

УДК 677.842

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 4,4',4'',4'''-ТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЦИКЛОГЕКСЕН-3 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ТЕТРААЗАПОРФИНА МЕДИ (I)

© Л.С. Ширияева, С.В. Тепляков, О.М. Ширияев, О.Г. Першина

Shiriayeva L.S., Teplakov S.V., Shiriayev O.M., Pershina O.G. Synthesis and investigation of physical and chemical properties of 4,4',4'',4'''-tetramethyl-tetracyclohexene-3-of cuprous tetraazaporphyn (I). The further investigation into the effect of the donor and acceptor properties of the substitutes and metal complex agents on the physical and chemical properties of the nitrogen ligand mesonic atoms. Until now, the phthalocyanine pigment of the 'blue-green' range has been available. An intensive grey compound has been produced. Stable phthalocyanine compounds of this colour-range have not yet been produced. The compound is light-resistant, resists chemical reagents and, according to the tests conducted, it can be used in paint and varnish industry for colouring rubber and plastic products. The compound combines the properties of both porphun (hydrogenation of rings) and phthalocyanine (heat-and light-resistance, acid-resistance, it contains methyl-substituted cyclohexene ligands), which allows a number of substituted micro-heterocyclic structures with catalysts, semi-conductive and biologically active properties to enlarge.

Сходство строения металлопорфиринов (МП) и металлофталоцианинов (МФс), особенно с металлами переменной степени окисления – Co (II), Cu (II), Fe (II), послужило поводом к широкому изучению и использованию последних как термо- и свето-стабилизаторов, аккумуляторов солнечной энергии, ингибиторов гомолитического распада белков, биокатализаторов.

В настоящем сообщении приводятся результаты синтеза и изучения химических свойств и превращений аналога порфирина и фталоцианина – тетраметилтетрациклогексен-3 тетраазпорфина. Цель работы – получить в новом соединении полезные свойства металлопорфиринов (гидрирование гексеновых остатков, как, например, в хлорофилле 'а' и 'б') с устойчивостью хромофорной системы металлофталоцианинов и связи с автономностью хромофоров, изучить влияние кратных связей; СН₃-групп; циклогексеновых лигандов на хромофорную систему макрокольца в полученном соединении при замене (–СН=) мостиков на азомостики (–N=), пиррольных остатков на гексенопиррольные [1–3].

Новое соединение по своей природе ближе к порфириновым структурам, полученным синтетическим путем, в которых наблюдается минимальное гидрирование хромофора и ароматичность его сохраняется.

Наличие метильных групп и кратных связей в строго фиксированных положениях молекулы позволяет получать при окислении перманганатом калия в мягких условиях – растворимые в воде производные – соли щелочных металлов и на их основе монотонные и смешанные хелаты, а также эфиры заданного строения [4–6].

Устойчивость полученного соединения подтверждается неизменностью электронного спектра продукта, который два месяца находился в 17,2 М раствора серной кислоты.

В настоящее время каталитическая активность фталоцианинов металлов и их аналогов испытывается по стандартной методике, обязательным условием ко-

торой является присутствие серной кислоты в качестве среды [5].

С целью изучения активационных параметров реакции разложения пероксида водорода, субстрата в реакциях окисления-восстановления, а именно: определения порядка реакции, влияния температуры, константы скорости процесса, концентрации пероксида водорода и концентрации хелатов; была разработана соответствующая методика эксперимента.

Согласно этой методике, газометрический метод количественного определения разложения пероксида водорода на кислород и воду происходит на 90–92 %, и выделяющийся при этом кислород улавливается полностью [6].

Кроме того, при получении растворимых форм этого соединения и, учитывая близость его строения к природным порфириновым структурам, он может использоваться как модель в качестве катализатора обменных реакций на уровне клетки и проявлять другие ценные свойства.

