

УДК 620.193

СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭЛЕКТРОННО-БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ МЕЗОАТОМОВ АЗОТА ($=N-$) – ВЭБС ХЕЛАТА, СОДЕРЖАЩЕГО ОПРЕДЕЛЕННЫЙ ТИП ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ В СТРОГО ФИКСИРОВАННЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ МОЛЕКУЛЫ. ПОДБОР ЭФФЕКТИВНЫХ АЛКИЛИРУЮЩИХ И АРИЛИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

© Л.С. Ширяева

Shiriayeva L.S. Synthesis, spectral analysis and research on intramolecular electron-buffer properties of nitrogen meso-atoms of chela containing a certain type of substitute in a strictly fixed position of the molecule.

Металлофталоницины – МРс – обладают целым рядом ценных технических свойств. Они наделены исключительной для органических соединений термо-, свето-, химической и термической устойчивостью, прекрасными колористическими свойствами.

Кроме того, МРс имеют близкое строение с природными макрогетероциклическими структурами – металлопорфиринами (МП), такими как хлорофилл (Хл), «а» и «б», гемин – красящее вещество крови, окислительно-восстановительные ферменты дыхания.

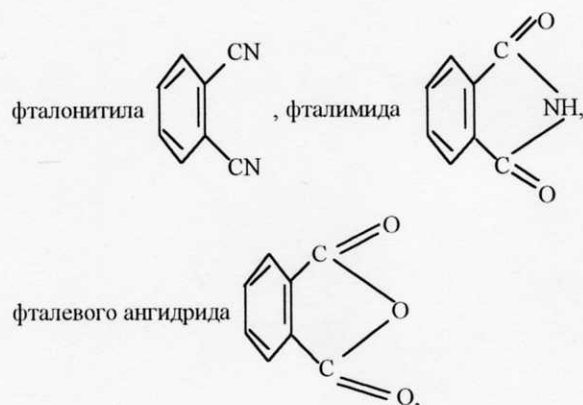
Сходство строения МП и МРс, особенно с металлами переменной степени окисления – Co (II), Cu (II), Fe (III), послужило поводом к широкому изучению и использованию последних как термо- и светостабилизаторов, аккумуляторов солнечной энергии, ингибиторов гомолитического распада белков, биокатализаторов, пассивных затворов в лазерной технике.

МП, имеющий в качестве комплексообразователя Mg (II), обуславливает биологическую активность – хлорофилла (Хл); Fe (II) – гемоглобина (Hb); Fe (II) ↔ Fe (III) – окислительно-восстановительных ферментов дыхания. Другие переходные металлы, как Co (II) – витамин B₁₂; Mn (II), имеющий близкое к Fe (II) строение, также относится к биоактивным металлам жизни.

Необычайно высокая термостойкость, светопрочность, отличные колористические свойства, инертность к кислотам и щелочам, практически полная нерастворимость в воде и среде органических растворителей большинства МП и МРс с ионами тяжелых металлов Zn, Cu, Co, Fe обусловлены их строением, наличием хромофора – гетероциклического макрокольца, состоящего из четырех пиррольных колец, замкнутых в цикл через митиновые ($-CH=$) мостики в МП или азомостики ($=N-$) в МРс и соответствующей координации металлов, т. е. происходит образование хелатных комплексов. Однако нерастворимость в воде и органических растворителях не позволяет широко использовать технические и биологические свойства полученных соединений.

В литературе широко описаны методы синтеза МП и МРс, реже синтеза МРс, замещенные в бензольных кольцах [1]. Синтез фталоцианина и его комплексов с металлами исчерпывающе описан Линдестедом.

Впервые производство фталоцианинов металлов было налажено в 1934 году, они привлекали внимание как пигменты и красители сине-зеленой гаммы. Особенностью синтеза комплексов является то, что их редко получают из лигандов, чаще всего молекула хелата получается из промежуточных продуктов:



в присутствии ионов комплексообразователей – хлоридов, оксидов или свободных металлов.

