



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ГУМАНИТАРНО-
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МЕТОДИКИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИИ

Использование микроволнового излучения в синтезе фталоцианинов элементов d-ряда

Выпускная квалификационная работа
по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями
подготовки)

Направленность программы бакалавриата
«Биология. Химия »

Проверка на объем заимствований:

84,49 % авторского текста

Работа рекомендована к защите
рекомендована не рекомендована

« 07 » 06 2018 г.

зав. кафедрой Химии, экологии и МОХ
(название кафедры)

Ср Сутягин А.А.

Выполнил:

Студент группы ОФ-501/068-5-1
Майканов Жаслан Уразгалиевич

Научный руководитель:

Заслуженный учитель РФ, доцент

Меньшиков Владимир
Владимирович

Челябинск

2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОВОЛН С РАЗЛИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ	6
1.1 Взаимодействие микроволн с различными веществами.....	6
1.2 Микроволновый эффект в сопоставлении с тепловым эффектом.....	22
1.3 Термическая активация во время микроволнового облучения.....	24
1.4 Нетепловая активация во время микроволнового облучения.....	27
1.5 Мониторинг температуры.....	36
Выводы по первой главе.....	37
ГЛАВА 2 ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА	39
2.1 История открытия	39
2.2 Особенности строения фталоцианинов	42
2.3 Электронная структура фталоцианинов	43
2.4 Оптические свойства фталоцианинов.....	44
2.5 Окислительно-восстановительные свойства фталоцианинов.....	46
2.6 Использование фталоцианинов в промышленности.....	49
2.7 Применение в оптическом устройстве хранения данных.....	49
2.8 Синтез фталоцианинов	51
Выводы по второй главе.....	55
ГЛАВА 3 СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	57
3.1 Синтез из фталевого ангидрида.....	58
3.2 Синтез из фталодинитрила.....	59
Выводы по третьей главе	60
ГЛАВА 4 ВНЕДРЕНИЕ МЕТОДИК МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА ВО ВНЕУРОЧНУЮ ПРАКТИКУ	61
Выводы по четвертой главе	66

ЗАКЛЮЧЕНИЕ	67
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	68
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	74

ВВЕДЕНИЕ

Микроволновые печи уже около половины столетия являются обязательным атрибутом каждой современной кухни. Вполне возможно, что микроволновые печи в скором времени «перекочуют» с кухни в химические лаборатории. Австрийский профессор Оливер Каппе, предвидит, что через 10-15 лет микроволновой реактор будет использоваться в каждой научной и промышленной лаборатории. С 80-х годов 20 века появился вопрос о применении микроволнового реактора в высокотемпературных реакциях. Очевидно, что на первых порах разработки новых методов синтеза, использовалось то что есть под рукой, т.е. бытовые микроволновые печи. Но возникало много проблем, химики не могли контролировать такие важные параметры как температура, давление, неоднородность поля. Неприспособленность бытовых печей к проведению химических операций приводило ко многим проблемам. В настоящее время западные коллеги занимаются разработкой и выпуском специализированных микроволновых реакторов, с возможностью контроля температуры и других важных параметров. Именно использование специализированного оборудования позволяет достичь тех преимуществ микроволнового нагрева реакционной смеси, по сравнению с традиционными приборами нагрева: масляная баня, водяная, песчаная и т.д. Одним из главных преимуществ микроволнового нагрева является сокращение времени реакции и повышение выхода основного продукта. С 1986 года, когда появилась первое сообщение об использовании микроволнового излучения для проведения органических реакций, число публикаций на эту тему растет по экспоненте, и к настоящему времени достигает более 1500 книг, обзоров и монографий, научных статей.

Ясно, также, что этот метод имеет свои ограничения и требует наличия дополнительного оборудования.

Сейчас микроволновые печи для химических процессов производятся только несколькими западными компаниями, и самая дешевая модель стоит около \$20 000 плюс обслуживание и расходные материалы.

Гипотеза: множество исследований связанных с использованием микроволнового излучения в органических синтезах показали увеличение выхода продуктов и скорости реакции. Основываясь на этих данных, мы предполагаем такой же результат экспериментальной части данной работы.

Цель: провести синтез некоторых фталоцианинов путем облучения исходных реагентов микроволновыми лучами в СВЧ – печи.

Задачи:

1. Познакомиться с механизмом действия микроволнового излучения на вещество.
2. Провести синтез фталоцианинов путем спекания исходных веществ в сушильном шкафу.
3. Провести синтез фталоцианинов путем облучения микроволновыми лучами.
4. Определить достоинства и недостатки синтеза веществ в СВЧ – печи.

Объект: влияние микроволнового излучения на выход и скорость органических реакций.

Предмет: влияние микроволнового излучение на циклическую тетрамеризацию орто-дизамещенных производных бензола.

ГЛАВА 1 УВЕЛИЧЕНИЕ СКОРОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОВОЛН С РАЗЛИЧНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

1.1 Взаимодействие микроволн с различными веществами

Микроволны – электромагнитное излучение, занимающее по шкале частот положение между инфракрасным излучением и радиочастотами, с длиной волны 1мм–1м, что соответствует частотам 300 ГГц – 300 МГц (рис. 1).

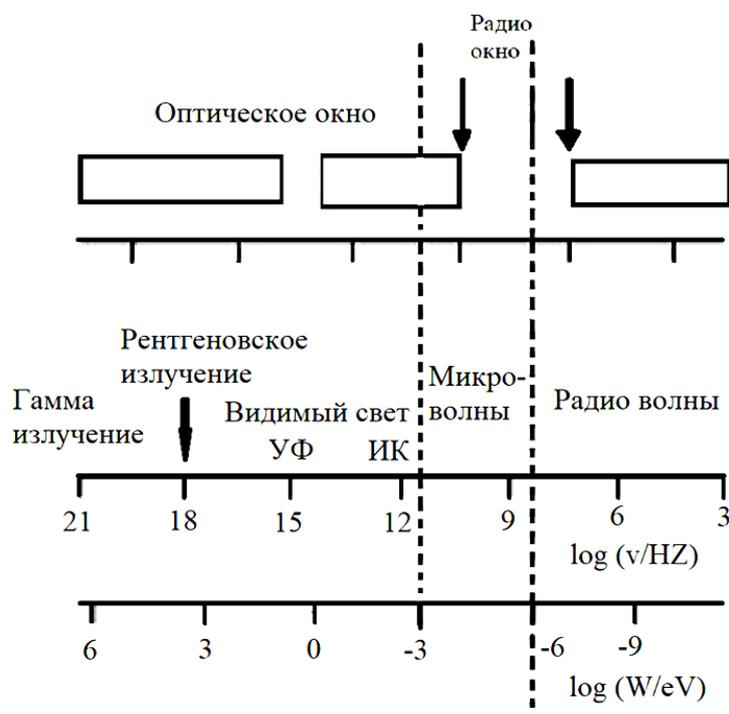


Рис. 1 Диапазон электромагнитного излучения: λ_0 – длина волны в области свободного распространения, $W = h\nu$ энергия кванта

Широкое применение микроволн в области телекоммуникаций означает, что только специально заданные частоты могут быть использованы в промышленности, науке и медицине (например, в мобильных телефонах, радарх и коробках передач используется длина

волны 1 – 25 см). В настоящее время, чтобы избежать взаимных помех с приборами электросвязи, хозяйственные и промышленные микроволновые печи (устройство для нагрева токами сверхвысокой частоты) приводятся в действие при помощи длины волны 12,2 см (2,45 ГГц), либо 32,7 см (915 МГц). Однако есть и другие частоты, которые также пригодны для нагревания. В большинстве обыкновенных хозяйственных микроволновых печей используется частота 2,45 ГГц, и, возможно, это и есть причина, по которой все промышленные микроволновые реакторы, используемые в химии, работают при той же частоте.

Нагревание в микроволновых резонаторах основано на способности некоторых жидкостей и сухих веществ поглощать электромагнитную энергию и превращать ее в тепло. Вообще, при взаимодействии микроволн с веществами, можно наблюдать три разных реакции вещества, в зависимости от того, принадлежит ли вещество к числу:

- Проводников (рис. 2 а).
- изоляторов, считающихся веществами с хорошими диэлектрическими свойствами (очень слабые проводники) (рис. 2 б).
- диэлектриков с потерями, вещества, которые проявляют так называемые диэлектрические потери, которые в свою очередь вызывают тепловыделение в колебательное электромагнитное поле (рис. 2 с).

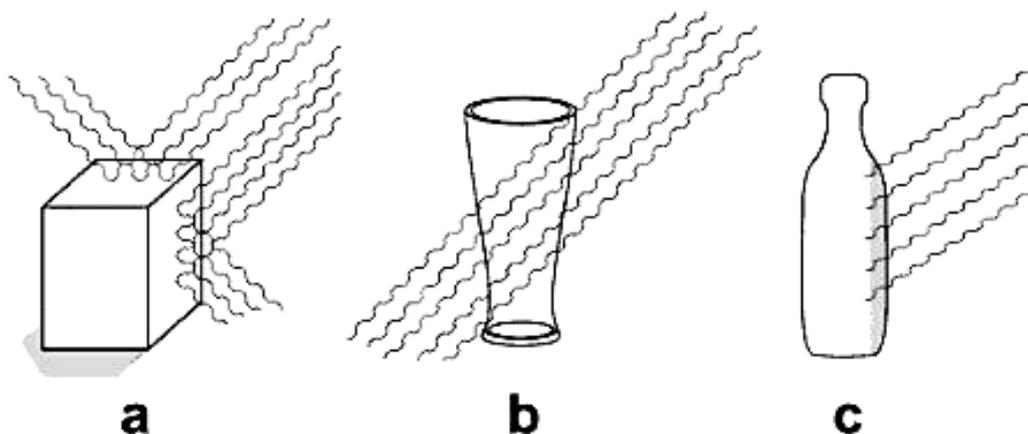


Рис. 2 Взаимодействие микроволн с различными веществами:

(а) – проводник, (б)– изолятор, (с) – диэлектрик с потерями.

Когда проводящий материал подвергается микроволновому излучению, микроволны с силой отталкиваются от его поверхности. Однако, материал не сильно нагревается под воздействием микроволн, в ответ на электрическое поле микроволнового излучения, электроны двигаются свободно на поверхности исходного вещества, и поток электронов может нагреть вещество через резистивный (омический, активный) нагревательный механизм. И, напротив, в случае с изолятором, микроволны могут беспрепятственно пройти сквозь вещество без каких-либо потерь, поглощения или тепловыделения. Изоляторы легко пропускают микроволны

Для некоторых диэлектриков, переориентация постоянных или индуцированных диполей во время прохождения микроволнового излучения, которое электромагнитно по природе, может привести к увеличению поглощения энергии микроволн и тепловыделения из-за так называемого диэлектрического нагревательного механизма. В зависимости от частоты, диполь может войти в поле вовремя, может запоздать или остаться нетронутым. Когда диполь приходит в поле с опозданием (поляризационные потери), тогда взаимодействие диполя с полем приводит к энергетическим потерям при нагревании (посредством диэлектрического нагревательного механизма), размер которых зависит от разности фаз этих полей.

В большинстве своем, диэлектрические вещества твердые, и примеры включают в себя керамику, слюду, стекло, пластик и оксиды различных металлов, но и некоторые жидкости и газы также могут служить в качестве хороших диэлектрических веществ. Например, дистиллированная вода может быть неплохим диэлектриком; однако, имеющиеся полярные молекулы (дипольный момент) могут прочно соединиться с микроволнами и вследствие поляризационных потерь вызвать тепловыделение. Таким образом, вещества, которые относятся к числу диэлектриков, но проявляют некоторые поляризационные потери,

что приводит к диэлектрическому нагреванию, тоже называются диэлектрическими поглощающими веществами или, в общем, поглощающими веществами. С другой стороны, н-гексан, который, имея симметричную молекулу, не обладает дипольным моментом и не поглощает микроволны.

Микроволновое излучение, как любое электромагнитное излучение, состоит из двух составляющих – из магнитной и электрической составляющих поля (рис. 3)

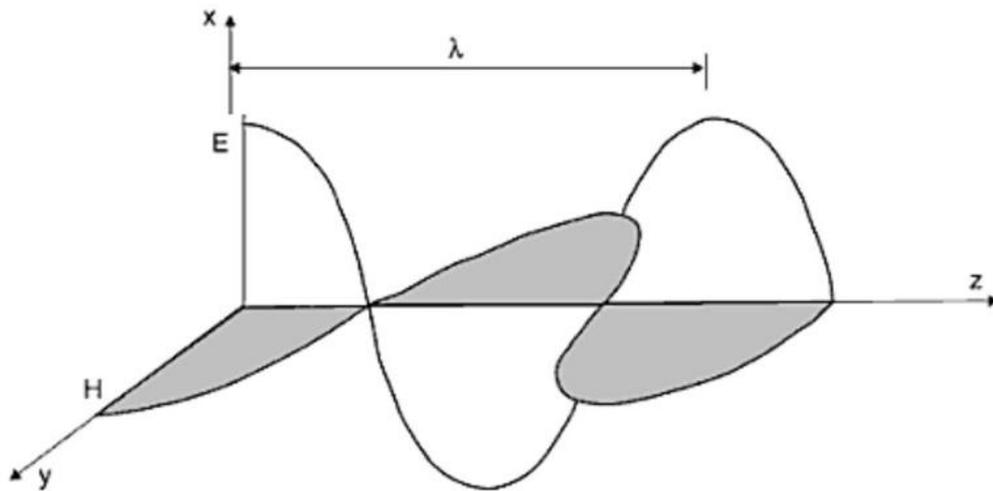


Рис. 3 Электрические (E) и магнитные (H) составляющие во время распространения электромагнитных волн.

Электрическая составляющая поля отвечает за диэлектрический нагревательный механизм, так как он может вызвать движение молекул, либо посредством миграции ионных изотопов (проводимость механизма), либо с помощью вращения дипольных изотопов (дипольный поляризационный механизм). В микроволновом поле, электрическая составляющая поля колеблется с очень большой скоростью (при 2,45 ГГц поле колеблется 4.9×10^9 раз в секунду), и сильное колебание, вызванное циклической переориентацией молекул, может привести к сильному внутреннему нагреванию со скоростью нагрева, превышающей 100С в секунду, при условии, если используется микроволновое излучение с

источником в киловатт мощности. Следовательно, чтобы использовать микроволны для органических реакций, очень важно найти, по крайней мере, одну составляющую реакции, которая была бы поляризуема и, диполи которой, могли бы быстро переориентироваться (соединяться) в ответ на изменение электрического поля микроволнового излучения. К счастью, некоторое количество органических соединений отвечает этим условиям и наилучшим образом подходит для применения микроволн.

Чтобы рассмотреть применение микроволнового излучения для органического синтеза, первым делом нужно подробно исследовать все составляющие реакции вместе с их диэлектрическими свойствами, среди которых наибольшую важность составляет диэлектрическая постоянная (ϵ_r), иногда называемая электрической проницаемостью. Диэлектрическая постоянная (ϵ_r) определяется как отношение электрической проницаемости вещества к электрической проницаемости свободного пространства (т. е. вакуум), и ее значение можно получить, используя упрощенную модель конденсатора (рис. 4)

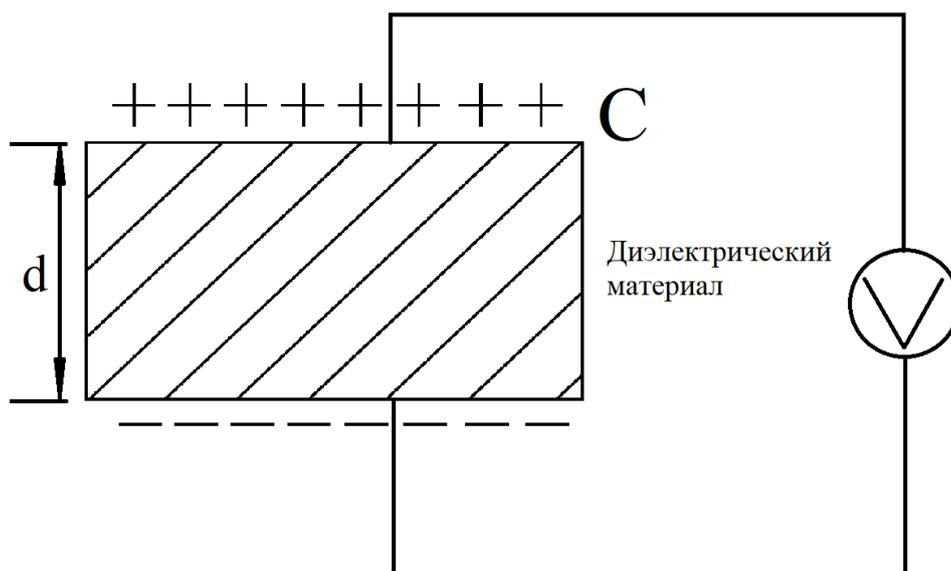


Рис. 4 Электрический конденсатор, состоящий из двух металлических пластин, разделенных изоляционным материалом.

Если материал поместить между двух пластин конденсатора, полный заряд (C_0), находящийся в конденсаторе, изменится (C) (формула 1). Изменение зависит от способности материала сопротивляться образованию электрического поля внутри себя, что в конечном итоге приведет к поляризации материала под влиянием электрического поля конденсатора.

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} \quad (1)$$

где:

- C_0 – емкость конденсатора вакууме
- C – емкость конденсатора с материалом

Таким образом, диэлектрические постоянные (ε_r), которые определяют удерживающую способность заряда, являются характерной особенностью для каждого вещества и его состояния и изменяются в зависимости от температуры, напряжения и, наконец, частоты электрического поля (таблица 1).

Таблица 1

Диэлектрические постоянные (ε_r) некоторых веществ при температуре 200⁰С

Материал	Диэлектрическая константа	Материал	Диэлектрическая константа
1	2	3	4
Вакуум	1	Диоксидтитана	100
Воздух (1 атм)	1,00059	Вода	80
Воздух (100 атм)	1,0548	Ацетонитрил	38
Стекло	5-10	Жидкий аммиак (-78)	25
Кварцевое стекло	5	Этанол	25

Продолжение таблицы 1			
1	2	3	4
Фарфор	5-6	Бензол	2
Миса	3-6	Тетрахлорид углерода	2
Ластик	2-4	Гексан	2
Нейлон	3-22	Плексиглас	3
Бумага	1-3	Поливинил хлорид	3
Парафин	2-3	Полиэтилен	2
Почва	2,5-3	Тефлон	2
Дерево	1-3	Полистирол	1,05

У воздуха почти такая же диэлектрическая постоянная, что и у вакуума ($\epsilon_r = 1,00059$ и 1 , соответственно). Полярные органические растворители (т.е. вода, ацетонитрил, этиловый спирт) характеризуются относительно высокими показателями диэлектрических постоянных и, в свою очередь, могут нагреваться диэлектрическим нагревательным механизмом под воздействием микроволнового излучения. Неполярный растворитель (т.е. бензол, четыреххлористый углерод, н-гексан) имеет низкие показатели диэлектрических постоянных, следовательно, под воздействием микроволнового излучения нагревается незначительно. В большинстве своем, пластик имеет низкие показатели диэлектрической постоянной (колеблется в пределах от 2 до 3), но некоторые разновидности этого материала, за исключением стекла и кварцевого стекла, благодаря своей хорошей химической и температурной устойчивости, идут на изготовление реакционных сосудов, предназначенных для микроволнового использования. Однако, в случае сильного колебания электрических полей и микроволновых устройств, диэлектрическая постоянная превращается в

комплексную диэлектрическую проницаемость ($\epsilon_0 = \epsilon' - j \times \epsilon''$), которая является единицей измерения способности диэлектрического материала поглощать и накапливать энергию электрических зарядов в электростатическом поле. Как и диэлектрическая постоянная (ϵ_r), которая обычно используется для описания изоляторов, вещественная составляющая проницаемости (ϵ') определяет способность материала к поляризации под действием электрического поля, а значит и способность микроволн проникать в материал. При низких частотах этот показатель достигает своего максимума (т.е. ϵ_r), так как максимальный объем энергии может накапливаться в материале. Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ''), которую принято называть коэффициентом потерь, показывает способность материала рассеивать энергию или, другими словами, показывает эффективность превращения электромагнитного излучения в тепло. Коэффициент потерь (ϵ'') достигает максимума, когда вещественная диэлектрическая проницаемость (ϵ') постепенно уменьшается (рис. 5).