Синтез 4,4',4'',4'''-тетраметил-тетрациклогексен-3 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетраазпорфина меди (I). В четырехгорлую колбу, снабженную термометром, механической мешалкой, воздушным холодильником, вносила тщательно растертая смесь, состоящая из 8,3 г (0,05 моль) метилтетрагидрофталевого ангидрида, 12 г (0,2 моль) мочевины, 0,2 г молибдата аммония в качестве катализатора и 1,8 г хлорида меди (II) в качестве комплексообразователя, приливали 20 мл нитробензола (соотношение реагент – растворитель 1 : 1).

Подъем температуры осуществляется по отработанному графику:

1 час до 100 °С	и	2 часа при 100 °С;
15 мин. до 130 °С	и	2 часа 30 мин. при 130 °С;
15 мин. до 140 °С	и	1 час при 140 °С;
1 час до 210 °С	и	5 часов при 210 °С.

По окончании конденсации, реакционную массу охлаждают до 110 °С и фильтруют горячей на фильтре Шотта № 4.

Продукт на фильтре промывают 2 Н соляной кислотой, затем горячей водой до прозрачного фильтра. Выход 5,03–62,1 % от теоретического. Продукт дважды перекристаллизуют из 17,2 М раствора серной кислоты. Получают темно-синий, почти черный кристаллический продукт с металлическим блеском. В растворах 17,2 М серной кислоты – красновато-коричневый, при выливании в воду – изумрудно-зеленый.

В намазке (это пластинка или калька, на которую с помощью аппликатора наносят испытуемую и стандартную краску, приготовленную в одних условиях по ГОСТу) 1 : 40 интенсивного серого цвета; λ_{\max} 260, 307, 455, 635, 755, 865 нм в 17,2 м серной кислоты, прибор СФ-4А. Не плавится при 450 °С.

Найдено, %: С 66,3. Н 5,24. N 17,33. Cu 9,89.

Вычислено, %: С 66,8. Н 5,49. N 17,33. Cu 9,99.

Соединение $C_{36}H_{38}N_8Cu$ растворимо в бензоле, толуоле, хлороформе. Фталоцианиновая природа полученного соединения подтверждается спектрофотометрическими исследованиями в УФ- и ИК-областях спектра, а также химическими превращениями.

В ИК-спектрограмме соединения II отсутствуют полосы поглощения 1068, 987, 754, 730, 575 cm^{-1} , характерные для ИК-спектра незамещенного фталоцианина меди – $PcCu$ (α - и β -модификаций). Судя по литературным данным [10], область поглощения 1000–650 cm^{-1} характеризует неплоские деформационные колебания СН-групп бензольных колец.

Замена бензопиррольных остатков в $PcCu$ на гексенопиррольные в новом соединении приводят к изменению характера деформационных колебаний и, как следствие этого, к исчезновению указанных выше полос. Полосы поглощения 850, 970, 1240, 1290 cm^{-1} , смещенные в высокочастотную область спектра, следует объяснить, на наш взгляд, влиянием на молекулу соединения II характера центрального иона металла. В литературе [10] подтверждается, что эти данные могут быть использованы в спектроаналитических целях для идентификации металлофталоцианинов.

ИК-спектр соединения II значительно отличается от спектра соединения I.

В нем появились новые полосы поглощения 1790, 1750, 1740, 1730, 1590, 1575–1520, 1430, 1415 cm^{-1} , в то же время основные полосы поглощения для $PcCu$ (α - и β -модификаций) сохранились. Такие изменения спектра, несомненно, влияют на свойства соединения II при наличии циклогексеновых колец и появлении азо ($=N=$) мостиков, вместо метиновых, в металлопорфиринах.

λ_{\max} (нм) и оптическая плотность D в 17,5 М серной кислоте:

260 (0,95); 307 (1,03); 455 (0,480); 635 (0,089); 755 (0,50); 865 (2,8).