Все МРс и их замещенные в бензольных кольцах практически растворимы в 96 %-ной серной кислоте, в 85 %-ной они набухают. Фталоцианин меди (I), (CuPc), растворим только в α -хлорнафталине. Известно, что серная кислота применяется для создания кислых сред в топливных элементах, и, как установлено в ряде работ, мономерный фталоцианин кобальта проявил хорошие каталитические свойства в кислородо-водородных топливных элементах (атомная промышленность, ракетостроение, реактивная авиация).

Однако нерастворимость МРс в воде и среде органических растворителей ограничивает их широкую область применения.

Для получения ряда производных МРс, в том числе и полимерных (МРс), с непрерывным сопряжением по всей длине макромолекулы $-i-$ и регулярной структурой, необходимы МРс с заданным числом заместителей в определенных местах молекулы (сульфо-, нитро-, метил-, гидроксо-, карбокси- и другие группы). Они

необходимы для изучения вопроса о влиянии количества и положения заместителей на физико-химические свойства фталоцианина (PcH_2) и его комплексов с металлами.

Исследования на предмет растворимости и каталитических свойств МП и МРс привели к открытию полимерных (МРс), на основе бензолпенто- и бензолгексо- карбоновых кислот, с непрерывным сопряжением по всей длине молекул полимера i и регулярной структурой молекулы. Наличие свободных карбоксильных групп способствует образованию его растворимых в воде производных – солей щелочных металлов (МРс). Из натриевых солей (МРс), реакцией замещения получены высокометаллизированные комплексы железа, кобальта и другие хелаты, в которых сочетаются ценные свойства хелатных (клеточевидных) соединений со свойствами полимеров. Направленный синтез фталоцианинов, влияние замещения в молекуле лиганда и в бензольных кольцах на спектр поглощения представляет интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения.

Синтезом и изучением физико-химических свойств МРс, замещенных в бензольных кольцах, занимаются в лаборатории биорганической химии №2 Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина.

Глубокая односторонность процессов образования и диссоциации хелатов, невозможность подобрать растворитель, в котором бы равновесие реакции не было сдвинуто в одно из крайних положений, явилось причиной разработки спектрального и кинетического методов оценки прочности.

1. Спектральный критерий (качественная оценка). Растворы концентрации МРс, замещенных в бензольных кольцах, и (МРс), готовили растворением в $1-8 \cdot 10^{-5}$ моль/л H_2SO_4 . Спектры снимались на приборе СФ-4А при комнатной температуре.

В результате спектрофотометрического анализа выяснено, что в спектрах свободного лиганда в области длинных волн обнаруживается очень интенсивная полоса с двумя максимумами 840–825 нм. Вторая, также интенсивная полоса поглощения лиганда наблюдается при 345 нм, в УФ. Менее интенсивные полосы при λ , равной 604, 632, 576, 550 нм, являются колебательными спутниками первых двух интенсивных полос. Эти полосы поглощения и составляют основу видимого спектра поглощения хромофора лиганда и обуславливают его окраску.

Положение всех полос поглощения не зависит от концентрации H_2SO_4 , как для лигандов, так и для хелатов. Это означает, что лиганд фталоцианина в водной серной кислоте и в олеуме образует только одну протонированную форму, и протон водорода может присоединиться только к одному положению макрокольца – (PcH_2H^+).

Интересно влияние замещения на спектр поглощения лиганда. Замещение двух иминоводородных атомов на ион металла приводит к вырождению энергетических уровней, вследствие этого раздвоенный длинноволновый максимум поглощения лиганда превращается в одиночный максимум у фталоцианина. Одновременно наблюдается гипсохромный сдвиг первой длинноволновой полосы с 840 нм у лиганда до 794 нм у хелата Cu (I).

В литературе имеются лишь единичные работы, исследующие влияние замещения в бензольных кольцах на спектр его поглощения.

Спектр поглощения хлорзамещенных, полученных хлорированием фталоцианина смещается bathochromно, в сторону длинных волн. Однако при введении 10 атомов хлора смещение спектра поглощения происходит гипсохромно, т. е. в сторону коротких волн. При 10 атомах хлора в молекуле фталоцианина – $\lambda_{\text{max}} = 710$ нм, при 12 – 690 нм, при 13 – 679 нм.