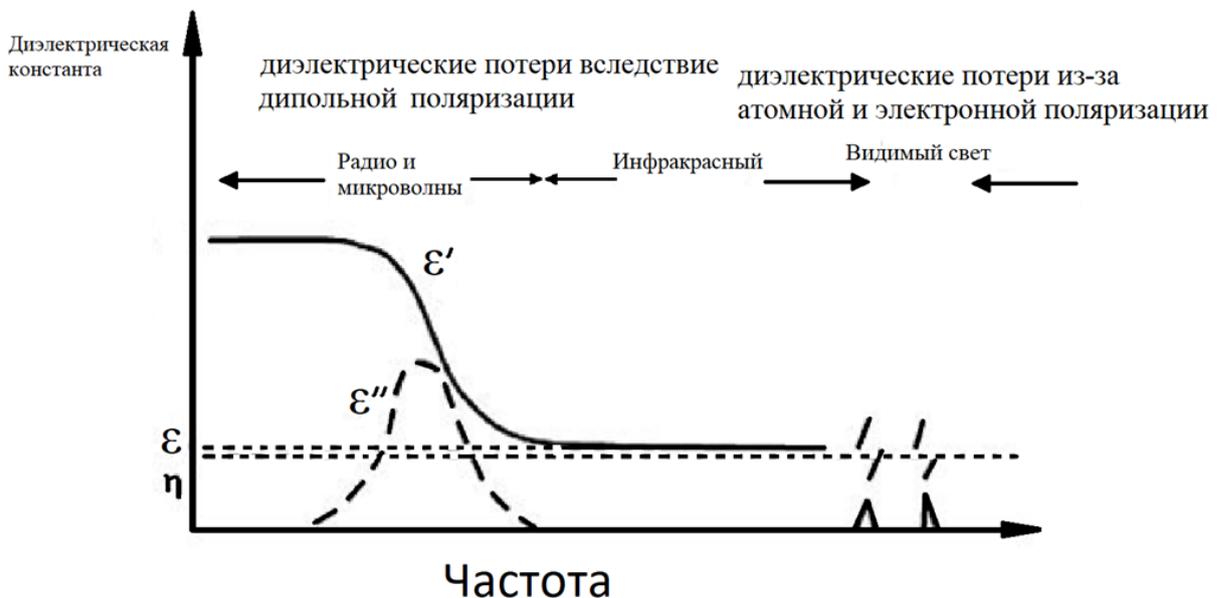


Рис. 5 Относительная вещественная диэлектрическая проницаемость (ϵ') и коэффициент потерь (ϵ'') в зависимости от угловой частоты электромагнитных волн

Очевидно, это зависит от молекулярной структуры материала, от частоты, при которой ε'' достигает своего максимума и от того, как явно этот максимум проявляется.

Значения вещественной диэлектрической проницаемости (ε') и коэффициентов потерь (ε'') для некоторых органических растворителей даны в Таблице 2.

Таблица 2

Вещественная диэлектрическая проницаемость (ε') и коэффициенты потерь (ε'') органических растворителей при разных частотах и температуре 200⁰С

Растворитель	3*10 ⁸ Hz		3*10 ⁹ Hz		1*10 ¹⁰ Hz	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
Вода	77,5	1,2	76,7	12,0	55,0	29,7
0,1 М NaCl	76,5	59,0	75,5	18,1	54,0	30,0
Метанол	30,9	2,5	23,9	15,3	8,9	7,2
Этанол	22,3	6,0	6,5	1,6	1,7	0,11
Пропанол	16,0	6,7	3,7	2,5	2,3	0,20
Бутанол	11,5	6,3	3,5	1,6	0,2	
Гексан	1,97		1,97	2*10 ⁻⁴	1,97	9*10 ⁻³
Тетрахлорид углерода	2,2		2,2	9*10 ⁻⁴	2,2	3*10 ⁻³

Систематические исследования растворителя выявили существование линейного отношения между полярностью молекул (определяющейся по их диэлектрическим постоянным) и ростом температуры, вызванным микроволновым излучением. Таким образом, эффект от активации микроволн в значительной степени зависит от природы растворителя: наименьший эффект дает неполярный растворитель, существенный эффект получаем от полярного растворителя,

ну и наибольший эффект дает сильно полярный растворитель, который уже с самого начала очень быстро нагревается.

Другой часто использующийся термин для характеристики материалов под влиянием микроволнового – излучения – тангенс угла потерь ($\tan \delta$), который определяется отношением ϵ'' и ϵ' (формула 2), и еще лучше описывает способность материала поглощать микроволновую энергию. В то же время, это отношение (ϵ'' / ϵ'), иногда называемое углом потерь, описывает разность фаз между электрическим полем и поляризацией материала. Тангенс угла потерь и угол потерь всегда зависят от рабочей частоты и температуры. Значения $\tan \delta$ для некоторых органических растворителей вместе с температурой кипения растворителей и их температурой после 1 мин.

$$\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (2)$$

Можно увидеть что для оптимального соединения (т.е. эффективного нагревания), требуются уравновешенная комбинация умеренной ϵ' , чтобы обеспечить достаточное внедрение, и высокая потеря ϵ'' , а также $\tan \delta$ (таблица 3).

Таблица 3

Тангенс угла потерь ($\tan \delta$) при 2,45 ГГц (комнатная температура), точки кипения и температуры органических растворителей после 1 мин. облучения в МВ – резонаторе (50 мл растворителя, 1 мин., мощность: 560 Вт)

Растворитель	Температура растворителя	Температура кипения	Тангенс потерь
1	2	3	4
Вода	81	100	0,12
Метанол	65	65	0,66

Продолжение таблицы 3			
1	2	3	4
Этанол	78	78	0,94
Пропанол	98	97	0,76
Бутанол	106	117	0,57
Этилацетат	73	77	0,06
Ацетон	56	56	0,05
Уксусная кислота	110	118	0,17
ДМФ	131	153	0,16
Хлористый метилен	41	41	0,04
Диоксан	53	101	
Гексан	25	68	0,02
Тетрахлорид углерода	28	77	

Чем выше тангенс угла потерь, тем лучше протекает превращение микроволновой энергии в тепло. Хотя вода, эффективно поглощая микроволны при частоте 2,45 ГГц, имеет высокую способность превращать микроволновую энергию в тепло, этиловые спирты, у которых значение тангенса угла потерь на пару слоев выше, чем у воды, все же являются более хорошими микроволнового поглотителями. Следовательно, этиловые спирты, благодаря более низким показателям нагревательной способности, чем у воды (нагревательные способности воды и этилового спирта 4,18, 2,31 J/g °C, соответственно), могут нагреваться с более высокой скоростью нагрева, чем вода, чтобы достигнуть своей точки кипения за более короткое время. И воду, и спирты можно в малых количествах добавить в реакционные смеси, чтобы

улучшить их свойства (т.е. повысить поглощающую способность микроволн). Диметрилформаид также относится к числу хороших микроволновых поглотителей. Поэтому его, вместо воды или спиртов, также можно добавить в реакционные смеси, которые, из-за своей более высокой точки кипения, характеризуются слабой поглощающей микроволны способностью. Неполярные растворители (например, гексан, четыреххлористый углерод) не очень хороши для активации микроволн; однако, небольшое их количество добавляют в реакционные смеси, чтобы повысить их температурную однородность во время микроволнового излучения. Тангенс угла потерь ($\tan \delta$) некоторых веществ представлен в Таблице 4. Из рис. 6 видно, что существенный показатель коэффициента потерь (ϵ'') существует в широком диапазоне частот.

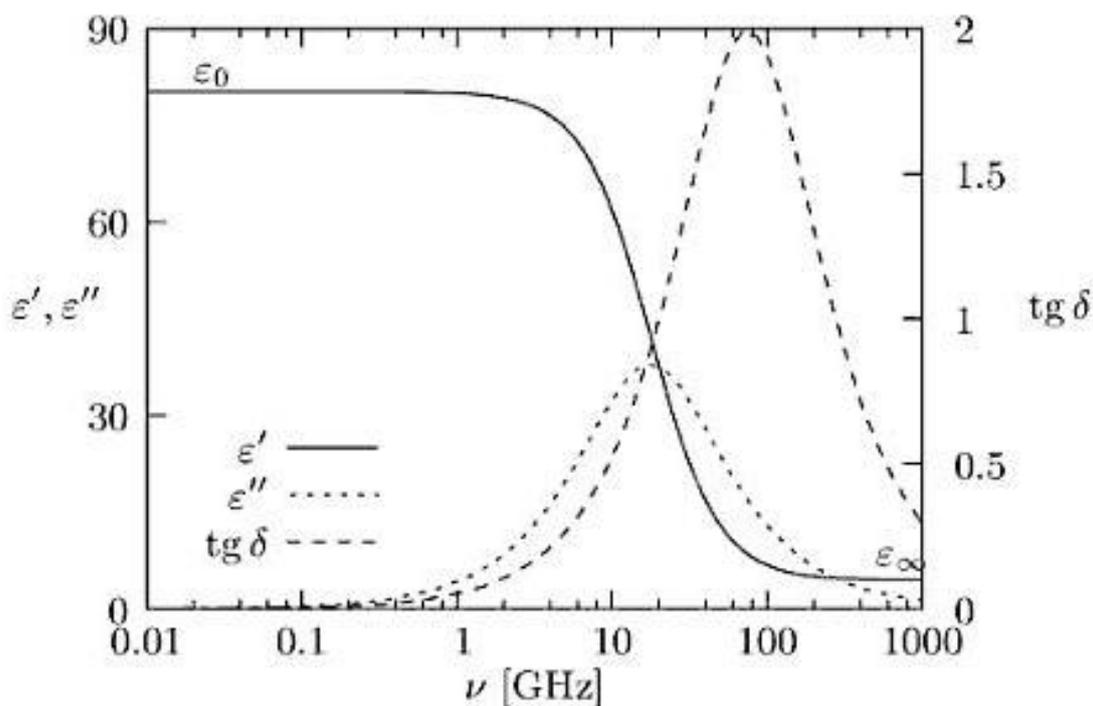


Рис. 6 Тангенс угла потерь воды ($\tan \delta$) в качестве функции частоты вместе с ϵ' и ϵ'' .

Тангенс угла потерь ($\tan \delta$) при 2,45 ГГц (комнатная температура), точки кипения и температуры органических растворителей после 1 мин. облучения в МВ – резонаторе (50 мл растворителя, 1 мин., мощность: 560 Вт)

Материал	Тангенс потерь $\tan \delta \cdot 10^{-4}$	Материал	Тангенс потерь $\tan \delta \cdot 10^{-4}$
Вода	81	100	0,12
Метанол	65	65	0,66
Этанол	78	78	0,94
Пропанол	98	97	0,76
Бутанол	106	117	0,57
Этилацетат	73	77	0,06
Ацетон	56	56	0,05
Уксусная кислота	110	118	0,17
ДМФ	131	153	0,16
Хлористый метилен	41	41	0,04
Диоксан	53	101	
Гексан	25	68	0,02
Тетрахлорид углерода	28	77	

Например, для воды, нагревание достигает своего максимума при примерно 20 ГГц, в то время как большинство микроволновых печей работает при более низкой частоте, т.е. 2,45 ГГц. Практическая причина работы при более низкой частоте в том, чтобы нагреть материал по всей внутренней поверхности. Это для того, чтобы излучение не полностью

поглощалось первым слоем материала, с которым оно сталкивается, а могло проникнуть дальше в материал, нагревая его равномерно. Другими словами, если частота оптимальна для максимальной скорости нагрева, то микроволны поглощаются внешней поверхностью материала, распространяясь на ничтожно малые расстояния (скин-эффект или поверхностный эффект). Таким образом, для реакций, которые проводятся под действием микроволнового излучения в более крупных масштабах, еще одним важным фактором, который описывает процесс нагревания, является глубина проникновения (D_p).

Глубина проникновения (D_p) материалов используется, чтобы обозначать мощность, при которой удельная мощность микроволнового излучения уменьшается до 37% (т.е. $1/e$) от своего первоначального значения на поверхности материала. Она пропорциональна длине волны излучения и зависит от диэлектрических свойств материала. Для диэлектриков с потерями ($\epsilon'' / \epsilon' \ll 1$) глубину проникновения (D_p) можно вычислить из формулы 3.

$$D_p = \lambda_0 / 2\pi * \sqrt{\epsilon'' / \epsilon'} \quad (3)$$

λ_0 – длина электромагнитной волны

ϵ' – вещественная диэлектрическая проницаемость

ϵ'' – коэффициент потерь.

Вещества с относительно высокими значениями коэффициента потерь (ϵ'') характеризуются низкими значениями глубины проникновения (D_p) и, по этой причине, микроволны могут полностью поглощаться внешним слоем этого вещества. Например, глубина проникновения воды составляет 1,4 и 5,7 см при 25 и 95⁰С, соответственно (таблица 5).

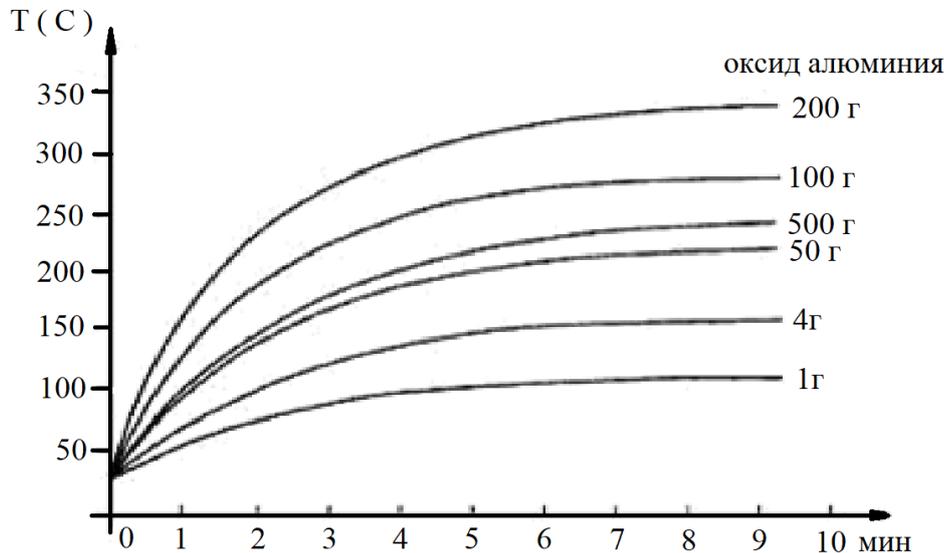
Таблица 5

**Микроволновая (2.45 ГГц) глубина проникновения (D_p)
некоторых веществ**

Материал	Температура	Глубина проникновения
Вода	25	1,4
Вода	95	5,7
Лед	-12	1100
Бумага	25	20-60
Дерево	25	8-350
Стекло	25	35
Фарфор	25	56
Поливинилхлорид	20	210
Эпоксидная смола	25	4100
Тефлон	25	9200
Кварцевое стекло	25	16000

Это означает, что в экспериментах, проходящих в водном растворе лишь некоторые части (внешние слои) реакционной смеси взаимодействуют с микроволнами для выработки тепла, которое затем условно проходит в остатки смеси (т.е. посредством конвективной теплопередачи и / или механизма теплопроводности). С другой стороны, микроволны могут проникать и проходить через образцы материала с низкими значениями коэффициента потерь (ϵ''). Однако, в случае химических реакций, это не может считаться недостатком, так как, благодаря дизайну микроволновых стабилизаторов, не поглощенное излучение, проходящее сквозь образец, почти полностью отражается обратно и уже полностью поглощается при дальнейших прохождении. Это обеспечивает достаточное количество энергии, необходимое для осуществления химической реакции.

Скорость нагрева (т.е. повышение температуры) вещества под воздействием микроволнового излучения зависит также от формы и размера образца. Например, исследование температурной характеристики оксида алюминия показало, что температура образца во время



микроволнового облучения зависит от количества образца (рис 7).

Рис. 7 Температурная характеристика нейтрального оксида алюминия в качестве функции времени облучения и количества.

В многомодовом резонаторе максимальная температура была достигнута при 200 г оксида алюминия, так как его поверхность была больше и он, в свою очередь, мог поглощать больше микроволновой энергии на единицу веса, чем, например, 100 г оксида алюминия. Если сравнить, 500 г образца оксида алюминия нагревались с меньшей скоростью нагрева, чем 200 г образца, но, в этом случае, наиболее вероятным объяснением будет то, что 500 г оксида алюминия поглотили микроволновую энергию, выделенную стабилизатором. Эта энергия, в сущности, могла бы быть меньше на единицу веса, чем при 200 г оксида алюминия. Количеством образца, которое в таких экспериментальных условиях под воздействием микроволн нагрелось наиболее эффективно, было где-то между 200 и 500 г оксида алюминия. Между тем, минимальное

количество оксида алюминия, необходимое для ощутимого теплового эффекта, составляет 4 г, в то время, как 1 г образца оксида алюминия был неспособен достичь 100°C даже после относительно продолжительного времени облучения около 20 мин.

В конечном итоге, размер образца, глубина проникновения, а также скорость нагрева тесно взаимодействуют между собой во время микроволнового облучения и могут, в конечном счете, привести к однородному или неоднородному нагреванию вещества, которое, в свою очередь, может привести к перегреву вещества и образованию так называемых горячих точек.

1.2 Микроволновый эффект в сопоставлении с тепловым эффектом

Хотя первые публикации, касающиеся возможностей использования микроволнового излучения в органическом синтезе, появились в 1980 гг., а в полимерной химии и того раньше, в конце 1960 гг., внезапно возросший интерес к использованию микроволнового излучения почти во всех областях химии наблюдался уже в конце 1980 гг.

Сейчас, едва ли возможно найти реакцию, которую не пытались проводить в условиях микроволнового излучения. Использование микроволн в химии потому столь привлекательно, что, по сравнению со стандартными процессами, многие химические процессы осуществляются за более короткое время реакции. Реакции, которые обычно занимают много часов или дней, под микроволновым воздействием могут осуществляться за гораздо более короткий отрезок времени в несколько минут или даже секунд. Этот феномен пока не смогли полностью объяснить; однако, есть две группы теорий, пытающихся объяснить

сокращение времени реакции в условиях микроволнового излучения, в сравнении с процессами, протекающими в обычных условиях.

Согласно первой группе теорий, несмотря на то, что химические процессы в условиях микроволнового облучения протекают гораздо быстрее, чем при обычных условиях, кинетика (динамика) и механизм реакций остается тот же. Сокращение времени реакции – результат внезапного и иногда не поддающегося контролю температурного роста реакционной смеси под микроволновым воздействием, который, в свою очередь, следуя общим кинетическим законам, приводит к возрастанию скорости реакции. Вторая группа теорий предполагает, что во время микроволнового воздействия на реакционную смесь происходит специфический эффект микроволновой активации, который приводит к возрастанию скорости реакции, для которой среднemasсовая температура реакционной смеси недостаточна, чтобы это явление можно было объяснить. Этот специфический эффект принято называть нетепловым микроволновым эффектом.

Следует подчеркнуть, что микроволны, в отличие от обычных методов нагрева, это средство объемного нагрева материала (рис.8), который приводит к более обширному нагреванию внутри материала, по сравнению с внешними слоями материала, что, в свою очередь, увеличивает собственную меру температуры реакции. Более того, как было описано в другом разделе, измерить температуру в условиях микроволнового облучения, особенно для реакций в плотной среде, затруднительно. Следовательно, это и есть источник несоответствия в попытках объяснить экспериментальные результаты и расхождения в описаниях одних и тех же экспериментов.

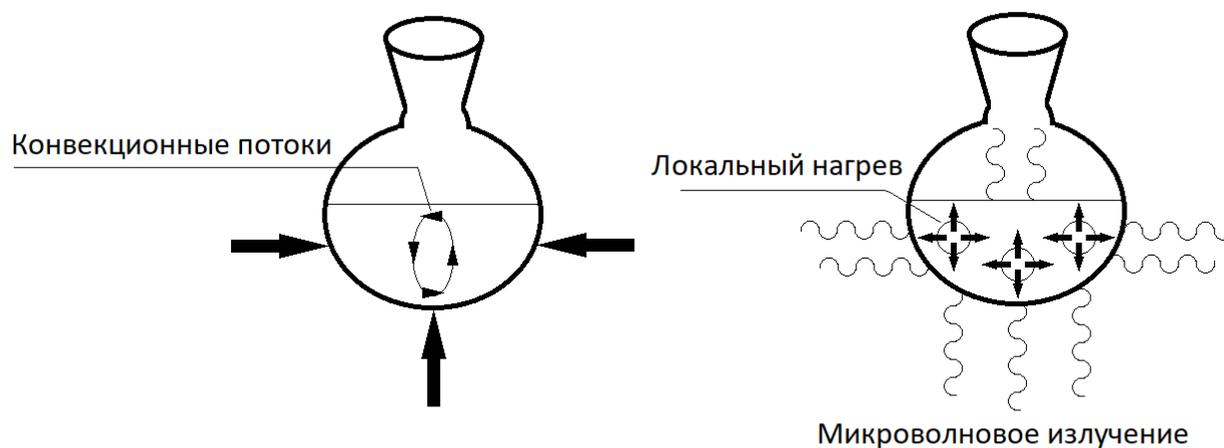


Рис. 8 Разные нагревательные механизмы для обычного и микроволнового нагрева.

1.3 Термическая активация во время микроволнового облучения

Тепловые эффекты, сокращающие время реакции и наблюдающиеся в реакциях, протекающих под микроволновым воздействием, в условиях микроволнового облучения имеют температурный режим, отличный от того, который наблюдается в обычных условиях. Однако, они могут привести к более быстрому протеканию химических реакций, так как целый образец материала (т.е. большая часть реакционной смеси) вызывает скорость реакции сопоставимую со скоростью реакции, наблюдаемой в обычных условиях. Три фактора, которые могут стать причиной возникновения теплового эффекта – это: перегрев реакционной смеси, который, в особенности, наблюдается при большом количестве электроносителей (т.е. ионов) очень высокая скорость нагрева реакционной смеси, означающая, что температура, необходимая для химической реакции достигается за более короткое время увеличение скорости диффузионного процесса на фазовых границах

Другой важный эффект, проявляющийся под микроволновым воздействием и вызванный перегревом реакционной смеси в замкнутом

резервуаре, – это так называемый «эффект скороварки». Например, в одном из первых опубликованных исследований было замечено, что многие реакции могут протекать быстрее при условии, если реакционные смеси будут помещены в замкнутые резервуары и облучены в микроволновых резонаторах. Более того, реакциям нужно даже меньше времени, если они протекают в растворителях с более низкой точкой кипения.

