

облегчения отщепления фторида водорода и замыкания металлоцикла на второй стадии реакции (рисунок 1). Тем не менее, добавление избытка основания приводит к образованию побочного продукта за счет взаимодействия триэтиламина с молекулой лиганда. Образование побочного продукта наблюдали по появлению новой полосы на 505 нм в электронном спектре поглощения реакционной смеси.

При проведении реакции синтеза в условиях стократных избытков эфирата трифторида бора и триэтиламина по отношению к донорно-акцепторному комплексу была получена кинетическая константа скорости данной реакции. Значение константы скорости реакции составляет $6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Линеаризация полученной кинетической зависимости в полулогарифмических координатах свидетельствует о первом порядке по донорно-акцепторному комплексу.

ЛИТЕРАТУРА

1 Румянцев, Е.В., Марфин, Ю.С., Антипа, Е.В. Донорно-акцепторные комплексы дипирролилметенов с трифторидом бора – промежуточные продукты в реакции синтеза BODIPY // Известия академии наук серия химическая. – 2010. – № 10. – С. 1840–1845.

2 Марфин, Ю.С., Румянцев, Е.В., Антипа, Е.В. Квантово-химическое исследование взаимодействия дипирролилметенов с трифторидом бора и другими кислотами Льюиса // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56. № 5. – С. 799–804.

3 Lundrigan, T., Baker, A.E.G., Longobardi, L.E., Wood, T.E., Smithen, D.A., et. al. An improved method for the synthesis of F-BODIPYs from dipyrrens and bis(dipyrren)s. // Org. Lett. – 2012. – № 14. – P. 2158–2161.

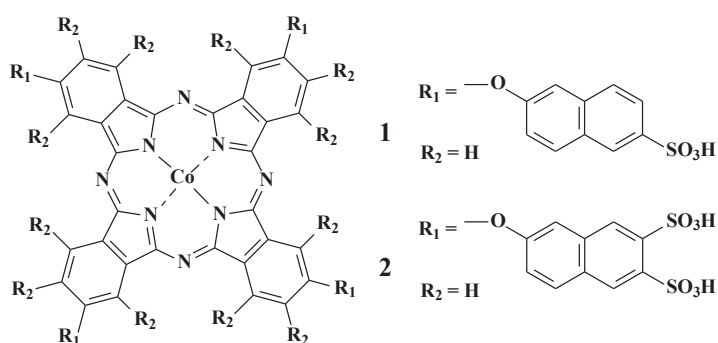
УДК 544.342

И.А. Кузьмин, студ.; А.С. Вашурин, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.;
А. А. Воронина, студ.; С. Г. Пуховская, д-р хим. наук, проф.
(ИГХТУ, г. Иваново, Россия)

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ЛИГАНДАМИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТА

Селективное окисление серосодержащих соединений молекулярным кислородом в качестве окислителя в целевые продукты в настоящее время является приоритетным направлением катализа при очистке нефти и нефтепродуктов и предполагает использование металлокомплексных катализаторов.

В последние годы развитие исследований в сфере гомогенного катализа происходит преимущественно в направлении катализа комплексами макрогетероциклических соединений (порфиринов, фталоцианинов), моделирующих действие ферментов. Однако, низкие выходы продуктов окисления, часто обусловлены не только быстрой дезактивацией катализатора, но и его ассоциативным состоянием в растворе, что является главным препятствием для применения большинства биомиметических систем в промышленных масштабах [1]. Известно явление существенного увеличения не только начальной скорости процесса, но также селективности окисления молекулярным кислородом, катализируемого металлоферментами активированными добавками электронодонорных моно- и полидентатных лигандов [2].



Как правило, в растворах металлофталоцианины формируют π - π димеры с участием π -электронной структуры двух макромолекул, тем самым закрывая доступ к центральному катиону металла.

Управлять процессами ассоциации можно молекулярным комплексобразованием (экстраординация) с азот и кислородсодержащими лигандами.

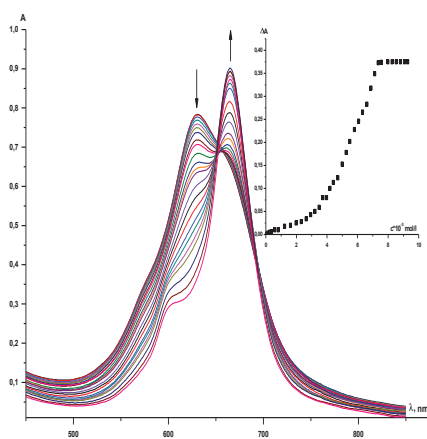
В настоящей работе исследованы процессы координации пиридина и каталитическая активность комплексов кобальта с сульфопроизводными фталоцианина. Комплексы 1-2 синтезированы и очищены по известным методикам [3]. Их состав и структура подтверждены методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), ИК-спектроскопии, элементного анализа. Процессы координации пиридина изучали спектрофотометрическим методом.

