных и щелочно-земельных металлов. Использование тетрафторброматов в качестве фторирующих агентов – позволит проводить реакцию фторирования согласно принципам зеленой химии: синтез будет проходить в более мягких условиях, с использованием коммерчески доступных прекурсоров.

Тетрафторброматы

Фториды галогенов занимают особое место среди фторирующих агентов в силу своих уникальных свойств, которые присущи как фтору, так и галогенам в целом. Прежде всего – это способность реагировать с большинством неорганических соединений с образованием фторидов в высшей степени окисления, а также способность в реакциях с органическими соединениями внедрять как атомы фтора, так и соответствующих галогенов в структуру молекулы в тех случаях, когда классические приемы неэффективны. Одним из наиболее интересных и перспективных соединений в этой области является трифторид брома. Широкий диапазон температур, в котором он существует в жидком состоянии, и незначительное давление пара делают его использование весьма перспективным в области синтеза как органических, так и неорганических соединений. Однако ввиду его чрезвычайной реакционной способности, работы с ним относятся к классу опасных и к ним предъявляются повышенные требования по соблюдению техники безопасности и по охране труда персонала. Поэтому в настоящее время изучается альтернатива трифториду брома – тетрафторброматы щелочных и щелочноземельных металлов [8].

Тетрафторброматы представляют собой комплексные соединения фторидов щелочных и щелочно-земельных металлов с трифторидом брома с общей формулой $\text{Mx}(\text{BrF}_4)_y$, устойчивые в сухом воздухе и отличающиеся меньшей реакционной способностью (по сравнению с трифторидом брома) по отношению к воде и различным органическим соединениям. Эти вещества относительно инертны при нормальных условиях и проявляют свои окислительные свойства только при нагревании. Разла-

гаясь, они образуют трифторид брома и, имея невысокую температуру разложения, являются превосходными фторирующими и, как выяснилось позднее, бромирующими агентами.

На сегодняшний день детально изучены их физико-химические свойства и структура, ведутся работы по исследованию закономерностей синтеза тетрафтороброматов щелочноземельных металлов, их свойств и активности по отношению к органическим соединениям. Исследования томских ученых показали эффективность тетрафтороброматов щелочных металлов для вскрытия геологических проб, руд и концентратов редких, рассеянных и радиоактивных элементов с возможностью их дальнейшего перевода в раствор [8].

Заключение

Сегодня производные йода (III) и йода (V) обычно используются в органическом синтезе в качестве реагентов для различных селективных окислительных превращений сложных органических молекул. Наиболее впечатляющими современными достижениями в области органической химии поливалентного йода являются разработка ряда новых соединений поливалентного йода и их использование в качестве эффективных и экологически безопасных окислителей.

На основании проведенного литературного обзора исследований в области химии поливалентного йода можно сделать вывод, что данный класс соединений играет важную роль в органической химии. За последние два десятилетия появились новые соединения поливалентного йода, увеличивается их применение в синтетических превращениях, синтезе натуральных продуктов и биохимических процессах, а также возросло использование различных солей иодония в реакциях кросс-сочетания. Соли алкинилоидония стали еще более востребованы, о чем свидетельствует их многочисленные синтетические применения.

Тетрафторброматы рубидия, цезия и бария являются одними из наиболее перспективных бром-фторирующих реагентов в химии органических соединений. Однако, отсутствие детальных данных об их активности по отношению к основным классам органических соединений сдерживает их применение. Возможность получения фторпроизводных с использованием тетрафторброматов щелочных и щелочно-земельных металлов расширит сферу применения соединений поливалентного йода в органической химии и пополнит ряды экологически безопасных прогрессивных технологий.

Литература.

1. C. Willgerodt. J. Prakt. chem., 33, 155, 1886
2. C. Willgerodt. Die Organischen Verbindungen mit Mehrerwertigem Iod. Enke, Stuttgart, 1914
3. Н.Ш. Пиркулиев, В.К. Брель, Н.С. Зефилов Алкенилоидониевые соли, Успехи химии 69 (2) 118, 2000
4. Stang, P.J. and Zhdankin, V.V. (1996) Chemical Reviews, 96, 1123.
5. M. S. Yusubov, A. V. Maskaev, and V.V. Zhdankin, Iodonium salts in organic synthesis, ARKIVOC 2011 (i) 370-409
6. Т.В. Функ Синтез и свойства реагентов на основе поливалентного йода, соответствующих концепции «зеленая» химия, автореферат, Томский Политехнический Университет, Томск 2009.
7. V.V. Zhdankin Hypervalent Iodine Chemistry. Preparation, Structure and Synthetic Applications of Polyvalent Iodine Compounds, Wiley, 2014 P546
8. В.И. Соболев Синтез и свойства тетрафторброматов щелочноземельных металлов, и изучение реакционной способности тетрафтороброматов калия, рубидия, цезия и бария в органических реакциях, автореферат, Томский Политехнический Университет, Томск, 2015

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ МАСШТАБАХ

Е.М. Буракова, ассистент

Юргинский технологический институт (филиал) Национального исследовательского

Томского политехнического университета

652055, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, 26

E-mail: burek2@mail.ru

Аннотация: В настоящее время многие сталкивались с таким словом как – нанотехнология. За этой наукой стоит будущее. Нанотехнология – является масштабной, всесторонней областью исследований, связанной с фундаментальными науками.