В конечном итоге, было показано, что скорости реакций были пропорциональны давлению, развитому в реакционных сосудах во время облучения. В другом примере сокращение времени реакции наблюдалось во время синтеза металлоорганических соединений родия и иридия, которые обычно формируются при кипении в смеси спиртов и воды за несколько часов. Во время микроволнового протокола потребовалось меньше минуты, чтобы получить продукты с удовлетворительной текучестью. Следующее более детальное исследование показало, что существенное сокращение времени реакции объяснялось повышением давления и температуры в замкнутых реакционных сосудах.

Чтобы избежать трудностей связанных с повышением давления в замкнутых сосудах и с измерением температуры, реакция эстерификации уксусной кислоты с пропанолом проводилась в открытом сосуде во флегмовых условиях. При этом было обнаружено, что концентрация сложного эфира во время реакции была одинакова, что в обыкновенных условиях, что в условиях микроволнового облучения. В похожей реакции, (т.е. эстерификации триметилбензойной кислоты с пропанолом) кинетические характеристики реакции, проведенной под влиянием закона Аррениуса, были рассчитаны для обычных условий. Затем концентрацию сложного эфира теоретически подсчитали и сравнили с результатами, полученными в ходе реакции, проведенной в условиях микроволнового воздействия. Оказалось, что теоретические значения совпали с

экспериментальными результатами, а это означало, что микроволновое излучение не влияло на скорость реакции.

Чтобы рассчитать температуру в условиях микроволнового воздействия, в реакционную смесь поместили маленькие капиллярные трубки, содержащие смеси с отличной температурой плавления. Смесь с самой высокой температурой плавления в течение реакции давала представление о температуре реакции. Затем реакцию повторяли при той же самой температуре, но в обычных условиях. И снова выяснилось, что микроволны не повлияли на скорость реакции, а более высокая, на первый взгляд, текучесть реакции в условиях микроволнового облучения может объясняться более высокой среднemasсовой температурой (тепловым эффектом) реакционной смеси, полученной под микроволновым воздействием. Сравнение скорости диенового синтеза (реакции Дильса – Альдера) антрацена и диэтилмалеината в обычных условиях и в условиях микроволнового облучения также дали сходные результаты.

Изучение гидролиза аденозинтрифосфатовой кислоты показало, что температура градиента во время реакции, проводимой в условиях микроволнового облучения, может достигать 30 °С, следовательно, точное измерение температуры является ключевым фактором в попытках объяснить и сравнить скорость любой реакции, проводимой в обычных условиях и условиях микроволнового облучения. В этот раз, характеристики Аррениуса были рассчитаны для обычных условий. Затем, принимая во внимание температуру градиента в исследуемых образцах, рассчитали концентрацию реактивов, необходимую для экспериментов, проводимых под микроволновым воздействием, чтобы показать, что и теоретические, и экспериментальные значения входят в предел допустимых экспериментальных погрешностей.

Исследование синтеза дигидропиримидина в условиях микроволнового облучения проводили в открытом и замкнутом сосудах. Реакция, проводимая в растворе при атмосферном давлении в условиях

микроволнового облучения, не показала увеличения скорости, более того, находясь под давлением, текучесть реакции даже снижалась, и наблюдалось образование побочных продуктов. Увеличение скорости реакции наблюдалось при атмосферном давлении в случае перегрева растворителя (т.е. этанола) до 116°C , но это явление можно объяснить как чистый тепловой эффект. Еще более значительные скорость реакции и повышение текучести наблюдались, когда растворитель быстро испарился и превратил реакционную систему в систему, не содержащую растворитель, которая, кстати, является одной из наиболее эффективных систем, пригодных для микроволновой активации.

Все вышеперечисленные примеры доказывают, что микроволновое излучение для исследуемых реакций было ограничено чистым тепловым эффектом (т.е. более высокое давление и / или среднемассовая температура реакционной смеси, рост температуры градиента, перегрев растворителей), который может являться причиной более высокой скорости реакции, проводимой в условиях микроволнового облучения. Однако, тщательный анализ всех факторов, влияющих на реакции, проводимые под микроволновым воздействием, может исключить большую часть этих эффектов. Есть несколько реакций, в которых влияние только тепловых эффектов не в полной мере объясняет увеличение текучести и скорости реакций.

1.4 Нетепловая активация во время микроволнового облучения

Нетепловые микроволновые эффекты часто ошибочно ассоциируют с поглощением электромагнитных волн во время вращательного перехода молекул (т.е. микроволновая спектроскопия), но частоты, при которых молекулы могут поглощать электромагнитные волны, чтобы изменить их вращательное состояние, выше 2,45 ГГц. Например, линия поглощения молекул, таких как OCS, CO, HF и MeF находится на 12,2, 115, 1230 и 51 ГГц, соответственно. Более того, вращательный спектр молекулы можно

рассматривать только в газовой фазе, так как, в конденсированной фазе, вращение молекул подавляется соседними молекулами. Внутренние связующие значения, рассматривающиеся как крутильные колебания и колебания в газе, жидкости и твердых телах, также требуют более высоких частот для возбуждения молекул, которые переходят в инфракрасную область. Например, для возбуждения молекул ИК – излучением в 100-400 см⁻¹ требуется частота в 3000-12000 ГГц. Таким образом, когда материал поглощает микроволновое излучение в 2,45 ГГц, повышение температуры происходит вследствие макроскопических явлений (например, диэлектрический нагревательный механизм), и это излучение не переносит молекулы на более высокие вращательные и колебательные уровни энергии. Однако, микроволны превращаются в тепло и как бы накапливаются для того, чтобы увеличить внутреннюю энергию вещества. Можно сказать, что микроволны «накачивают» энергию в вещество и, под влиянием тепловой энергии, накопленной внутри вещества, становится возможным проводить множество химических реакций. Таким образом, принято считать, что нетепловые эффекты обусловлены следующими факторами:

- образование горячих точек во время взаимодействия микроволн с веществом;
- ускорение передвижения реактивов внутри реакционной смеси; в особенности, это касается реакций, проводимых в условиях отсутствия растворителя;
- изменение селективности реакции вследствие увеличения скорости нагрева реакционной смеси;
- образование и / или увеличение дипольного момента взаимодействующих молекул в переходном состоянии, сравнимом с основным состоянием.

Чтобы исключить влияние температуры на скорость химической реакции, реакционную смесь фталевого ангидрида с аминокислотами

поместили в кусок льда и затем облучили под микроволновым воздействием. Лед использовался для охлаждения реакционной смеси, так как, в отличие от воды, он пропускает микроволны ($\epsilon' 3,2$, $\epsilon'' 0,0029$ при 25°C для 2.45 ГГц). Продукт реакции образовался через 3 мин. облучения, в то время как при обычных условиях время реакции в кипящем растворе толуола составляло 1,5 ч.

Однако так как в этом случае микроволны взаимодействовали напрямую с реакционной смесью, и температура во время экспериментов не измерялась, было установлено, что увеличение скорости реакции происходит не только из-за теплового эффекта.

Во время изучения реакции Дильса – Альдера (диеновый синтез) в обычных условиях и условиях микроволнового облучения, выяснилось, что среднемассовая температура реакционной смеси не являлось показательной, так как микроволновое облучение вело к образованию большого количества (горячих точек) и вызывало увеличение скорости реакции в их пределах. Аналогично, во время синтеза длинноцепочных ацетатов в условиях отсутствия растворителя при минеральной поддержке, было установлено, что увеличение скорости реакции не может объясняться только лишь повышением среднемассовой температуры реакционной смеси. В конце концов, образование «горячих точек» во время микроволнового облучения было доказано во время каталитического разложения H_2S в газовой фазе при поддержке Al_2O_3 . Эти горячие точки были больше, чем $90\mu\text{m}$ и, возможно, такие же большие, как $1000\mu\text{m}$ и имели температуру на $100\text{-}200^\circ\text{C}$ выше, чем у остатка массы. Такой избирательный (селективный) характер диэлектрического теплового эффекта нельзя так просто воспроизвести, используя обычные методы нагрева.

С другой стороны, в реакциях, проходящих в условиях отсутствия растворителя, диффузия реактивов является самым медленным этапом, который контролирует время реакции. Таким образом, каждый процесс,

который увеличивает скорость диффузии, может увеличивать и общую скорость реакции. Например, оказалось, что в двух различных диффузионных процессах (диффузия катионов в стекле и диффузия этиленоксида в поливинилхлориде) микроволновое излучение, в отличие от обычного нагревания, увеличивает процесс диффузии, что также объясняет увеличение скорости реакций, проводимых под микроволновым воздействием в условиях отсутствия растворителя. Более того, в ходе большого количества экспериментов с реакциями, проводимыми в условиях межфазного катализа при отсутствии растворителя, выяснилось, что эти реакции можно проводить в условиях микроволнового облучения без автоматического размешивания для достижения общей скорости реакции превышающей скорость реакции при обычных условиях. Реакции, проводимые в условиях межфазного катализа, обычно требуют интенсивного автоматического размешивания (около 800 оборотов в минуту) для обеспечения высокой диффузионной скорости реактивов на межфазной границе. Таким образом, увеличение диффузионной скорости на межфазных границах в реакциях, проводимых в условиях отсутствия.

С растворителя, может также объяснить увеличение общей скорости реакции, которую не совсем можно объяснить температурой реакционной смеси.

Так как микроволны являются источником объемного нагрева материала, а это означает, что повышение температуры реакционной смеси может происходить быстрее, чем при обычных методах нагрева (электрическая оболочка, масляная ванна и т. д.), становится возможным найти другое произведение распределений (селективность) в обычных условиях и условиях микроволнового облучения.

Например, оказалось, что во время сульфирования нафталина в присутствии серной кислоты, скорость температурного роста реакционной смеси влияла на соотношение изомеров 1- и 2-нафталинсульфоновой кислоты. Изменив скорость повышения температуры, стало возможным

получить динамическое либо термодинамическое управление реакцией для получения 1 или 2- нафталинсульфоновой кислоты, соответственно. Более того, соотношение изомеров нафталинсульфоновой кислоты не зависело от режима нагрева (микроволнового или обычного), а только от скорости нагрева. Для реакционных смесей большего размера (объема) есть возможность получить инверсию температурного рельефа в условиях микроволнового облучения (рис. 9).

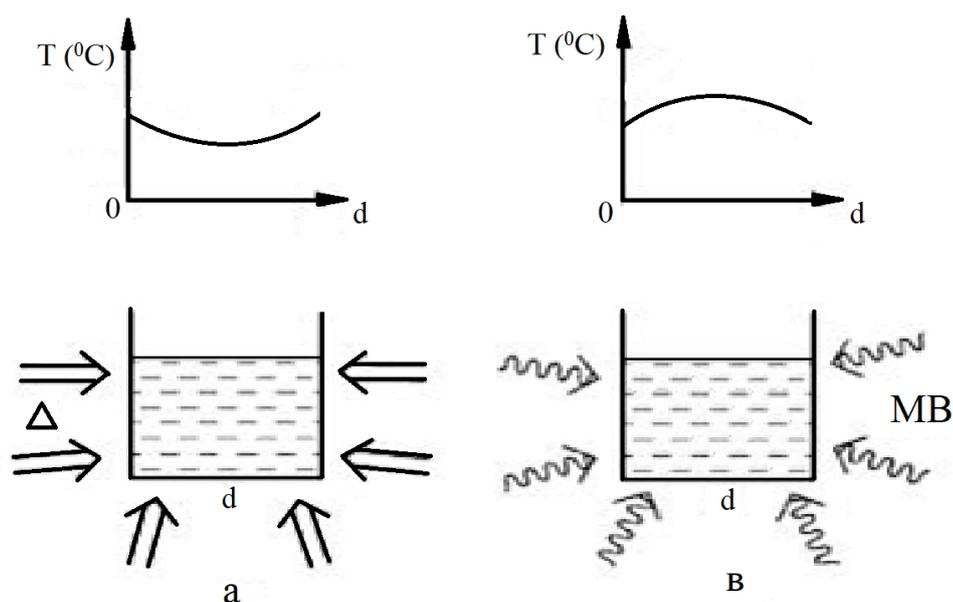


Рис. 9 Температурные градиенты материалов, подверженных либо обычному нагреву, либо МВ – облучению.

Это означает, что у материала под микроволновым воздействием внутренняя температура может быть выше, чем внешняя. Эта температура отличается от среднemasсовой температуры реакционной смеси. Таким образом, мы можем изменить селективность или текучесть реакций, проводимых под микроволновым воздействием при этом, не изменяя механизм и динамику реакции.

Недавно, было принято положение о том, что увеличение полярности реакционной системы (т.е. образование, либо увеличение дипольного момента) из основного состояния в переходное состояние может привести к ускорению реакции в результате более сильного взаимодействия микроволн с реагентами во время реакции. Таким образом, нетепловой микроволновый эффект можно получить во время реакции с полярными механизмами, когда стабилизация переходного состояния эффективнее основного состояния. В результате, происходит усиление реактивности вследствие понижения энергии активации (рис. 10).

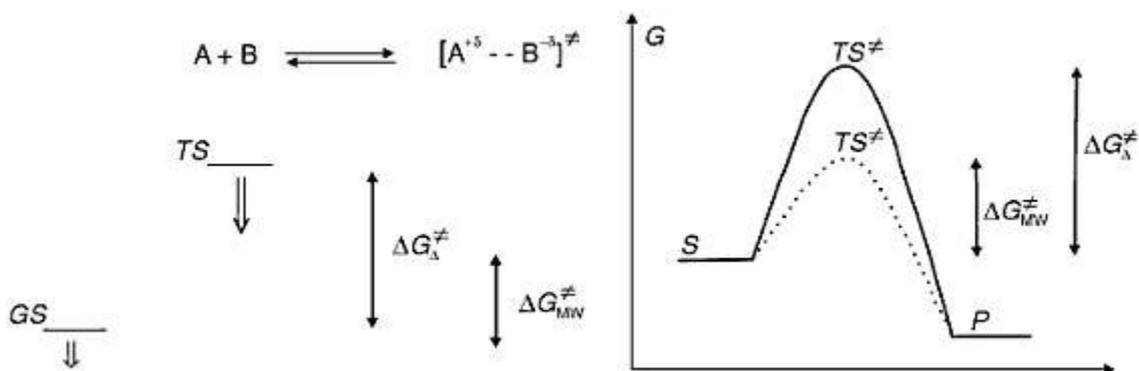


Рис. 10 Относительная стабилизация более полярного переходного состояния в сравнении с основным состоянием.

Более наглядный пример связан с мономолекулярными или бимолекулярными реакциями, происходящими между нейтральными молекулами (дипольные моменты, образованные в переходном состоянии), и анионными реакциями прочных ионных пар, в результате которых, в переходном состоянии, происходит диссоциация на ионы.

Все эти эффекты могут быть скрыты, либо ограничены протонсодержащими (например, спирты) или, не содержащими протоны, растворителями (например, диметилформамид, ацетонитрил (CH_3CN), диметилсульфоксид), которые также хорошо взаимодействуют с микроволнами, как и поглощают их. В таких случаях основное взаимодействие происходит между микроволнами и полярными молекулами растворителя, находящегося в избытке. Таким образом, в

особенности в образцах большого размера, микроволны не проникают далеко вглубь реакционной смеси, так как большое количество микроволновой энергии поглощается внешними слоями смеси. В свою очередь, перенос энергии во внутренние слои реакционной смеси осуществляется посредством классического механизма теплопроводности из внешних слоев, который, как правило, наблюдается при обычном нагревании. Таким образом, скорость реакции в растворе полярного растворителя в условиях микроволнового облучения должна быть почти такая же, что и при обычных условиях. Однако, это может привести к заключению, что самые благоприятные системы для микроволновой активации, это либо неполярная система, либо система, не содержащая растворитель, поэтому использование полярных растворителей нужно всегда принимать во внимание. В частности, что касается реактивов, являющихся слабыми поглотителями микроволн, полярный растворитель может вызвать повышение их температуры и, как следствие, всей реакционной смеси – небольшое количество полярного вещества, добавленного в неполярную среду, может значительно увеличить поглощение в микроволновом диапазоне и температурную однородность образца.

Например, мощность поглощения в микроволновом диапазоне (т. е. количество микроволновой энергии, поглощаемой раствором, в сравнении со всей энергией, излучаемой в шахту ядерного реактора) была измерена в н-гексан / 2-пропанол смесях (таблица 6). В то время, как чистый н-гексан поглощает лишь малую часть микроволновой энергии, смесь 90% н-гексана и 10% 2-пропанола, несомненно, показывает значимый эффект. Более того, смесь 80% н-гексан и 20% 2-пропанола уже поглощает микроволновое излучение с той же эффективностью, что чистый 2-пропанол. Дополнительное увеличение количества 2-пропанола не приводит к дальнейшему повышению эффективности.

Эффективность микроволнового излучения при потребляемой мощности в 500г н-гексана и 2-пропанола

Растворитель или смесь растворителей	Эффективность %
п-гексан	8
п-гексан – 2-пропанол 9:1	50
п-гексан – 2-пропанол 8:2	>90
п-гексан – 2-пропанол 7:3	>90
п-гексан – 2-пропанол 5:5	>90
2-пропанол	>90

Следует подчеркнуть, что большинство публикаций, касающихся ускорения химических реакций под микроволновым воздействием относятся к начальному периоду использования микроволн в органическом синтезе (1980гг.). В это время на мировом рынке не было специализированных микроволновых научных реакторов (реакционных аппаратов), и большинство этих реакций проводилось в бытовых микроволновых печах. Недавно, используя современные микроволновые реакторы, ученые проверили большинство этих публикаций, и оказалось, что заявленное ускорение большинства химических реакций объяснялось, в большей степени, трудностями, связанными с правильным измерением температуры, чем с нетепловыми микроволновыми эффектами. Иногда оказывалось, что эти эффекты были результатом более быстрой передачи энергии в реакционную систему.

Может показаться, что исследование микроволновых эффектов следовало бы уже прекратить, однако, не так давно, появилась еще одна серия публикаций. В них говорилось о том, что в ходе более точных кинетических исследований, было выдвинуто предположение о том, что

быстрое повышение температуры реакции не объясняет разницу между скоростями реакций, проведенных в обычных условиях и условиях микроволнового облучения. Дальше исследование возобновляется и становится еще более интересным. Однако, нужно отметить, что трудно найти хорошо аргументированные примеры, того, что химическая реакция осуществляется только в условиях микроволнового облучения, в то время как в обычных условиях никаких преобразований реактивов не наблюдается.

Как упоминалось выше, влияние микроволнового излучения на химические реакции до сих пор изучается, и многие научно-исследовательские группы упоминают о влиянии тепловых и / или нетепловых микроволновых эффектов на скорость реакции. В независимости от типа активации, теплового или нетеплового, микроволновая энергия имеет свои плюсы, которые необходимо более подробно изучить и широко применять для химических процессов. Мы считаем, что есть, по крайней мере, два фактора, которые не позволяют наблюдать некоторые эффекты, имеющие отношение к нетепловой активации химических реакций, проводимых в условиях микроволнового облучения. Чтобы доказать такие нетепловые эффекты, нужен точный контроль температуры в сочетании с кинетическим анализом скорости реакции. Во-первых, кинетическое исследование химических реакций обычно требует использования разбавленного раствора, что противоречит благоприятным для микроволновой активации условиям реакции, т.е. с применением либо густых растворов, не содержащих растворитель, либо неоднородных систем. Во-вторых, наиболее точное определение среднemasсовой температуры реакционной смеси можно получить также в однородных и разбавленных растворах, поэтому в случае густых или неоднородных систем, в которых микроволны работают наиболее эффективно, будет трудно определить общую среднemasсовую температуру реакционной смеси.

Тем не менее, микроволновый эффект будет и дальше привлекать специалистов в области химии, будет иметь важное значение для химических синтезов, но, в первую очередь, он будет иметь далеко идущие последствия для пищевой промышленности. Если окажется, что химические процессы, происходящие в условиях микроволнового облучения отличаются от тех, что протекают в обычных условиях, это поставит под вопрос использование микроволновых печей в повседневной жизни. По этой причине, изучение влияния эффектов на ход реакций является очень важной задачей

1.5 Мониторинг температуры

Как упоминалось выше, для эффективного использования микроволновой энергии в химическом синтезе требуется надежное измерение температуры, а также постоянный регулятор мощности с обратной связью, который обеспечивает нагревание реакционных смесей до нужной температуры без теплового пробоя (убегания). Более того, системы регулятора мощности с обратной связью, используемые в большинстве микроволновых реакторов, позволяют проводить синтез и при условии незнания диэлектрических или / и проводящих свойств, всех компонентов реакционной смеси в деталях. С другой стороны, контроль температуры во время микроволнового облучения – это главная проблема, с которой сталкиваются во время микроволновой активации в химических реакциях. Вообще, температуру в микроволновом поле можно измерить с помощью следующих средств:

- волоконно-оптический термометр;
- экранированная термопара;
- пирометр (ИК сенсор).

