

МЕТАЛОКОМПЛЕКСНИЙ КАТАЛІЗ ДЕЯКИХ КОМПОНЕНТІВ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

© В.П. Шапкін¹, О.В. Мороз²

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського Національного університету ім. В. Даля, 93009, м. Рубіжне Луганської обл., вул. Володарського, 31, Україна

¹Шапкін Володимир Петрович, канд. хім. наук, доц. кафедри технології органічних речовин, email: moroz_olg@mail.ru²Мороз Олексій Валерійович, канд. техн. наук, асистент кафедри технології органічних речовин, email: moroz_olg@mail.ru

Досліджено каталітичне окислення 3-гідрокситіонафтенів, отриманих з кам'яновугільної смоли, до тіоіндігоїдних барвників; вивчені морфологія, кристалічні структури та колористичні характеристики частинок синтезованих пігментів. Розроблено технологію синтезу барвника тіоіндіго червоно-коричневого Ж і на його основі кубозоля червоно-коричневого Ж з нафталінової фракції коксохімічної смоли. Вивчені колористичні властивості отриманих тіоіндігоїдних барвників. Вивчена реакція етилювання карбазолу в реакційному середовищі «хлорбензен:концентрований водний розчин лузгу (45-50 % KOH або NaOH)» у присутності каталізаторів міжфазного переносу. Показана їх висока ефективність. Вивчений вплив лужного агента, каталізаторів міжфазного переносу, ряду етилюючих агентів на швидкість реакції.

Ключові слова: компоненти кам'яновугільної смоли, синтез, органічні барвники, пігменти.

Відомо [1-3], що хімічний склад кам'яновугільних смол (КВС) дуже складний, більшість речовин, що входять в нього, не завжди піддаються ідентифікації методами хімічного аналізу [4]. Особливо це відноситься до найбільш високомолекулярних поліциклічних компонентів КВС. Тому в практиці коксохімії і суміжних галузях прийнято характеризувати КВС за здатністю компонентів розчинятися в органічних розчинниках.

У статті наводяться результати дослідження синтезу методом металокомплексного каталізу органічних барвників і пігментів із поліциклічних напівпродуктів і компонентів, виділених з коксохімічної смоли.

Дослідження каталітичного окиснення 3-гідрокситіонафтенів, отриманих з коксохімічної смоли, до тіоіндігоїдних барвників.

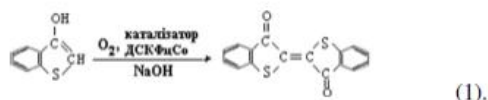
Розвиток хімії проміжних продуктів для синтезу барвників базується на основі давно відомих класичних реакцій ароматичних сполук. В той же час сучасні технологічні методи синтезу, у тому числі із застосуванням каталізу, не знайшли ще широкого застосування в цій області. У зв'язку з цим актуальними є дослідження щодо можливості використання металокомплексного і міжфазного каталізу (МФК) в синтезі проміжних продуктів, органічних барвників і високоміцних пігментів [5-9].

Існуючі методи окислення 3-гідрокситіонафтенів до тіоіндігоїдних барвників засновані на застосуванні як окисників тетрасульфіду або кисню повітря у присутності солей металів змінної валентності (Cu, Mn). Ці методи мають ряд недоліків: велику кількість сірковмісних стічних вод, тривалість стадії окиснення, необхідність проведення після синтезу додаткової стадії очистки отримуваних барвників від оксидів металів. Спроби провести каталітичне окиснення органічних сполук до цільових продуктів з вищою мірою окиснення атома карбону не призвели до позитивних результатів. Тому пошук універсального і екологічно нешкідливого способу окиснення 3-гідрокситіонафтенів досі є актуальним.

Публікації, що з'явилися в кінці 70-х років минулого сторіччя щодо МФК металопорфіринами, зокрема, застосуванням дисульфокислоти фталоціаніну кобальту (ДСКФцСо) в реакції окиснення органічних сполук молекулярним киснем і іншими окисниками, зумовили вибір напрямку досліджень щодо окиснювальної деструкції різних неорганічних і органічних сполук.

В процесі досліджень показана каталітична активність ДСКФцСо в реакції окиснення 3-гідрокситіонафтенів до тіоіндігоїдних барвників (яскраво-рожевого Ж, рожевого 2С, яскраво-червоного Ж, червоного С, оранжевого КХ, червоно-фіолетового С, червоно-коричневого Ж), яка проходить з утворенням подвійного зв'язку С=C з виходом кінцевого продукту 90-95 %.

