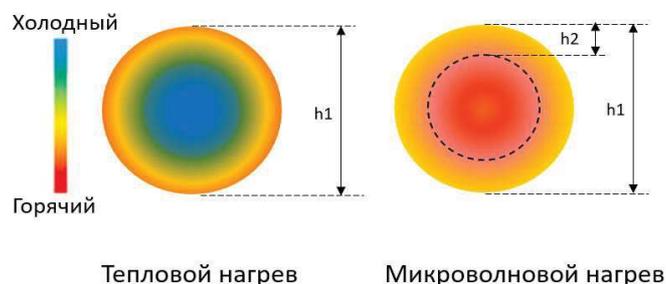


М.А. Лебедев, А.Н. Киселев, С.А. Сырбу  
 ФГБОУ ВО Ивановский государственный  
 химико-технологический университет  
 (г. Иваново, РФ);  
 ФГБУН институт химии растворов им. Г. А. Крестова  
 Российской академии наук  
 (г. Иваново, РФ)

## МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

Количество публикаций о применении микроволновой обработки в синтезе различных соединений растет лавинообразно. Применение микроволн в качестве источника энергии обеспечивает ряд условий реакции, недостижимых при обычном нагреве. Как правило, этот метод приводит к значительному сокращению времени реакции, увеличению выхода, уменьшению количества нежелательных побочных продуктов реакции. Энергия, генерируемая микроволнами, создает электрические и магнитные поля со спектральной частотой от 300 МГц до 300 ГГц.

При воздействии микроволн полярные или заряженные частицы будут стремиться выровняться с составляющими электрического поля микроволн, которые быстро меняют направление микроволн. Когда заряженные или полярные частицы в реакционной среде не могут выровняться так быстро, как меняется ориентация микроволнового электрического поля, что создает силу трения для нагрева среды [1]. Таким образом, очевидно, что при микроволновой обработке исключить нагрев, как таковой, практически невозможно. Тем не менее, с точки зрения энергетического и теплового воздействия нагрев и микроволновая обработка существенно отличаются, что наглядно демонстрирует рисунок 1.



**Рисунок 1 – Распределение температуры при традиционном нагреве и микроволновом нагреве:  
 $h_1$ -глубина проникновения,  $h_2$ -размер частицы**

В отличие от обычного внешнего нагрева (рис.1), микроволновое облучение обеспечивает эффективный внутренний нагрев за счет

прямого взаимодействия микроволновой энергии с молекулами (например, растворителями, реагентами, катализаторами), присутствующими в реакционной смеси. Поскольку используемые реакционные сосуды обычно изготавливаются из (почти) прозрачных для микроволнового излучения материалов, таких как боросиликатное стекло, кварц или тефлон, получается инвертированный температурный градиент по сравнению с обычным термическим нагревом (рис.1). Обзор современной литературы показывает, что сегодня большинство ученых согласны с тем, что в большинстве случаев причиной наблюдаемого повышения скорости реакций при микроволновом воздействии является результатом термического/кинетического эффекта.

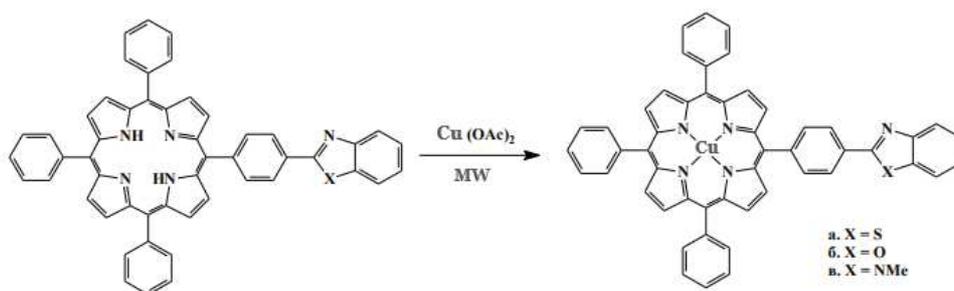
Многие из ранних новаторских экспериментов по синтезу с помощью микроволн проводились в бытовых микроволновых печах. В бытовой микроволновой печи мощность излучения обычно регулируется циклами включения-выключения магнетрона (импульсное излучение дает неоднородное поле), и не позволяет надежно контролировать температуру реакции. Эти недостатки устранены в современных, коммерчески доступных, микроволновых реакторах. В целом, в настоящее время возникают две различные концепции конструкции микроволновых реакторов: многомодовые и одномодовые (также называемые одномодовыми). В многомодовых приборах микроволны, попадающие в резонатор, отражаются стенками и нагрузкой на обычно большой резонатор. В гораздо меньших одномодовых полостях присутствует только одна мода, и электромагнитное излучение направляется через точно сконструированный прямоугольный или круглый волновод на реакционный сосуд, установленный на фиксированном расстоянии от источника излучения, создавая стоячую волну. Практически во всех публикациях, связанных с микроволновым синтезом металлокомплексов порфиринов, применялись бытовые микроволновые печи.

