

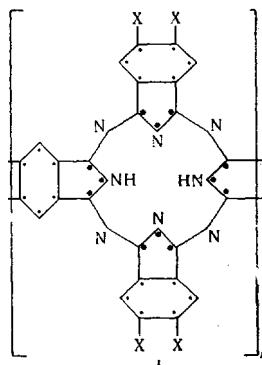
УДК 541.64.678.86

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ*Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова*

Полимерные фталоцианины были синтезированы сравнительно недавно [1—3]. Они привлекают внимание химиков благодаря своим необычным полупроводниковым, катализитическим и другим свойствам [4—6].

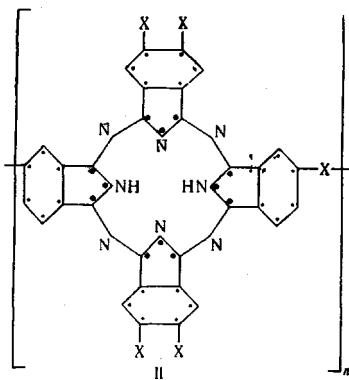
Полимерными фталоцианинами называют все ленточные, сетчатые или трехмерные высокомолекулярные соединения, содержащие тетразопорфиновые макроциклы (C_8N_8), чередующиеся в определенном порядке. Следует различать, по меньшей мере, две группы полимерных фталоцианинов.

1. Полимерные фталоцианины на основе пиromелитовой кислоты и всех ее производных. Для них характерна ленточная структура (I) или аналогичная ей сетчатая.



Общим для этой группы полимеров является то, что на каждое элементарное звено приходится одно, два или больше обобщенных бензольных колец. В этой группе отдельные мономерные звенья фталоцианина соединены через бензольные кольца. Вследствие этого создается возможность некоторого обобществления всех π-электронов макромолекулы (π-электроны обозначены в азопорфиновом кольце кружками, в бензольных кольцах — точками, аналогично тому, как было принято нами [7] для мономерного фталоцианина). Эту группу можно назвать полимерными фталоцианинами с непрерывным сопряжением по макромолекуле.

2. Полимерные фталоцианины на основе 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилового эфира, 3,3',4,4'-тетракарбоксибензофенона, 3,3',4,4'-тетракарбоксицифенилсульфона, 3,3',4,4'-тетракарбоксибифенила и других соединений. Для этой группы полимеров характерны структуры (II) или ей аналогичные.



В этой группе фталоцианинов нельзя ожидать сколько-нибудь заметного обобществления π-электронов по всей макромолекуле, так как элементарные звенья (будем называть их фталоцианиновые ядра) соединены между собой или с помощью изоляторов сопряжения ($X = O, S$), или слабых проводников сопряжения ($X = CO, SO_2$).

Можно полагать, что производные бифенила будут переходным звеном между первой и второй группами полимерных фталоцианинов. Обе эти группы должны иметь свои особенности, в частности, в разной степени сохранять индивидуальные признаки мономерных фталоцианинов.

Настоящая работа посвящена синтезу и физико-химическим свойствам комплексных соединений первой группы полимерных фталоцианинов с сопряжением по всей молекуле.

Экспериментальная часть

Для синтеза полимерного фталоцианина и его комплексов были использованы безводные хлориды Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Ga^{3+} марки х.ч., осмивший ангидрид OsO_4 марки ч., пиromеллитовый диангидрид и фталевый ангидрид марки х.ч. и мочевина. В качестве катализатора брали безводный молибдат аммония.

Синтез проводили методом запекания, как это принято для мономерных фталоцианинов при $175-210^\circ$ в течение 3-х час [8-10]. Пиromеллитовый диангидрид и фталевый ангидрид брали в мольном соотношении 1 : 3.

Полученные темные тубообразные плавы тонко измельчали и многократно обрабатывали теплым ацетоном для удаления не вступивших в реакцию исходных продуктов, а также растворимых линейных и циклических полимеров.

Соли металлов отмывали разбавленной HCl . Фталоцианины переосаждали из 100-кратного избытка 96%-ной H_2SO_4 на лед, промывали горячей водой и сушили при 130° .

Таблица 1

Положение первых полос поглощения (λ, nm) и мольные коэффициенты погашения (ϵ) электронных спектров фталоцианинов *

| Фталоцианин | λ, nm | ϵ | Фталоцианин | λ, nm | ϵ |
|------------------|----------------------|------------|-----------------|----------------------|------------|
| $CuPc$ | 794 | 226 000 | $NiPc$ | 778 | 59 000 |
| $(CuPc)_n$ | 794 | 54 000 | $NiPc (NiPc)_n$ | 780 | 55 000 |
| $(CuPc)_n$ | 794 | 4760 | $(NiPc)_n$ | 730 | 5300 |
| $ZnPc$ | 788 | 208 000 | $GaPc$ | 812 | 173 600 |
| $(ZnPc)(ZnPc)_n$ | 788 | 14 400 | $GaPc (GaPc)_n$ | 818 | 18 000 |
| $(ZnPc)_n$ | 788 | 13 200 | $(GaPc)_n$ | 818 | 10 800 |
| $OsPc$ | 805 | 12 880 | H_2Pc | 840 | — |
| $(OsPc)_n$ | 800 | 2795 | $(H_2Pc)_n$ | 810 | 1470 |

* Полимерные фталоцианины, не отделенные от мономера, обозначены $M P$ (MPc)_n, отделенные от мономера —(MPc)_n (где M — металл).