При исследовании хлорзамещенных МРс, полученных направленным синтезом, установлено: λ_{max} первой длинноволновой полосы у 4, 4', 4'', 4''' – тетрахлорфталоцианина меди (II) – 830 нм, у 3,3',3'',3''',5,5',5'',5''' – октахлорфталоцианина меди (II) – 823 – 780 нм, у гексадекахлорфталоцианина меди (II) – 863–820 нм, против 794 для PcCu (I). Интенсивность (I_{ge}) первой длинноволновой полосы поглощения с ростом числа атомов хлора постепенно уменьшается, а второй – у октахлорфталоцианина меди (II) – растет, причем у CuPcCl_{16} обе полосы выравниваются, т. е. получается раздвоенный длинноволновый максимум (863–820 нм). Поэтому спектр поглощения CuPcCl_{16} напоминает спектр свободного фталоцианина. Отсюда следует, что введение атомов хлора снижает симметрию молекулы МРс с D_{2h} , вероятно, до D_{2h} [2].

2. Кинетический критерий (количественная оценка). Математический аппарат формальной кинетики вполне строг и приводит к однозначным результатам. Результаты кинетического эксперимента можно поставить в соответствие с другими физико-химическими параметрами реагирующей системы и получить полное понимание химического и биохимического эксперимента.

Таким образом, фталоцианины металлов – (МРс) – хелаты, замещенные в бензольных кольцах, имеют макрогетероциклическую сопряженную систему, состоящую из четырех бензопиррольных колец, связанных между собой мезо-атомами азота (=N–).

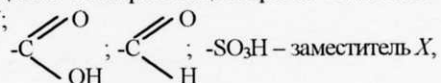
В молекуле имеются две автономные хромофорные системы:

- а) четыре бензольных кольца и заместители – X;
- б) внутренний макрогетероциклический сопряженный лиганд, координированный с ионами металлов с образованием хелата;
- в) мезоатомы азота – (=N–) α , β , γ , δ .

В связи с автономностью хромофоров представлялось актуальным рассмотреть электроннобуферные свойства мезоатомов азота лиганда:

1. Введение электронодонорных заместителей –OH; –NH₂; –NHAIK; –NHAgr; –OAIK; –OAr; –Cl; –Br; –F; –Y – заместитель X – в атомные хромофорные системы бензольных колец приводит к вытеснению несвязанных р-электронных пар с π -уровня макрокольца на σ -уровень мезоатома азота хелата, в результате чего суммарная π -электронная плотность в макрокольце изменяется мало по сравнению с незамещенным хелатом фталоцианина.

2. Введение электроноакцепторных заместителей –NO₂; CN;



наоборот, способствует переходу р-электронных пар с σ -уровня мезоатомов азота хелата на π -уровень макрокольца, т. е. хромофорная система хелата фталоцианина действует как индикатор; сохраняется исходное состояние и влияние заместителей особо не нарушает систему при введении небольшого количества заместителей.

Это условие справедливо как для электронодонорных, так и электроноакцепторных заместителей; следует заметить, что в практике как раз и используются именно эти заместители. Как мы убедились, обособленные автономные хромофорные системы изменяются незначительно под влиянием заместителей. Поэтому фталоцианины металлов, в промышленности – фталоцианин меди – PcCu (I), имеет яркий, насыщенный синий цвет, а его высокохлорированный продукт $\text{Cl}_{15}\text{PcCu}$ – зеленый. Цветовая гамма в основном ограничена такими оттенками цвета.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛА ПРИ КООРДИНАЦИИ

В процессе координации металла с лигандом происходят существенные изменения свойств обоих компонентов: изменяются магнитные, оптические, электронные свойства, а так же химическая реакционная способность и устойчивость к физико-химическим воздействиям.

I. σ -эффект координации (индукционное влияние) при комплексобразовании состоит в том, что происходит образование 4 ковалентных σ -связей. У катиона M^{n+} в это время происходит заполнение вакантных орбиталей S, P, d за счет σ -электронов координирующих атомов азота ($\text{N} \xrightarrow{\sigma\text{-связи}} \text{M}^{n+}$); $\pi \rightarrow \text{P}$. Такое заполнение приводит к выключению из сопряженной системы хромофора 4 неподеленных электронных пар координирующих пар атомов азота, например, Zn^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Sn^{2+} . Как правило, σ -эффект координации приводит к уменьшению π -электронных зарядов связи C–N макрокольца, увеличению их длины, дополнительному участию в сопряжении внешних электронов не координирующихся с металлами атомов азота. Увеличивается положительный заряд на атомы макрокольца. Этот переход характеризуется смещением основной длинноволновой полосы поглощения в коротковолновую область спектра – происходит гипсохромный сдвиг.

