

ВЫВОДЫ

1. Исследованы электронные спектры соединений, полученных направленным синтезом, содержащие определенный тип заместителей в строго фиксированном положении молекул.

2. Направленный синтез хелатов, замещенных в бензольных кольцах, позволяет расширить набор структур, которые обладают каталитическими, полупроводниковыми и биологически активными свойствами.

3. Направленный синтез хелатов, содержащий различные заместители в ядре и одинаковые комплексообразователи, позволяет расширить гамму оттенков фталоцианиновых красителей.

4. В плане расчетов, при синтезе хелатов фталоцианина меди из кубовых отходов производства фталевого ангидрида получают побочные продукты (смесь

хлорзамещенных фталоцианинов меди), которые ухудшают реологические показатели целевого продукта.

5. В связи с этим изучены условия устойчивости и кинетика диссоциации Cl_4PcCu , полученного направленным синтезом при трех концентрациях серной кислоты и трех температурах.

6. На основе кинетических данных даны практические рекомендации по улучшению реологических показателей фталоцианина меди из кубовых отходов.

ЛИТЕРАТУРА

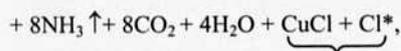
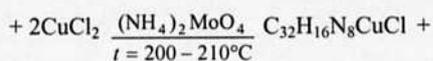
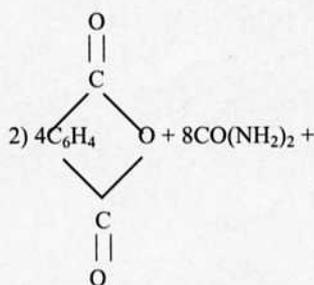
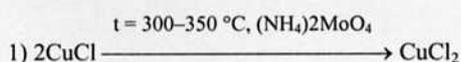
1. Ширяева Л.С. и др. Синтез, спектральный анализ хелатов, содержащих определенный тип заместителей в строго фиксированных положениях молекулы // V Державинские чтения: Материалы конф. преподавателей и аспирантов. Химия. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. С. 152-178.
2. Linstead R. // J. Chem. Soc. 1936. P. 1720.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ДИССОЦИАЦИИ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ ($Pc-Cu$), ОБРАЗУЮЩИХСЯ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ

© Л.С. Ширяева, О.М. Ширяев, О.Н. Кондратьева, Л.В. Жданова, Р.А. Холодов

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований синтеза пигмента – хелата фталоцианина меди из кубовых отходов производства фталевого ангидрида.

Суммарная реакция получения фталоцианина меди из фталевого ангидрида, мочевины и комплексообразователя $CuCl$ в условиях «плава», в присутствии катализатора $(NH_4)_2MoO_4$ может быть представлена следующим уравнением:



Cl^* – активный атом

Вместе с реакцией синтеза фталоцианина меди будут протекать побочные реакции и, в первую очередь, реакции хлорирования бензольных колец хелата. В результате экзотермической реакции, развивающейся в условиях «плава», происходит хлорирование части фталоцианина меди с образованием смеси хлорзамещенных.

В связи с этим реакцию синтеза хелата фталоцианина меди проводят под избыточным давлением азота с постоянным отводом продуктов реакции. Примесь хлорфталоцианина меди приводит к получению пигмента в виде устойчивой модификации с зеленоватым оттенком, которая значительно ухудшает потребительские показатели основного продукта.

В литературе имеются единичные работы, рассматривающие вопрос о влиянии замещения хлором в бензольные кольца хелата на спектр его поглощения, и не рассматриваются вопросы, связанные с улучшением реологических свойств хелата.

Спектрофотометрические исследования рассматриваются для соединений, полученных непосредственно хлорированием хелата. При этом неизвестны положения хлора в молекуле, и речь идет о смеси хлорзамещенных в бензольных кольцах фталоцианина меди.

В настоящем сообщении изучены условия и даны практические рекомендации по улучшению потребительских показателей хелата-фталоцианина меди из кубовых отходов производства фталевого ангидрида, в целом при синтезе фталоцианина меди «мочевинным методом».

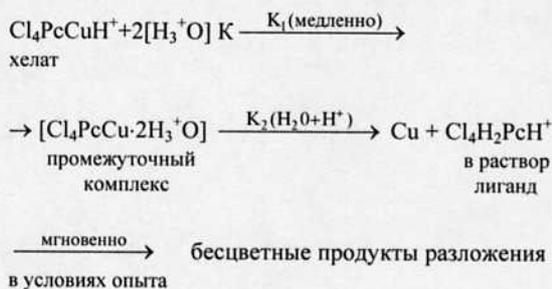
1. Cl_4PcCu ухудшает реологические показатели $PcCu$, который синтезируется одновременно с фталоцианином меди (I) в плаве реагентов.

