

УДК 677.842

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ (MPC)_i С РЕГУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ БЕНЗОЛПОЛИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

©Л.С. Ширяева, М.П. Тихонов, О.М. Ширяев

Shiryayeva L.S., Tikhonov M.P., Shiryayev O.M. Synthesizing and investigating polymeric (MPC)_i with a regular structure on the basis of benzene polycarbonic acids. The article discusses the outcome of the research undertaken by the authors.

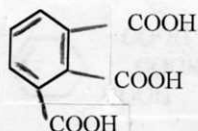
На основе бензолпентакарбонической кислоты получены полимерные фталоцианины кобальта (CoPC)_i со свободными карбоксильными группами по всей длине цепочки полимера *i*.

Полимеры на основе бензолпентакарбонических кислот представляют интерес как исходные промежуточные соединения для получения растворимых в воде производных – солей щелочных металлов, и, на их основе, высокометаллизированных комплексных соединений, в которых сочетаются ценные свойства хелатных (клетневидных) соединений со свойствами полимеров.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования полимера фталоцианина меди (I) – (PCu)_i с регулярной структурой и непрерывным сопряжением по *i* макромолекулы. Получены клетневидные соединения с различными комплексообразователями в лиганде и по карбоксильным группам на периферии. Приведена спектрофотометрическая методика определения процентного содержания полимера в бинарной смеси при одной длине волны в искусственных и реакционных смесях.

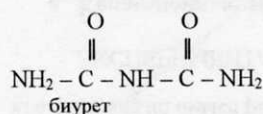
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Гемимеллитовая кислота получена из нафталевой кислоты – 1,8-нафталиндикарбоническая кислота C₁₀H₆(COOH)₂, 216,9 мг, бесцветные иглы из этанола, *t*_{пл} = 270 °С. Нафталиевая кислота в момент получения состоит из кислоты и ее ангидрида. При нагревании пробы на 150–160 °С кислота быстро дегидратируется с образованием нафталявого ангидрида.



Гемимеллитовую кислоту быстро можно получить следующим способом. 10 г ангидрида нафталевой кислоты загружают в колбу с обратным холодильником и мешалкой. Добавляют раствор щелочи – (4 г NaOH в 50 мл H₂O) в виде 8 %-ного раствора и постепенно порциями добавляют 48 г KMnO₄ до обесцвечивания

раствора. Нагревание длится 3,5 часа. Затем добавляют 100 мл спирта и восстанавливают избыток KMnO₄. Раствор фильтруют горячим, отфильтровывают MnO₂ и промывают небольшим количеством теплой воды. В фильтрат по каплям добавляют 9 мл H₂SO₄ (1,83 г/мл) – на индикатор – конго красное – до посинения раствора. В горячий раствор добавляют 3 г KMnO₄, фильтруют. Промывают теплой водой, небольшим количеством. Раствор упаривают на водяной бане, цвет – раствора – густо заваренный чай. При упаривании раствора происходит обесцвечивание. Выход 11,1 г.



1. Синтез и доказательство полимерной природы (MPC)_i (CuPC)_i получают реакцией конденсации бензолпентакарбонической кислоты, фталевого ангидрида в соотношении 1 : 3 с мочевиной, в присутствии комплексообразователя, при температуре 110–190 °С (образуется смесь полимера – 1 и мономера – 2).

Смесь, состоящая из 2,96 г (0,01) г/моль бензолпентакарбонической кислоты, 5,32 г (0,03) г/моль фталевого ангидрида, 20 г мочевины, 0,2 г молибдата аммония, нагревают до 160 °С. Реакционная масса темнеет, затем вносят 2,4 г хлорида меди (I), 0,5 г молибдата аммония и 6 г мочевины. Температуру повышают до 190 °С и продолжают нагревание 4 часа. Темную, туфообразную массу измельчают, промывают ацетоном, 2 Н раствором соляной кислоты и дистиллированной водой. Всю смесь перекристаллизовывают из 96 % серной кислоты выливанием на лед. Воду несколько раз с осадка сливают до отсутствия в промывных водах SO₄²⁻-ионов, затем центрифугируют и получают смесь продуктов. Полимерную фракцию отделяют от мономерной растворением в диметилформамиде (ДМФ) в течение 6 часов при 30–60 °С. В раствор уходит полимер. Раствор фильтруют через фильтр Шотта № 4, полимер идет в фильтрат, мономер остается на фильтре. Мономер промывают ацетоном, высушивают при 105 °С. Фильтрат разбавляют 3-х кратным объемом воды, полимер осаждается, его промывают дистилли-

рованной водой, (впервые применили в лаборатории № 2 Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина) [1–2].