II. Дативные π -связи (мезомерный эффект) наблюдаются в том случае, если у центрального иона металла (M^{n+}) имеется заполненность d-орбиталей π -симметрии и они сами участвуют в образовании π -связи. Образование дативных π -связей от $\text{M} \xrightarrow{\pi\text{-связи}} \text{N}$, приводит к противоположному влиянию на МРС. Увеличивается π электронный разряд C–N связи макрокольца, уменьшается диаметр молекулы, уменьшается эффективный разряд на его атомах, растет растворимость в серной кислоте, наблюдается bathochromный сдвиг основолновой полосы поглощения (в длинноволновую область спектра). Прочность металлических комплексов возрастает.

III. Особенно сильное влияние на свойства лиганда, перекрывающее влияние других эффектов, вызывает

изменение его геометрической структуры при координации. Искажение плоскостной координации циклического π -лиганда, связанное с выключением из сопряжения электронных пар координирующихся гетероатомов, и рост энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ электронных переходов может привести к резкому уменьшению сопряжения в системе. Это приводит к еще большему гипсохромному сдвигу основной полосы поглощения и снижению ее интенсивности (геометрический фактор). Действие геометрического фактора перекрывает влияние σ и π электронных эффектов при координации (смотри полимерные металлофталоцианины с регулярной структурой) [3].

На основании эффектов координации и по отношению к растворимости в серной кислоте первую группу составляют лабильные металлофталоцианины, содержащие ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Be^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} . Они легко теряют центральный ион металла при обработке соляной, фосфорной или концентрированной серной кислотами с переходом в протонированный фталоцианин – H_2PcH^+ .

Во второй группе, стабильной, – лиганды с Zn^{2+} , Al^{3+} , Ja^{3+} , Je^{4+} , V^{4+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Pt^{2+} , Pu^{2+} практически не испытывают в серной кислоте никакого расщепления.

В третью, промежуточную, группу, менее устойчивую, входят лиганды фталоцианина с Fe^{3+} , Sn^{4+} . В этих соединениях две валентные связи металла устойчивы при координации с фталоцианином, а остальные остаются ионными; происходит присоединение гидроксо (OH^-) или ион хлора Cl^- в процессе реакций.

Прочность металлических комплексов возрастает в ряду: $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pt}^{2+} > \text{Os}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Pu}^{2+}$. Скорость разложения этих хелатов в сернокислотных растворах мала, даже при температуре 100°C .

К полимерным фталоцианинам относятся все ленточные, сетчатые или трехмерные высокомолекулярные соединения, содержащие тетраазопорфиновые структуры, объединенные бензольными кольцами или

O

||

через группы -O-, -S-, -C-, -SO₂ и чередующиеся в определенной последовательности.

По типу сопряжения отдельных звеньев друг с другом синтезированные полимерные фталоцианины делят на две группы.

Первую группу составляют полимеры с непрерывным сопряжением по всей длине макромолекулы – (MPC)_n. Они получают из пиромеллитовой кислоты и всех ее производных с фталевым ангидридом в условиях образования мономерного фталоцианина. Изменяется только продолжительность процесса и температура. Метод позволяет получать полимерные фталоцианины металлов ленточной структуры.

Вторую группу составляют полимерные фталоцианины металлов -(MPC)_n- на основе 3,3',4,4'-тетракарбокси-, амидо- 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира, дифталилкетона и им подобных соединений в тех же условиях.

В связи с тем, что элементарные звенья в этой группе -(MPC)_n- соединены между собой с помощью изоляторов сопряжения (-O-, -S-) или слабых проводников электронов – групп -CO- и -SO₂-, они не имеют замкнутой цепочки сопряжения. Обе группы полиме-

ров в разной степени сохраняют и проявляют индивидуальные признаки металлофталоцианинов.