Для отделения полимера от мономера был использован способ Марвелла — Рассвейлера. Полимерную фракцию извлекали диметилформамидом, а затем высаживали хлороформом. Наряду с этим способом выделения полимерной фракции, требующим больших затрат времени и растворителей, мы применили очистку полимера в экстракторе Линстеда [8]. В качестве растворителя полимерных фталоцианинов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} использовали диметилформамид. Полимерную фракцию фталоцианина осмия отделяли от мономера растворением последнего в ацетоне. Полимер фталоцианина осмия практически нерастворим в ацетоне.

Таблица 2

Содержание металла в фталоцианинах

| Фталоцианин | Содержание металла, % | |
|-------------------|-----------------------|-----------------------------|
| | вычислено | найдено |
| CuPc | 11,03 | 11,7 |
| $(\text{CuPc})_n$ | 11,03 | 10,3; 10,2 |
| ZnPc | 11,32 | 11,3; 11,5 |
| $(\text{ZnPc})_n$ | 11,32 | 6,02; 6,75 6,1; 5,4; 5,6 |
| GaPc | 9,77 | — |
| $(\text{GaPc})_n$ | 9,77 | 7,5 |

Все полученные таким образом полимеры представляли порошки от зеленого до темно-зеленого, почти черного цвета с металлическим блеском.

ИК-спектры снимали на спектрометре ИК-10*. Видимые спектры снимали с использованием в качестве растворителя 17 M H_2SO_4 (табл. 1).

Для полимеров величины ε вычислены в расчете на элементарное звено.

Фталоцианины меди, цинка и галлия, полученные нами в достаточно больших количествах, были анализированы на содержание металла (табл. 2).

Анализ проводили разрушением навески фталоцианина с помощью конц. H_2SO_4 в тигле при высокой температуре, осторожным упариванием и прокаливанием до постоянного веса [11]. Содержание меди в полимере близко к ее содержанию в CuPc . Содержание металла в полимерах галлия и цинка существенно ниже, чем в мономерах. Следует отметить, что неудовлетворительные результаты химического анализа часто наблюдаются для комплексных соединений с макроциклами и полимерами [2, 12].

Обсуждение результатов

Опытные данные позволяют сделать определенные выводы о природе полученных соединений и о некоторых особенностях их строения.

Характерный для фталоцианинов внешний вид полимеров, их высокая термостойкость, трудная растворимость в большинстве органических растворителей, легкая растворимость в концентрированной серной кислоте и способность переосаждаться из сернокислых растворов в первоначальном, неизмененном состоянии, электронные и ИК-спектры поглощения — все это характеризует их как соединения фталоцианиновой природы. Различия в растворимости полимерных и мономерных фталоцианинов позволяют полностью отделить друг от друга эти две фракции.

Полимеры цинка, меди, никеля, галлия растворимы в диметилформамиде и нерастворимы в α -хлорнафталине; соответствующие мономеры заметно растворимы в α -хлорнафталине и нерастворимы в диметилформамиде. Мономер фталоцианина Os^{4+} легко отделяется от полимера вследствие хорошей растворимости в органических растворителях (спирт, ацетон, диметилформамид и др.); полимер фталоцианина осмия в них не растворяется. Выбранный метод разделения фракций позволяет получать чистые полимеры.

По данным Дринкарда и Бейлара [1] максимальный коэффициент полимеризации фталоцианина меди, полученного из пиromеллитового диангидрида, не превышает шести и не зависит от температуры, времени синтеза и соотношения исходных реагентов.

Однаковое отношение к растворителям позволяет предполагать, что близкую к этой величину степени полимеризации имеют полимерные фталоцианины других металлов.