Наблюдается bathochromный сдвиг всех полос поглощения, особенно первой длинноволновой полосы, обусловленной электронными переходами в макрокольце. Интенсивность этой полосы увеличивается и смещается до 865 нм против 794 нм для $PcCu(I)$. Замена пиррольных остатков на гексенопиррольные-3, ме-

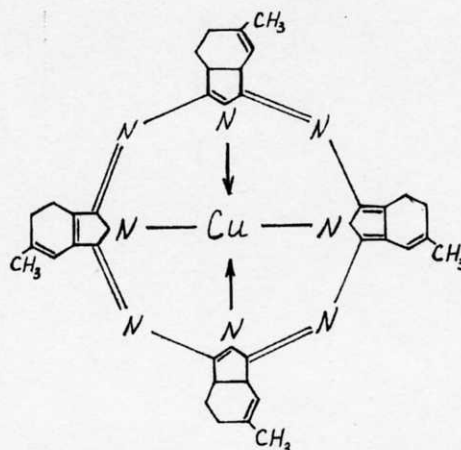


Рис. 1. Соединение 4, 4,4',4''',4''''-тетраметилтетрациклогексен-3 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -тетраазпорфина меди (I)

тиновые ($=CH=$) мостики на ($=N=$) азомостики приводит к тому, что спектр соединения II напоминает спектр лиганда фталоцианина ($Pc H_2N^+$) или гексадекахлорфталоцианина меди, где симметрия молекул снижается с $D_{4h}(Pc Cu)$, вероятно, до $D_{2h}(Pc H_2N^+)$.

Аналогичное влияние можно объяснить различным действием заместителей на электроно-буферные свойства мезоатомов азота ($=N=$) хелата. Накопление метильных групп в гексенопиррольных кольцах вызывает существенное изменение σ -электронной плотности макрокольца вследствие влияния $-I_{эф}$. Отсюда следует, что введение метильных групп снижает симметрию молекулы соединения. Это положение подтверждают и кинетические исследования.

ИК-спектры сняты на приборе ИР-20 в вазелиновом масле по известной методике, результаты измерений сведены в таблицу 1.

Полученные экспериментальные данные целесообразно рассмотреть в нескольких направлениях:

1. Влияние замещения на лиганд (H, PcH^+) фталоцианина.
2. Исследование оптических свойств соединений в УФ- и ИК-областях спектра.
3. Влияние замещения в циклогексеновых лигандах – CH_3 групп кратных связей и самих лигандов на устойчивость и механизм диссоциации соединения II.

Сравнение ИК-спектров незамещенного фталоцианина меди $CuPc$ (α - и β -модификаций) – I и I' и нового соединения – фталоцианиновой природы II, показало, что в основном сохраняются все полосы поглощения [7–8], присущие тетраазпорфиру, и появляются новые, подтверждающие строение II.

Полосы поглощения неплоских деформационных колебаний этиленовой связи в гексеновом кольце проявляются в области 970–945 cm^{-1} : плоских деформационных колебаний этиленовой связи в области частот 1290–1240 cm^{-1} . Полосы поглощения в области 850, 820, 790 cm^{-1} у соединения II (от сильных до слабых) и, отсутствующие в спектрограмме $CuPc$ (α - и β -модификаций), соответствуют внеплоскостным деформационным колебаниям СН-групп для метилзамещенных гексеновых колец. Сильное поглощение – широкая полоса при 1575–1520 cm^{-1} с частотами ν 1575, 1560, 1535, 1520 cm^{-1} в спектрограмме соединения II соот-

ветствует валентным колебаниям C–N связи и смещена в высокочастотную область спектра.

Полоса поглощения в области 1690–1640 см^{-1} у соединения II с ν 1690, 1670, 1650, 1640 см^{-1} (от средних до слабых) соответствует валентной связи C=C в циклоалканах.

В спектрограмме соединения II в областях частот 2945 см^{-1} (очень сильная полоса) проявляются валентные колебания СН-связей в алкильных группах. Валентные колебания C–sp³-H в связи СН в спектрограмме соединения II наблюдаются при 3025 см^{-1} (очень сильная полоса). Кроме того, диастериомеры E-транс, Z-цис – имеют различные деформационные колебания СН-связи: для (E)-изомера 960–980 см^{-1} , для (Z)-изомера 650–720 см^{-1} . В спектрограмме соединения II присутствует полоса поглощения в области 970 см^{-1} , отсутствующая в спектрограммах CuPc (α - и β -модификаций) [9], которую следует отнести к образованию E-изомера II.