(МРС)_i – темного, почти черного цвета с металлическим блеском, не растворяются в распространенных органических растворителях (спирте, бензоле, ацетоне, пиридине). Полимеры первой группы умеренно растворяются в диметилформамиде с выпадением в осадок при действии трехкратного объема хлороформа (следует отметить, что мономер в диметилформамиде не растворяется). Они термостойки, плавятся в широких пределах от 350° С до 400° С и выше, с разложением возгораются в вакууме, порядка 3⁻⁵–10⁻⁵ мм рт. ст. при 190–350° С. Способны переосаждаться из растворов в серной кислоте при выливании на лед.

Полимеры второй группы более устойчивы к действию серной кислоты, с трудом сгорают.

Полимерную и фталоцианиновую природу (МРС)_i подтверждают спектрофотометрические исследования в УФ-видимой и ИК-областях спектра. Установлено, что (МРС)_i поглощают в УФ и видимой областях спектра как (МРС)_i, но с меньшей интенсивностью полос. Многие полосы поглощения оказываются размытыми и максимумы λ_{max} растянуты в длину.

3. Подбор эффективных алкилирующих и арилирующих агентов. Подбор эффективных алкилирующих и арилирующих агентов – до настоящего времени очень актуальная задача. В этой связи представляет исключительный интерес работа совместно с М.В. Гришным и О.М. Ширяевым «Спектрофотометрическая методика определения псевдомомолекулярных

K' и бимолекулярных K'' констант скорости щелочного гидролиза полифениловых эфиров аренполисульфокислот». Реакции протекают исключительно быстро и спектрофотометрическая аппаратура с полуавтоматическим действием непригодна для таких исследований.

Исследования проводились с использованием фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) с приставкой-самописцем (-LP) на спектрофотометре СФ-4А.

Спектрофотометрическая методика определения псевдомомолекулярных K' и бимолекулярных K'' констант скорости щелочного гидролиза дифениловых эфиров арендисульфокислот. Циклоалкиловые эфиры проявили хорошие алкилирующие свойства в синтезе промежуточных продуктов – таких лекарственных соединений, как пирамидон и анальгин [4], они применяются также в синтезе других лекарственных и душистых веществ, пигментов и красителей. Исследование механизмов гидролиза дифениловых эфиров 1,3- и 1,4-бензолдисульфокислот затруднено в связи с их плохой растворимостью в воде.

Водный гидролиз синтезированных эфиров в отличие от циклоалкиловых эфиров этих кислот показал отсутствие лабильных связей. При длительном кипячении с водой они не гидролизуются. Поэтому приведена методика изучения кинетики щелочного гидролиза эфиров в псевдомомолекулярных условиях.

Определение псевдомомолекулярных констант K' осуществлялось по интенсивности поглощения соединениями $U\tau/\tau_0 - T$ для каждой рабочей длины волны

Таблица 1

Определение ΔD в реакции щелочного гидролиза на примере дефенилового эфира 1,4-дисульфокислоты бензола ($C_{\text{NaOH}} = 0,045$; $t = 50^\circ \text{C}$)

J_τ	$T = \frac{J_\tau}{J_0}$	$D_\tau = \frac{1}{\tau}$	$D_2 = \lg \frac{1}{\tau}$	$D_0 - D_2$	$\lg \frac{D_\tau - D_0}{D_\tau - D_\tau}$	$\frac{D_\tau - D_0}{D_\tau - D_\tau}$	τ_1	$X_1 = \frac{D_\tau - D_0}{D_\tau - D_0}$	τ_1	$D\tau_1$
199,5	0,729	1,371	0,1370	0,102						
190	0,695	1,439	0,1580	0,081	0,259	0,1000	60	0,021	60	0,158
181,5	0,664	1,506	0,1778	0,061	1,672	0,2232	120	0,041	120	0,178
175	0,640	1,563	0,1940	0,045	2,267	0,3555	180	0,057	180	0,194
171	0,625	1,60	0,2041	0,035	2,914	0,4645	240	0,067	240	0,204
168	0,614	1,629	0,2119	0,027	3,778	0,5772	300	0,075	300	0,212
165,5	0,605	1,653	0,2183	0,021	4,857	0,6863	360	0,081	360	0,218
164	0,600	1,667	0,2220	0,017	6,000	0,7782				
163	0,596	1,678	0,2248	0,014	7,286	0,8625				
162	0,592	1,689	0,2276	0,011	9,273	0,9672				
161,2	0,589	1,689	0,2299	0,009	11,333	1,0542				
160	0,585	1,709	0,2327	0,006	17,000	1,2304				
159,8	0,580	1,724	0,2440	0,005	20,4	1,3096				