(CuPc)_i – темный кристаллический продукт, с металлическим блеском, λ_{\max} 792 нм, не плавится при 450 °С.

Найдено, %: С 58,9; N 19,8; H 1,93; Cu 11,1; C₂₆H₁₀N₈COOCu (на одно элементарное звено).

Вычислено, %: С 59,1; N 20,5; H 1,9; Cu 11,7.

2. Синтез натриевой соли (CuPc)_i 0,3 г полимерного фталоцианина меди нагревают в течение 1,5 часа на водяной бане со спиртовым раствором этилата натрия. Этилат натрия получают взаимодействием 1,8 г металлического натрия с 1,25 мл этанола. Натриевую соль полимера (CuPc)_i отфильтровывают, промывают этанолом. Это темный кристаллический продукт, не плавится при 450 °С. λ_{\max} 615 нм в воде.

3. Синтез клешневидных комплексных соединений. Клешневидные комплексные соединения – металлофталоцианиновые структуры получают нагреванием до 100 °С в дистиллированной воде 0,15 г натриевой соли (CuPc)_i с водным раствором различных солей. Раствор соли добавляют до тех пор, пока проба, взятая из реакционной смеси, будет на фильтровальной бумаге бесцветной. Выпавший осадок клешневидного комплексного соединения (любого заданного строения) промывают водой до отсутствия в промывных водах соответствующих ионов (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ и т. д.), затем спиртом и ацетоном.

УФ- и ИК-спектры поглощения синтезированных соединений. Для доказательства фталоцианиновой и полимерной природы соединения 1, получающегося в смеси с мономерной фракцией 2, наряду с химическими превращениями, были изучены электронные и ИК-спектры синтезированных соединений. Спектры поглощения соединения в УФ и видимой области в 17,5 М Н₂SO₄. Спектрофотометрирование в ИК-области производилось на приборе ИР-20 в таблетках с КВг на призмах ВаСl и КВг по известной методике. Спектры соединений имеют большое сходство. Максимумы основных полос поглощения 1 и 2, обусловленные наличием автономных хромофоров макрокольца и бензольных колец, совпадают. Однако большой размер полимеров, наличие карбоксильных групп, образование водородных связей этих групп с экстрациклическими атомами азота лиганда вызывают искажение структуры макромолекулы, ухудшают условия сопряжения, поэтому у соединения 1, по сравнению с соединением 2, наблюдается уширение длинноволновой полосы поглощения и значительное уменьшение ее интенсивности. Электронные спектры поглощения (CuPc)_i имеют большое сходство со спектром CuPc. Первая длинноволновая полоса λ_{\max} = 792 нм, обусловленная наличием хромофора макрокольца с замкнутой системой из 18 π-электронов у фталоцианина меди,

практически полностью совпадает с первой полосой поглощения у полимера.

За счет уширения полосы наблюдается сильное уменьшение ее интенсивности (I_{ге}). Менее интенсивные полосы сглаживаются, что можно объяснить изменением π-электронных зарядов, связей и характером π-электронного взаимодействия бензольных и тетраазопорфиновых хромофоров фталоцианина меди при полимеризации. По-видимому, большой размер полимера вызывает искажение структуры макрокольца, приводит к нарушению копланарности молекулы, к ухудшению условий сопряжения, так как проявляется действие геометрического фактора.

Идентичность первой полосы поглощения – это общая картина спектра, которая указывает на то, что в полимере сохраняют свое значение γ- и π-эффекты координации.

Эффекты координации выражаются в свойствах полимеров: плохая растворимость в органических растворителях, термическая устойчивость, способность переосаждаться из серной кислоты, отсутствие раздвоенного максимума.

Если совпадение первой полосы поглощения и физико-химические свойства характеризуют фталоцианиновую природу, то сглаживание в спектре отдельных полос поглощения вследствие их уширения и резкое понижение интенсивности (I_{ге}) являются убедительными факторами, подтверждающими полимерную природу полученных соединений. λ_{\max} в 17,5 М серной кислоте (CuPc)_i 230, 350, 705, 792 нм.

В водных растворах натриевых солей наблюдается сильный гипсохромный сдвиг основной полосы поглощения до 615 нм у (CuPc)_i. Сильный гипсохромный сдвиг этой полосы, во-первых, связан с ассоциацией молекул, во-вторых, с нарушением копланарности молекул полимера (MPc)_i и увеличением ее деформации введением большого количества карбоксильных групп (рис. 1).