Волоконно-оптические термометры можно использовать при 300⁰С, но они слишком недолговечны для промышленного использования. В свою очередь, пирометры и термопары хорошо подходят для промышленного

применения, однако, пирометры измеряют только температуру поверхности, которая может оказаться ниже температуры внутри реакционной смеси. Использование термопар, которые в случае работы с микроволнами представляют собой металлические датчики, защищенные от микроволн, может привести к возникновению дугового разряда между защитным экраном термопар и стенками резонатора, что вызовет ложные показания термопары.

Температуру микроволновых облученных образцов можно измерить также, поместив термопару либо термометр в горячий материал сразу после выключения микроволновой мощности. Эта, довольно простая процедура иногда помогает, если не предусмотрены никакие другие средства измерения температуры. Однако, нужно подчеркнуть, что температура многих материалов падает сразу же после выключения микроволновой мощности.

Выводы по первой главе

Бурное развитие естественных наук, опирается прежде всего на существенное расширение технических возможностей проведения исследований, которое наблюдается в последние десятилетия, а также тесное переплетение достижений химии, физики, биологии и других областей естествознания привели к тому, что во второй половине XX века появились такие новые области химии, как лазерная химия, плазмохимия, фотохимия, химия высоких давлений. К числу этих новых разделов современной химии в последние 10-15 лет присоединилась и микроволновая химия.

Микроволновая химия возникла на стыке физики и химии. Она включает химические превращения с участием твердых диэлектриков и жидкостей, связанные с использованием энергии микроволнового поля или, как было принято говорить ранее, сверхвысокочастотного поля, т.е. сверхвысокочастотного излучения. Было обнаружено, что микроволновое

излучение способно в десятки и сотни раз ускорять многие химические реакции, вызывать быстрый объемный нагрев жидких и твердых образцов, эффективно (быстро и полностью) удалять влагу из твердых, в том числе и высокопористых, препаратов, модифицировать свойства различных сорбентов.

Как на обычной, так и на химической кухне нагревание - самый распространенный способ ускорения различных химических превращений. При традиционном нагреве передача теплоты от нагревателя к нагреваемому объекту происходит постепенно, за счет конвекции, теплопроводности и радиационного переноса тепловой энергии от внешних участков к внутренним и всегда связана с возникновением температурного градиента. При воздействии на образец МВ-излучения нагревание обусловлено взаимодействием МВ-излучения, во многих случаях обладающего достаточно хорошей проникающей способностью, с молекулами (ионами) по всему объему облучаемого материала. В результате нагревание происходит сразу по всему объему облучаемого образца.

Широкие возможности, которые открывает применение микроволнового излучения в химии, вызвали большой интерес во всем мире к изучению и прикладному использованию эффектов микроволнового воздействия. Этот интерес выражается, в частности, в том, что издается журнал «Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy», в котором публикуют работы, отражающие новые результаты использования микроволнового излучения, в частности в химии. Всего в различных журналах мира ежегодно публикуется более 100 научных сообщений, посвященных этому вопросу, в США и других странах ежегодно проводятся конференции по проблемам микроволновой химии.

ГЛАВА 2 ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ ФТАЛОЦИАНИНОВ. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА

2.1 История открытия

Соединение, впоследствии названное фталоцианином, впервые получено при промышленном производстве орто-дизамещенных производных бензола. В 1907 году Браун и Черняк сообщили о получении темного нерастворимого побочного продукта в процессе синтеза 2-цианобензамида [9]. В 1927 году при взаимодействии 1,2-дибромбензола с цианидом меди в кипящем пиридине было получено стабильное соединение синего цвета [14].

Впервые описал структуру фталоцианина Линстед, он же осуществил синтез некоторых его металлокомплексов [27, 10, 28, 12, 13]. Название «фталоцианин», предложенное Линстедом, происходит от слов «фтало», что подчеркивает их связь с производными фталевой кислоты, и греческого «цианин» (синий). Геометрическая структура фталоцианина позднее была описана Робертсоном с использованием рентгеновской дифракции [36].

Фталоцианины (Pc) — тетраазобензопорфирины, высшие гетероциклические соединения, состоят из изоиндольных (бензопиррольных) колец, соединённых между собой через sp^2 -гибридизованные атомы азота, структурно родственны природным порфиринам (Рис. 11 – 14). Однако, в отличие от порфиринов, фталоцианины не встречаются в природе, они являются полностью синтетическими соединениями. Основное отличие фталоцианинового макроцикла от порфириновой системы заключается в наличии четырех фениленовых колец и атомов азота в мезо-положениях вместо углерода.

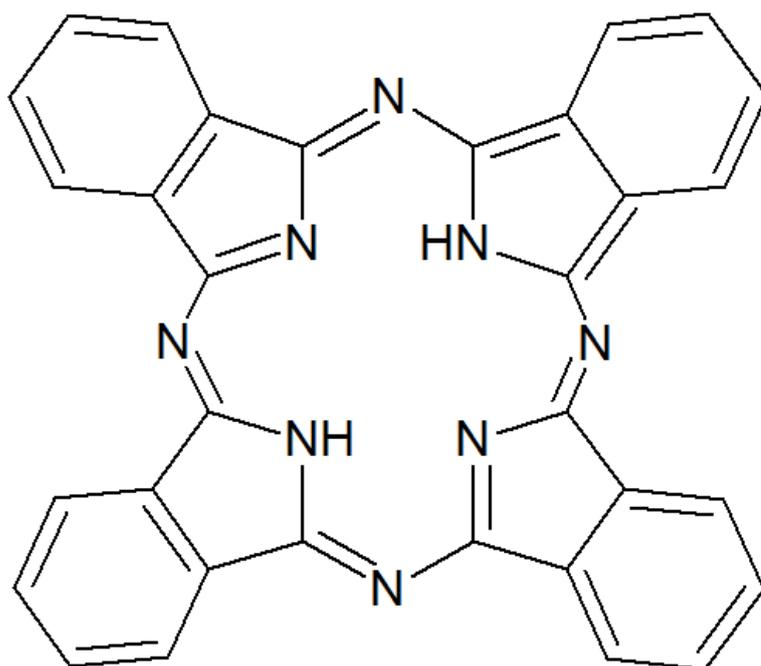


Рис.11 Структурная формула безметального фталоцианина.

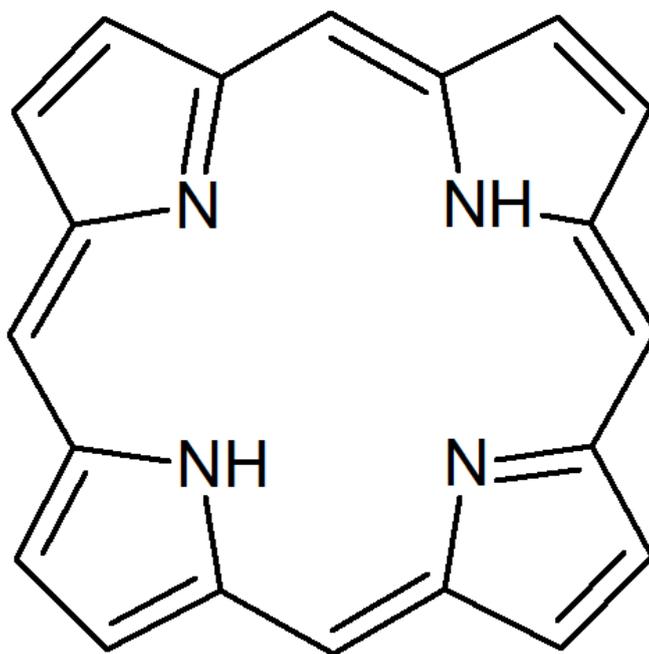


Рис. 12 Структурная формула порфирина

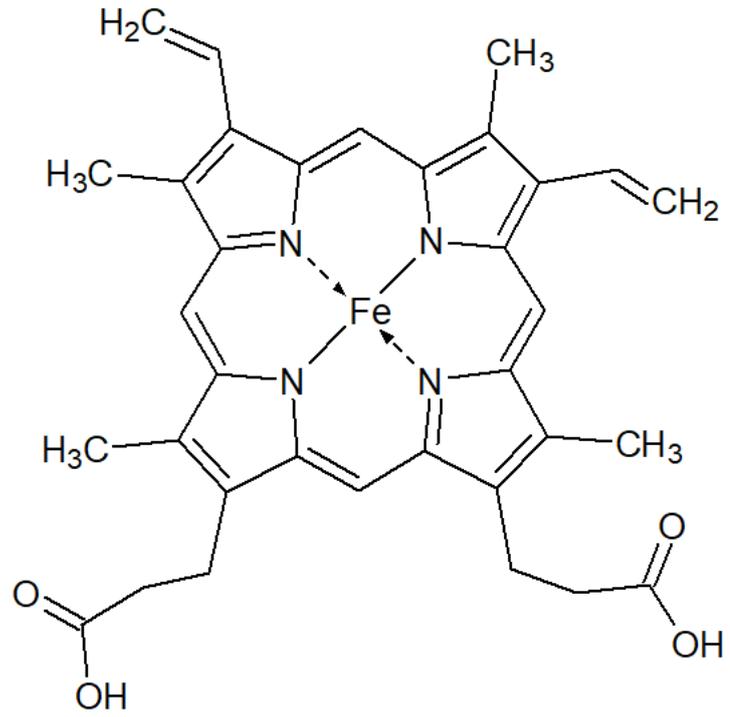


Рис. 13 Структурная формула гема

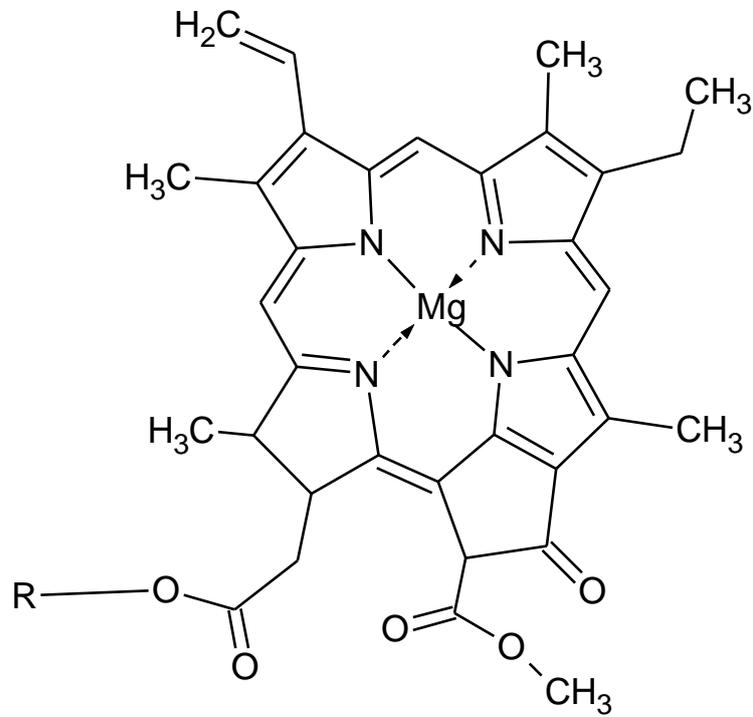


Рис. 14 Структурная формула хлорофилла.

Порфиразины – аналоги фталоцианина, в которых фениленовые группы замещены на различные алкильные, арильные заместители и макроциклы. При замене фениленового фрагмента на пиразин могут быть получены тетрапиразинопорфиразины, который содержит в своем составе уже шестнадцать атомов азота.

подавляющая часть производимых фталоцианинов (~90%) используется в качестве пигментов и красителей [24, 29].

Металлофталоцианины (МРС) и их производные химически и термически стабильны, большинство из них являются органическими полупроводниками и обладают фотопроводимостью, легко образуют упорядоченные тонкие пленки [29]. Это обуславливает их применение в качестве сред для оптической записи информации, например, для изготовления светоизлучающих диодов (LEDs) [20], солнечных ячеек [46, 47], газовых сенсоров [37], в качестве материалов для электрохромных дисплеев [35, 40]. В настоящее время фталоцианины привлекают внимание исследователей как модели различных фотофизических процессов, а также как основа диагностических, фототерапевтических и других лекарственных средств [24]. Особенности молекулярной структуры фталоцианинов обуславливают возможность использования их как катализаторов и фотокатализаторов окислительно-восстановительных взаимодействий между самыми разнообразными субстратами [29]. Таким образом, фталоцианины представляют собой обширный класс макрогетероциклических соединений, имеющих большой научный интерес и нашедших широкое применение во многих областях науки и техники.

2.2 Особенности строения фталоцианинов

Фталоцианин имеет стабильную 18-электронную ароматическую π -систему с делокализованной по макроциклу электронной плотностью. Симметрия макроцикла зависит от центрального атома металла. Металлофталоцианины с атомом металла, лежащим строго в плоскости

макроцикла, имеют повышенную симметрию D_{4h} по сравнению с симметрией D_{2h} , характерной для H_2Pc . Для MPc с атомом металла, который за счет своего размера выходит из плоскости, симметрия снижается до C_{4v} .

Металлофталоцианины существуют в двух полиморфных модификациях, которые можно различить, используя методы ИК-спектроскопии и рентгеновской дифракции. α - и β -формы отличаются сдвигом макроциклов в стопке, для β -формы характерен существенно больший сдвиг, в результате наблюдается координация атома металла на иминовый атом азота соседнего макроцикла [6].

Может происходить переход между α - и β - формами при температуре выше $300^\circ C$. Для тонких пленок альфа-форм нескольких фталоцианинов показано, что переход в α -форму сопровождается сдвигом полос в спектрах пропускания в длинноволновую область в диапазоне 500-900 нм [38].

2.3 Электронная структура фталоцианинов

Электронная структура металлофталоцианинов описана Гоутерманом и коллегами [39,42], подробно обсуждалась Стильманом и Ниоконгом [29]. Так, для металлофталоцианинов ВЗМО (π) является уровень $1a_{1u}(\pi)$, ниже располагается заполненная $1a_{2u}(\pi)$ орбиталь. НСМО (π^*) является уровень $1e_g(\pi^*)$, следующий уровень – $1b_{1u}(\pi^*)$. В электронных спектрах металлофталоцианинов переходы с высших заполненных π -орбиталей $1a_{1u}(\pi)$ и $1a_{2u}(\pi)$ на $1e_g(\pi^*)$ соответствуют Q-полосе (600-750 нм) и полосе Core π - π^* (300-450 нм) [29].

Структура фталоцианинов переходных металлов может существенно отличаться. d -Орбиталь металла может располагаться между ВЗМО (π) и НСМО (π^*) фталоцианинового лиганда, в результате могут наблюдаться переходы, связанные с переносом заряда с лиганда на металл (МЛТЗ) и с лиганда на атом металла (ЛМТЗ) [26] (рис. 15).

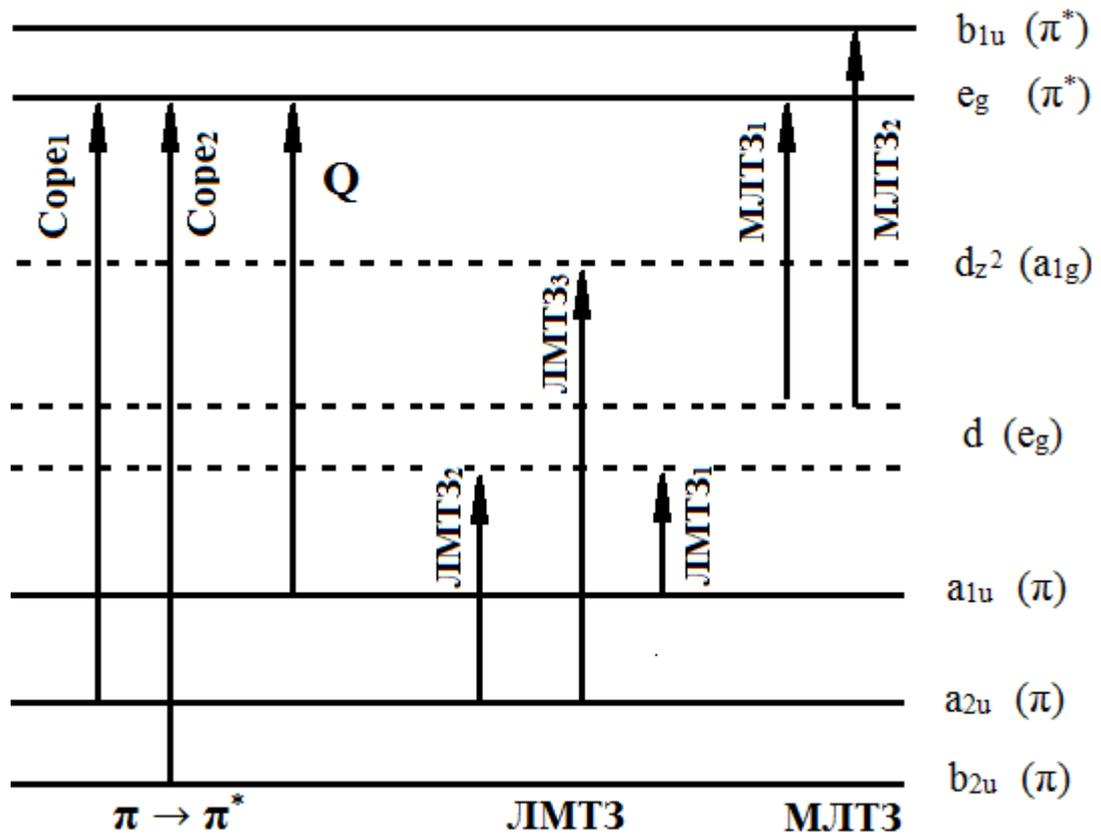


Рис. 15 Схема энергетических уровней и переходов в металлофталоцианинах

2.4 Оптические свойства фталоцианинов

Электронные спектры поглощения фталоцианинов содержат две четко выраженные полосы: Q-полосу в видимой области и более слабую полосу Core в ультрафиолетовом диапазоне. Благодаря сопряженной системе, фталоцианины обладают интенсивным поглощением с коэффициентом экстинкции $10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [10].

Q-полоса соответствует поглощению света и соответственно переходу электрона с ВЗМО, $a_{1u} (\pi)$, на НСМО, $e_g (\pi^*)$. При этом переход с a_{2u} на e_g также приводит к образованию полосы Core [10] (рис. 16)

Q-полоса безметалльного фталоцианина, в отличие от металлофталоцианинов, расщеплена на 2 линии, что связано с разной симметрией металлосодержащих и безметалльных фталоцианинов [10].

На спектр поглощения фталоцианина оказывают влияние центральный атом металла, координирующиеся на него растворители, а также аксиальные лиганды и заместители по периферии [10].

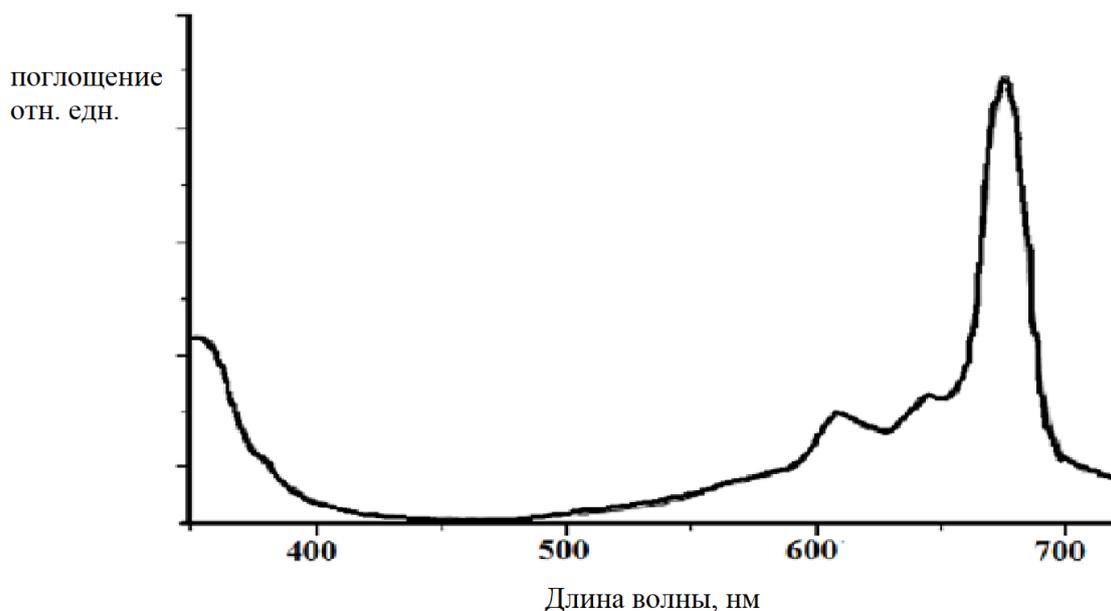


Рис. 16 Типичный спектр поглощения металлофталоцианина

В спектрах фталоцианинов переходных металлов возможно появление дополнительных полос в видимой и ближней ИК-областях, связанных с переносом заряда с металла на лиганд (МЛТЗ) или с лиганда на металл (ЛМТЗ).