* Предполагаемый механизм смотри в [1].

2. Cl_4PcCu получен направленным синтезом, а не прямым хлорированием. Подбирались условия для удаления из плава хлорированного хелата.

3. Кинетика диссоциации Cl_4PcCu проводилась по следующим направлениям:

- 3.1. Влияние природы заместителя в молекуле
- 3.2. Влияние положения заместителя.
- 3.3. Влияние накопления одинаковых групп.
- 3.4. Влияние концентрации кислоты и температуры.
- 3.5. Предполагаемый механизм диссоциации.



Скорость диссоциации хелата изучалась спектрофотометрическим методом по убыли оптической плотности $-D$ первой длинноволновой полосы поглощения $\lambda_{\text{max}} = 830$ нм на приборе СФ-4А. Концентрация раствора хелата составляла $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л в 17,17, 15,7 и 15,3 М растворе при 100–110° и 120 °С.

В пикнометре, емкостью 50 мл, тщательно растворяли 0,005 г, в 50 мл H_2SO_4 определенной концентрации в течение 1 часа. С помощью микробюретки 5 мл этого раствора переносили в другой пикнометр и снова растворяли в серной кислоте. Концентрация хелата составляла от $1,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Термостат устанавливали на определенную температуру. 45 мл серной кислоты определенной концентрации термостатировали и приливали 5 мл исследуемого раствора. Раствор хорошо перемешивали и отбирали нулевую пробу. В дальнейшем пробу отбирали в пробирки через определенные промежутки времени и ставили в баню со льдом.

Кинетику диссоциации Cl_4PcCu изучали спектрофотометрическим методом (до обеспечения раствора) в 15,3 и серной кислоте, спектрофотометрическим путем при температуре 120 °С.

Определяем кинетические характеристики этого процесса.

Таблица 1

τ , мин	0	3	6	9	12	15
D	0,30	0,140	0,1	0,05	0,035	0,020

1. График зависимости D от τ показывает, что глубина обесцвечивания хелата не идет до конца, но $D \sim C$.

2. Из значения D ~ C находим значения концентрации C, моль/л в каждый данный момент времени τ .

3. Строим график зависимости ΔC от τ . На этой кинетической кривой выбираем две точки, удовлетворяющие условию $a_2 = a_1^2$, где a_1 и a_2 – доли непрореагировавшего вещества на момент времени τ по формуле:

$$n = 1 - \lg(\tau_2/\tau - 1) / \lg a$$

и определяем порядок реакции по экспериментальным данным. Порядок реакции оказался равным ~1.

4. Определяем эффективную константу скорости K' , мин^{-1} протолитической диссоциации для Cl_4PcCu по формуле:

$$K'_{\text{эфф}} = 2,303/\tau \lg(D_\infty - D_0) / (D_\infty - D_\tau)$$

где τ – время, D_0 – начальная оптическая плотность, D_τ – оптическая плотность в момент времени, D_∞ оптическая плотность после завершения реакции.

5. Кроме того, значение эффективной константы диссоциации хелата было найдено графическим путем по тангенсу угла наклона в координатах $\ln(D_\infty - D_0) / (D_\infty - D_\tau)$ от τ эти данные показали хорошую согласованность с результатами значений эффективной константы скорости диссоциации хелата.

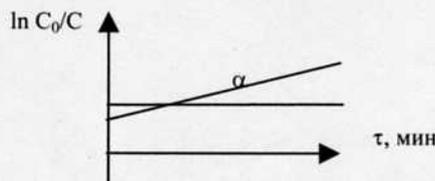
6. Определяем эффективную константу скорости K по формуле:

$$\ln(D_\infty - D_0) / (D_\infty - D_\tau) = K\tau.$$

7. Определяем K – скорость протолитической диссоциации хелата по времени полупревращения, τ – время, в течение которого реакция 1-го порядка пройдет на 50 %.

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / K = 0,693 / K$$

8. Строим график зависимость $\ln C_0/C$ от τ , где C_0 – начальная концентрация, C – концентрация в момент времени τ , и по тангенсу угла наклона определяем константу скорости диссоциации протолитической диссоциации хелата



Проверяем согласованность полученных данных.

9. Определяем порядок диссоциации хелата по растворителю – концентрации кислоты, по катиону гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]$, значение которого находим из графической зависимости $-\lg K$ от $\lg [\text{H}_3^+\text{O}]$.