Исследование каталитической активности соединения II в реакции разложения пероксида водорода. 1,2 мл водного раствора пероксида водорода, содержащего 80,64 мл кислорода, помещают в термостатированную колбочку газометрического прибора и при температуре 42,1 °С загружают 0,009 г 0,00014 моль порошкообразного катализатора – II. В течение 30 минут выделилось 30 мл кислорода.

Реакции на наличие кратных связей в соединении II.

а) К 3 мл 0,1 н водного раствора брома прибавляют 0,0244 г (0,00039 моль) соединения II и периодически встряхивают при температуре 20 °С. В принятых условиях за 3 часа бромная вода полностью обесцвечивается.

б) К 4 мл 0,01 н раствора марганцовокислого калия вносят 0,00646 г (0,00001 моль) соединения II. При комнатной температуре встряхивают 10 минут. Фиолетовое окрашивание исчезает, что дополнительно подтверждает наличие кратных связей в новом соединении.

в) При действии KMnO_4 в щелочной среде (рН = 8; 8,5) на соединение II получают растворимый в воде полигликолат его натрия.

В связи с высокой температурой плавления > 450 °С и интенсивно серым цветом, полученные экспериментальные данные целесообразно рассмотреть в нескольких направлениях:

1. на предмет устойчивости к различным реагентам;
2. на предмет устойчивости к воздействию связующих и пластификаторов;
3. на предмет диспергируемости пигмента для полиграфических красок.

Определение относительной красящей способности, оттенка и чистоты окраски в масляном покрытии 4,4',4'',4'''-тетраметилтетрациклогексен-3, α , β , γ , δ -тетраазпорфирина меди (I). Красящую способность соединения II определяют в стандартных условиях на автоматической машине типа МАПП-1*. Приводится методика для определения сопоставимых экспериментальных материалов.

* Государственные стандарты СССР. Красители органические и пигменты неорганические. Методы испытания. ГОСТ 1975. М., 1975.

1. Методы определения относительной красящей способности, оттенка и чистоты окраски в масляном покрытии

1.1. Аппаратура и материалы. Машина автоматическая для перетира паст типа МАПП-1; аппликатор для нанесения 2-х или 3-х пленок свежеприготовленной краски толщиной (170 ± 10) мкм; курант гранитный или мраморный с рабочим круглым основанием (100 мм), 2 кг; плита гранитная или мраморная с полированной поверхностью размером 300–400 мм; калька бумажная по ГОСТ 892-70; шпатель металлический; пластинка стеклянная размером 90 на 120 мм; белила цинковые, сухие марки БУО-М или БУ-1 по ГОСТ 202-76; олифа натуральная льняная по ГОСТ 7931-76; стандартный образец красителя.

1.2. Подготовка к испытанию. Краску готовят из испытываемого пигмента или лака, растирая на машине с цинковыми белилами и олифой. Если соотношение не указано в технической документации, то 1 : 40 : 0,05 г пигмента или лака и 2,0 г белил переносят на нижний диск машины для растирания. Добавляют олифу 1,0 г (погрешность не более +0,001 г). Массу перемешивают шпателем, а затем растирают в машине по стадиям: а) 25 оборотов без нагрузки; б) по 100 оборотов с полной нагрузкой; в) по 100 оборотов с полной нагрузкой.

Перед каждым растиранием массу собирают от периферии к центру бумажного круга диаметром (50 ± 1) мм, который помещают под нижний стеклянный диск в его центр. В тех же условиях готовят краску из стандартного образца пигмента или лака. Можно выполнять на мраморной плите или плите из органического стекла: навеска растирается курантом продольными и поперечными движениями без нажима 3 мин, затем собирают скребком и вновь растирают 3 мин.