Расширение π -системы при линейном аннелировании приводит к дестабилизации граничных орбиталей (особенно ВЗМО). В результате происходит уменьшение ширины энергетической зоны ВЗМО-НСМО, что приводит к батохромному сдвигу на ~ 100 нм при переходе от Рс к нафталоцианину и далее к антракоцианину. Однако, следует отметить, что для нелинейно аннелированных производных (например, фенантрено-

фталоцианина) это правило не выполняется [45]. В спектрах TPyzPA наблюдается сдвиг полос $\text{C}=\text{O}$ и Q -полос в коротковолновую область по сравнению со спектрами Pc , что соответствует увеличению ширины запрещенной зоны. При этом расширение π -системы TPyzPA за счет линейного аннелирования также приводит к батохромному сдвигу полос поглощения [7].

Ик-спектры фталоцианинов тщательно исследованы Кобояши с коллегами. Они описали спектры всех фталоцианинов двухвалентных металлов с симметрией D_{4h} , а также спектр безметалльного фталоцианина с D_{2h} . Показано, что большинство металлофталоцианинов имеют схожие ИК-спектры, понижение симметрии фталоцианина сопровождается усложнением спектра [22, 11].

Полосы, чувствительные к металлу, наблюдаются при 1490 и 1410 cm^{-1} , в зависимости от металла они смещаются в пределах 10 cm^{-1} . Например, в SnPc наблюдаются полосы при 1493 и 1416 cm^{-1} , а в спектре PbPc – при 1484 и 1404 cm^{-1} [15].

Полоса при 3030 cm^{-1} относится к ароматическим валентным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$, полосы при 1610 и 1475 cm^{-1} – к валентным колебаниям углеродного скелета, при 720 cm^{-1} – к плоским поперечным колебаниям связи $\text{C}-\text{H}$. Безметалльный фталоцианин имеет полосу при 3289 cm^{-1} , характерную для валентных колебаний связи $\text{N}-\text{H}$ [41].

2.5 Окислительно-восстановительные свойства фталоцианинов

Значения окислительно-восстановительных потенциалов фталоцианинов варьируются в достаточно широком интервале, однако для большинства соединений первые потенциалы восстановления и окисления отличаются на 1,5 В, что приблизительно соответствует разнице энергий НСМО и ВЗМО (за исключением MPc , центральный атом которых выходит из плоскости макроцикла) [16, 21].

Окислительно-восстановительные потенциалы являются функцией поляризационной силы центрального атома – ze/r (z – заряд атома металла, r – радиус металла, e – заряд электрона). Т.е. восстановление макроцикла протекает легче для более поляризующегося иона металла, а окисление – сложнее. Зависимости первого потенциала от ze/r , полученные для многих МРс ($M=Zn^{2+}$, Mg^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+}) в ДМФА [38], имеют вид:

$$E_{ок}^0 = 1170 - 11,7(ze/r),$$

$$E_{восст}^0 = -385 - 12(ze/r).$$

Следует отметить, что для МРс с атомом металла, который лежит вне фталоцианиновой плоскости, эти уравнения не выполняются. Для таких соединений характерны процессы демеаллирования, что было обнаружено Кадишем с коллегами в процессе электрохимического восстановления РbРс в ДМФА. Они установили, что при восстановлении РbРс в течение нескольких минут после образования моноаниона РbРс(3-) наблюдается осаждение свинца на электроде, а в растворе образовывался безметалльный фталоцианин или его анион-радикал [17].

NiРс и ZnРс в окислительно-восстановительных процессах ведут себя аналогично: восстановление проходит по макроциклу при близких потенциалах с образованием анионных форм от $[M^{2+}Pc^{(3-)}]^-$ до $[M^{2+}Pc^{(6-)}]^{4-}$. ($M=Ni, Zn$). Окисление и восстановление CuРс проходит по макроциклу с образованием форм от $[Cu^{2+}Pc^{(1-)}]^+$ до $[Cu^{2+}Pc^{(5-)}]^{3-}$ при потенциалах, близких к потенциалам NiРс.

Первые два потенциала восстановления фталоцианинов обычно разделены на 0,4-0,5 В. Для электроположительных ионов-комплексообразователей, таких как H^+ и Mg^{2+} , третий потенциал восстановления сдвинут на 0,8 В в отрицательную область. Для более поляризуемых центральных атомов металлов сдвиг меньше: 0,5-0,6 В для Zn^{2+} и еще меньше 0,4 В – для Al^{3+} . Для Ni^{2+} и Cu^{2+} третий потенциал восстановления снижается на 0,8 В. Четвертый потенциал обычно сдвинут на 0,4-0,5 В в отрицательную область [10].

Окислительно-восстановительные свойства фталоцианинов переходных металлов (Mn, Fe, Cr, Ru, Rh, Co), d-орбитали которых располагаются между ВЗМО (π) и НСМО (π^*) фталоцианинового лиганда, отличаются от свойств фталоцианинов металлов основной группы. Так при потенциалах, соответствующих окислению или восстановлению макроцикла, наблюдается протекание реакции по атому металла, а прохождение реакции по макроциклу затрудняется [10].

Фталоцианиновый макроцикл содержит восемь атомов азота. Увеличение числа атомов азота по сравнению с порфириновым макроциклом приводит к существенному усилению акцепторных свойств фталоцианина. Например, первый потенциал восстановления CuTPP равен -1,33 В, в то время как CuPc восстанавливается уже при потенциале - 0,84 В.

Тетрапиразинопорфиразины (TPyzPA) имеют восемь дополнительных атомов азота относительно фталоцианинов, поэтому они обладают более акцепторными свойствами. Первый потенциал восстановления комплексов алкилзамещенных TPyzPA металлов (Cu, Ni, Pt, Pd), которые не участвуют в процессе восстановления, лежит в диапазоне -0,50 – -0,55 В, а второй смещен на ~0.4 В в отрицательную область. При этом первый потенциал окисления TPyzPA сдвинут в положительную сторону более чем на 0,5 В по сравнению с фталоцианинами. Безметалльный октадодецилзамещенный TPyzPA восстанавливается до анион-радикала при потенциале -0.41 В. Первая стадия восстановления $Fe^{2+}TPyzPAEt_8$ проходит при -0.19 В, она соответствует восстановлению атома железа до Fe^I . При потенциале -0.95 В наблюдается образование дианинов состава $[M^I TPyzPA^{(3-)}Et_8]^{2-}$ (M=Fe, Co).

Исследовано влияние аксиальных лигандов на окислительно-восстановительные свойства MРс [2, 43]. Для фталоцианинов непереходных металлов наличие аксиальных лигандов у металла-комплексообразователя значительного влияния на прохождение реакции не оказывает, в то время как для некоторых фталоцианинов переходных

металлов (например, Fe и Co) аксиальные лиганды и даже растворитель существенно влияют на их донорно-акцепторные свойства. Например, восстановление фталоцианина железа(II) до моноаниона $Fe^I Pc$ в диметилсульфоксиде происходит при потенциале $-0,71$ В, а при добавлении имидазола восстановление существенно затрудняется и происходит при $-1,21$ В [19].

2.6 Использование фталоцианинов в промышленности

Фталоцианинам присуща синяя или зеленая окраска. Как уже говорилось ранее, фталоцианины, имеют широкое применение в качестве устойчивых красителей. В последние десятилетия находят применение не только в качестве красителей, их уникальные свойства позволяют использовать их в медицине, нелинейной оптике, электрохромных дисплеях, фото-динамической терапии, фотосенсибилизаторах солнечных батарей и т.д.

2.7 Применение в оптическом устройстве хранения данных

Фталоцианины используются для хранения и извлечения данных на оптических дисках, таких как компакт-диск с возможностью записи (CD-R), DVD, и Blu-ray дисков. CD-R состоит из транс-родительского субстрата (например, поликарбонат), с записывающим слоем из органического красителя (где используются фталоциан), отражающего слоя металла, и защитного слоя смолы. Записывающий слой получают на подложке методом центрифугирования покрытия из раствора, содержащего красители и растворитель, который не растворяет субстрат (например, спирты или алифатические углеводороды). Хранение данных осуществляется путем формирования углубления в слое записи за счет использования лазерного луча (как правило, около 780 нм для CD-R). Лазерный источник излучает интенсивный световой луч, который фокусируется на поверхность. Энергия поглощается молекулами красителя, и небольшая, локализованная область нагревается и

значительно изменяет свою отражающую способность. Записанная информация извлекается путем сканирования поверхности оптического диска с помощью лазерного луча одной и той же длиной волны, но постоянного уровня выходной мощности, который не нагревает поверхность данных. «Луч чтения» отражается обратно. Таким образом, записанные данные получены в виде последовательности таких различий. Прежде всего, следует отметить, что разделение зарядов может быть достигнуто за счет использования красителей и света. Когда краситель облучается, происходит возбуждение электрона. Этот механизм, по существу, такой же, как для полупроводников, где электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости. Они будут быстро рекомбинируют (т.е. краситель вернется в основное состояние). Например, первый шаг в процессе фотосинтеза в растениях включает в себя это явление, в котором хлорофилл, или другие подобные макроциклические соединения, играет роль в качестве красителя. Это явление применимо к воде, расщепление для топливных элементов (искусственный фотосинтез). Или деградация загрязняющих веществ в промышленных сточных водах.

Фталоцианины нашли свое применения в копировальных аппаратах. Фталоцианины содержатся в барабане, как фоторецепторы. Ряд фталоцианинов известен как органические полупроводники p-типа. В темноте они ведут себя как изоляторы, но при облучении становятся полупроводниками.

По существу тот же самый процесс разделения зарядов лежит в основе механизма органической ячейки, состоящей из фотоэлектрического -перехода органических полупроводников, где фталоцианин и соответствующий электронно-акцепторный материал играют роль фоторецептора (p-тип полупроводника). Как фото-возбужденные электроны в фоторецепторе передаются в соседний полупроводниковый слой p-типа через pp-переход, разделение зарядов вызывает электродвижущую силу.

2.8 Синтез фталоцианинов

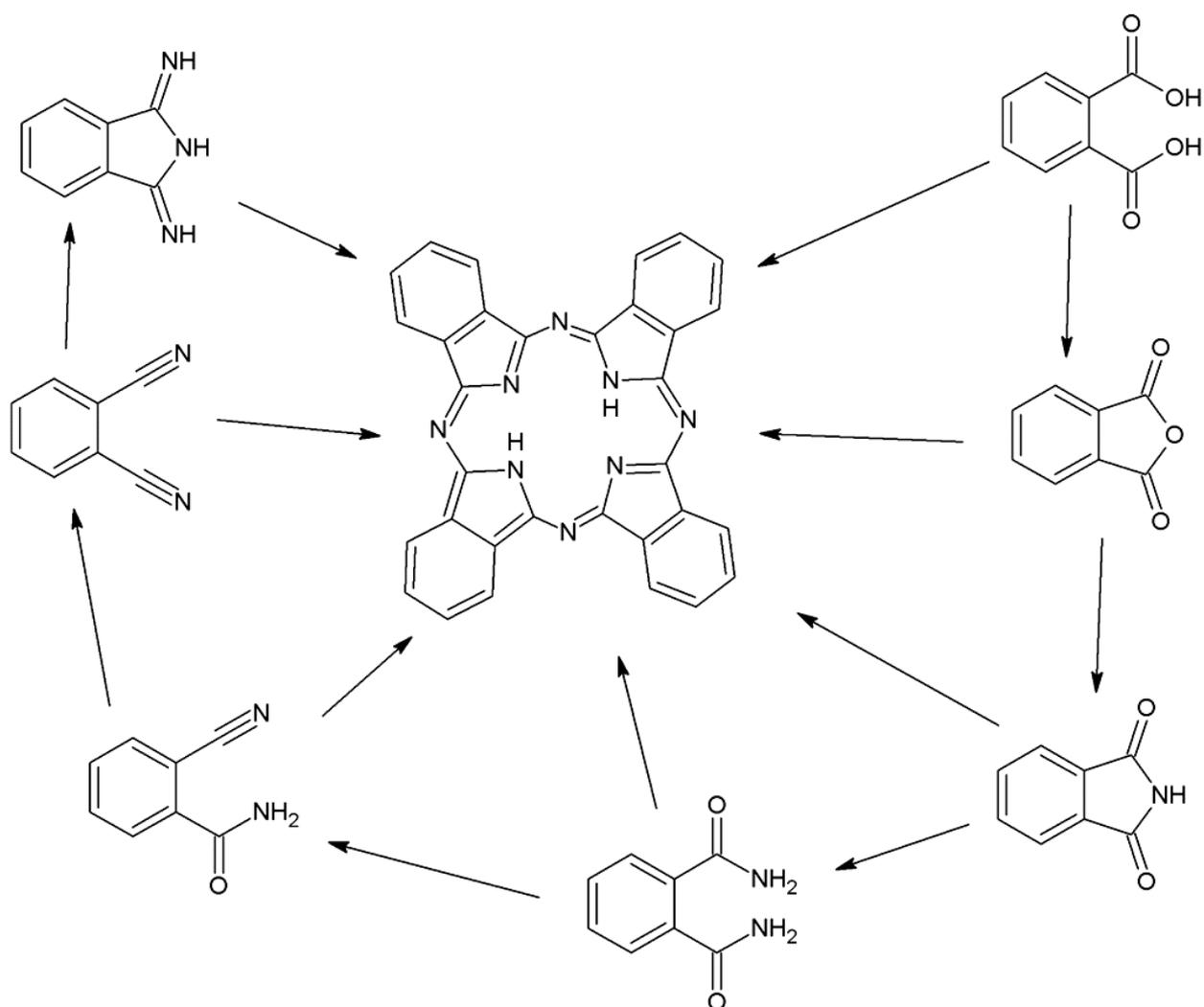


Рис. 17 Прекурсоры

Существует большое количество методов синтеза фталоцианинов. В основном, это циклическая тетрамеризация орто-дизамещенных производных бензола, таких как фталонитрил, фталимид, фталевый ангидрид [34] (рис. 17, 18).

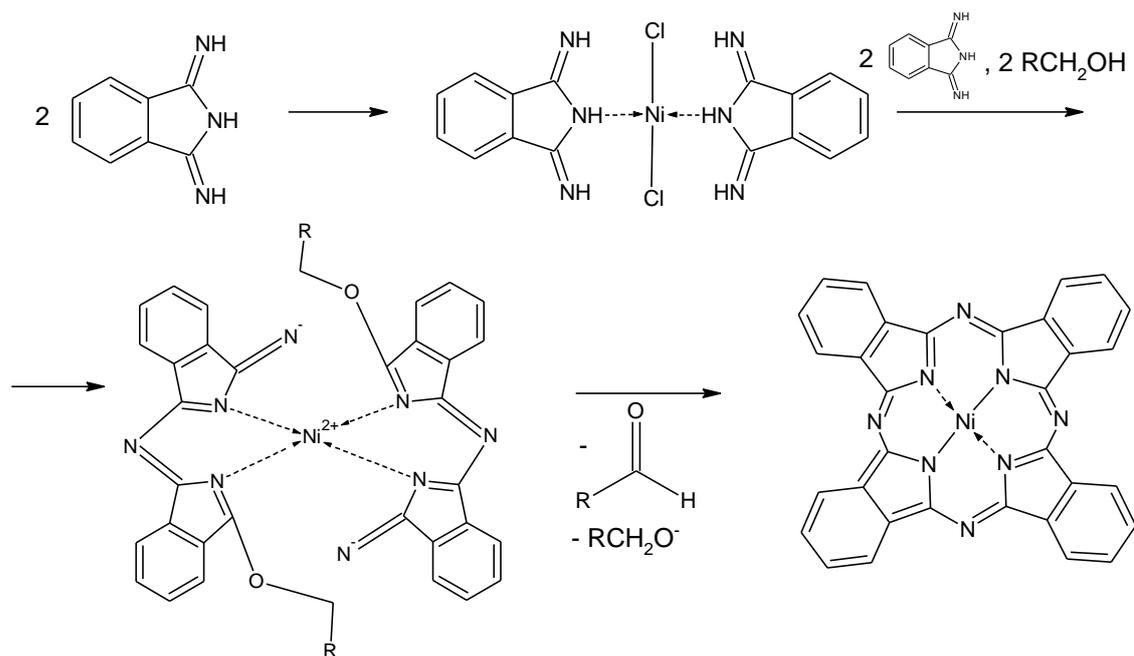


Рис. 18 Механизм образования МРс из 1,3-диаминоизоиндолина при проведении реакции в спирте в присутствии соли металла

Одним из самых распространенных методов синтеза безметаллических фталоцианинов, является взаимодействие фталонитрила с металлическими литием или натрием в пентаноле или других спиртах (при 135°C) (рис 19) с последующим деметаллированием получившего металлофталоцианина концентрированной серной или ледяной уксусной кислотой [19, 28]. При этом достигаются хорошие выходы, а время реакции зачастую занимает меньше 30 мин.

При сплавлении фталонитрила с металлическими магнием или натрием при температуре выше 180°C образуются соответствующие фталоцианины, которые могут быть деметаллированы [28, 33,]. В присутствии восстановителей (например, гидрохинона, тетрагидропиридина), сплавление с фталонитрилом при 180°C в запаянной ампуле приводит к фталоцианину с выходом 43% [44].

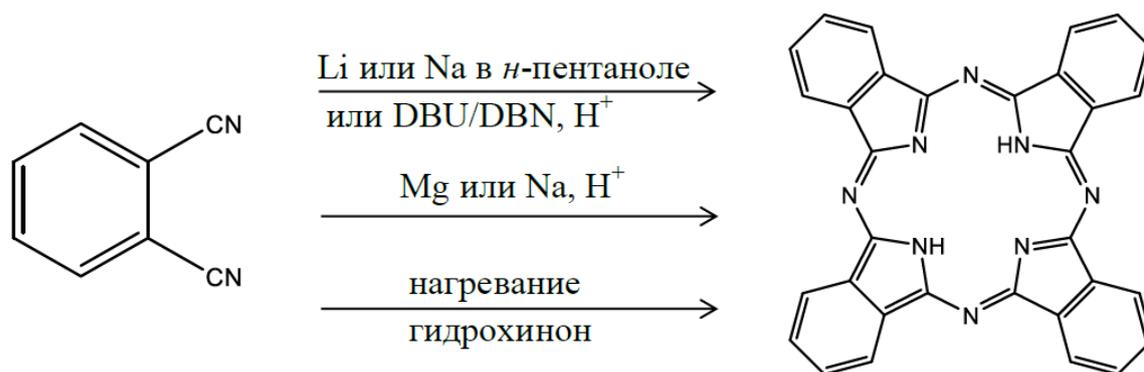


Рис. 19 Синтез безметального фталоцианина на основе фталонитрила.

Металлофталоцианины обычно получают при сплавлении фталодинитрила с галлогенидами металлов, при температуре свыше 180 [18, 32]. Для синтеза наиболее чистых фталоцианинов дихлоридов таких металлов как титана, циркония, гафния, было предложено вводить в систему 2-метилнафталин, легко подвергающийся хлорированию с последующим выводом из системы [7].

Более редким методом получения фталоцианинов металлов является кипчение безметального фталоцианина в хинолине с солью соответствующего металла [23].

Для получения фталоцианинов с расширенной π -системой в качестве прекурсоров применяют соответствующие дицианопроизводные. Металлические комплексы 2,3-нафталоцианина получают реакцией 2,3-дицианонафталина с хлоридами или ацетатами соответствующих металлов, в присутствии молибдата аммония, выходы составляют около 70% [42]. Такие комплексы плохо растворимы в воде и органических растворителях, что существенно затрудняет их получение, идентификацию, в связи с этим большое количество работ направленно на синтез таких соединений с заместителями расположенными по периферии.

Аннелированные производные нафталоцианинов.

Из-за расширения π -системы, приводящее к уменьшению

стабильности, аннелированные производные нафталоцианинов изучены довольно слабо. Выше сказанное приводит к меньшей стабильности и повышенной агрегации таких соединений. Тем не менее, при кипячении соответствующих фталонитрилов с солями или карбонилами металлов в присутствии диазабициклоундецем, получен ряд производных фталоцианинов с расширенной π - системой [19, 31]. Антракоцианины получают реакцией темплатного синтеза на основе соответствующего ангидрида [42], выделить макроцикл на основе динитрила тетрацена не удалось.

Тетрапиразинпорфиразины (TPyzPA) имеют схожую с фталоцианинами структуру, методики синтезов аналогичны, основной метод- циклизация замещенных пиразин-2,3-дикарбонитрилов, последние получают из алифатических соединений – диаминмалеонитрилов (DAMN) и замещенных дикетонов [48]. Условия протекания реакции зависят от заместителей, а также от центрального атома металла. Как правило, электроно-акцепторные заместители повышают реакционную способность дикарбонитрилов и реакция тетрамеризации начинается при нагревании прекурсора, например в хинолине [30], в то время электроно-донорные заместители понижают реакционную способность прекурсоров [49].