Он оказался равным ~2, таким образом, по катиону гидроксония порядок реакции равен 2.

10. Определяем истинную константу скорости K для хелата по уравнению:

$$K_{\text{ист}} = K'_{\text{эф}} / [\text{H}_3^+\text{O}]^n,$$

где n – порядок реакции по катиону гидроксония $[\text{H}_3^+\text{O}]$.

11. Определяем активационные параметры процесса.

11.1 Энергию активации (кДж/моль) определяем а) по формуле:

$$E_{T_2-T_1} = (\lg K_2 - \lg K_1 \cdot 4,575 T_2 T_1) \cdot 4,18 / (T_2 - T_1) \text{ кДж/моль,}$$

б) из графической зависимости $-\lg K$ от $1/T$.

11.2. Предэкспоненциальный, стерический фактор $\lg PZ$ получаем логарифмирование уравнения Аррениуса:

$$\lg PZ = \lg K + E / 4,575 T$$

11.3. Энтропию активации ΔS^\ddagger (э.е.), $\Delta S^\ddagger_{\text{э.е.}} \cdot 4,18$ кДж/моль рассчитывали по уравнению, полученному преобразованием константы скорости в растворах, согласно теории переходного состояния

$$\Delta S^\ddagger = 49,19 + 4,575 \cdot \lg K/T + E/T.$$

Как известно S^\ddagger – энтропия процесса, степень свободы системы. Чем стабильнее система, степень свободы меньше, тем меньше ее ΔS , $\Delta S < 0$. Если переходное состояние лабильно, менее жесткое, чем исходное, то $\Delta S > 0$, в таком случае возможен самопроизвольный процесс. В циклических системах – $\Delta S < 0$. В результате кругового переноса электронов ΔS всегда отрицательна, $\Delta S \ll 0$.

Дополнительной информацией служит стерический фактор – $\lg PZ$. S – энтропия активации входит в параметр B уравнения Аррениуса, а параметр P в теорию столкновения молекул в классической механике $B = PZ$, где Z – величина, равная общему числу столкновений в 1 см^3 за 1 сек, а P – параметр, характеризующий данную реакцию. P – пространственный стерический фактор, зависит от геометрической конфигурации мо-

лекулы: $K = Pz e^{\frac{-E}{RT}}$ в классической механике.

Значение B в уравнении Аррениуса не было расшифровано: $K = B e^{\frac{-E}{RT}}$, B – константа, значение которой не было Аррениусом точно определено, TRe – обозначают соответственно температуру, универсальную постоянную идеального газа и основание натурального логарифма.

11.4. Энтальпию активации мы определяли по формуле:

$\Delta H = -4,575 \cdot \text{tg } \alpha$, так как K скорость для сопоставимой характеристики вычислена из графической зависимости (11.1 б).

$$\Delta H^\ddagger = \Delta E \cdot \frac{RT}{T} \text{ (для реакции в растворах).}$$

Таблица 2

Активационные параметры протолитической диссоциации Cl_4PcCu

Соединение	H_2SO_4 , моль/л	$[\text{H}_3^+\text{O}]$	t , °C	$K_{\text{ф}} \cdot 10^2$, л/моль·мин	$K_{\text{кисл}} \cdot 10^4$, л ² /моль ² ·мин	E^* , кДж/моль	ΔS^\ddagger , кДж/моль	$\lg PZ$
Cl_4PcCu	17,17	7,13	124	2,26	4,45	44,29	–42,04	4,2

ВЫВОДЫ

1. В плаве реагентов, при синтезе хелата фталоцианина меди из кубовых отходов производства фталевого ангидрида получают побочные продукты – смесь хлорзамещенных фталоцианинов меди, которые ухудшают реологические показатели целевого продукта.

2. В связи с этим изучены условия устойчивости и кинетика диссоциации Cl_4PcCu полученного направленным синтезом при 3-х значениях концентраций кислот серной кислоты и 3-х температурах.

3. На основании кинетических данных даны практические рекомендации по улучшению реологических показателей фталоцианина меди из кубовых отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Каришиев В.В., Омер А., Фролов Д.Ю.* К вопросу о механизме синтеза и кинетики перевода в пигментную форму фталоцианина меди β-модификации // Тр. молодых ученых, аспирантов и студентов. Тамбов, 1999.

БЛАГОДАРНОСТИ: Глубокая благодарность и признательность доктору технических наук, профессору Арзамасцеву А.А. за консультацию в области исследования пигмента голубого фталоцианинового из кубовых отходов производства фталевого ангидрида.