Электронные спектры поглощения полимеров имеют определенное сходство со спектрами мономеров фталоцианина (рис. 1, 2). Первая (длинноволновая) полоса полимеров меди, цинка, галлия, осмия по расположению практически совпадает с полосой соответствующих мономеров (некоторый

сдвиг наблюдается в случае полимера никеля). Это указывает на то, что энергетические уровни основного и низшего возбужденного состояния фталоцианина при полимеризации практически не меняются, т. е. не из-

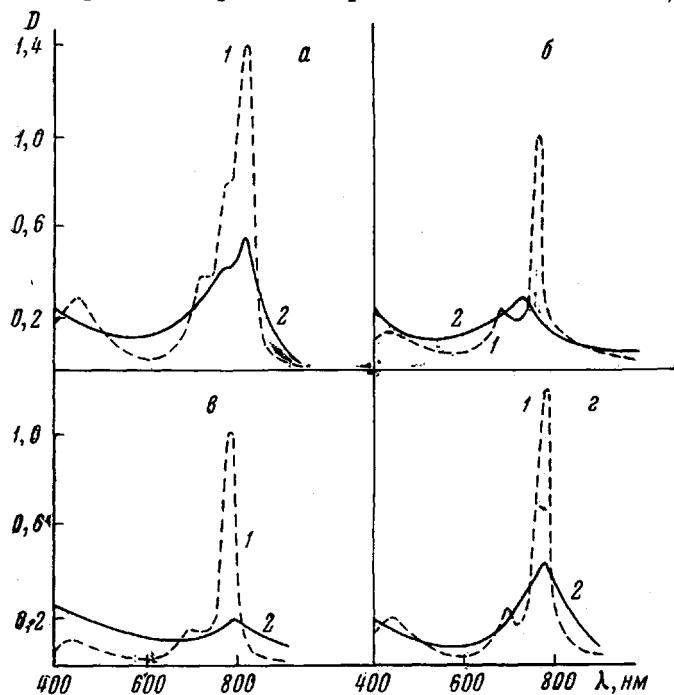


Рис. 1. Электронные спектры поглощения мономерных (1) и полимерных (2) фталоцианинов галлия (а), никеля (б), меди (в), цинка (д). (Навеска в расчете на один и тот же объем для полимеров в 4–8 раз больше, чем для мономеров.)

меняется состояние тетразопорфинового кольца. По-видимому, полимеризация не изменяет π-электронных зарядов связей и характера π-электронного взаимодействия бензольных и тетразопорфиновых хромофоров фталоцианина. Вместе с тем полимеризация приводит к сильному уменьшению $\epsilon_{\text{макс}}$ (табл. 1) за счет расширения полос поглощения. Одной из причин снижения $\epsilon_{\text{макс}}$ у полимеров может быть то, что эта величина определена по уравнению Бугера — Бэра $D = \epsilon \cdot c \cdot l$, исходя из условной мольной концентрации, рассчитанной на одно фталоцианиновое ядро. Подобный подход был бы правильным при условии полной оптической независимости любого из тетразопорфиновых хромофоров, обусловливающих появление первой полосы поглощения [7]. В настоящее время нельзя сказать насколько сильно π-электрон, возбужденный в одном из фталоцианиновых ядер, взаимодействует с другими ядрами макромолекулы.

При полимеризации происходит сглаживание менее интенсивных полос поглощения фталоцианина, по-видимому, вследствие сильного их уширения. По величине ϵ для продукта, не разделенного на мономерную и полимерную фракции в сравнении с величиной ϵ для мономера и полимера, можно судить о выходе полимера. Так, например, синтез полифталоцианина меди

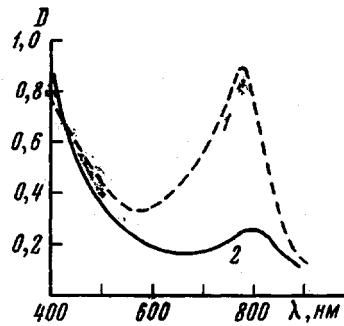


Рис. 2. Электронные спектры поглощения мономерного (1) и полимерного (2) фталоцианина осмия (навеска 0,0029 г на 50 мл)

сопровождается образованием до 25 % мономера CuPc, а при синтезе полифталоцианина цинка мономера ZnPc практически не образуется (табл. 1).

ИК-спектры поглощения твердых образцов полимерных комплексов подтверждают их фталоцианиновую природу (рис. 3). ИК-спектр мономерного фталоцианина Ga³⁺ по положению основных пиков и по их форме очень сходен с ИК-спектрами фталоцианинов меди, цинка, никеля, при-