1.3. Проведение испытания. Краску испытываемых и стандартных образцов наносят с помощью аппликатора на стеклянную пластину или кальку в одном направлении в виде непросвечивающих и соприкасающихся полосок одинаковой толщины, шириной не < 25 мм и длиной не < 40 мм.

Сравнивают интенсивности окраски покрытия, рассматривая их при рассеянном искусственном или естественном дневном свете: на стеклянной пластинке сразу же после нанесения, а на кальке после высыхания, но не раньше, чем через 24 часа.

Если интенсивность одинакова, то красящая способность равна. Если интенсивность неодинакова, готовят краску вновь, изменяя количество белил.

1.4. Обработка результатов. При равной интенсивности окраски покрытия за результат испытания принимают красящую способность стандартного образца в %. При различной интенсивности покрытий относительной красящей способностей испытываемого пигмента или лака определяют (X) в % по формуле:

$$x = \frac{M_1}{M_2} 100, \text{ где } M_1 - \text{масса цинковых белил, взятых}$$

для разбеливания испытываемого лака или пигмента, г; M_2 – масса цинковых белил, взятых для разбеливания стандартного образца лака или пигмента, г; 100 – условная красящая способность стандартного образца лака или пигмента, г.

За результат испытаний принимают среднеарифметический результат 3-х параллельных определений. Допустимо расхождение в 5 %.

1.5. Определение оттенка и чистоты окраски. Оттенок и чистоту окраски покрытия испытуемого образца пигмента или лака определяют сравнением с оттенком и чистотой окраски покрытия приготовленного из стандартного образца при рассеянном искусственном или естественном дневном свете.

Результат испытаний записывают по 2 градациям: *соответствует* — при тщательном сравнении образцов глаз не замечает или едва замечает некоторое отклонение оттенка и чистоты окраски, *не соответствует* — глаз без напряжения замечает отклонения оттенка и чистоты окраски (синее, краснее, зеленее, желтее).

2. Метод определения устойчивости к воздействию связующих и пластификаторов. Сравняют контраст окраски вытека связующих или пластификатора и контраст окраски вытека пасты, приготовленной на нем, с испытуемым красителем.

2.1. Аппаратура и материалы. Плита гранитная или мраморная с полированной поверхностью размером 300–400 мм; скребок стальной размером 40×50±0,2 мм; курант $m = 2$ кг с рабочим круглым основанием 100 мм; бумага мелованная типографская марка В1 по ГОСТ 21444-75; пипетка вместимостью 1 см по ГОСТ 20292-74; пластификатор или связующие; шкала серых эталонов для определения степени закрашивания белых материалов, разработанная по ГОСТ 9733-61.

2.2. Подготовка к испытанию. 0,1 г испытуемого пигмента или лака взвешенного с погрешностью не более 0,01 г и 1 мл связующих или пластификатора отмеряют пипеткой, растирают курантом на плите продольными и поперечными движениями без нажима в течение 1 минуты, краску собирают скребком к центру плиты и вновь растирают 1 минуту.

2.3. Проведение испытания. Каплю полученной на куранте пасты и каплю связующих наносят на лист мелованной бумаги шириной 70–100 мм на некотором расстоянии друг от друга (~1 мм).

2.4. Обработка результатов. Устойчивость пигмента или лака к воздействию связующих определяют визуально при рассеянном дневном свете, через 24 часа сравнение контраста вытеков, связующих и краски (2) со шкалой серых эталонов.

Оценка визуально при рассеянном дневном свете. Устойчивость пигмента или лака оценивается баллом пары серых эталонов, контраст которых признан одинаковым с контрастом вытеков, полученных на мелованной бумаге и выражается следующим образом: а) очень плохая устойчивость; б) плохая устойчивость; в) удовлетворительная устойчивость; г) хорошая устойчивость; д) отличная устойчивость.

3. Методы определения диспергируемости пигмента и лака для полиграфических красок. Определяют степень краски, приготовленной из испытуемого пигмента или лака.