Результаты изучения влияния вязкости полимерных металлофталоцианинов (MPc)_i в диметилформамиде; элементного состава и эквивалентной массы при изменении соотношения исходных компонентов, длительности и температуры синтеза представлены в таблице 1.

Молярная масса 4000 соответствует цепи полимера из шести ячеек. При 180 °С образуются более короткие цепи. Однако ни медленное, ни быстрое нагревание при высоких температурах (200 °С и выше) не способствует увеличению молярной массы [4].

Особенно проявляется действие геометрического фактора, которое перекрывает влияние σ и π-эффектов координации, что убедительно подтверждает строение полученного полимера – (PcCu)_i.

О влиянии водородных связей на π-электронную плотность макрокольца и бензольных колец говорит тот факт, что в водных растворах натриевых солей, при нарушении этих связей, наблюдается сильное гипсохромное смещение длинноволновой полосы до 615 нм против 792 нм для мономера в 17,5 М Н₂SO₄.

Изучение влияния вязкости полимерных металлофталоцианинов (МРС) в диметилформамиде; элементного состава и эквивалентной массы

Данные	Число полимерных ячеек	Эквивалентная масса	Данные элементного анализа					
			вычислено			найдено		
			С	Н	N	С	Н	N
Теоретически рассчитанные данные	5 линейный	151	53,0	1,5	15,6			
	5 асимметричный	168	53,4	1,5	17,7			
	6 линейный	153	52,2	1,4	15,6			
	6 симметричный	190	53,8	1,5	16,6			
	6 асимметричный	168	53,4	1,5	15,6			
Опытные данные	1 опыт					53,4	2,18	15,95
	2 опыт					52,34	1,87	16,68
	3 опыт					53,44	1,66	16,06