Добавление пиридина к растворам фталоцианинов 1 и 2 приводит к последовательному увеличению интенсивности поглощения Q -полосы и уменьшению интенсивности полосы поглощения в области 630 – 640 нм (рис.), соответствующей димерной форме существования макроцикла в растворе, т. е. равновесие мономер-димер смещается в сторону мономера. Пиридин может влиять на ассоциативное равновесие за счет дополнительной координации на центральном катионе металла, закрывая тем самым возможность π - π взаимодействия двух макромолекул между собой. Константы образования молекулярных комплексов металлофталоцианинов с пиридином определяли на осно-

вании данных ЭСП на двух длинах волн (убывающей и возрастающей) [4] и рассчитывали по формуле:

$$K_p = \frac{\Delta A_0}{[ML]c} = \left(\frac{\Delta A_1}{\Delta A_2} \right)$$

где λ_1 – убывающая длина волны, λ_2 – возрастающая длина волны, [L] – равновесная концентрация лиганда, ΔA_0 – максимальное изменение оптической плотности раствора на данной длине волны, ΔA_i – изменение оптической плотности раствора на аналитической длине волны при данной концентрации.



Изменение ЭСП при титровании водного раствора фталоцианина 1 пиридином

Значения констант составили $K(2) = 2500$ л/моль $>$ $K(1) = 1600$ л/моль для макроцикла 2 и 1, соответственно. Таким образом, полученные данные, можно интерпретировать в пользу образования π - π -димеров. В случае формирования димерных структур другого типа

экстаркоординация пиридина не способствовала бы мономеризации фталоцианиновых молекул. π - π Димеры образуются за счет эффектов π - σ -стягивания и π - π -отталкивания электронных систем двух макромолекул. Координация пиридина - будет способствовать увеличению поляризации π -системы макроцикла, что, в свою очередь, приведет к доминированию процессов π - π -отталкивания над процессами π - σ -стягивания и смещению равновесия в сторону мономерной формы.

Каталитическая активность металлофталоцианинов 1 и 2 оценивалась в гомогенном катализе окисления диэтилдитиокарбамата натрия (ДТК) кислородом воздуха. Нами проведен предварительный эксперимент некаталитического окисления ДТК, который показал, что окисление происходит незначительно $k_{эф} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Исследование кинетики окисления ДТК в присутствии катализатора показало, что макроциклы 1 и 2 являются достаточно эффективными катализаторами гомогенного окисления ДТК кислородом воздуха. Сравнение эффективных констант скорости окисления ДТК для макроциклов 1 ($k_{эф} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) и 2 ($k_{эф} = 12 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$) показало, что ассоциация оказывает значительное влияние на каталитические свойства металлофталоцианинов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,
грант № 13-03-00615-а*

ЛИТЕРАТУРА

1. Suresh A.K., Sharma M.M., Sridhar T. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 3958-3970.

2. Schlichting I., Berendzen J., Chu K. et al. // Science. 2000. V. 287. P. 1615-1622.

3. Шапошников, Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. / Г.П. Шапошников, В.Е. Майзлиш, В.П. Кулинич. М.:Красанд, 2012. 480 с.

4. Мамардашвили Н.Ж., Мамардашвили Г.М., Вайс Ж. // Журнал Неорг. Химии. 2005. Т. 50. № 2. С. 258-264.

УДК: 546.661.51

З.К.Бектурганова, ст. преп.; Х. Ермагамбетова, студ.;
Ш.Алламуратова, студ. (НГПИ имени Ажинияза, г.Нукус)

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НА ТЕМУ «ПОЛУЧЕНИЕ АММИАКА И ОПЫТЫ С НИМ»

Выполнение этой работы требует закрепления теоретических знаний учащихся о лабораторном способе получения аммиака, его физических свойствах (запахе, относительной плотности, растворимости), о химических свойствах (взаимодействие с водой и кислотами), о свойствах водного раствора аммиака. В процессе выполнения работы формируется умение получать и собирать аммиак, закрепляются практические умения: сборка прибора для получения газов, собирание газов с учетом их физических и химических свойств – и другие лабораторные организационные умения.

Подготовка учащихся к работе должна заключаться в повторении теоретического материала об аммиаке и солях аммония. В процессе изучения этих вопросов на уроках целесообразно вызываемым для ответа учащимся давать задания: собрать аммиак и доказать, что в водном растворе содержатся ионы аммония. При этом нужно обратить внимание на правильную сборку прибора с учётом свойств исходных веществ и продуктов реакции (аммиака). Обычно у учащихся вызывает трудность процесс растворения аммиака в воде. Обращение внимания на эту операцию позволит им лучше подготовиться к практической работе.

Накануне выполнения практической работы учащиеся должны изучить инструкцию, помещенную в пособии. По инструкции для получения аммиака рекомендуются хлорид аммония и гидроксид кальция. Эти вещества могут быть заменены другими веществами, сходными по составу и свойствам. Практически для получения аммиака можно использовать любую соль аммония (обычно применяют ту соль, который больше всего в химическом кабинете). Гидроксид кальция, который при длительном хранении почти полностью превращается в карбонат, может быть заменен натронной известью (смесь CaO и NaOH) и