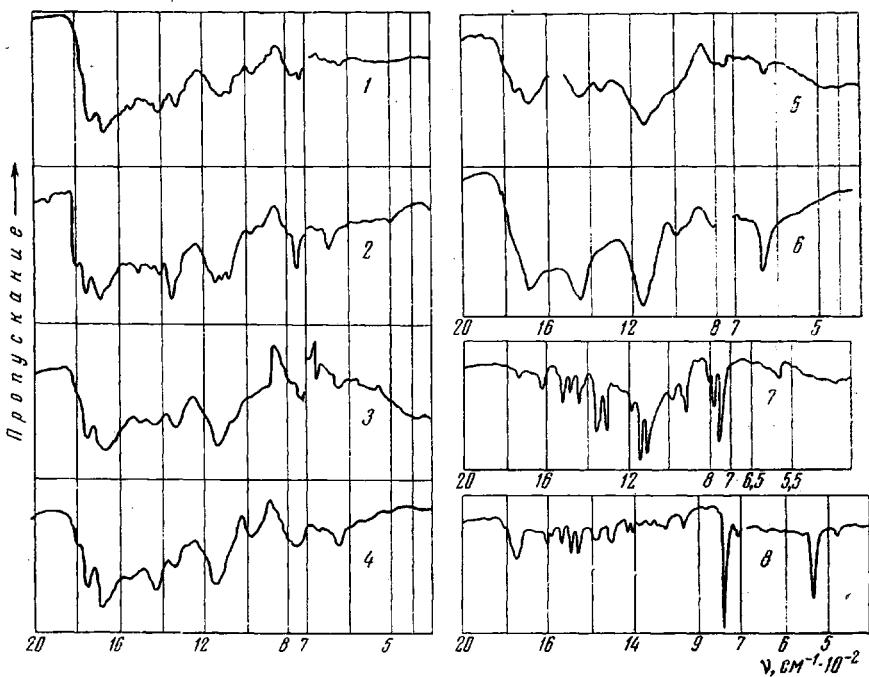


Рис. 3. ИК-спектры поглощения полимерных фталоцианинов $(H_2Pc)_n$ (1), $(ZnPc)_n$ (2), $(OsPc)_n$ (3), $(GaPc)_n$ (4), $(NiPc)_n$ (5), $(CuPc)_n$ (6), а также мономерных $GaPc$ (7) и $OsPc$ (8)

веденными в работе [12]. Для ИК-спектров мономерного фталоцианина осмия характерно уменьшение интенсивности полос поглощения и сдвиг некоторых полос.

При сравнении ИК-спектров мономерных [12] и полимерных фталоцианинов (рис. 3) в области призмы NaCl наблюдается их большое сходство. Пики, характерные для MPc, повторяются в спектрах $(MPc)_n$, однако наблюдается размытие тонкой структуры полос — близко лежащие острые пики сливаются в одну широкую полосу.

ИК-спектры различных полимерных фталоцианинов очень сходны друг с другом. Полимер фталоцианина без металла $(H_2Pc)_n$ отличается максимальной размытостью полос в ИК-спектре. В области 3000—3200 cm^{-1} у полимерных фталоцианинов появляется широкая размытая полоса большой интенсивности. В этой области поглощают CH-группы бензольных ядер, амидные и имидные группировки, которые могут появляться при синтезе как концевые $(CO)_2NH$ и $CONH_2$ -группы.

Приведенные данные не оставляют сомнений в том, что комплексы Cu, Zn, Ni, Ga и Os являются полимерными фталоцианинами. Их растворимость в H_2SO_4 и диметилформамиде свидетельствует скорее всего о ленточной структуре макромолекул.

Выводы

1. Из пиromеллитового диангидрида, фталевого ангидрида и солей металлов синтезированы полимерные фталоцианины меди, цинка, никеля, галлия и осмия, сняты их ИК-спектры и видимые спектры.

2. Предложено классифицировать полимерные фталоцианины на 2 группы: с непрерывным сопряжением и без сопряжения по макромолекуле.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
20 III 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Drinkard, L. Bailer, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4795, 1959.
2. C. Marvell, J. Rossweiler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1197, 1958.
3. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. М. Балабанов, Высокомолек. соед. 4, 376, 1962.
4. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1960, № 5, 375; 1960, № 6, 444.
5. A. Epstein, B. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324, 1960.
6. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, М. М. Сахаров, Л. Г. Черкашина, Е. С. Докукина, Кинетика и катализ, 4, 431, 1963.
7. Б. Д. Бerezin, Ж. физ. химии, 39, 321, 1965.
8. R. Bargett, C. Dent, K. Linstead, J. Chem. Soc., 1936, 1719.
9. Б. Д. Березин, Н. И. Сосникова, Докл. АН СССР, 146, 604, 1962.
10. Б. Д. Березин, Химия и химич. технол., 7, 982, 1964.
11. А. А. Спрысков, Н. П. Каляев, Ж. прикл. химии, 25, 1220, 1952.
12. А. Н. Сидоров, И. Котляр, Оптика и спектроскопия, 11, 175, 1961.

COMPLEX COMPOUNDS OF POLYMERIC PHTALOCYANINES. SYNTHESIS AND OPTICAL BEHAVIOR

B. D. Berezin, L. P. Shormanova

Summary

Polymeric phtalocyanines of copper, zink, nickel, gallium and osmium have been synthesized coming from pyromellite and phtalic anhydrides and metal salts. Electronic and vibration spectra of the complexes have been studied.