На прикладі окиснення гідрокситіонафтену до тіюіндиго червоного С показана вища каталітична активність ДСКФцСо в порівнянні з солями металів змінної валентності (CuSO_4). Завдяки високій активності ДСКФцСо, проходження реакції окислення можливе в гомогенному середовищі за схемою:



Можна передбачити, що молекулярний кисень, координуючись на іони SO^{+3} фталоціаніну кобальту, утворює комплекс з переносом заряду, електронна структура якого може відповідати структурі супероксидного комплексу. Ці комплекси ініціюють ланцюг автоокиснення гідрокситіонафтену, відокремлюючи рухливий гідроген від субстрату. Причому лужне середовище, в якому проводиться окиснення, служить відновником, що регенерує активну форму каталізатора і замикає каталітичний цикл реакції.

Схема синтезу барвника тіюіндиго червоно-фіолетового (тетрахлортіюіндиго)

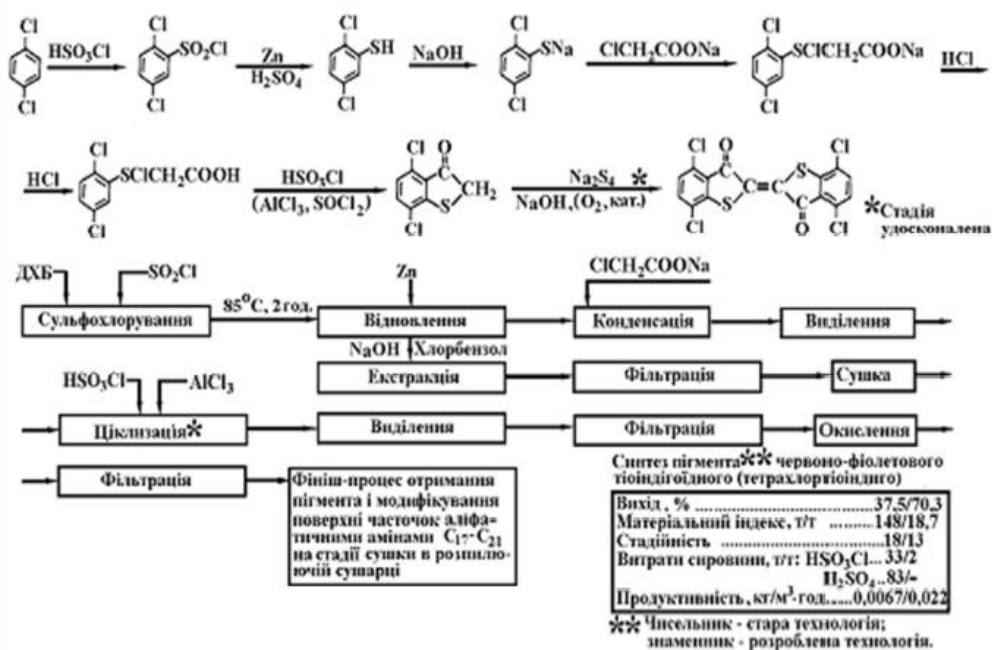


Рис. 1 Хімізм і стадії технологічного процесу синтезу пігменту червоно-фіолетового тіюіндигоїдного

На рис. 1 наведено хімізм і стадії технологічного процесу синтезу пігменту червоно-фіолетового тіюіндигоїдного (тетрахлортіюіндиго, С.І. – пігмент червоний 88 № 73312) з використанням каталітично активного металокомплексного каталізатора – ДСКФцСо.

При дослідженні закономірностей металокомплексного каталізу в реакції окиснення 3-

гідрокситіонафтенів у воднооцетатному середовищі була підвищена якість і вихід синтезованого барвника, вивчені морфологія та кристалічна структура і колористичні характеристики пігментних часточок червоно-фіолетового тіюіндигоїдного (рис. 2, 1).

Таблиця 1

Колористичні характеристики накресок стандартних інтенсивностей пігменту тіюіндиго червоно-фіолетового (тетрахлортіюіндиго)

	1	2	3	4	5
Рівень	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200
Розбілювання	1:24,5	1:80,6	1:208,3	1:909,1	1:10000
X	10,58	21,48	32,21	47,20	66,59
Y	5,87	14,37	24,35	40,17	62,88
Z	13,	29,41	43,62	60,87	75,37
x	0,3505	0,3291	0,3215	0,3184	0,3251
y	0,1945	0,2202	0,2431	0,2710	0,3070
$\lambda_{\text{дом.}}$ (нм)	529,5	539,1	542,0	540,0	498,5

Примітка: X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольорості;

$\lambda_{\text{дом.}}$ (нм) – домінуюча довжина хвилі.