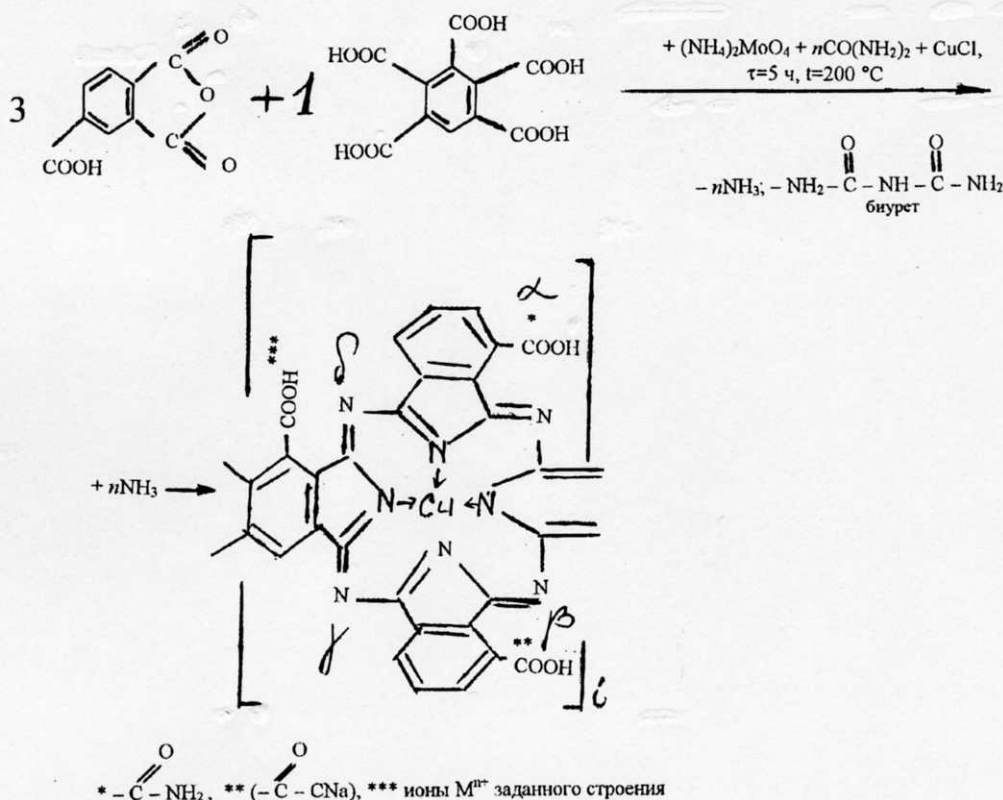


Рис. 1. Структура $(CuPc)_n$ на основе имеллитовой и гемимеллитовой кислот

ИК-спектры 1 и 2 в области хромофора макрокольца имеют много идентичных полос с хромофором мономера. Во всех случаях сохраняются полосы при 1123–1118, 1090–1080, 1060–1045, 950–945, 885–870, 750–745 cm^{-1} , происходит лишь слияние близлежащих острых максимумов в более широкие полосы, подтверждающие полимерную природу этих соединений. Наряду с указанными полосами обнаружены полосы, отвечающие валентным колебаниям групп $-COOH$ -, $-CO$ -, $-CN$ - и других групп. По мнению ряда исследователей, эти группы могут быть концевыми и боковыми, в зависимости от методов синтеза и способов обработки полимерных металлофталоцианинов. В области частот 1465–1405, 1595–1545, 1780–1720 cm^{-1} средней интенсивности располагаются спек-

тральные максимумы, характеризующие колебания диссоциированных и недиссоциированных карбоксильных карбоамидных групп $(PcCu)_n$ -полимера.

Определение процентного содержания полимера $(CuPc)_n$ -1 в смеси III. Процентное содержание одного из соединений в бинарной смеси определяют при одной длине волны по уравнению:

$$P = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_3 - \epsilon_1} \cdot 100\%,$$

где ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , – молярные коэффициенты, соответственно, экстинкции смеси, мономера и полимера.

Таблица 2

Анализ смесей соединений I и II, полученных добавлением I или II к реакционной смеси продуктов

λ , нм II	D	Содержание соединения II в реакционной смеси, % по формуле	Реакционная смесь III с добавлением соединения II			Содержание соединения II в смеси (теоретическое)	Реакционная смесь III с добавлением соединения I			Содержание соединения II в смеси (теоретическое)
			реакционная смесь III+II, мл				реакционная смесь III+I, мл			
			D	V_{III}	V_{II}		D	V_{III}	V_I	
792	II-0,760	45,0	0,670	3	7	83,5/84,5	0,260	3	7	13,5/14,1
	I-0,178		0,630	5	5	77,5/77,7	0,310	5	5	22,5/22,7
	III-0,440		0,530	7	3	61,5/60,5	0,360	7	3	31,5/31,3
792	II-0,512	40,5	0,440	3	7	82,0/82,5	0,150	3	7	12,0/12,1
	I-0,10		0,390	5	5	70,0/70,3	0,180	5	5	20,0/19,4
	III-0,265		0,340	7	3	58,0/58,3	0,220	7	3	28,0/29,1
792	II-1,15	23,7	0,950	3	7	77,1/77,7	0,390	7	3	16,6/15,4
	I-0,252		0,800	5	5	61,9/61,0	0,360	5	5	11,9/12,3
	III-0,465		0,670	7	3	46,6/46,5	0,310	3	7	7,1/6,5

Предварительно были сняты спектры полимера-I, мономера-II, смеси-III на приборе СФ-4А при комнатной температуре, при λ_{\max} первой длинноволновой полосы поглощения, равной 792 нм.

Находятся соответствующие $\epsilon_1 = 13050$, $\epsilon_2 = 33750$, $\epsilon_3 = 60600$

$$P_{II} = ((33750 - 13050)/(60600 - 13050)) \cdot 100\% = 43,5\% - II \\ 56,5\% - I.$$

Этот метод анализа проверили на искусственно составленных смесях из соединений I и II. Далее – на смеси, полученной при реакции образования $(CuPc)_i$ в различных условиях синтеза и очистки при добавлении к ним I и II соединений (табл. 2).

Расчет процентного содержания $(CuPc)_i$ -I и $CuPc$ -II в искусственно составленных смесях (теоретическое). Готовится смесь из 7 мл $(CuPc)_i$ -I и 3 мл смеси III, полученных в результате реакции.

а) Определяем содержание полимера $(CuPc)_i$ в 3 мл смеси III. $X = 1,71$ мл $(CuPc)_i$;

б) Определяем содержание $(CuPc)_i$ в искусственно составленной смеси. $Y = 8,71$ мл;

в) Определяем процентное содержание $(CuPc)_i$ в приготовленной смеси. $X = 87,1\%$;

Расчет процентного содержания $(CuPc)_i$ по данным опыта (практическое).

$$P_{II} = ((D - D_1)/(D_2 - D_1)) \cdot 100\%,$$

где D , D_1 , D_2 – оптические плотности растворов соответственно $(CuPc)_i$, $CuPc$ -III, $(CuPc)_i$ -I, $CuPc$ -II.