Безметалльный тетрапиразинпорфиразин получают нагреванием пиразин-2,3-дикарбонитрила с низкомолекулярными алифатическими алкоксидами. Для получения алкоксидов используют диазабициклоундецен, щелочные или щелочноземельные металлы. Атом металла в последующем легко удаётся удалить кислотой [48]. Тетрапиразинпорфиразин может координировать большинство металлов. Наиболее простым методом синтеза металлических комплексов является металлирование безметалльного комплекса в присутствии соли соответствующего металла. Ещё один способ получения Тетрапиразинпорфиразина - нагревание соответствующих карбонитрилов в высококипящих растворителях в присутствии безводных солей металлов [7].

Выводы по второй главе

Фталоцианины представляют собой очень большой класс макрогетероциклических соединений. Данные соединения довольно долгое время применяются как сине-зеленые красители и пигменты и освоены методики их производства в промышленных масштабах. На сегодняшний день фталоцианины являются неотъемлемой частью при изготовлении светоизлучающих диодов, солнечных ячеек, транзисторов, также нашли свое применение как органические полупроводники. Химическая и термическая стабильность являются важными свойствами, способствующими их быстрому распространению в жизни человека, большинство из них легко образуют упорядоченные тонкие пленки и обладают фотопроводимостью, а также высокой каталитической активностью. На сегодняшний день фталоцианины привлекают внимание как модели фотофизических процессов, материалы для электрохромных дисплеев и среды для оптической регистрации информации. Особенный интерес вызывают проводящие и магнитные свойства фталоцианинов. Освоена большая область, связанная с синтезом и исследованием проводящих и магнитных свойств катион-радикальных солей фталоцианинов, образующихся при их окислении. Проводящие катион-радикальные соединения фталоцианинов получают при химическом или электрохимическом окислении фталоцианинов металлов. Многочисленные исследования показали, что кристаллы катион-радикальных солей обладают металлической проводимостью вплоть до гелиевых температур. При окислении фтало- и нафталоцианинов марганца (II) тетрацианоэтиленом получены соединения с ферро- и ферримагнитным упорядочением спинов.

Совсем недавно были представлены теоретические работы, в которых предсказывается возможность существования металлической проводимости (и даже сверхпроводимости) в соединениях с отрицательно-

заряженными фталоцианинами металлов. Восстановленные металлофталоцианины, как и окисленные металлофталоцианины, должны обладать и довольно интересными магнитными свойствами. Исследование свойств фталоцианинов затрудняется в связи с их плохой растворимостью в органических растворителях. Поэтому восстановленные фталоцианины в кристаллическом виде, получают, как правило, допированием фталоцианинов щелочными металлами. Но такой метод позволяет получать соединения в виде порошков или пленок, что затрудняет их более детальное изучение.

В то же время, возможно, синтез соединений восстановленных металлофталоцианинов может привести к созданию различных материалов с новыми интересными и полезными свойствами.

В связи с этим, необходимы поиск и разработка новых методик для синтеза соединений восстановленных фталоцианинов. Наиболее важным является получение монокристаллов таких соединений, что позволит тщательнее изучить кристаллическую структуру и свойства соединений восстановленных фталоцианинов.

Большой интерес представляют и координационные соединения фталоцианинов с переходными металлами, поскольку координация переходного металла на металлофталоцианин может существенно влиять на его электронную структуру и, соответственно, свойства.

ГЛАВА 3 СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Экспериментальная часть работы состояла из следующих этапов:

1. подготовка оборудования и реактивов.
2. синтез веществ с использованием в качестве нагревательного прибора сушильного шкафа.
3. синтез веществ с использованием СВЧ – печи.
4. подсчет результатов и подведение итогов работы.

В ходе эксперимента были осуществлены синтезы следующих фталоцианинов: CuPc (II), NiPc (II), CoPc (II), LaPc₂.

Синтез комплексов можно проводить сплавлением производных фталевой кислоты с солями металлов (рис 20).

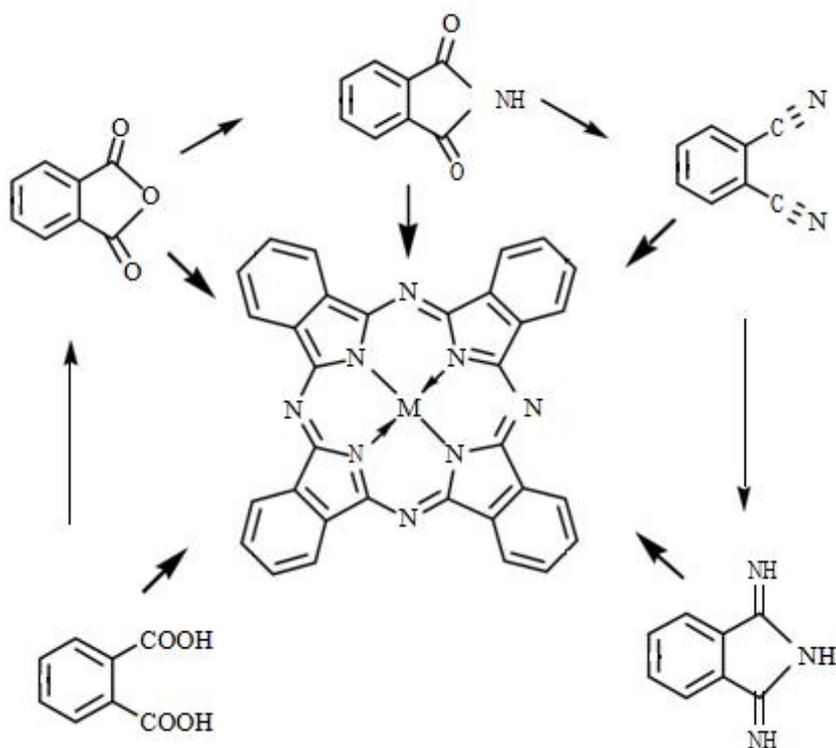


Рис. 20 Прекурсоры для синтеза фталоцианинов

Главным критерием выбора методики синтеза фталоцианинов была доступность прекурсоров и выходы продукта.

В результате анализа научной литературы стало ясно, что наибольшие выходы дают синтезы из фталонитрила и фталевого ангидрида, именно это и повлияло на выбор.

Нагревательными приборами служили сушильный шкаф с верхней температурной границей в 200⁰С и бытовая микроволновая печь мощностью 600 ватт.

3.1 Синтез из фталевого ангидрида

Методика синтеза из фталевого ангидрида дает довольно большие выходы продукта (рис. 21) Методика 1: использование в качестве нагревательного прибора сушильного шкафа, при температуре 180⁰ С, подразумевает под собой нагрев реакционной смеси в течении 5 часов. Выходы продукта лежат в интервале 59 – 82 %.

Методика 2: облучение микроволновым излучателем существенно снижает время нагрева до 3 – 4 минут. В ходе подсчетов результатов было выявлено явное преимущество микроволнового нагрева по сравнению с сушильным шкафом. Скорость реакции увеличилась в 100 раз. Выход продукта лежит в интервале 87 – 95 % (рис. 22)

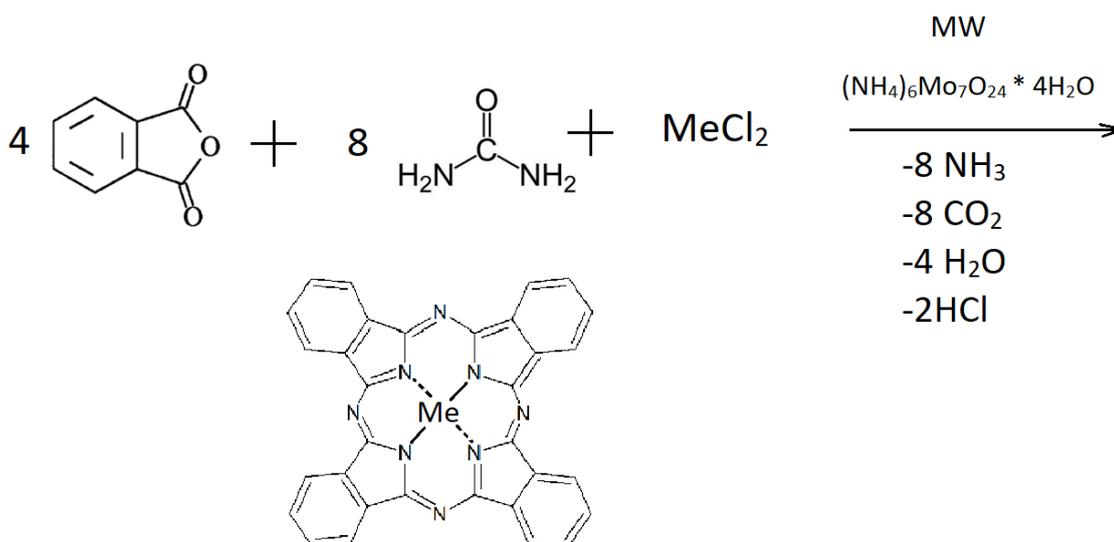


Рис. 21 Реакция образования фталоцианина

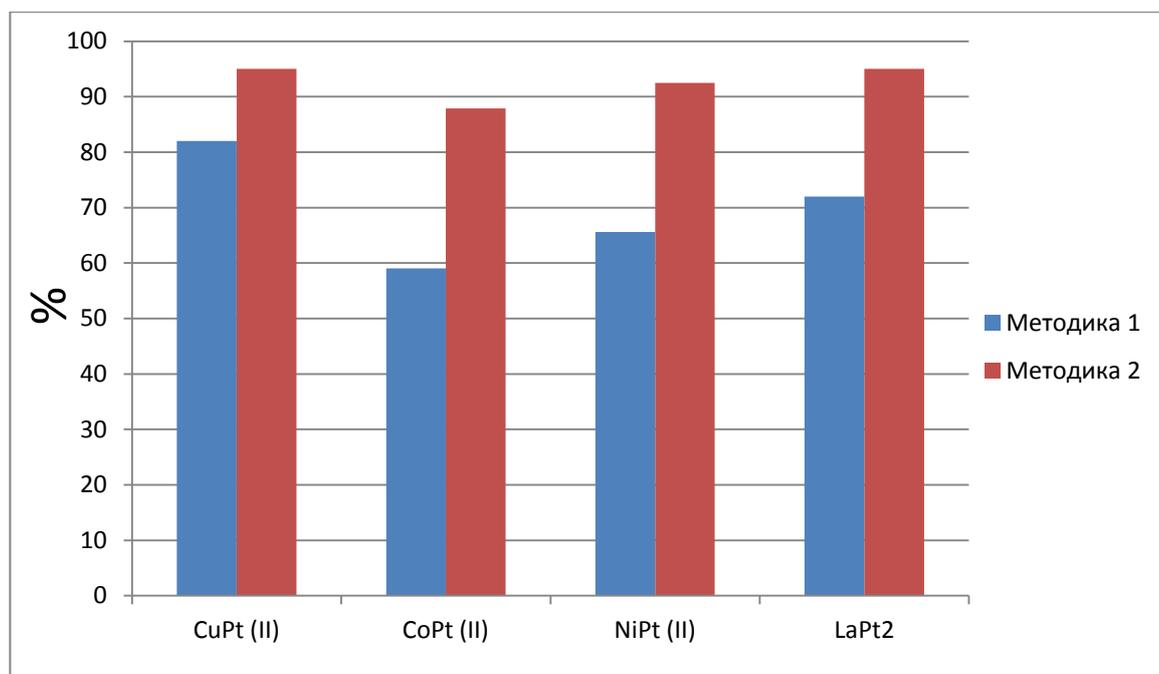


Рис. 22 Выходы продуктов реакции (1)

3.2 Синтез из фталонитрила

2 путь синтеза (рис. 23) показывает не менее впечатляющие результаты. Расчеты выходов продуктов реакции показали, что нагрев в сушильном шкафу при температуре 200 в течении 4 часов дает выходы, лежащие в интервале 76 – 84 %. Нагрев в микроволновой печи, так же как и в случае с фталевым ангидридом, существенно снижает время нагрева до 4 минут и повышает выходы продукта. Интервал 83 – 93 %.

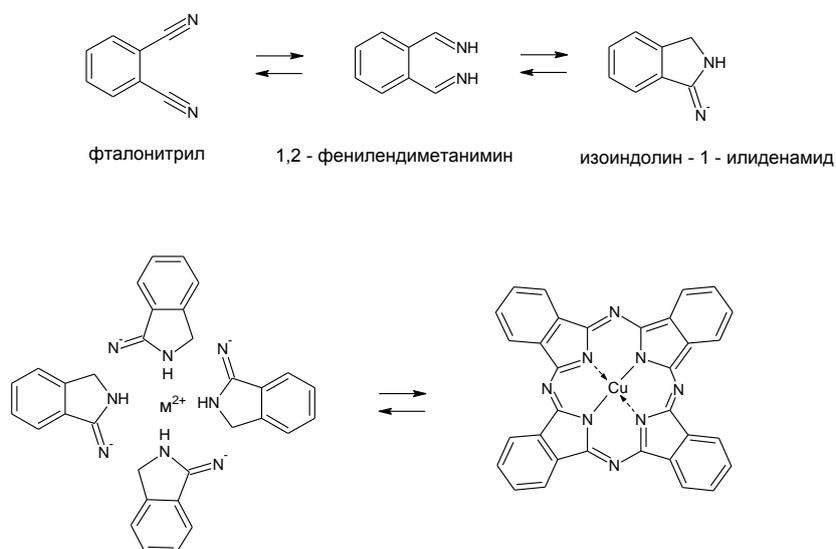


Рис. 23 Замыкание цикла вокруг иона металла

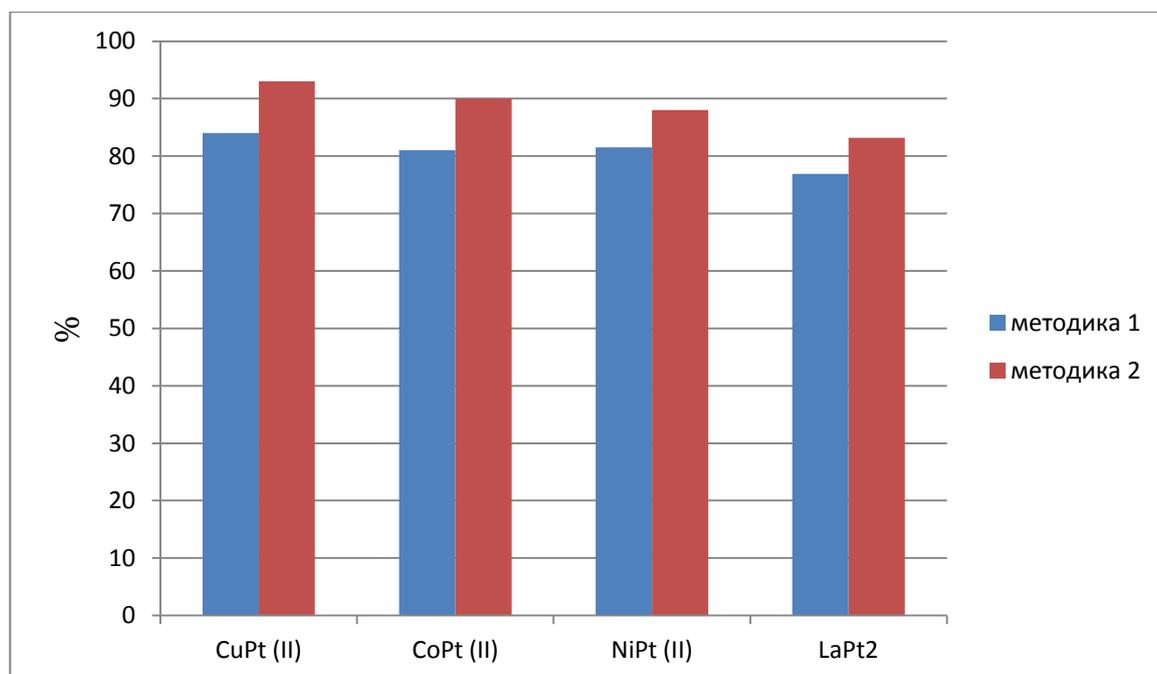


Рис. 24 Выходы продуктов реакции (2)

Из рисунка 24 видно, что, как и в случае с синтезом фталоцианинов из фталевого ангидрида, скорость реакции увеличилась в 60 раз.

Выводы по третьей главе

Различия в скорости реакции между разными способами нагрева объясняется более качественным и объемным нагревом реакционной смеси микроволновым излучателем по сравнению с другими методами нагрева, такими как масляная, песчаная баня, или же как, в данном случае, сушильным шкафом. Итак, применение микроволнового излучения для синтеза органических веществ проходит, как выразился Гернот, под олимпийским девизом «Быстрее, выше, сильнее!». Подавляющее большинство классических органических реакций идущих при повышенной температуре при условии правильного подбора условий (температура или мощность излучения, время, растворитель, катализатор, соотношения и количество вещества реагентов) проходят быстрее и с более высоким выходом.

ГЛАВА 4 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДИК МИКРОВОЛНОВОГО СИНТЕЗА ВО ВНЕУРОЧНОЙ ПРАКТИКЕ

Тема: «Перезтерификация природных масел и жиров низшими спиртами под воздействием микроволнового излучения».

Литературный обзор

В настоящий момент на долю биотопливного сегмента приходится незначительная часть энергетического рынка. Например, в США уровень потребления альтернативного автомобильного горючего составляет всего 4–5 %, приблизительно такой же показатель в Европе. Максимальная удельная цифра представлена в Бразилии, располагающей значительными запасами дешевого растительного сырья. Прогнозные же оценки развития рынка свидетельствуют об однозначном росте биотопливного сегмента при сохранении приоритета за традиционным горючим. К 2030 году в зависимости от региона биотопливо может занять от 10 до 30 % совокупного энергетического потребления. При этом на сегодняшний день около 90 % мирового потребления биотоплива приходится на биоэтанол и биодизельное топливо. Другие альтернативные варианты характеризуются низкой конкурентоспособностью ввиду высокой себе стоимости производства.

В России наиболее интенсивно идут разработки в области производства биодизельного топлива из растительного масличного сырья [1, 4, 5]. Товарное биодизельное топливо может производиться более чем из 50 видов масличных культур. Для получения биодизельного топлива, как свидетельствует мировой и отечественный опыт, можно применять подсолнечное, рапсовое, соевое, хлопковое, льняное, пальмовое, арахисовое и многие другие растительные масла [3], которые при взаимодействии со спиртами образуют с меси сложных эфиров высших алифатических кислот – биодизельное топливо.

При этом среди возможных вариантов реализации реакций переэтерификации растительных масел и этерификации жирных кислот в промышленном производстве, как правило, используются только две технологии получения биодизельного топлива. Первая – по реакции переэтерификации с использованием основного гомогенного катализатора. Вторая – по реакции этерификации с использованием гомогенного кислотного катализатора. В обоих случаях в качестве этерифицирующего агента используется метанол.

Данные технологии можно использовать на линиях производства биодизельного топлива любой производительности и принципа организации процесса. Однако ввиду несовершенства существующих технологий и высокой себестоимости биотоплива экономически выгодными становятся лишь масштабные производства со значительной производительностью, а значит, – большими капиталовложениями. Все эти обстоятельства отрицательно сказываются на формировании биоэнергетического рынка как в РФ, так и за рубежом.

В этой связи особенно актуальным становится проведение исследовательских работ в области технологий получения биотоплива для масштабной коммерческой реализации в рамках малых фермерских хозяйств и локальных теплоэнергетических пунктов. Данный подход позволяет увеличить коммерческую привлекательность и доступность биотопливных технологий. Поэтому в рамках данной работы нами рассматривается новая энерго- и ресурсосберегающая технология получения биодизельного топлива из растительных масел, которая может быть реализована в рамках малых предприятий по производству биотоплива.