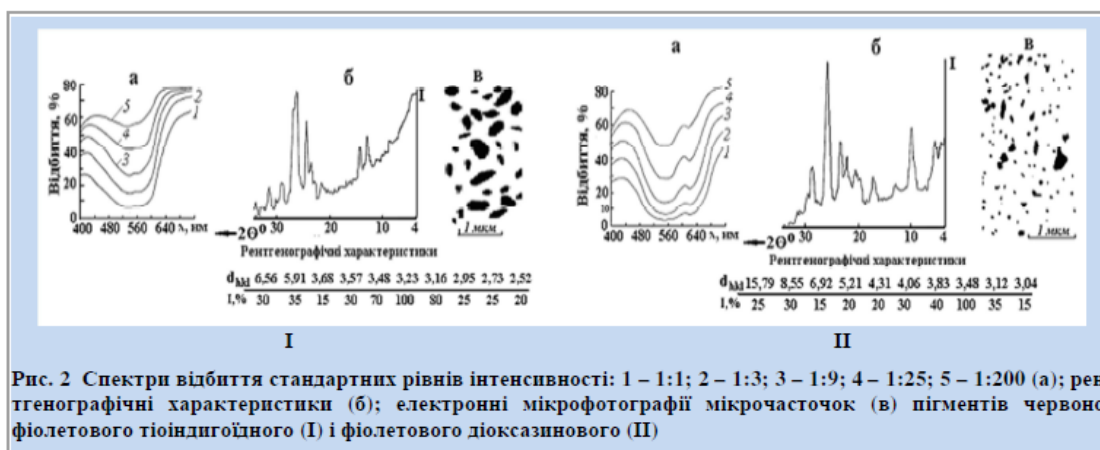
2. Синтез тіюіндигоїдного барвника і кубозоля з нафталінової фракції кам'яновугільної смоли

Тіюіндигоїдні барвники широко застосовуються для приготування паст для друку, отримання випускних форм порошків для фарбування вискозних, шовкових тканин і хутра. З них отримують кубозолі для фарбування бавовняних тканин в середні тони, які по стійкості забарвлення належать до кращих кубових барвників. Тіюіндигоїдні барвники також використовуються у фарбуванні пластмас, штучної і натуральної шкіри, паперу, шпалер, у виробництві поліграфічних фарб,

лакофарбових композицій, у друкуванні по нетканих матеріалах.

Синтез барвника тіюіндиго червоно-коричневого Ж з нафталінової фракції коксохімічної смоли

Барвник тіюіндиго червоно-коричневого Ж – 4,5-4',5'-добензтіюіндиго ($C_{24}H_{12}O_2S_2$) отримують із натрієвої солі β -нафталінсульфокислоти з наступним замиканням циклу хлорангідриду β -нафтилтіюгліколевої кислоти хлореном в середовищі сухого хлорбензену у присутності алюмінію хлориду і окисненням отриманого 3-гідрокси-4,5-бензтіюнафтен киснем повітря в лужному середовищі у присутності мідного купоросу.

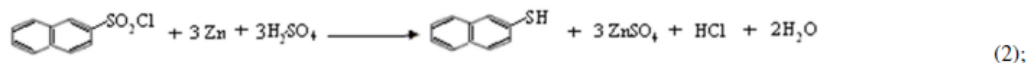


Хімізм і процес промислового синтезу барвника тіюіндиго червоно-коричневого Ж з нафталінової фракції коксохімічної смоли складається із стадій:

1. Отримання β -солі та її сушка;

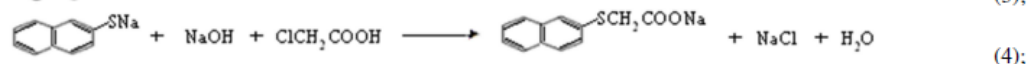
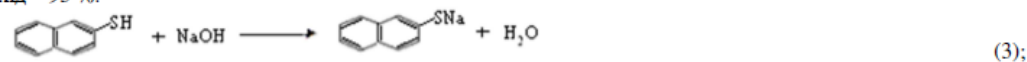
2. Азеотропна сушка хлорбензену (об'єм апарату $V = 3 \text{ м}^3$, $t = 125-130 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 4 \text{ год}$, $n = 48 \text{ хв.}^{-1}$), вихід – 100 %;

3. Отримання хлориду фосфору (V) і з β-солі – β-нафталін-сульфохлориду (об'єм апарату $V = 3 \text{ м}^3$, $t = 125-130^\circ\text{C}$, $\tau = 14$ год., $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 98,5 %;
4. Відновлення β-нафталінсульфохлориду ($V = 5 \text{ м}^3$, $t = 90^\circ\text{C}$, $\tau = 10$ год., $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 92 %;



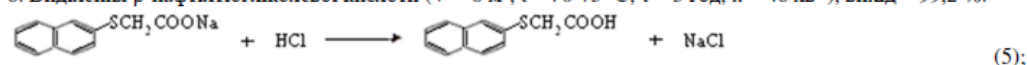
5. Відстоювання і розділення (апарат $V = 5 \text{ м}^3$, $t = 95-100^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ год., $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 99,2 %;