3.1. Аппаратура и материалы. Машина автоматическая для перетира паст типа МАПП-1; прибор «Клин» с пределами измерения шкалы 0–25 мкм, 0–50 мкм; скребок стальной (40×40 мм); олифа ГЛФ-2 или ДОФ [2-этилгексил-фталат] по ГОСТ 8728-77.

1.2. Проведение испытаний. 0,4 г испытуемого пигмента взвешенного с погрешностью не более 0,002 г, 1,6 г олифы взвешенной с погрешностью 0,01 г, количественно переносят на нижний диск машины для растирания. Массу тщательно перемешивают на диске стальным скребком, после чего растирают: а) при нагрузке 25 об/мин, затем собирают в центр, б) растирают по стадиям 100, 200, 300, 400 об/мин с полной нагрузкой.

После каждой стадии растирают массу, перемешивают и собирают в центре нижнего диска. После 400 об/мин растирания прекращают, перемешивают и определяют степень перетира по ГОСТ 6589-74. Так же определяют степень диспергируемости образца стандарта. За результат испытания принимают результат 3-х параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно быть больше 5 мкм при использовании (с пределом измерения 0–50 мкм клина, 2,5 мкм для 0–25 мкм).

4. Метод определения устойчивости окраски к различным реагентам.

4.1. Материалы, реактивы. H₂O дистиллированная по ГОСТ 6709-72; HCl, 5% ГОСТ 3118-77; NaOH, 5% ГОСТ 4328-77; NaCl, 5% ГОСТ 4233-77. Этиловый спирт, технический высший сорт ГОСТ 18300-72. Ацетон ГОСТ 2603-79. Толуол ГОСТ 5789-78. Бензол ГОСТ 5955-75. Ксилол (смесь изомеров без сернистых изомеров) и эфир петролейный по ГОСТ 11992-66. Этилацетат ГОСТ 22300-76. Бутилацетат ГОСТ 22300-66. Бензин растворитель для лакокрасочной промышленности по ГОСТ 3134-78. Бумага хроматографическая марки М по ГОСТ 10395-75. Фильтрат беззольный «голубая лента» 90 мм. Шкала серых эталонов для определения, закрытая белым материалом. Стакан для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336-82.

4.2. Проведение испытания. Навеску испытуемого лака или пигмента $m = 0,5$ г (погрешность не больше 0,01 г) помещают в 2-й складчатый беззольный фильтр, перевязывают ниткой на расстоянии 1/4 от верхнего края фильтра. Фильтр с красителем помещают в стеклянную бюксу вместимостью 40 см, содержащую по 20 см реагента, по отношению к которому испытывают устойчивость красителя. Содержимое сосуда выдерживают 24 часа при н. у. Затем фильтр с красителем вынимают, а в оставшийся в бюксе экстракт погружают на 5 с полоску бумаги в хроматографический раствор. Затем полоску бумаги вынимают и подвешивают (сухой конец, мокрой частью вниз), чтобы реагент мог стечь, а бумага высохла.

4.3. Обработка результатов. Устойчивость пигмента или лака к действию реагента определяют визуально при рассеянном свете, сравнивают интенсивность окраски полоски хроматографической бумаги со шкалой серых эталонов для определения степени закрашивания белого материала.

Устойчивость пигмента или лака характеризует баллом той пары серых эталонов, контраст которых признан одинаковым с контрастом окрашенной хроматографической бумаги и выражаются следующим образом: а) очень плохая устойчивость; б) плохая устойчивость; в) удовлетворительная устойчивость; г) хорошая устойчивость; д) отличная устойчивость.