x_1^2	2_{x_1}	τ_2	D_{τ_2}	$X_2 = \frac{D_{\tau_2} - D_0}{D_{\tau_2} - D_0}$	$2x_1 - x_2$	$\Delta D = x^2/2x_1 - x_2$
0,000441	0,042	120	0,178	0,041	0,001	
0,001681	0,082	240	0,204	0,067	0,015	0,112066
0,003249	0,114	360	0,218	0,081	0,033	0,098454
0,004489	0,134	480	0,225	0,088	0,046	0,097587
0,005625	0,150	600	0,230	0,093	0,057	0,098684
0,006561	0,162	720	0,324	0,097	0,065	0,100938

Примечание. $\Delta D = 0,102$. J_0 и J_τ , соответственно, величина падающего и выходящего светового потока (в мм)

Таблица 2

Нахождение псевдомолекулярных констант скорости K' 0,4 мл спиртового раствора эфира на 5 мл NaOH $t = 50, y_0 = 274,5, N \text{ NaOH} = 0,045, \lambda_{\text{max}} = 234 \text{ нм}$

t , мин	$\frac{2,303}{t, \text{с}}$	D_τ	$D_\infty - D_\tau$	$\lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_\tau}$	$K_1 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_\tau}$	$K' = \frac{2,303}{t} \lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_\tau}$
0	0	0,0599	0,057			
60	0,64	0,0674	0,050	0,0569	0,0365	$0,364 \cdot 10^{-4}$
120	0,32	0,0715	0,045	0,1028	0,033	$0,329 \cdot 10^{-4}$
180	0,213	0,0755	0,041	0,1430	0,0305	$0,305 \cdot 10^{-4}$
240	0,16	0,0803	0,037	0,1878	0,03005	$0,300 \cdot 10^{-4}$
300	0,13	0,0840	0,033	0,2373	0,03085	$0,304 \cdot 10^{-4}$
360	0,1055	0,0878	0,029	0,2936	0,03098	$0,313 \cdot 10^{-4}$
420	0,0913	0,0906	0,026	0,3406	0,03201	$0,311 \cdot 10^{-4}$
480	0,08	0,0941	0,023	0,3941	0,03153	$0,315 \cdot 10^{-4}$
540	0,071	0,0962	0,021	0,7336	0,0308	$0,308 \cdot 10^{-4}$
600	0,0631	0,099	0,018	0,5007	0,0316	$0,320 \cdot 10^{-4}$
660	0,0591	0,1	0,017	0,5254	0,3106	$0,306 \cdot 10^{-4}$
720	0,0533	0,1014	0,016	0,5517	0,02941	$0,294 \cdot 10^{-4}$
780	0,0492	0,1028	0,014	0,6097	0,028	$0,310 \cdot 10^{-4}$
840	0,0457	0,1052	0,012	0,6767	0,03093	$0,309 \cdot 10^{-4}$
		0,117				$K_{\text{ср.}} = 0,312 \cdot 10^{-4}$

Примечание. $\Delta D_\tau = 0,0878$

Таблица 3

Псевдомономолекулярные константы (с^{-1}), бимолекулярные константы скорости ($\text{лмол}^{-1}\text{с}^{-1}$) и активационные параметры (E , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger$ э. е.) щелочного гидролиза фениловых эфиров 1,3- и 1,4 дисульфокислот бензола