Металлизацию порфиринов с применением микроволновой обработки проводят по адаптированной классической методике. Для этого соответствующий порфирин (100 мг) и соответствующий гидрат ацетата переходного металла (3-5 мол. экв.) добавляют к N,N-диметилформамиду (5 мл) в колбе пирексного или кварцевого стекла на 100 мл. Реакционную смесь помещают в центр вращающейся пластины микроволнового резонатора и нагревают в течение 3 мин (1-минутные периоды чередуют с 3-минутными интервалами при выключенном питании во избежание перегрева). ДМФА оказался хорошим растворителем для этих синтезов с помощью микроволнового

излучения, более дешевым, чем ионные жидкости [3]. В ряде случаев в состав реакционной среды для увеличения выхода целесообразным оказывается введение основания. Например, реакция Pd(II) и Pt(II) солей с мезо-тетрафенилпорфирином и его -октабромпроизводным более полно протекает при внесении пиридина [4]. Ледбитер и его коллеги проверяли пригодность микроволнового нагрева как инструмента для введения ионов металлов Ni(II), Pd(II) и Pt(II), в мезо-тетрафенилпорфирины и хлорины [5]. Для хорошего выхода комплексов порфиринов с металлами Ni(II), Pd(II) достаточно было добавки пиридина 5-15 мин микроволновой обработки, то в случае комплексов Pt(II) необходимо было использовать более жесткие условия, 250 °С в течение 15 мин или 20 мин под микроволновым излучением, а в качестве основания - бензонитрил.

Введение в реакционную среду основания способствует депротонированию реакционного центра порфирина, и тем самым облегчает образование металлокомплекса. Альтернативой добавки основания при металлизации порфиринов является - перхлората лития (LiClO<sub>4</sub>), литий более активный, чем d- или f-металлы, он легко образует нестабильные комплексы с порфиринами и может быть легко замещен требуемым d- или f-металлом [6].

В докладе представлены данные по микроволновому синтезу медного комплекса несимметричного моногетерилзамещенного порфирина, содержащего остатки бензооксазола, бензотиазола и N-метилбензотриазола (рис. 2)



**Рисунок 2 – Схема микроволнового синтеза металлокомплексов порфиринов**

Медные комплексы порфиринов были получены в ДФМА при воздействии микроволнового излучения в течение 3 мин вместо 3-4 ч при классическом нагревании.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Galema S. A. Microwave chemistry // Chemical Society Reviews. – 1997. – Т. 26. – №. 3. – С. 233-238.

2. Chen X. Structure, function and advance application of microwave-treated polysaccharide: A review/Yang, J., Shen, M., Chen, Y., Yu, Q., & Xie, J. //Trends in Food Science & Technology. – 2022 -V.123, P.198-209
3. Jain, N. Synthesis of transition metal porphyrins from free-base 5,10,15,20-tetra-arylporphyrins under microwave irradiation in ionic liquids/ Kumar A., Chauhan S. M. S. // Synth. Commun., 2005, 35, 1223-1230
4. Gunawardhana N.A convenient and eco-friendly way to synthesize Pt(II) and Pd(II) porphyrins in ionic liquids by microwave activation /Tabata M. //Environ. Chem. Lett., 2011, 9, P.473-477
5. Dean M.L. Microwave-promoted insertion of Group 10 metals into free base porphyrins and chlorins: scope and limitations/Schmink J.R., Bruckner C. // Dalton Trans., 2008, P.1341-1345.
6. Faure R. Metallation of tetratolylporphyrin by Cu<sup>2+</sup> catalysed by LiClO<sub>4</sub>. /Granet R., Krausz P. //C. R. Chimie, 2002, V. 5, P. 529-532

УДК 66.081.62

Н.О. Ковальчук, Н.А. Романюк, А.Н. Коржов, С.А. Лоза  
ФГБОУ ВО КубГУ  
(г. Краснодар, Россия)

## **РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СТОКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО ДИАЛИЗА**

В связи с ростом числа металлургических предприятий и ужесточением законодательства в области охраны окружающей среды, вопрос переработки стоков таких производств крайне актуален. В зависимости от типа выпускаемой продукции, технологического процесса и других особенностей производства, состав промышленного стока представляет собой сложную многокомпонентную систему. Так, для гальванических производств характерны стоки с низким уровнем рН и высоким содержанием ионов тяжёлых металлов.

Для извлечения ионов металлов из промышленных отходов широко применяются химическое осаждение, коагуляция, сорбция [1], ультрафильтрация [2], обратный осмос. Однако применение диффузионного диализа для решения проблемы извлечения металлов имеет ряд преимуществ: отсутствие необходимости применения реагентов, простота эксплуатации, крайне низкие операционные затраты, высокая селективность [3].

В данной работе было проведено диализное разделение компонентов стока гальванического цеха АО «Новгородский металлургиче-