6. Конденсація β-меркаптонафталіну з монохлороцетовою кислотою ($V = 8 \text{ м}^3$, $t = 100^\circ\text{C}$, $\tau = 7$ год., $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 93 %:



7. Очисна фільтрація ($t = 90-95^\circ\text{C}$, $\tau = 3$ год), вихід – 98,8 %;

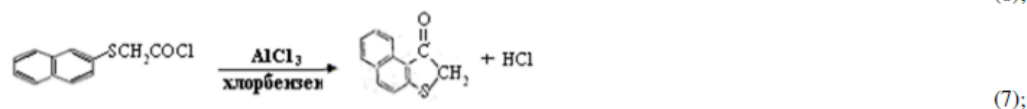
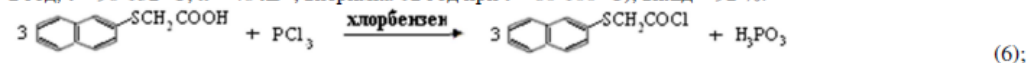
8. Виділення β-нафтилтіогліколевої кислоти ($V = 6 \text{ м}^3$, $t = 70-75^\circ\text{C}$, $\tau = 5$ год., $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 99,2 %:



9. Фільтрація β-нафтилтіогліколевої кислоти ($\tau = 5$ год, вихід – 99 %);

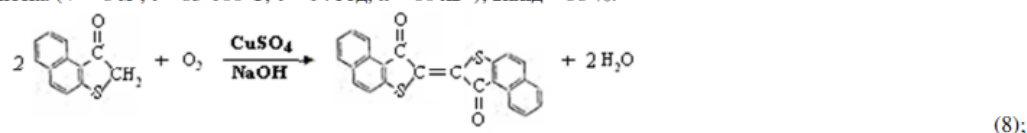
10. Суспендування β-нафтилтіогліколевої кислоти в хлорбензені ($V = 2 \text{ м}^3$, $\tau = 2$ год., $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 100 %;

11. Азеотропна сушка і отримання 3-гідрокси-4,5-бензтіонафтену у хлорбензеневій суспензії з AlCl_3 ($V = 6,3 \text{ м}^3$, $\tau = 2$ год., $t = 96-132^\circ\text{C}$, $n = 48 \text{ хв}^{-1}$, витримка 12 год при $t = 80-100^\circ\text{C}$), вихід – 92 %:



12. Розклад алюмінієвого комплексу, відгонка хлорбензену, розчинення гідроксибензтіонафтену, очисна фільтрація;

13. Окиснення очищеного гідроксибензтіонафтену в барвник тіюндиг червоно-коричневий Ж та його хлорна очистка ($V = 8 \text{ м}^3$, $t = 85-100^\circ\text{C}$, $\tau = 14$ год., $n = 60 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 88 %:



14. Фільтрування суспензії барвника ($\tau = 3$ год, $t = 60-70^\circ\text{C}$), вихід – 99 %;

15. Нейтралізація лужної суспензії барвника хлоридною кислотою ($V = 8 \text{ м}^3$, $\tau = 7$ год, $t = 65-70^\circ\text{C}$, $n = 48 \text{ хв}^{-1}$), вихід – 97 %;

16. Фільтрування суспензії барвника і промивка від водорозчинних солей ($\tau = 7$ год, $t = 60-70^\circ\text{C}$), вихід – 99 %.

Вихід готового барвника в розрахунку на β-соль складає 50,2 %.

Допоміжні стадії:

- 1-3. Змішення хлорену з хлорбенzenом, фільтрація кислих вод від шламу, приготування 15 %-го содового розчину.

4. Нейтралізація сірко- і фосфорнокислотних, а також цинквмісних стічних вод кальцинованою содою;

5. Фільтрація утворюваного карбонату цинку;

6. Розділення хлорбензенвмісних вод;

7. Уловлювання шкідливих газів і нейтралізація кислих вод вапняком;

8. Приготування суспензії алюмінію хлориду в хлорбензені;

9. Приготування розчину мідного купоросу.

Витратні норми на синтез барвника тіюндиг червоно-коричневого Ж, кг: натрієва соль β-нафталінсульфокислоти (β-соль) – 2315,5; хлорен – 1908,3; алюміній хлористий – 1232,2; натрію гідроксид – 4064,4; натрію дитіоніт – 450,8; натрію гідрогенсульфіт – 956,3; мідний купорос – 275,5; хлор рідкий – 1259,8; кислота хлоридна – 5944,6; кислота сульфатна – 5925,4; порошок цинку – 2381; монохлороцетна кисло-

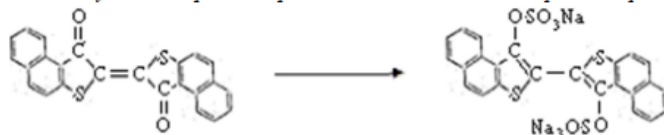
та – 965,1; сода кальцинована – 6411,7; хлорбензен з врахуванням регенерації – 4702; вапно – 537.

