

Получение селена и его производных в условиях микроволновой активации

А.А. Потапкина, Д.П. Хрусталева, А.А. Шевченко

Карагандинский государственный технический университет, Б-Мира, 56, Караганда. E-mail: khrustalev@bk.ru

В работе изучены процессы регенерации селена из грязного селена; синтез эфиров селенистой кислоты на основе низших спиртов с последующим получением элементарного селена химическим восстановлением и термическим разложением соответствующих эфиров селенистой кислоты. Все реакции были проведены в условиях микроволновой активации (МВА), что позволило значительно снизить длительность их протекания в сравнении с известными классическими прототипами.

Введение

Диоксид селена является селективным окислителем нашедшим широкое применение в органической химии, в частности, в синтезе diketонов, стероидных препаратов и т.д.¹. Высокоочищенный селен активно используется в производстве различного рода полупроводниковых материалов. В проведенном исследовании осуществлено решение двух задач: регенерация диоксида селена из грязного селена; синтез эфиров селенистой кислоты и их разложение с получением элементарного селена. Все исследования были проведены в условиях МВА, что позволило значительно сократить время реакций в сравнении с классическими прототипами.

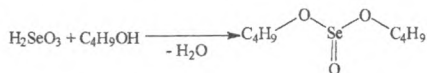
Результаты и обсуждение

Ранее нами изучалась возможность получения diketонов в условиях МВА окислением диоксидом селена. В отличие от желаемого продукта, в исследованных реакциях, практически со 100%-ным выходом образовывался аморфный и металлический селен, который необходимо было регенерировать в соответствующий диоксид. Классическая методика регенерации селена подробно описана². Нами изучена стадия регенерации диоксида селена из селена, образовавшегося в ходе окисления апетифенона до фенилглиоксала. Процесс регенерации состоял из растворения селена в концентрированной азотной кислоте в условиях МВА. Последующие отгонка избытка кислоты и

очистка образовавшегося диоксида селена возгонкой осуществлялись известным способом². Растворение селена в азотной кислоте под действием МВА протекает в течение 7 минут при мощности микроволнового облучения 350 Вт. Процесс можно ускорить, сократив время до 2-3 минут, увеличив мощность облучения до 600 Вт. В классических условиях этот процесс занимает 4-5 часов.

Получение высокоочищенного селена всегда представляло интерес для химической промышленности. Один из таких способов основан на разложении эфиров селенистой кислоты под действием температуры или восстановителей, например, гидразина³. Наиболее популярный классический способ синтеза эфиров селенистой кислоты заключается во взаимодействии диоксида селена с соответствующим спиртом либо в избытке спирта, либо в инертном растворителе, например, бензоле, с азеотропной отгонкой воды³.

Нами было испытано несколько вариантов синтеза эфиров селенистой кислоты на основе этанола, пропанола, изопропанола, бутанола-1, пентанола-1.



Реакция проводилась следующим образом: диоксид селена и спирт, служивший также и растворителем, помещался в круглодонную колбу, которая устанавливалась в модифицированной

микроволновой печи. На колбу устанавливался эффективный шариковый холодильник. Реакция осуществлялась по матрице, составленной с помощью центрально-ортогонального метода планирования эксперимента.

В ходе экспериментов было установлено, что лучше всего образуются эфиры на основе бутанола и пентанола. Эфиры на основе этиловых и пропиловых спиртов. Этиловый и пропиловые эфиры селенистой кислоты в процессе нагревания разлагаются с выделением элементарного селена.

Также была изучена возможность получения соответствующих эфиров кипячением эквимольных количеств спирта и диоксида селена в среде бензола с азеотропной отгонкой воды, которая собиралась в ловушку Дина-Старка. Применение бензола позволяет тратить меньше спирта и проводить реакцию при более низкой температуре. Разумеется, в этом случае контролировать ход реакции можно по количеству выделившейся воды.

С помощью ЯМР-13С и ЯМР-1Н была подтверждена структура полученного дибутилового эфира. Дибутиловый эфир селенистой кислоты характеризуется набором легко идентифицируемых полос в ЯМР – 1Н спектре (записан в C_6D_6). Протоны метильной группы записываются в области 0,94 м.д. в виде классического триплета. Метиленовые группы при C2 и C3 атомах углерода записываются в области 1,36 и 1,32 м.д. Протоны $O-CH_2$ группы записываются в области 3,3 м.д. Наличие дублета триплетов в области 0,83-0,77 м.д. свидетельствуют о медленно протекающих процессах изомеризации н-бутильного радикала в изо- и третбутильный под действием селенистой кислоты.

13С-ЯМР спектры также имеют классический вид. Метиленовый атом углерода ($O-CH_2$) записывается в области 31,98 м.д., фрагмент ($O-CH_2-CH_2$) записывается в области 29,83 м.д. Метиленовый атом (CH_2-CH_3) группы записывается в области 27,74 м.д. Метильная группа записывается в

характерной для этого фрагмента области - 13,98 м.д.