Констан- ты скорости K' и K''	Концентрация щелочи, Н					Относи- тельная ошибка $\pm \frac{0,95 \cdot 100\%}{K}$	E , $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger$ э. е
	0,01128	0,01805	0,04512	0,1128	0,2			
$K'50$	$3,621 \cdot 10^{-4}$	$5,830 \cdot 10^{-4}$	$1,521 \cdot 10^{-3}$	$3,959 \cdot 10^{-3}$				
$K''50$	$3,21 \cdot 10^{-2}$	$3,230 \cdot 10^{-2}$	$3,370 \cdot 10^{-2}$	$3,510 \cdot 10^{-2}$		6,6		
$K'60$	$6,79 \cdot 10^{-4}$	$1,110 \cdot 10^{-3}$	$2,829 \cdot 10^{-3}$	$7,174 \cdot 10^{-3}$			55,8	-26,3
$K''60$	$6,20 \cdot 10^{-2}$	$6,150 \cdot 10^{-2}$	$6,270 \cdot 10^{-2}$	$6,360 \cdot 10^{-2}$		4,1		
$K'70$	$1,281 \cdot 10^{-3}$	$2,017 \cdot 10^{-3}$	$5,020 \cdot 10^{-3}$	$1,252 \cdot 10^{-2}$	$2,206 \cdot 10^{-2}$			
$K''70$	$11,36 \cdot 10^{-2}$	$11,17 \cdot 10^{-2}$	$11,13 \cdot 10^{-2}$	$11,10 \cdot 10^{-2}$	$11,03 \cdot 10^{-2}$	1,4		
1,4 дифенилсульфонат бензола								
$K'50$	$1,046 \cdot 10^{-3}$		$4,047 \cdot 10^{-3}$	$10,05 \cdot 10^{-3}$	$1,706 \cdot 10^{-2}$			
$K''50$	$9,27 \cdot 10^{-2}$		$8,970 \cdot 10^{-2}$	$8,910 \cdot 10^{-2}$	$8,530 \cdot 10^{-2}$	5,7		
$K'60$	$2,056 \cdot 10^{-3}$	$3,352 \cdot 10^{-3}$	$8,451 \cdot 10^{-3}$	$2,157 \cdot 10^{-2}$			66,1	-16,7
$K''60$	$18,23 \cdot 10^{-2}$	$18,57 \cdot 10^{-2}$	$18,73 \cdot 10^{-2}$	$19,12 \cdot 10^{-2}$		3,3		
$K'70$	$4,200 \cdot 10^{-3}$	$6,750 \cdot 10^{-3}$	$1,720 \cdot 10^{-2}$	$4,290 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-2}$			
$K''70$	$37,23 \cdot 10^{-2}$	$37,40 \cdot 10^{-2}$	$38,12 \cdot 10^{-2}$	$38,03 \cdot 10^{-2}$	$36,65 \cdot 10^{-2}$	2,0		

Примечание. E – энергия активации, находится из уравнения Аррениуса. $\Delta S^\ddagger$ – по уравнению, полученному преобразованием выражения для константы скорости в растворах, согласно теории переходного состояния

λ_{max} , нм. Контроль за ходом исследуемой реакции проводили спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем LP при температурах 50–60 и 70° С. Интервал концентрации раствора щелочи выбирался исходя из требования соблюдения пропорциональной зависимости псевдомономолекулярной константы K' (с^{-1}) от концентрации щелочи [5].

Растворы едкого натра готовились путем разбавления его концентрированного раствора, свободного от карбонатов. Начальная концентрация эфира при измерениях составляла $4\text{--}8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. На спектрофотометре СФ-4А снимались спектры поглощения щелочных растворов эфиров до и после гидролиза в диапазоне 220–360 нм. Для каждого эфира устанавливалась

Таблица 4

Определение средней квадратичной ошибки эксперимента на примере диметилового эфира -1, 3-бензолдисульфокислоты