Стічні води, що утворюються від виробництва 1 т барвника тіоіндіго червоно-коричневого Ж, – 436 м³. Склад забруднень в стічних водах, кг: хлорбензен – 1080; домішки неорганічні – 1880; домішки органічні –

851,4; сульфат натрію – 7456,8; натрієва соль фосфатної кислоти – 1045,8.

Тіоіндіго червоно-коричневий Ж застосовується для отримання кубозоля червоно-коричневого Ж, який використовується для фарбування особливо міцних джинсових бавовняних тканин в неглибокі тони.

Синтез кубозоля червоно-коричневого Ж із тіоіндіго червоно-коричневого Ж.



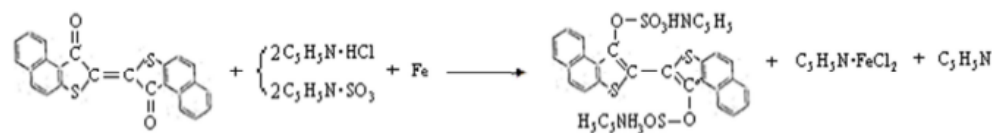
(9);

Кубозоль червоно-коричневий Ж

Кубозоль червоно-коричневий Ж – динатрієва соль кислого дисульфокислого естеру лейко-4,5,4',5'-добензтіоіндіго (C₂₄H₁₂O₈Na₂S₄).

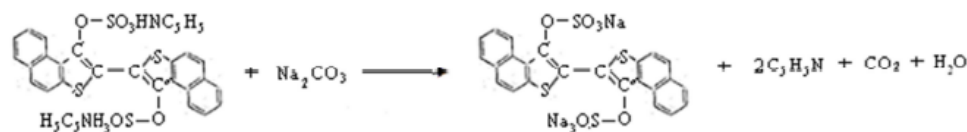
Стадії і хімізм процесу промислового отримання кубозоля червоно-коричневого Ж:

1. Приготування ангідропіридиний-N-сульфокислоти, відновлення і естерифікація (V = 2 м³, n = 60 хв⁻¹, t = 50 °С, τ = 22 год), вихід – 87 %;



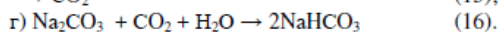
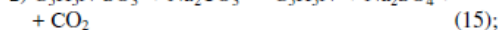
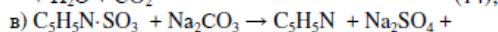
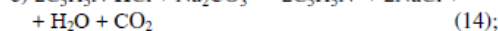
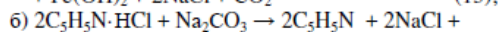
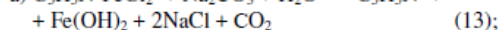
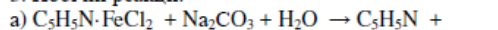
(11);

2. Приготування содового розчину (V = 2 м³, n = 40 хв⁻¹, τ = 5 год) і подальше розкладання піридинієвої солі дисульфатнокислого естеру лейкосполуки барвника з відгонкою піридину (V = 8 м³, t = 50 °С, τ = 36 год), вихід – 97 %;



(12);

3. Побічні реакції:



д) утворення органічних речовин невстановленої будови.

4. Фільтрація від сольового маточника (фільтр-прес F = 22 м², t = 20-25 °С, τ = 12 год), вихід – 97 %;

5. Розварювання шламу і очисна фільтрація (V = 8 м³, n = 50 хв⁻¹, t = 50 °С, τ = 18 год), вихід – 93 %;

6. Висолювання кубозоля (V = 8 м³, n = 25 хв⁻¹, t = 50 °С, τ = 23 год), вихід – 97 %;

7. Фільтрація кубозоля (фільтр-прес F = 22 м², τ = 9 год), вихід – 100 %;

8. Стабілізація, сушка і помел (V = 1,500 м³, n = 5 хв⁻¹, t = 80 °С, τ = 53 год, сушарка типу «Венулет», млин дископальцевий типу «Ексцельзіор»), вихід – 95 %;

9. Установа на тип (змішувач Уварова, τ = 25 год), вихід – 99,5 %.

Вихід в розрахунку на вихідний барвник – 71,8%.