Процентное содержание P-II в смеси III $D_1 = 0,19$, $D_2 = 0,755$, $D_3 = 0,28$.

$$P_{II} = ((0,28 - 0,19)/(0,755 - 0,19)) \cdot 100\% = 14,2\%$$

Содержание $(CuPc)_i = 85,8\%$

Спектрофотометрический метод определения металлофталоцианинов MPc -II и полимерного

$(MPc)_i$ -I в смеси $[MPc \cdot (MPc)_i]$. С целью выяснения оптимальных условий получения и выделения полимерных металлофталоцианинов $(MPc)_i$ спектрофотометрическим методом определяли содержание полимера-I $[PcCu(II)]$, образующегося в условиях синтеза.

Измерения проводили на приборе СФ-4А в 17,5 М серной кислоте. В качестве аналитической для хелатов была выбрана первая длинноволновая полоса поглощения $\lambda_{\max} = 792$ нм. $lg\epsilon_1 = 4,03$ л/моль/см; $lg\epsilon_{II} = 4,73$ л/моль/см

Процентное содержание соединений II, в смеси III, состоящей из I и II соединений при одной длине волны и равной молярной концентрации, определяли:

$$P_{II} = \frac{D_{III} - D_I}{D_{II} - D_I},$$

где D_I , D_{II} , D_{III} – оптические плотности равномолярных соединений I, II и их смеси III, при длине волны $\lambda_{\max} = 792$ нм и толщине поглощающего слоя $l = 1$ см.

Метод анализа проверяли на искусственно составленных смесях из соединений I и III, а так же в реакционной смеси веществ, полученных в реакции образования полимерных металлофталоцианинов с известным содержанием в них I и II соединений после синтеза очистки и выделения [5].

Результаты определения процентного содержания соединений I и II, образованные методом математической статистики, показали, что ошибка в искусственных смесях при доверительной вероятности 0,95 не превышает 3–4%, в реакционных смесях до 7–8%.

Определение процентного содержания I и II соединений в искусственно составленных смесях. Одинаковые навески соединений I и II $5 \cdot 10^{-3}$ г растворяли в 50 мл 17,5 М серной кислоты. Растворы разбавляли серной кислотой, получали аналитические растворы I и II соединений $1,5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Закон Ламберта – Бера в интервале указанных концентраций выполняется.

Исследуемые растворы смешивали так в определенных пропорциях, чтобы общий объем смеси III был равным 10 мл. Растворы после каждого смешивания спектрофотометрировали на приборе СФ-4А при комнатной температуре и определяли оптическую плотность D смеси III при рабочей длине λ_{max} каждого хелата. Оптические плотности соединений I и II определяли из навесок индивидуальных соединений.

Определение процентного содержания соединений I и II в реакционных смесях проводили описанным выше способом. С этой целью анализировали реакционные смеси, полученные в результате реакции конденсации и выделения соединения I в различных условиях, с известным содержанием в смесях чистых I и II соединений.

ВЫВОДЫ

1. Получены полимерные фталоцианины меди – $(\text{CuPc})_i$ с регулярной структурой и непрерывным сопряжением по всей i -макромолекуле полимера.

2. На их основе получены растворимые в воде натриевые соли $(\text{CuPc})_i$.

3. Получены полимерные фталоцианины металлов любого заданного строения, содержащие различные

металлы в качестве комплексообразователя в лиганде и по карбоксильным группам на периферии.

4. Для синтезированных полимерных $(\text{MPc})_i$ сняты спектры в УФ-видимой и ИК-областях, которые, наряду с химическими превращениями, подтверждают фталоцианиновую и полимерную природу полученных соединений.

5. Определено процентное содержание полимера в бинарной смеси при одной длине волны. Метод проверен на искусственно составленных смесях из очищенных соединений и при добавлении этих соединений к продуктам конденсации.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ширяева Л.С., Ширяев М.М.* Способ получения полимерных металлофталоцианинов: А.с. № 907019 // Б.И. 1982. № 7.
2. *Ширяева Л.С., Ширяев М.М.* Синтез и свойства полимерного фталоцианина кобальта на основе бензолпентакарбоновой кислоты // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Вып. 9. С. 1063.
3. *Яцимирский К.Б.* Введение в бионеорганическую химию. Киев: Наукова думка, 1976.
4. *Drinkard W.C., Bailar J.C.* // J. Am. Chem. Soc. 1959 V. 81. № 18. P. 4795.
5. *Панасенко А.И., Старков С.П.* Спектрофотометрическое определение 2,4-диоксикалкона и 7-оксифлаванона // Рукопись деп. в ВИНТИ 18.11.75. № 3288.

Поступила в редакцию 25 июня 2001 г.