Известно, что термическое разложение эфиров селенистой кислоты протекает с выделением металлического селена. Так, как эфиры селенистой кислоты маловосприимчивы к МВА, реакцию разложения провели на графитовой подложке, которая очень быстро и до высокой температуры может быть нагрета в условиях микроволновой активации.

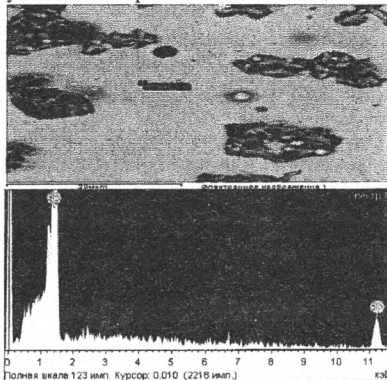


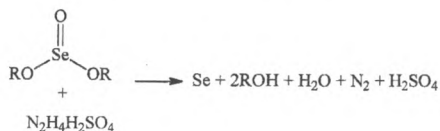
Рис. 1. Спектры рентгено-флуоресцентного анализа селена, полученного термическим разложением дибутилового эфира селенистой кислоты

При проведении исследования структуры синтезированного селена с помощью электронного микроскопа было установлено, что его чистота составляет 98-99%. Этот результат мы считаем более чем удовлетворительным, так как большей чистоты продукта можно добиться, если применить соответствующее лабораторное оборудование и высокочистые реактивы.

Один из известных способов получения высокочистого селена заключается во взаимодействии эфиров селенистой кислоты с гидразином в виде гидрата или сульфата.

Взаимодействие гидразина и бутилового эфира селенистой кислоты было решено провести в глицерине, растворителе, который в условиях МВА нагревается быстро и до высокой температуры. После

10 минут экспозиции, на дне колбы образовался металлический селен.



Таким образом, в ходе исследования был разработан лабораторный регламент получения диоксида селена в условиях микроволновой активации, а также методика получения эфиров селенистой кислоты и их восстановления до элементарного селена.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований применялась модифицированная бытовая микроволновая печь LG MS2022G. Конструкция печи позволяла подсоединять обратный холодильник и дистанционно измерять температуру посредством ИК-термометра.

Получение диоксида селена в условиях МВА. Грязный селен массой 2 г и 60%-ную азотную кислоту объемом 20-25 мл помещают в круглодонную колбу и закрепляют ее в микроволновой печи, позволяющей использовать обратный холодильник. После этого раствор подвергли микроволновому излучению в течении 7 минут при мощности 360 Вт. За это время селен растворяется. Полученный раствор досуха упариваем до начала возгонки. Далее диоксид селена очищали как описано¹.

Получение дибутилселениита в условиях конвекционного нагрева. В круглодонную колбу емкостью 100 мл, снабженную ловушкой Дина-Старка и обратным холодильником, помещаем 2 г селенистой кислоты, 10 мл абсолютного бутилового спирта и 20 мл бензола и нагреваем. Окончание реакции определяем по воде,

выделившейся путем азеотропной отгонки в ловушку Дина-Старка. После отгоняем бензол и остатки спирта из образовавшейся смеси при пониженном давлении. Выход продукта 87%.

Получение дибутилселениита в условиях МВА. В круглодонную колбу емкостью 250 мл помещаем 2 г селенистой кислоты 10 мл абсолютного бутилового спирта и 20 мл бензола. Смесь помещаем в модифицированную микроволновую печь, позволяющую использовать ловушку Дина-Старка и обратный холодильник, на 6 минут при мощности 350 Вт. Окончание реакции определяем по воде, выделившейся путем азеотропной отгонки в ловушку Дина-Старка. После отгоняем бензол и остатки спирта из образовавшейся смеси при пониженном давлении. Выход продукта 92%.

Восстановление селена гидразином. В колбу емкостью 250 мл помещаем 20 мл глицерина, 10 мл эфира и 1,5 г сульфата гидразина, помещаем в микроволновую печь и нагреваем смесь в течении 10 минут при мощности 350 Вт. Выход селена 80%.

Термическое разложение эфира селенистой кислоты. на керамическую пластинку покрытую тонким слоем графита наносится необходимое количество бутилового эфира селенистой кислоты. Ставим эту пластину в бытовую микроволновую печь на 2-3 минуты. Выход 65-74%.

Библиографический список

1. Хрусталева Д.П., Сулейменова А.А., Фазылов С.Д., Газалиев А.М. *Химический журнал Казахстана*, 2007, № 16, С. 139-141.
2. Г. Брауэр *Руководство по неорганическому синтезу*, «Мир», Москва, 1985, Т. 2, С. 457-459.
3. Pat. 4548800 USA. Santokh S. Badesha, Thomas W. Smith. *Process for selenium purification*. Pub. date: 22.10.1985 - 2с.