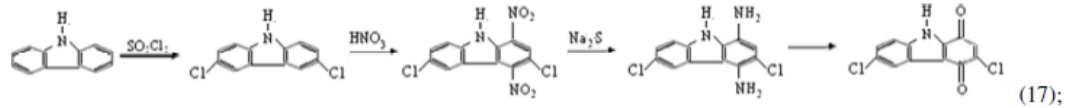
Витратні норми сировини на синтез 1 т кубозоля червоно-коричневого Ж, кг: тіоіндіго червоно-коричневий Ж – 303; піридин – 438; хлорсульфонова кислота 99 %-на – 1119; порошок залізний – 470; сода кальцинована 95 %-на – 1795; сода каустична рідка 42 %-на – 14; соль кухонна – 528; масло індустриальне – 3,2; уротропін – 38,8; хлорбензен – 211; вугілля активоване – 49; солюційна сіль – 126.

Промислові стічні води – 436 м³ від отримання 1 т кубозоля червоно-коричневого Ж. Склад забруднень, кг: кубозоль – 25,9; NaCl – 1137; Na₂SO₄ – 1124; Na₂CO₃ – 684; органічні сполуки – 619; піридин – 62.

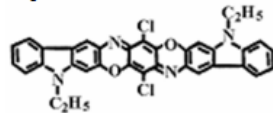
3. Дослідження міжфазного каталітичного N-етилування карбазолу, видаленого з кам'яновугільної смоли для отримання діоксазинового фіолетового пігменту

Карбазол є одним з головних супутників нафталіну і антрацену в кам'яновугільній смолі. Спроба використо-

увати карбазол у виробництві кубових барвників розпочаті вже давно [10], але донині не дали суттєвих практичних результатів. Відомий синтез з карбазолу барвника кольору хаки за схемою:



Фірмою «Хехст» (Англія) синтезований дуже важливий пігмент фіолетовий діоксазиновий.

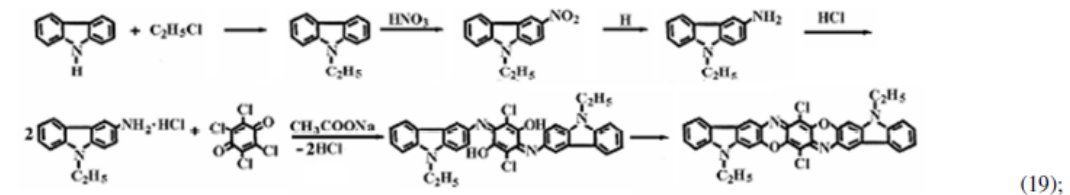


(18);

Він має високу фарбувальну здатність, світо-, термо- і міграційною стійкістю. Застосовується для фарбування пластичних мас, для лакофарбних композицій, в поліграфії. У суміші з фталоціаніном міді дає червонуваті відтінки синіх тонів з високими показниками стійкості. Пігменти діоксазинової групи мають настільки високі показники стійкості, що фірма «Гейгі» (Швейцарія) в 1963 р. включила цей пігмент під назвою «Іргазин

фіолетовий» у свій новий асортимент особливо міцних пігментів.

Пігмент фіолетовий діоксазиновий отримують з карбазолу за нижче наведеною схемою, де на останніх стадіях здійснюється конденсація хлоранілу з похідним карбазолу – 3-аміно-N-етилкарбазолом з продуктивністю 13,9 кг/м³ на рік і виходом 60% (матеріальний індекс – 13 т/т):

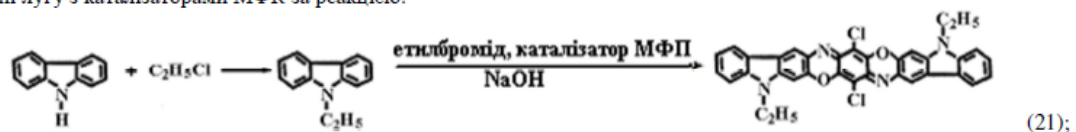


(19);



(20);

Для удосконалення синтезу пігменту фіолетового діоксазинового нами використаний метод міжфазного каталізу (МФК) каталітичним N-етилуванням карбазолу, виділеного із кам'яновугільної смоли в концентрованому розчині лузі з каталізаторами МФК за реакцією:



(21);

Реакція етилювання карбазолу етилбромідом в реакційному середовищі «хлорбензен:концентрований водний розчин лузі (45-50)%-ний КОН або NaOH» у присутності каталізатора міжфазного переносу (четвертинних солей амонію) проходить з високою ефективністю. Реакція етилювання карбазолу в хлорбензені у відсутності каталізаторів міжфазного переносу не проходить.