Биодизель – это сложные эфиры жирных кислот (ЖК), получаемые обычно переэтерификацией природных масел и жиров низшими спиртами (метанолом, этанолом и др.) в присутствии катализаторов. Глицериды ЖК

при нагревании с нейтральными метиловым или этиловым спиртами даже при кипячении почти не изменяются. Но если к жиру, нагретому примерно до $+80^{\circ}\text{C}$, при хорошем перемешивании прилить двойной объем метилового спирта, в котором растворено немного едкого калия (примерно 0,9 н. раствор), то через несколько минут из образовавшегося раствора глицерин (ГЛ) выделяется в виде отдельной фазы. Анализы показывают, что в спиртовом растворе над слоем ГЛ оказываются метиловые эфиры ЖК исходного жира с небольшим количеством ацилглицеридов. Результаты протекающей при этом реакции можно представить суммарным уравнением (рис 25):

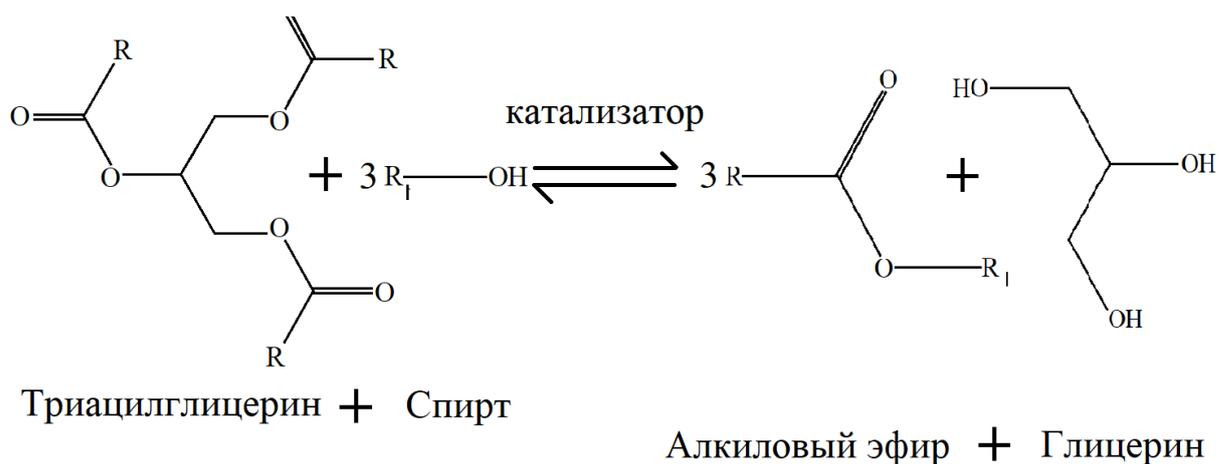


Рис. 25 Суммарное уравнение алкоголиза ТГ со спиртами

Подобно гидролизу алкоголиз триглицеридов (ТГ) протекает в три последовательных стадии (рис. 26):

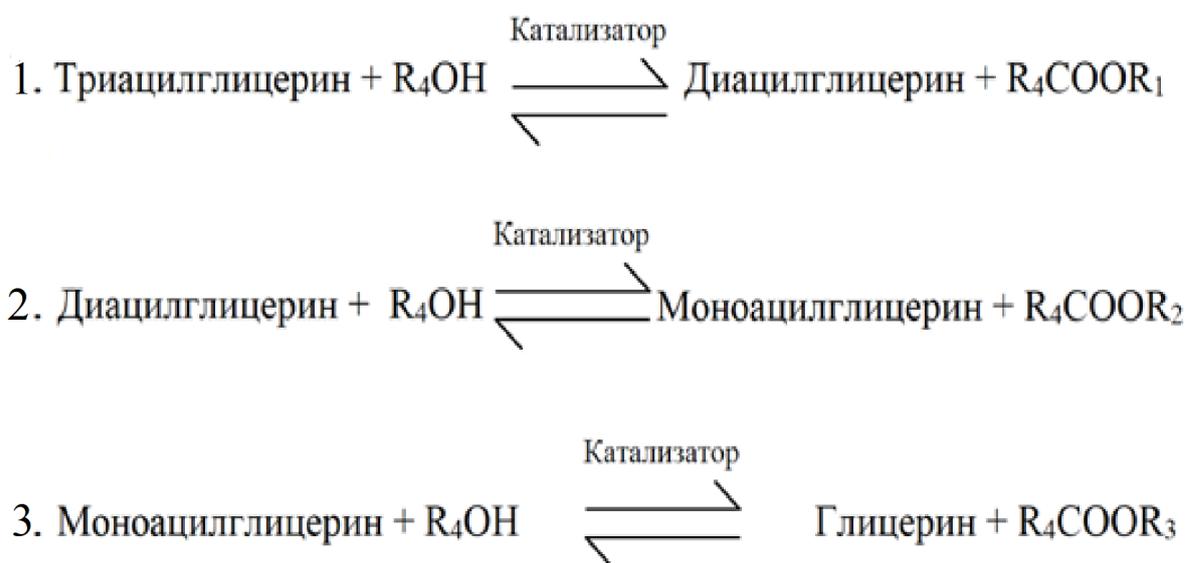


Рис. 26 Стадии алкоголиза триацилглицеридов

Процесс алкоголиза может быть катализируемый кислотами, катализируемый щелочами, проходить с использованием ферментов или без использования катализатора. Без катализатора он протекает крайне медленно даже при температуре + 250°C.

Глубина алкоголиза глицеридов зависит от состава реагирующих эфиров и спирта. В случае алкоголиза ТГ глубина его наибольшая при применении метилового спирта (достигает около 95%). С увеличением молекулярной массы действующего спирта глубина алкоголиза уменьшается, определяясь положением установившегося равновесия. Глубина алкоголиза, например, подсолнечного масла при применении этилового спирта равна 35,3%, а при использовании амилового спирта она составляет всего 11,5%. Равновесие алкоголиза может быть сдвинуто изменением соотношения между количествами ТГ и спирта, или при выведении из зоны реакции одного из образующихся продуктов, например, глицерина (ГЛ).

При использовании метанола наиболее применяемыми параметрами проведения реакции являются: температура 60°C и мольное соотношение

метанол: масло 6:1. Использование других спиртов (этанол и бутанол) требует более высоких температур (75 и 114°C соответственно) для достижения максимального выхода эфиров.

Сама реакция алкоголиза обратима, хотя при получении из масел сложных эфиров жирных кислот протекание обратной реакции маловероятно за счет того, что образовавшийся глицерин не смешивается с продуктами реакции, в результате образуется двухфазная система.

Практическая работа

Тема практической работы: переэтерификация природных масел и жиров низшими спиртами (этиловый спирт), в присутствии катализаторов, под воздействием микроволнового излучения.

Задачи:

Образовательная: изучить методики и осуществить синтез сложных эфиров жирных кислот в микроволновой печи.

Воспитательные: продолжить формирование научно-материалистического мировоззрения.

Развивающая: развивать у учащихся умение наблюдать, сравнивать, анализировать и логически излагать свои мысли.

Тип занятия: практическая работа.

Методы: общий-исследовательский, конкретные-практическая работа.

Опыт 1. Этаноллиз растительного масла

6 г КОН поместить растворить в 100 мл этилового спирта. Из получившегося раствора отобрать 60 мл и поместить в колбу на 100 мл. туда же прилить 10 мл растительного масла. Реакционную смесь тщательно перемешать, затем поместить в микроволновую печь, на среднем уровне мощности, на 6-8 минут. По завершении облучения колбу с реакционной смесью вытащить из печи. Глицерин выделяется в виде отдельной фазы.

Опыт 2 Качественная реакция на сложные эфиры

Реакционную смесь из первого опыта разделить с помощью делительной воронки. Более легкую фазу перелить в пробирку. Прибавить несколько капель фенолфталеина, затем по каплям прибавить 0,5 Н раствора гидроксида калия. Возникшая в начале красная окраска вскоре исчезает. Эта проба на омыление дает положительный результат для сложных эфиров (рис 27).

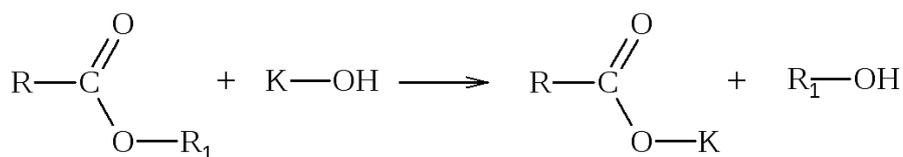


Рис. 27 Гидролиз сложных эфиров

Выводы по четвертой главе

Проектная задача является важным этапом подготовки к занятию проектной деятельностью, которая становится актуальной в связи с введением ФГОС ООО нового поколения. Проектная задача позволяет проверить сформированность у учащихся метапредметных умений и готовность к выполнению проекта, помогает детям научиться определять собственную точку зрения, изучать и анализировать факты, задавать вопросы и давать исчерпывающие ответы. У школьников развиваются навыки в поиске и систематизации нужной информации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование микроволнового оборудования в химической лаборатории способно открыть большие перспективы для ученых, существенно сократив время проведения эксперимента. Так же использование микроволновой печи в школьной практике позволит проводить многочасовые реакции за время одного урока. В связи с малым техническим обеспечением многих школ микроволновые печи заменят дорогостоящее оборудование.

Фталоцианины обладают большим потенциалом. Весь спектр применения этих веществ еще не раскрыт полностью. Сфер деятельности где эти вещества могут быть полезными огромное количество. Также фталоцианины могут быть объектами исследования в связи со схожестью структур с порфиринами.

В ходе работы была подтверждена выдвинутая нами гипотеза. Поставленные задачи были выполнены. В перспективе необходимо продолжать работу по изучению свойств фталоцианинов и методик их синтеза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Девянин С.Н. Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей [Текст] / С.Н. Девянин, В.А. Марков, В.Г. Семенов. – М.: Изд. центр ФГОУ ВПО МГАУ, 2007. – 340 с.
2. Freyer W. Synthese von Metallkomplexen des Tetra-(2,3-anthra)-tetraazaporphins und Vergleich ihrer Elektronenabsorptionsspektren mit denen anderer anellierter Tetraazaporphinsysteme [Текст] / W. Freyer, L. q. Minh // Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly. – 1986. – Т. 117 – № 4 – Р. 475–489.
3. Получение биодизельного топлива: современные тенденции, проблемы и пути их решения [Текст] / С.А. Нагорнов [и др.] // Вопр. соврем. науки и практики. Ун-т им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 10 (24). – С. 55–60.
4. Результаты испытаний и перспективы эксплуатации дизелей на биотопливе [Текст] / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М.: Росинформагротех, 2008. – 133 с.
5. Инновационные технологии производства биотоплива второго поколения [Текст] / В.Ф. Федоренко [и др.]. – М.: Росинформагротех, 2009. – 68 с.
6. Сульман Э.М. Каталитические свойства фталоцианинов металлов в реакциях с участием водорода [Текст] / Э.М.Сульман, Б.В.Романовский // Успехи химии. – 1996. – Т. 65 – С. 659–666.
7. Томачинская Л.А. Синтез фталоцианиновых дихлоридных комплексов титана, циркония и гафния [Текст] / Л.А.Томачинская, В.Я. Черний, С.В. Волкос // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47 – № 2 – С. 254–257.
8. Barrett P.A. 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives [Текст] /

P.A. Barrett, C.E. Dent, R.P. Linstead // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1936. – P. 1719–1736.

9. Braun A. Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid [Текст] / A. Braun, J. Tcherniac // *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. – 1907. – T. 40 – № 2 – P. 2709–2714.

10. Byrne G.T. Phthalocyanines. Part II. The preparation of phthalocyanine and some metallic derivatives from o-cyanobenzamide and phthalimide [Текст] / G. T. Byrne, R. P. Linstead, A. R. Lowe // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1934. – P.1017-1022.

11. Christendat D. Synthesis and characterization of highly soluble hexadecachloro- and hexadecafluorophthalocyanine ruthenium(II) complexes [Текст] / D. Christendat, M.-A. David, S. Morin, A. B. P. Lever, K. M. Kadish, J. Shao // *Journal of porphyrins and phthalocyanines*. – 2005. – T. 9 – № 9 – P. 626–636.

12. Dent C.E. Phthalocyanines. Part IV. Copper phthalocyanines [Текст] / C.E. Dent, R.P. Linstead // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1934. – P. 1027-1031.

13. Dent C.E. Phthalocyanines. Part VI. The structure of the phthalocyanines [Текст] / C. E. Dent, R. P. Linstead, A. R. Lowe // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1934. – P. 1033-1039.

14. Diesbach H. de Quelques sels complexes des o-dinitriles avec le cuivre et la pyridine [Текст] / H. de Diesbach, E. von der Weid // *Helvetica Chimica Acta*. – 1927. – T. 10 – № 1 – P. 886–888.

15. Dini D. Synthesis of axially substituted gallium, indium and thallium phthalocyanines with nonlinear optical properties [Текст] / D. Dini; M. J. F. Calvete, M. Hanack, W. Chen, W. Ji // *Archive for organic chemistry*. – 2006. – № 3 – P. 77–96.

16. Elanwar I.M. Dielectric Properties of Some Semiconducting Phthalocyanine Pigments [Текст] / I. M. Elanwar, M. A. A. El-Ghaffar, O.M. El Nabawy, A.A.F. Zikry // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. – 1998. – T. 37 – № 1. – P. 41–55.

17. El Meray M. Redox properties and demetalation of reduced lead phthalocyanine in dimethylformamide [Текст] / M. El Meray, A. Louati, J. Simon, A. Giraudeau, M. Gross, T. Malinski, K.M. Kadish // *Inorganic Chemistry*. – 1984. – Т. 23. – № 17. – P. 2606–2609.
18. Goedken V.L. Synthesis, reactivity, and x-ray crystal structure of dichloro(phthalocyaninato)titanium(IV) [Текст] / V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares // *Inorganic Chemistry*. – 1985. – Т. 24. – № 7 – P. 991–995.
19. Hanack M. 9,10-Phenanthrenocyaninatoeisen(II) (PhcFe) und axial koordinierte Isocyanid-Komplexe [Текст] / M. Hanack, G. Renz // *Chemische Berichte*. – 1990. – Т. 123. – № 5. – P. 1105–1110.
20. Hohnholz D. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices [Текст] / D. Hohnholz, S. Steinbrecher, M. Hanack // *Journal of Molecular Structure*. – 2000. – Т. 521 – № 1–3. – P. 231–237.
21. Huang J.-D. Halogenated silicon(iv) phthalocyanines with axial poly(ethylene glycol) chains. Synthesis, spectroscopic properties, complexation with bovine serum albumin and in vitro photodynamic activities Dedicated to Prof. Malcolm L. H. Green on the occasion of his retirement, with our warmest congratulations [Текст] / J.-D. Huang, S. Wang, P.-C. Lo, W.-P. Fong, W.-H. Ko, D. K. P. Ng // *New Journal of Chemistry*. – 2004. – Т. 28 – № 3. – P. 348-354.
22. Jones J.G. Fluorinated iron phthalocyanine [Текст] / J. G. Jones, M. V. Twigg // *Inorganic Chemistry*. – 1969. – Т. 8 – № 9 – P. 2018–2019.
23. Joyner R.D. Germanium Phthalocyanines [Текст] / R. D. Joyner, M. E. Kenney // *Journal of the American Chemical Society*. – 1960. – Т. 82 – № 22 – P. 5790–5791.
24. Kadish K.M. The porphyrin handbook [Текст] / K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard. – San Diego: Academic Press, 2003. – V.15-20.
25. Kliesch H. Synthesis of phthalocyanines with one sulfonic acid, carboxylic acid, or amino group [Текст] / H. Kliesch, A. Weitemeyer, S. Müller, D. Wöhrle // *Liebigs Annalen* – 1995. – Т. 1995. – № 7. – P. 1269–1273.

26. Lever A.B.P. Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials [Текст] / A.B.P. Lever, S.R. Pickens, P.C. Minor, S. Licoccia, B.S. Ramaswamy, K. Magnell // Journal of the American Chemical Society. – 1981. – Т. 103. – № 23. – P. 6800–6806.

27. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters [Текст] / R. P. Linstead // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1934. – P. 1016-1017.

28. Linstead R.P. Phthalocyanines. Part III. Preliminary experiments on the preparation of phthalocyanines from phthalonitrile [Текст] / R. P. Linstead, A. R. Lowe // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1934. – P.1022-1027.

29. Leznoff C.C. Phthalocyanines, properties and application Текст / C.C. Leznoff, A.B.P. Lever. – New York: VCH Publishers, 1989-1996. – V. 1-4.

30. Makhseed S. The synthesis of metal-free octaazaphthalocyanine derivatives containing bulky phenoxy substituents to prevent self-association [Текст] / S. Makhseed, F. Ibrahim, C. G. Bezzu, N. B. McKeown // Tetrahedron Letters. – 2007. – Т. 48. – № 41. – P. 7358–7361.

31. Mandal B.K. First synthesis of 5 [helicene] fused phthalocyanines: exceptional solubilities and long Q-band absorptions [Текст] / B. K. Mandal, T. Sooksimuang // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. – 2002. – Т. 6 – № 1. – P. 66–72.

32. Müuhl P. Die Herstellung von Phthalocyaninen des Zirkoniums und Hafniums [Текст] / P. Müuhl // Zeitschrift für Chemie. – 2010. – Т. 7. – № 9. – P. 352–353.

33. Metz J. Synthesis and properties of substituted (phthalocyaninato)-iron and -cobalt compounds and their pyridine adducts [Текст] / J. Metz, O. Schneider, M. Hanack // Inorganic Chemistry. – 1984. – Т. 23. – № 8. – P. 1065–1071.

34. Nemykin V.A. Synthesis of substituted phthalocyanines [Текст] / V. N. Nemykin, E. A. Lukyanets // Archive for organic chemistry. – 2010. – № 1. – P. 130–208.
35. Riou M.T. The rare earth substitution effect on the electrochemistry of diphthalocyanine films in contact with an acidic aqueous medium [Текст] / M. T. Riou, C. Clarisse // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1988. – Т. 249 – № 1–2. – P. 181–190.
36. Robertson J.M. 255. An X-ray study of the phthalocyanines. Part II. Quantitative structure determination of the metal-free compound [Текст] / J.M. Robertson // Journal of the Chemical Society (Resumed). – 1936. – P. 1195-1209.
37. Robertson J. Nonlinear refractive beam shaping by an organic nonlinear absorber [Текст] / J. Robertson, A. Smith, J. Duignan, P. Milsom, G. Bourhill // Applied Physics Letters. – 2001. – Т. 78 – № 9. – P. 1183-1185.
38. Stymne B.A spectroscopic study of the complexation of phthalocyanines with water, ethanol and phenol [Текст] / B. Stymne, F.X. Sauvage, G. Wettermark // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. – 1979. – Т. 35. – № 10. – P. 1195–1201.
39. Schaffer A.M. Porphyrins XXV. Extended Huckel calculations on location and spectral effects of free base protons [Текст] / A.M. Schaffer, M. Gouterman // Theoretica Chimica Acta. – 1972. – Т. 25. – № 1. – P. 62–82.
40. Schlettwein D. Reversible reduction and reoxidation of thin films of tetrapyrazinotetraazaporphyrines [Текст] / D. Schlettwein, D. Wöhrle, N.I. Jäger // Journal of the electrochemical society. – 1989. – V. 136 – № 10. – P. 2882–2886.
41. Shigemitsu, M. Syntheses of chlorinated copper phthalocyanines from chlorophthalic anhydrides [Текст] / M. Shigemitsu // Bulletin of the chemical society of Japan. – 1959. – Т. 32. – № 7. – P. 691–693.
42. Schaffer A.M. Porphyrins XXVIII. Extended Huckel calculations on metal phthalocyanines and tetrazaporphins [Текст] / A.M. Schaffer,

M. Gouterman, E.R. Davidson // *Theoretica Chimica Acta*. – 1973. – T. 30. – № 1. – P. 9–30.

43. Shigehara K. Electric and electrochemical properties of octakis-substituted metallophthalocyanines with donor or acceptor groups [Текст] / K. Shigehara, M. Takizawa, K. Takeda // *Synthetic Metals*. – 1995. – T. 71. – № 1–3. – P. 2303–2304.

44. Snow A.W. Syntheses and characterization of heteroatom-bridged metal-free phthalocyanine network polymers and model compounds [Текст] / A.W. Snow, J.R. Griffith, N.P. Marullo // *Macromolecules* – 1984. – T. 17 – № 8. – P. 1614–1624.

45. Wöhrle D. Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases [Текст] / D. Wöhrle, G. Schnurpfeil, G. Knothe // *Dyes and Pigments*. – 1992. – V. 18 – № 2. – P. 91–102.

46. Xue J. 4.2% efficient organic photovoltaic cells with low series resistances [Текст] / J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest // *Applied Physics Letters*. – 2004. – T. 84. – № 16. – P.3013-3015.

47. Xue J. Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions [Текст] / J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest // *Applied Physics Letters*. – 2004. – T. 85. – № 23. – P. 5757-5759.

48. Zimcik P. Azaphthalocyanines Containing Pyrazine Rings with Focus on the Alkylheteroatom, Aryl and Heteroaryl Substitution and Properties Important in Photodynamic Therapy [Текст] / P. Zimcik, V. Novakova, M. Miletin, K. Kopecky // *Macroheterocycles*. – 2008. – T. 1. – № 1. – P. 21–29.

49. Zimcik P. Synthesis and comparison of photodynamic activity of alkylheteroatom substituted azaphthalocyanines [Текст] / P. Zimcik, M. Miletin, M. Kostka, J. Schwarz, Z. Musil, K. Kopecky // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2004. – T. 163 – № 1–2. – P. 21–28.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Синтез металлфталоцианинов с использованием 1,2 – дицианобензола, под воздействие микроволнового излучения

ВНИМАНИЕ! Выполните все процедуры при включенном вытяжном шкафу, носить соответствующие одноразовые перчатки и защитные очки.

Оборудование: бытовая микроволновая печь 600 ватт, реакционная колба, стеклянная воронка.

Реактивы: 1,2-дицианобензол 1,54 г - 12 ммоль токсичен, токсичен при вдыхании, при контакте с кожей и при проглатывании.

Хлорид соответствующего металла - 42 г, 2,5 ммоль вред при проглатывании или вдыхании, попадании в глаза, дыхательные пути, длительный контакт может привести к системному отравлению.

Метод :

1. 1,2 – дицианобензол и хлорид металла растереть в ступке. Поместить смесь веществ в реакционный сосуд.
2. Реакционный сосуд поместить в микроволновый реактор.
3. Вращение проводить в течении 4 минут.
4. Полученную фиолетовую, пористую массу прокипятить с разбавленным раствором соляной кислоты. Отфильтровать на складчатом фильтре, промыть этиловым спиртом, горячей водой.
5. Просушить в сушильном шкафу при температуре 80⁰ С.
6. Выход продукта 93%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Синтез металлфталоианинов с использованием фталевого ангидрида под воздействием микроволнового излучения

ВНИМАНИЕ! Выполните все процедуры при включенном вытяжном шкафу, носить соответствующие одноразовые перчатки и защитные очки.