Таблица 1

Частоты полос поглощения (см⁻¹) 1 и 1' и 4,4',4'',4'''-тетраметилтетрациклогексен-3 α, β, γ, δ-тетраазапорфина меди (II)

№ полосы	Cu Pc		Новое соединение II	№ полосы	Cu Pc		Новое соединение II
	1-α	1'-β			1-α	1'-β	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	434	436		39	-	1174	
2	-	-		40			
3	-	-		41	-	-	
4	507	507		42	-	-	
5	-	-		43	-	-	
6	-	-		44	-	-	1240
7	-	575		45	-	-	
8	-	-		46	1287		1290
9	-	-		47	-	-	
10	643	641		48	-	-	
11	-	-		49	-	-	
12	-	-		50	1334		
13	-	-		51	-	-	
14	722	730		52	-	-	
15	-	-		53	-	-	
16	754			54	1420	1419	1415
17	769	-		55	-	-	1430
18	-	-		56	1466	1465	
19	-	780	790	57	1480		
20	802	802		58	1506	1507	
21	-	-	820	59	-	-	1520
22	-	-	850	60	-	-	1575 широкая
23	864	-		61	1591	1589	1590 max
24	870	-		62	1611	1609	1640
25	-	877		63	-	-	1730
26	-	-		64	-	-	1750
27	900			65	-	-	1790
28	-	-		66	-	-	1850
29	940	-		67	-	-	1870
30	949	949	945	68	-	-	1890
31	-	957		69	-	-	2260
32	-	-	970	70	-	-	2320
33	-	-		71	-	-	2400 оч. сил. 2520
34	1068	1067		72			2700 оч. сил.
35	1092	1089		73			2945 сил.
36	-	1100		74			3160
37	1121	1123		75			3930
38	-	-					3950 оч. сил.

Рецептура

а) Состав нелетучей части, мас. %

№ п/п	Наименование компонентов	Опытный препарат	Испытуемый препарат
1	Смола ПСХ-ЛС	1	1
2	Пластификатор совол	0,3	0,3
3	Оксид хрома	1	0,8
4	Опытный препарат	-	0,2

б) Состав летучей части, мас. %

№ п/п	Наименование компонентов	Основная рецептура
1	Бутилацетат	40
2	Толуол	60

Анализ качества эмали ХВ-1120

№ п/п	Наименование показателей	Норма по ТУ 6-10-1227-77	Применяемый образец	Испытуемый препарат
1	Цвет	Зеленый, оттенок не нормируется	уд	уд
2	Внешний вид	Однородная поверхность без посторонних примесей	уд	уд
3	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20 °С при 0,5 °С		32–65 23–29	34 24
4	Содержание нелетучих веществ, в %		2	2
5	Время высыхания до степени 3 при 20 °С не более при 110 °С не более		1 5	1 5
6	Изгиб покрытия, не более		5	5

С этой целью 0,05 г пигмента и 2,0 г белил переносят на нижний диск машины для растирания. Добавляют олифу 1,0 г. Массу перемешивают шпателем, а затем растирают в машине. Перед каждым растиранием массу собирают от периферии к центру бумажного круга диаметром (50 ± 1 мм), который помещают под нижний стеклянный диск в его центр. В тех же условиях готовят краску из стандартного образца. Затем испытуемую и стандартную краски из стандартного образца наносят с помощью аппликатора на стеклянную пластинку или кальку в одном направлении в виде непросвечивающихся полосок одинаковой толщины шириной не менее 25 мм и длиной не менее 40 мм. Сравнивают интенсивность окраски покрытия при рассеянном искусственном или естественном дневном свете через 24 часа. В намазке 1 : 40 соединение II имеет интенсивный насыщенный серый цвет.

Использование 4,4',4'',4'''-тетраметилтетрациклогексен-3 α, β, γ, δ-тетраазпорфирина меди (II) для изготовления эмали ХВ-1120. В ЦЛО «Пигмент» авторами проведено испытание синтезированного препарата в лабораторных условиях на примере изготовления эмали ХВ-1120.

Стадии технологического процесса и качество эмали. Изготовление эмали проводили по технологическому регламенту.

1. Приготовление основы.
2. Приготовление пигментной пасты в шаровой мельнице.
3. Составление эмали и постановка на тип.
4. Слив в тару.

Качество эмали ХВ-1120 было проанализировано по показателям, приведенным в таблице 2.