Результати експериментів з різними каталізаторами міжфазного переносу приведені в табл. 2

Таблиця 2

Ефективність етилюючого агента (0,03 моля) в реакції з карбазолом (0,03 моля) у присутності каталізатора МФК і 45% розчину NaOH

Етилюючий агент	Каталізатор	Співвідношення NaOH:карбазол	Температура, °С	Ступінь перетворення, %
Етилбромід (ЕБ)	ТАА	2:1	25-30	12,6
	ТАА	2:1	25-30	-
	ТАА	4:1	25-30	93
	АБДМ-С1	4:1	25-30	100
	ТЕБА	4:1	25-30	100
Діетилсульфат (ДЕС)	ТАА	2:1	75-80	97,6
	ТАА	4:1	75-80	100
	-	4:1	75-80	-
	АБДМ-С1	4:1	75-80	100
Етиловий естер <i>n</i> -толуенсульфокислоти (ЕЕТСК)	-	4:1	80-85	8,3
	АБДМ-С1	2:1	80-85	100
	АБДМ-С1	2:1	60-65	76,6
	ТАА	4:1	80-85	100
Етиловий естер бензенсульфокислоти (ЕЕБСК)	АБДМ-С1	2:1	80-85	100
	ТАА	4:1	80-85	100
	ТАА	4:1	80-85	100

Прийняті скорочення: МФК – міжфазний каталіз; ТАА – триалкіл-(С₇-С₉)-амін; АБДМ-С1 – алкілбензєндиметиламонійхлорид; АТМ-С1 – алкілтриметиламонійхлорид; ТЕБА – триетилбензєнамонійхлорид; ДЕС – діетилсульфат; ЕЕБСК – етиловий естер бензенсульфокислоти; ЕЕТСК – етиловий естер *n*-толуенсульфокислоти.

На прикладі реакції етилювання етилбромідом (табл. 2) виявлена низька ефективність міжфазних каталізаторів, таких як ТАА (триалкіламін), АБДМ-С1 (алкілбензєндиметиламонійхлорид) і ТЕБА (триетилбензєнамонійхлорид) при молярному співвідношенні NaOH:карбазол = 2:1 і хлорбензен:карбазол = 4:1. Однак при зменшенні кількості хлорбензену в 2,5-5,0 рази (хлорбензен:карбазол і NaOH:карбазол при молярних співвідношеннях 1,6:1 і 2,8:1 відповідно) ступінь перетворення карбазолу, яка визначена методом ГРХ, досягає 100 %. При зменшенні співвідношення

NaOH:карбазол = 2:1 ступінь перетворення падає до 72 %. Тому при використанні етилброміду співвідношення NaOH:карбазол слід збільшувати до 4,3:1,0 і використовувати ТЕБА-С1 або АБДМ-С1 в кількості не менше 3 мол. %. Температура при проведенні реакції з етилбромідом не повинна перевищувати 30 °С.

При дослідженні закономірностей металокомплексної каталітичної реакції були підвищені якість і вихід синтезованого барвника, вивчені морфологія та кристалічна структура і колористичні характеристики частинки пігменту фіолетового діоксазинового (рис. 2. II).

Таблиця 3

Колористичні характеристики накресок стандартних інтенсивностей пігменту фіолетового діоксазинового

	1	2	3	4	5
Рівень	1/1	1/3	1/9	1/25	1/200
Розбільвання	1:88,5	1:212,8	1:555,6	1:2500	1:10000
X	9,55	16,22	26,12	44,43	61,01
Y	5,71	11,04	20,41	40,18	61,90
Z	28,07	41,00	54,18	70,03	78,49
x	0,2224	0,2376	0,2594	0,2873	0,3029
y	0,1317	0,1618	0,2026	0,2598	0,3074
λ _{дом} (нм)	434,9	491,7	567,0	565,9	472,6

Примітка: X, Y, Z – координати кольору; x, y – координати кольоровості; λ_{дом} – домінуюча довжина хвилі.

Таким чином, показано, що в умовах МФК як етилюючі агенти використовуються переважно етилові естери бензен- і *n*-толуенсульфокислот у присутності 2-5 мол. % АТМ-СІ, АБДМ-СІ і ТАА при 85 °С, при чому за 2 год досягається ступінь перетворення 100 %. При зниженні температури до 60 °С через 2 год ступінь перетворення зменшується до 76,6 %. Застосування ТАА вимагає тривалої витримки і збільшення його кількості з 2 до 5 мол. % не чинить суттєвого впливу на швидкість реакції. При використанні ТАА у кількості 0,5 мол. % для досягнення 100 % ступеня перетворення необхідна витримка протягом 6 год при 85 °С. У реакціях з діетилсульфатом (ДЕС) в аналогічних умовах ступінь перетворення з ТАА досягає 97,6 %, а з АБДМ-СІ – 100 %.

Висновки

1. Досліджено каталітичне окиснення 3-гідроксинафтаєнів, отриманих з кам'яновугільної смоли, до тіоіндігоїдних барвників, вивчені морфологія та кристалічні структури і колористичні характеристики часточок синтезованих пігментів.