Оборудование: бытовая микроволновая печь 600 ватт, реакционная колба, стеклянная воронка.

Реактивы:

1. фталевый ангидрид 1,49 г, 10 ммоль
2. Мочевина 1,2 г, 20 ммоль
3. Хлорид металла (II) 0,42 г, 2,5 ммоль,
4. Молибденовокислый аммоний 0,47 г, 2,0 ммоль

Методика:

1. Необходимые реактивы, в количествах указанных по методике, растереть в ступке. Перенести в реакционную колбу
2. Реакционную колбу поместить в микроволновый излучатель.
3. Вращение проводить в течении 3 минут
4. Полученную фиолетовую массу прокипятить с разбавленным раствором соляной кислоты, затем отфильтровать через складчатый фильтр, промыть этиловым спиртом, затем горячей водой.
5. Просушить в сушильном шкафу при температуре 80⁰ С.
6. Выход продукта 95%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Синтез металлфталоцианинов с использованием 1,2 – дицианобензола с использованием сушильного шкафа при температуре 200⁰С

ВНИМАНИЕ! Выполните все процедуры при включенном вытяжном шкафу, носить соответствующие одноразовые перчатки и защитные очки.

Оборудование: сушильный шкаф с верхней температурной границей 200⁰С, реакционная колба, стеклянная воронка.

Реактивы: 1,2-дицианобензол 1,54 г - 12 ммоль токсичен, токсичен при вдыхании, при контакте с кожей и при проглатывании.

Хлорид соответствующего металла - 42 г, 2,5 ммоль - вред при проглатывании или вдыхании, попадании в глаза, дыхательные пути, длительный контакт может привести к системному отравлению.

Методика:

1. 1,2 – дицианобензол и хлорид металла растереть в ступке. Поместить смесь веществ в реакционный сосуд.
2. Реакционный сосуд поместить в микроволновый реактор.
3. Нагревать в течении 4 часов при температуре 200⁰С.
4. Полученную фиолетовую, пористую массу прокипятить с разбавленным раствором соляной кислоты. Отфильтровать на складчатом фильтре, промыть этиловым спиртом, горячей водой.
5. Просушить в сушильном шкафу при температуре 80⁰С.
6. Выход продукта 93%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Синтез металлфталоанинов с использованием фталевого ангидрида с использованием сушильного шкафа при температуре 180 °С

ВНИМАНИЕ! Выполните все процедуры при включенном вытяжном шкафу, носить соответствующие одноразовые перчатки и защитные очки.

Оборудование: сушильный шкаф с верхней температурной границей 200 °С, реакционная колба, стеклянная воронка.

Реактивы:

1. Фталевый ангидрид 1,49 г, 10 ммоль
2. Мочевина 1,2 г, 20 ммоль
3. Хлорид металла (II) 0,42 г, 2,5 ммоль,
4. Молибденовокислый аммоний 0,47 г, 2,0 ммоль

Методика:

1. Необходимые реактивы, в количествах указанных по методике, растереть в ступке. Перенести в реакционную колбу
2. Реакционную колбу поместить в микроволновый излучатель.
3. Нагревать реакционную смесь в течении 5 часов
4. Полученную фиолетовую массу прокипятить с разбавленным раствором соляной кислоты, затем отфильтровать через складчатый фильтр, промыть этиловым спиртом, затем горячей водой.
5. Просушить в сушильном шкафу при температуре 80° С.
6. Выход продукта 95%.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Синтез фталимида

В колбу на 250 мл, погруженную в охлаждающую смесь из льда и соли и снабженную эффективной мешалкой и капельной воронкой (рис. 28), поместить 32 мл водного аммиака (около 25%). К этому раствору прибавить по каплям при быстром перемешивании 18 мл хлорангидрида фталевой кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 15°C и чтобы выделение белых паров (главным образом хлористого аммония) не стало слишком бурным. Перемешивание продолжают в течении еще 1 часа после того, как будет закончено прибавление хлорангидрида.

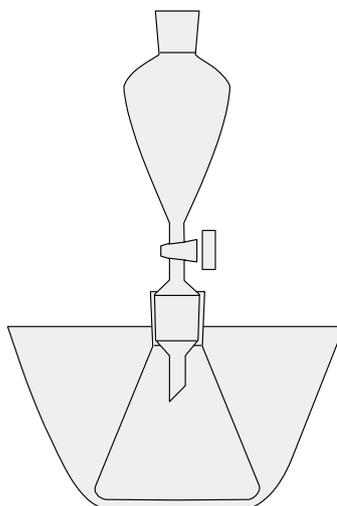


Рис. 28 Прибор для синтеза фталимида

Смесь выпаривают досуха в выпарительной чашке. Сухой остаток хлористого аммония и фталамида кипятят в течении 10 минут с 20 мл этилацетата и кипящий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр. Остаток на фильтре 2 раза экстрагируют таким же образом этилацетатом. Соединенные вместе вытяжки охлаждают до 0°C и выделившиеся кристаллы амида отфильтровывают. Фильтрат упаривают, охлаждают и получают вторую порцию амида. Обе порции амида сначала сушат 3 часа при 70°C , затем в вакуум-эксикаторе. Выход вещества, имеющего вид бесцветных игл, составляет 16,4 г (80%). Температура плавления $127 - 129^{\circ}\text{C}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Синтез фталонитрила

В круглодонную колбу на 100, снабженную обратным холодильником (рис 29), поместите 16,4 фталамида и 58 мл. уксусного ангидрида. Перемешивать в течение 5-6 часов. По истечении времени перемешивания добавить 120 мл воды, для гидролиза уксусного ангидрида. Смесь охладить, добавить гидроксид натрия. Выпавший осадок отфильтровать на водоструйном насосе, промыть водой и сушить при 100°C . Провести перекристаллизацию из бензола. Температура плавления чистого фталонитрила 141°C . Выход 11,5 г.

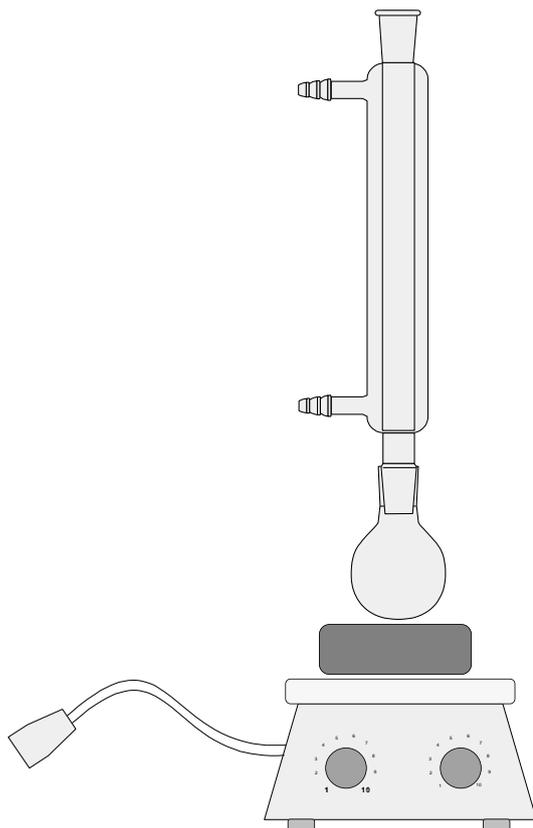


Рис. 29 прибор для синтеза фталонитрила

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Выходы продуктов реакции согласно методике синтеза из фталевого ангидрида

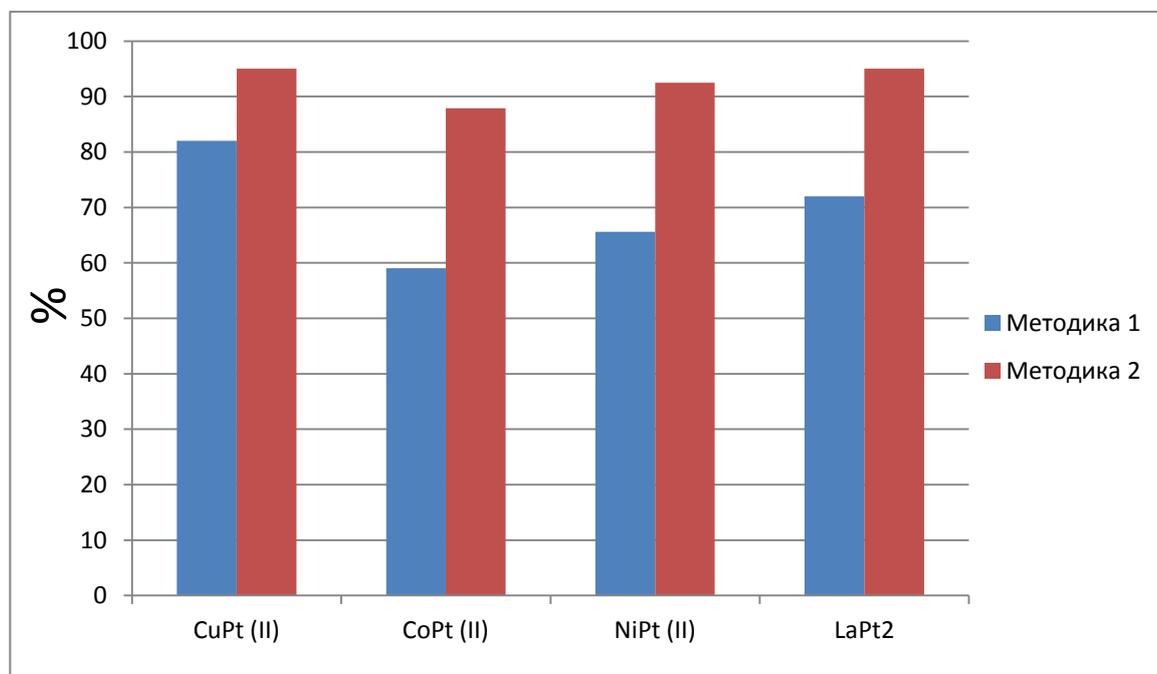
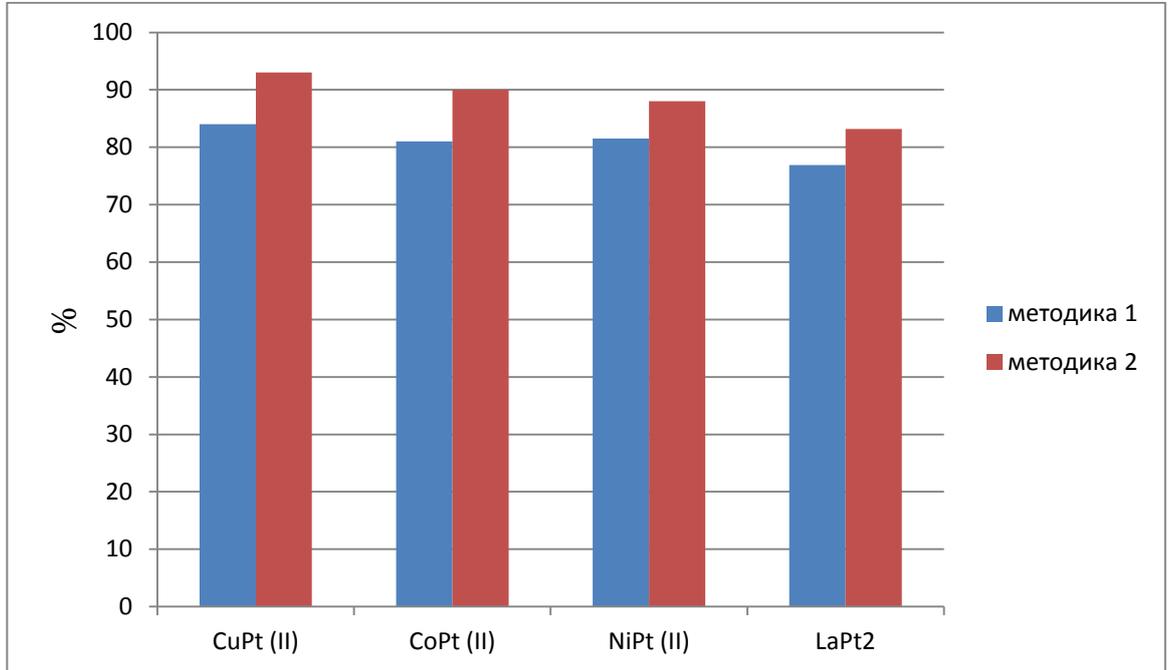


Рис. 23 Выходы продуктов реакции

ПРИЛОЖЕНИЕ 8**Выходы продуктов реакции согласно методике синтеза из
фталонитрила****Рис. 24** Выходы продуктов реакции

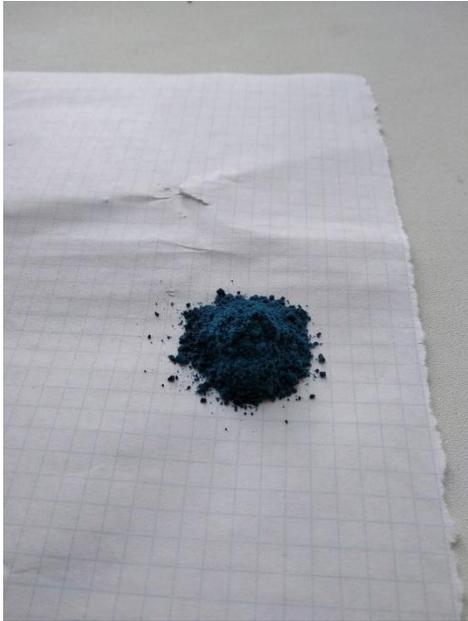
ПРИЛОЖЕНИЕ 9**Синтезированные продукты и качественная реакция на фталоцианины**

Рис. 30 Фталоцианин меди

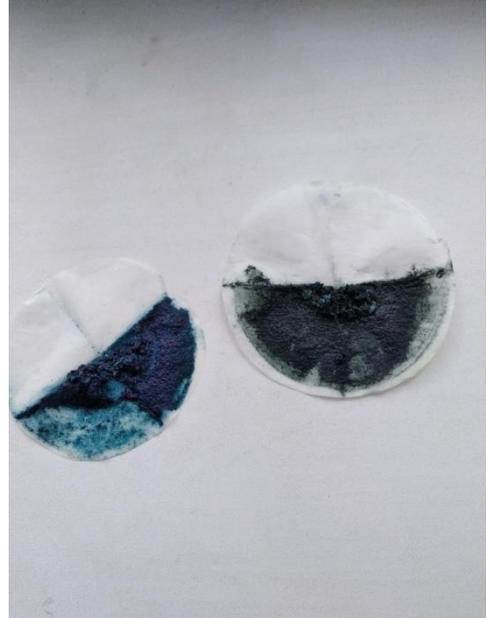
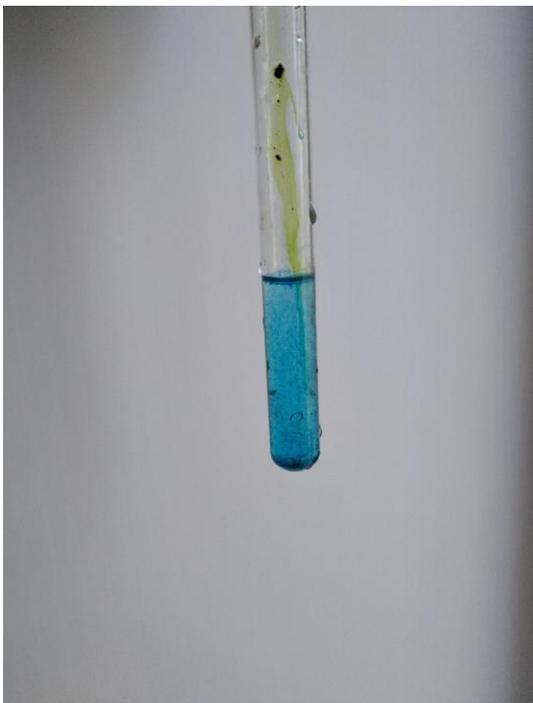
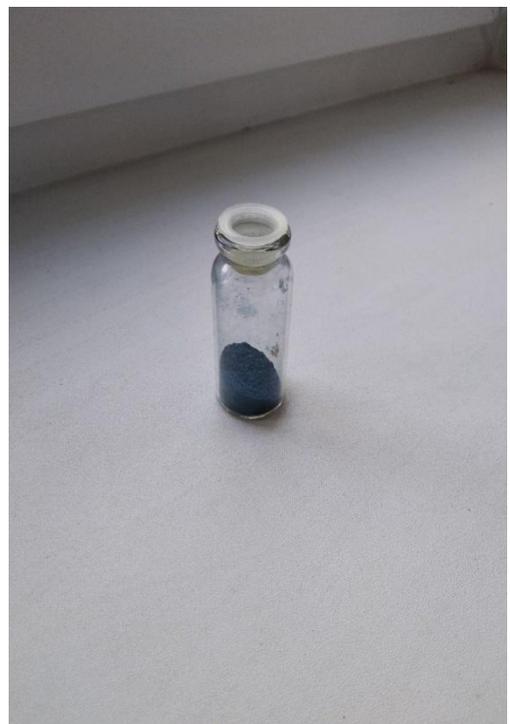
Рис. 31 Фталоцианины
никеля и лантанаРис. 32 Качественная реакция
на фталоцианины

Рис. 33. Фталоцианин кобальта

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

Таблица 7

Синтез фталоцианина меди (II) из фталевого ангидрида

№ опыта	Время, мин.	Мощность Малая – 150 Вт Средняя – 300Вт Высокая – 600Вт	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	10
3	1	Высокая	12
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	60
6	2	Высокая	84
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	95
9	3	Высокая	Обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	Частичное обугливание реагентов
12	4	Высокая	Обугливание реагентов
13	5	Малая	Синтез не эффективен
14	5	Средняя	Обугливание реагентов
15	5	Высокая	Обугливание реагентов
16	6	Малая	Синтез не эффективен
17	6	Средняя	Обугливание реагентов
18	6	Высокая	Обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Таблица 8

Синтез фталоцианина меди (II) из фталонитрила

№ опыта	Время, мин	Мощность, Ватт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	Синтез не эффективен
3	1	Высокая	15
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	69
6	2	Высокая	75
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	80
9	3	Высокая	82
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	84
12	4	Высокая	Частичное обугливание реагентов
13	5	Малая	Синтез не эффективен
14	5	Средняя	Обугливание реагентов
15	5	Высокая	Обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

Таблица 9

Синтез фталоцианина кобальта (II) из фталевого ангидрида

№ опыта	Время, мин	Мощность, Вт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	39
3	1	Высокая	50
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	73
6	2	Высокая	80
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	88
9	3	Высокая	Частичное обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	Частичное обугливание реагентов
12	4	Высокая	Обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

Таблица 10

Синтез фалоцианина кобальта (II) с использованием фталонитрила

№ опыта	Время, мин	Мощность, Вт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	Синтез не эффективен
3	1	Высокая	10
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	56
6	2	Высокая	72
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	83
9	3	Высокая	Частичное обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	90
12	4	Высокая	Частичное обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

Таблица 11

Синтез фталоцианина никеля (II) с использованием фталевого ангидрида

№ опыта	Время, мин	Мощность, Вт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	30
3	1	Высокая	43
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	63
6	2	Высокая	84
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	92
9	3	Высокая	Частичное обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	Частичное обугливание реагентов
12	4	Высокая	Обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

Таблица 12

Синтез фталоцианина никеля (II) с использованием фталонитрила

№ опыта	Время, мин	Мощность, Вт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	Синтез не эффективен
3	1	Высокая	10
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	30
6	2	Высокая	59
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	76
9	3	Высокая	Частичное обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	88
12	4	Высокая	Частичное обугливание реагентов
13	5	Малая	Синтез не эффективен
14	5	Средняя	Обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 16

Таблица 13

Синтез фталоцианина лантана (III) с использованием фталонитрила

№ опыта	Время, мин	Мощность, Вт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	Синтез не эффективен
3	1	Высокая	20
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	52
6	2	Высокая	70
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	79
9	3	Высокая	Частичное обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	83
12	4	Высокая	Частичное обугливание реагентов
13	5	Малая	Синтез не эффективен
14	5	Средняя	Обугливание реагентов
15	5	Высокая	Обугливание реагентов

ПРИЛОЖЕНИЕ 17

Таблица 14

Синтез фталоцианина лантана (III) с использованием фталевого ангидрида

№ опыта	Время, мин	Мощность, Вт Малая – 150 Средняя – 300 Высокая - 600	Выход, %
1	1	Малая	Синтез не эффективен
2	1	Средняя	25
3	1	Высокая	50
4	2	Малая	Синтез не эффективен
5	2	Средняя	71
6	2	Высокая	86
7	3	Малая	Синтез не эффективен
8	3	Средняя	95
9	3	Высокая	Частичное обугливание реагентов
10	4	Малая	Синтез не эффективен
11	4	Средняя	Частичное обугливание реагентов
12	4	Высокая	Обугливание реагентов