№ измерения	Значение констант $K' \cdot 10^{-4}, \text{с}^{-1}$	$P - P_{\text{ср.}}$ одного измерения	$(P - P_{\text{ср.}})^2$	Среднее квадратичное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum (P - P_{\text{ср.}})^2}{n-1}}$	S^2 -дисперсия	Среднее квадратичное отклонение $S = \sqrt{\frac{\sum (P - P_{\text{ср.}})^2}{n(n-1)}}$	$\epsilon_{0,95} = t \cdot S_p$	Относительная ошибка $\pm \epsilon \cdot \frac{100}{a}$
1	0,364	$0,32 \cdot 10^{-4}$	$0,044 \cdot 10^{-4}$	$1,936 \cdot 10^{-14}$	$\sqrt{\frac{2,826 \cdot 10^{-11}}{4}} = \sqrt{0,7065 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{7,065 \cdot 10^{-12}} = 2,66 \cdot 10^{-6}$	$\sqrt{\frac{2,826 \cdot 10^{-11}}{5(5-1)}} = \sqrt{0,1413 \cdot 10^{-11}} = \sqrt{1,413 \cdot 10^{-12}} = 1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 1,19 \cdot 10^{-6} = 3,31 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1,19 \cdot 10^{-6} \cdot 100}{0,34 \cdot 10^{-4}} = 3,5\%$
2	0,329		$0,003 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-14}$				
3	0,305		$-0,015 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$				
4	0,300		$-0,02 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-12}$				
5	0,304		$-0,016 \cdot 10^{-4}$	$2,56 \cdot 10^{-12}$				
n	$a = 0,95$		$\Sigma = 0,004 \cdot 10^{-4}$	$\Sigma = 2,826 \cdot 10^{-11}$				
3	4,30							
4	3,18							
5	2,78							

рабочая длина волны λ_{max} нм, при которой значение оптической плотности D ($\Delta D = D_{\infty} - D_0$) было максимальным.

ПРОПИСЬ ОПЫТА

К термостатированному раствору щелочи в бидистилате прибавляли из микропипетки 0,4 мл раствора исследуемого эфира в этаноле (концентрация этанола не превышала 8 % по массе). Полученную смесь вводили в термостатированную кювету и записывали измерения интенсивности пропускания T раствора при рабочей длине волны. По данным T щелочного раствора эфира находили D_0 , D_{∞} (таблица 2) и определяли псевдомолекулярные константы скорости щелочного гидролиза (K' , с^{-1} , табл. 2) по формуле:

$$K' = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{D_{\infty} - D_0}{D_{\infty} - D_i},$$

где D_0 , D_{∞} , D_{∞} соответственно оптические плотности растворов в момент начала реакции, в момент времени τ от начала реакции и после завершения реакции.

Путем деления псевдомолекулярных констант скорости K' (с^{-1}) на концентрации щелочи были получены бимолекулярные константы скорости K'' ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) щелочного гидролиза (таблица 3).

Измерения при каждой температуре повторялись 3–4 раза, вычислялись средние арифметические полученных величин бимолекулярных констант скорости в растворах одной концентрации щелочи при довери-

тельной вероятности 0,95, ошибка опыта составляла 1,5–2 % в сериях от 3 до 6,6 % (таблица 4).

ВЫВОДЫ

1. Приведена методика исследования щелочного гидролиза дифениловых эфиров – дисульфокислотбензола-1,3 и 1,4 в вседомолекулярных условиях спектрофотометрическим методом на приборе СФ-4А, снабженном ФЭУ и самописцем ЛР при 50–70° С и концентрации щелочи от 0,01 до 0,2 н раствора.
2. Рассчитаны активационные параметры этого процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. С. 25.
2. Ширяева Л.С., Ключев В.Н. Способ получения 3,3',3'',5,5',5''-окта-хлорфталоцианинов металлов. А. с. № 311938. 1971. Б. И. № 25.
3. Ширяева Л.С., Ширяев М.М. Способ получения полимерных металлофталоцианинов (II). А. с. № 907019. 1982. Б. И. № 7.
4. Ширяева Л.С. Спектрофотометрическое определение металлического комплекса полимерного фталоцианина меди в смеси с мономерной фракцией. Рукоп. депонир. в ВИНТИ. № 760. 1990.
5. Ширяева Л.С. Кинетика и катализ в биохимии. Ферменты, катализаторы биологических процессов. М.: Наука, 1988. (В печати.)

БЛАГОДАРНОСТИ: Выражаю глубокую благодарность за исключительную помощь в работе заведующему кафедрой аналитической химии и экологии доктору химических наук, заслуженному деятелю науки и техники РФ, профессору В.И. Вигдоровичу и сотрудникам кафедры за оснащение аппаратурой и химическими реактивами.

Поступила в редакцию 11 октября 2000 г.