2. На базі нафталінової фракції кам'яновугільної смоли розроблено технологію синтезу барвників тіоіндіго червоно-коричневого Ж і на його основі кубозоля червоно-коричневого Ж. Вивчені колористичні властивості отриманих тіоіндігоїдних барвників.

3. Вивчена реакція етилювання карбазолу в реакційному середовищі «хлорбензен:концентрований водний розчин лугу (45-50 % КОН або NaOH)» у присутності каталізаторів міжфазного переносу – четвертинних солей амонію і показана їх висока ефективність. Показано, що реакція етилювання карбазолу в хлорбензені у присутності водних розчинів лугів у відсутності каталізаторів міжфазного переносу не протікає.

4. Показана можливість етилювання карбазолу в умовах міжфазного каталізу. Вивчений вплив лужного агента, каталізаторів міжфазного переносу, ряду етилюючих агентів на швидкість реакції. Найбільш ефективними як каталізатори МФК є алкілбензилдиметиламонійхлорид, алкілтриметиламонійхлорид, триалкіламіни при етилюванні карбазолу етиловим естером бензен- або *n*-толуенсульфокислот в середовищі хлорбензену і концентрованого розчину лугу.

5. Показано, що в умовах МФК як етилюючі агенти використовуються переважно етилові естери бензен- і *n*-толуенсульфокислот у присутності 2-5 мол. % АТМ-СІ, АБДМ-СІ і ТАА при 85 °С, з якими за 2 год досягається ступінь перетворення до 100 %.

Бібліографічний список

1. Гоголева Т.Л. Химия и технология переработки каменноугольной смолы / Т.Я. Гоголева, В.И. Шустиков. – М.: Металлургия. – 1992. – 256 с.

2. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов / Е.Т. Ковалев. – Харьков: Контраст. – 2001. – 216 с.

3. Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования [под ред. Е.Т.Ковалева]. – Харьков: ИДИНЖЭК – 2009. – 450 с.

4. Глузман Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман. – М.: Металлургия. – 1968. – 472 с.

5. Пушкарев В.Е. Металлокомплексы сэндвичевого типа на основе фталоцианинов и их аналогов: Разработка стратегии направленного синтеза, исследование строения, физико-химических свойств и поиск практического применения / Диссертация на соискание научной степени докт. хим. наук: спец. 02.00.03 «Органическая химия» // В.Е. Пушкарев. – Москва, 2013. – 267 с.

6. Пушкина Л.Л. Межфазный катализ в реакциях арилирования и алкилирования ароматических полициклических соединений: автореферат дис. на соискание научной степени канд. хим. наук: спец. 05.17.05. «Технология тонкого органического синтеза» / Л.Л. Пушкина / . – Москва, 1985. – 163 с.

7. Шапкин В.П. Мороз А.В. Металлокомплексный и межфазный катализ процессов синтеза ряда N-, O- и S-содержащих ароматических продуктов / В.П. Шапкин, А.В. Мороз // Хімічна промисловість України. – 2014. – № 3. – С. 36-42.

8. Межфазный катализ как основа создания новых технологий в промышленности органического синтеза. Журнал Всес. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 1986. – Т. XXXI, № 2. – С. 122-219.

9. Шульпин Г.Б. В кн.: Органические реакции, катализируемые комплексами металлов / Г.Б. Шульпин. – М.: Наука, 1988. – С. 72-76.

10. Kaname Sugimato. Some new heterocyclic coloring matters. II. A new vat dye derived from carbazol. (Tokyo Univ. Sc. Lit.) / Sugimato Kaname // J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. – 1950. – V. 71. – S. 524-527.

Рукопис надійшов до редакції 20.04.2016

METAL-COMPLEX CATALYSIS IN PROCESSING OF THE COAL TAR

© Shapkin V.P., PhD in chemical sciences, Moroz O.V., PhD in technical sciences (Volodymyr Dahl East Ukrainian National University)

The catalytic oxidation of 3-hidroksytionafteviv derived from coal tar to thioindigoide dyes has been studied. The morphology, crystal structure and coloristic properties of synthesized pigments particles have been studied. The technology has been developed of synthesis of the dyes based on naphthalene fraction of coke tar. The coloristic properties have been studied of the obtained dyes. The reaction has been studied of ethylation of the carbazole in reaction medium "hlorbenzen : concentrated aqueous solution of alkali (45-50% KOH or NaOH)» in the presence of catalysts for interphase transfer. The influence has been studied of alkaline agent, catalysts for interphase transfer and a number of ethylation agents on the rate of reaction.

Keywords: component of coal tar, synthesis, organic dyes, pigments.

