

Н.Н. Костюк¹, Т.А. Дик², А.Р. Цыганов³

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный университет

³Белорусский технологический университет

Минск, Беларусь

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СОСТОЯТЕЛЬНОСТИ МЕТОДОВ СИНТЕЗА β -ДИКЕТОНАТОВ Sm(II) И (III) В СООТВЕТСТВИИ С ПАРАМЕТРАМИ ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ

***Аннотация.** Проведена параметрическая оценка наиболее перспективных методов получения β -дикетонатов самария. Установлено, что наиболее экологичными являются методы синтеза, основанные на кислотно-основном взаимодействии. Е-фактор и атомная эффективность имеют максимально приемлемые значения для электролиза и прямого взаимодействия металла и β -дикетона.*

N.N. Kostyuk¹, T.A. Dick², A.R. Tsyhanau³

¹Belarusian National Technical University

²Belarusian State University

³Belarusian State Technological University

Minsk, Belarus

ASSESSMENT OF THE ECOLOGICAL FITABILITY OF METHODS FOR THE SYNTHESIS OF Sm(II) AND (III) β - DIKETONATES IN ACCORDANCE WITH THE PARAMETERS OF GREEN CHEMISTRY

***Abstract.** A parametric assessment of the most promising methods for obtaining samarium β -diketonates was carried out. It was found that the most environmentally friendly synthesis methods are those based on acid-base interaction. The E-factor and atomic efficiency have the most acceptable values for electrolysis and direct interaction of metal and β -diketone.*

В настоящее время хелатные соединения редкоземельных элементов (РЗЭ) являются предметом интенсивных исследований [1]. Особое место среди изучаемых хелатов РЗЭ занимают их β -дикетонаты. Данные соединения способны люминесцировать в различных областях видимого спектра. Так, в частности, самарий рассматривается в качестве перспективного источника монохроматического излучения в оранжевой области [2]. β -Дикетонаты самария обладают интенсивной люминесценцией [3] и

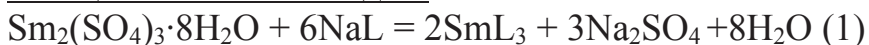
могут являться исходными материалами для получения слоев органических светоизлучающих диодов, активных сред лазеров и флуоресцентных меток [4]. Постоянно возрастающий спрос на данные соединения требует масштабирования процессов получения хелатов самария. В тоже время непрерывно возрастает уровень требований для высокотехнологичного производства в плане степени его экологичности. В рамках развития технологий «зелёной химии» сформулированы два расчётных критерия: Е-фактор и атомная эффективность (АЭ) [5].

В настоящей работе проведена оценка экологичности наиболее распространенных методов получения хелатов металлов на примере синтеза β -дикетонатов самария (II) и (III). В качестве критериев оценки взяты параметры зеленой химии – Е-фактор и атомная эффективность (АЭ) [5]. Е-фактор (отношение массы всех побочных продуктов реакции или процесса к массе целевого продукта) и АЭ (отношение молярной массы целевого продукта к суммарной молярной массе всех веществ уравнения реакции или процесса) позволяют охарактеризовать степень экологичности процесса синтеза или технологии количественно. При этом экологическая позитивность технологии характеризуется значением Е-фактора, которое должно стремиться к нулю, а АЭ к 100%.

Выбор типов реакций получения β -дикетонатов самария проведен на основании анализа их эффективности при реализации препаративных синтезов, перспективных для масштабирования [6]. Расчеты данных параметров проведены в соответствии с работой [5].

Непосредственно для синтеза β -дикетонатов самария (II) и (III) были отобраны следующие реакции.

Реакции обмена лигандов:



$$E = 0,66; \text{АЭ} = 60 \%$$

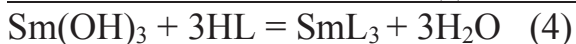


$$E = 0,43; \text{АЭ} = 70 \%$$



$$E = 0,43; \text{АЭ} = 74 \%$$

Кислотно-основное взаимодействие:

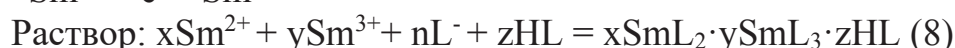
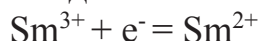
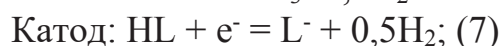
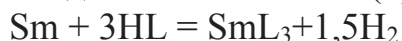
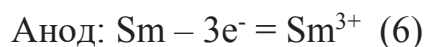


$$E = 0,1; \text{АЭ} = 91 \%$$

Электролиз:



$E = 0,006$; $AЭ = 99 \%$.