в) Устойчивость к химическим реагентам в баллах: NaOH 5 % – 5; NaCl 5 % – 5; спирт – 5; уайт-спирт – 5; ксилол – 5; льняное масло – 5; толуол – 5.

г) Устойчивость к действию света в масляном покрытии 1 : 10 – 7 баллов.

ВЫВОДЫ

1. Соединение 4,4',4'',4'''-тетраметилтетрациклогексен-3, α, β, γ, δ-тетраазпорфин меди соединения (II) получают реакцией конденсации цис-4-метил 1,2,3,6-тетрагидрофталевого ангидрида и мочевины в присутствии хлорида меди (I) – комплексообразователь и молибдата аммония – катализатор в среде нитробензола. Спектр соединения λ_{max} : 260, 309, 450, 635, 755, 865 нм по своим характеристикам напоминает спектр лиганда ($\text{H}_2 \text{Pc H}^+$) или гексадекахлорфталоцианина меди, т. е. симметрия молекул 4,4',4'',4'''-тетраметил-тетрациклогексен-3, α, β, γ, δ-тетраазпорфина меди (I) ниже, чем *D4h*. Растворяется в толуоле, бензоле, хлороформе.

2. До настоящего времени известны фталоцианиновые красители сине-зеленой гаммы. Соединение II насыщенного интенсивно-серого цвета. Устойчивые пигменты фталоцианиновой природы этой гаммы не получены.

3. Соединение II обладает высокой устойчивостью к действию света и химическим реагентам и, как показали испытания, может быть использовано в лакокрасочной промышленности для окрашивания резиновых и пластмассовых изделий.

4. Соединение II сочетает полезные свойства порфина (гидрирование ядер) и фталоцианина (термо- и светостойкость, устойчивость к кислотам), содержит метилзамещенные циклогексеновые лиганды, что позволяет расширить набор замещенных макрогетероциклических структур, обладающих каталитическими, полупроводниковыми и биологически активными свойствами.

5. Эмаль ХВ-1120, изготовленная с использованием испытуемого образца в соотношении оксид хрома: испытуемый препарат 4,4',4'',4'''-тетраметилтетрациклогексен-3-, α, β, γ, δ-тетраазпорфин меди (I) в соотношении компонентов 0,8 : 0,2 – соответствует стандартному образцу, который использовался при испытании.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.
2. *Клюев В.Н., Ширяева Л.С.* Способ получения 4,4',4'',4'''-тетранитрофталоцианинов меди, кобальта, никеля (II). А. с. № 260044. Б. И., 1970. № 25.
3. *Клюев В.Н., Ширяева Л.С.* Способ получения 3,3,3'',3''',5,5',5'''-октахлорфталоцианина меди (II). А. с. № 311938. Б. И., 1971. № 25.
4. *Ширяева Л.С., Ширяев М.М.* Способ получения полимерных металлофталоцианинов (II). А. с. № 907019. Б. И., 1982. № 7.
5. *Шляпова Л.Н., Березина Б.Д.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Вып. 12. С. 1810-1813.
6. *Ширяева Л.Н., Ширяев М.М.* Синтез и свойства полимерного фталоцианина кобальта на основе бензолпентакарбоневой кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Вып. 9. С. 1063-1067.
7. *Клюев В.Н., Альянов М.И., Ширяева Л.С.* Инфракрасные спектры хлорзамещенных металлофталоцианина (MPC) // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Вып. 8. С. 1106-1109.
8. *Клюев В.Н., Альянов М.В., Ширяева Л.С.* Инфракрасные спектры нитро- и аминзамещенных металлофталоцианинов (MPC) // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1969. Вып. 12. С. 1738-1741.
9. *Гауттман З., Грефе Ю., Ремане Х.* Органическая химия. М.: Химия, 1979. С. 234.
10. *Сидоров А.Н., Котляр И.П.* // Оптика и спектроскопия. 1961. Вып. 11. С. 175.

Поступила в редакцию 25 июня 2001 г.