$E = 0,006$; $AЭ = 99 \%$,

где HL - β -дикетон.

Для реакций 1-3 Е-фактор колеблется в пределах значений 0,4 – 0,7. Его нижняя граница близка к лучшим показателям, характерным для нефтехимии $\sim 0,1$ и входит в его границы для производства основных химических продуктов – 1-5. Реализация реакций обмена лигандов сопряжена с необходимостью утилизации побочных продуктов: сульфата и хлорида натрия. Их атомная эффективность достигает 70 %, что в целом позволяет говорить о посредственной экологичности данных реакций.

Значительное снижение Е-фактора происходит при переходе к реакциям кислотно – основного типа и электролизу (реакции 5-8). Замена сульфата и хлорида самария на его гидроксид приводит к четырехкратному улучшению Е-фактора и возрастанию АЭ на 17%. Однако при этом возрастает риск гидратации и гидролиза целевого продукта.

Переход к электрохимическому синтезу и прямому взаимодействию металла и лиганда дает предельное улучшение значения Е-фактора больше на два порядка и доводит АЭ до 99%. По значению Е-фактора трудно найти более эффективные процессы, а АЭ может быть выше на 1% только для реакций присоединения.

Улучшение оценочных параметров напрямую связано с уменьшением массы выделяющихся побочных продуктов: для реакций обмена – это соли натрия, для кислотно-основных реакций – вода, а также водород при прямом взаимодействии металла с лигандом и при электрохимическом методе.

В целом, все используемые вещества и продукты реакций не токсичны. Синтезы осуществляются при температуре окружающей среды и при атмосферном давлении, а риски, связанные с процессом синтеза минимальны. Однако реализация промышленного синтеза на основе реакций обмена требует решения проблемы утилизации солей щелочных металлов, что само по себе значительно уменьшает их

привлекательность даже без учета малых выходов и загрязненности целевого продукта. Прямое взаимодействие самария и β -дикетона часто тормозится пассивацией продуктов взаимодействия, которые откладываются в реакционной зоне на поверхности металла.

Для электрохимического синтеза можно отметить, что электролиз в большинстве случаев протекает в неводных средах – органических растворителях. Однако данный недостаток можно компенсировать путем использования методом непрерывного синтеза в закрытой системе.

Таким образом, исходя из полученных расчетов и Е-фактора и АЭ наиболее предпочтительными являются реакции на основе кислотно-основного взаимодействия и электролиза. Недостатком реакции взаимодействия гидроксида Sm(III) и β -дикетона является выделение воды, что неприемлемо при синтезе β -дикетонатов f-элементов. Реакция прямого взаимодействия самария и β -дикетона, а также электролиз имеют почти предельно возможные значения Е-фактора и АЭ, что позволяет сделать вывод о наибольшей привлекательности данных методов с точки зрения «зеленой химии».

Список использованных источников

1. K. Binnemans. Rare-earth Beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.35 (2005),107-272.
2. P. Meejitpaisan, S. Insiripong, C. Kedkaew, H.J.Kim, J. Kaewkhao. Radioluminescence and optical studies of gadolinium calcium phosphate oxyfluoride glasses doped with Sm³⁺Radiation Physics and Chemistry. 137 (2017),62-67.
3. С.Б.Мешкова, А.В.Кирияк, З.М.Топилова, С.М.Левшов. Способы повышения чувствительности люминесцентного определения лантанидов с использованием их комплексных соединений. Вісник Харківського національного університету. №820 (2008). Хімія. Вип. 16 (39).
4. J.Kido, Y.Okamoto. Organo Lanthanide Metal Complexes for Electroluminescent Materials Chem.Rev. 102(2002), 2357 -2368
5. Lancaster, M. Green Chemistry: An Introductory Text / M. Lancaster. –The Royal Society of Chemistry 2002. Registered Charity Number 207890. – 310 p.
6. Прямой синтез координационных соединений: Монография / В.В. Скопенко [и др.] – Киев: Вентури, 1997. – 176 с.