

# СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНА ЖЕЛЕЗА

*Л. П. Шорманова, О. И. Койфман, Б. Д. Березин*

Полимерный фталоцианин и его металлопроизводные обладают рядом ценных свойств. В связи с этим синтез и изучение комплексных соединений полимерного фталоцианина представляют несомненный интерес.

Данная работа посвящена синтезу и изучению свойств полимерного фталоцианина железа ( $\text{FePc}_i$ ). Выбор этого соединения не случаен; соответствующий мономер  $\text{FePc}$  обладает повышенной катализической активностью в ряде реакций по сравнению с другими металлопроизводными мономерного фталоцианина. Известно [1], что катализическая активность полимерных фталоцианинов некоторых металлов выше, чем соответствующих мономерных.

## Экспериментальная часть \*

Для синтеза ( $\text{FePc}_i$ ) использовали 0,015 моля пиромеллитового диангидрида (х. ч.), 0,045 моля фталевого ангидрида (х. ч.)<sub>и</sub> мочевину (х. ч.) и 0,036 моля электролитического железа. Синтез ( $\text{FePc}_i$ ) проводили сплавлением по методике [2] с применением катализатора (молибдата аммония) и без него. Очистку продуктов сплавления проводили последовательно бензолом и ацетоном в аппарате Сокслета. Для отделения полимера от мономера использовали небольшую растворимость мономера в ДМФА, в котором полимер практически растворим. Обработку ДМФА производили при 75° в течение 16 час., затем ( $\text{FePc}_i$ ) обрабатывали хлороформом на фильтре и высушивали. Контроль за полнотой отделения  $\text{FePc}$  от ( $\text{FePc}_i$ ) проводили спектрофотометрически. Полное отделение  $\text{FePc}$  приводит к совпадению спектров поглощения двух заключительных обработок. Полимерный фталоцианин железа, полученный как с применением катализатора, так и без него, представляет собой темно-зеленый порошок, нерастворимый в подавляющем большинстве органических растворителей, но растворимый в концентрированной серной кислоте. Полимер содержит 12,72% Fe (вычислено 10,81%).

Таблица 1

*К ф скорости деструкции поли- и монофталоцианинов  
в 17,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

Фталоцианин	<i>T, °C</i>	<i>k</i> $\text{эф.}, \text{час}^{-1}$
( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) <sub>i</sub>	20	0,230
( $\text{H}_2\text{Pc}$ ) <sub>i</sub>	40	0,805
( $\text{FePc}$ ) <sub>i</sub> с катализатором	40	0,460
» без катализатора	40	0,360
( $\text{MoO}_2\text{Pc}$ ) <sub>i</sub>	40	0,605
FePc	28	0,190

В связи с плохой воспроизводимостью результатов элементного анализа для полимерных фталоцианинов идентификацию полученного продукта целесообразно проводить по УФ- и ИК-спектрам. Для того, чтобы установить место ( $\text{FePc}_i$ ) в ряду комплексов полифталоцианина, были исследованы физические и физико-химические свойства ( $\text{FePc}_i$ ), в частности оптические, кинетические, катализитические и кислотно-основные. ИК-спектры снимали на трех призмах (LiF, NaCl и KBr) с их автоматической сменой.

Электронные спектры снимали на спектрофотометре СФ-5 в 17,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Из спектральных данных рассчитаны мольные коэффициенты погашения. Кинетическую устойчивость ( $\text{FePc}_i$ ) изучали по методике, предложенной ранее для других комплексных соединений полифталоцианина [3–4]. С этой целью по изменению оптической плотности сернокислых растворов ( $\text{FePc}_i$ ) измеряли скорость деструкции при 20, 30 и 40° (табл. 1).

\* В экспериментальной части работы принимала участие Н. Н. Вахонина.

Таблица 2

Каталитическая активность полифталоцианинов в реакции разложения перекиси водорода при 20°

Фталоцианин	Способ получения	$c\text{H}_2\text{O}_2$ , моль/л	Условная концентрация катализатора $c \cdot 10^3$ , моль/л	$k_{\text{аф}} \cdot 10^2$ , л/моль·мин
(FePc) <sub>i</sub>	В присутствии катализатора	0,336	0,136	0,25
(FePc) <sub>i</sub>	Без катализатора	0,336	0,136	0,226
(OsPc) <sub>i</sub>	Переосаждены из серной кислоты	0,336	0,190	0,14
FePc	—	0,176	0,136	1,16

Таблица 3

Растворимость (FePc)<sub>i</sub> и FePc в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 25°

Фталоцианин	Время опыта, часы	Исходная концентрация $\text{H}_2\text{SO}_4$ , моль/л	Растворимость $S \cdot 10^6$ , моль/л
FePc	5	18,0	589
(FePc) <sub>i</sub>	4	16,0	61,7
	4	16,0	141
	10	16,0	199
	15	16,0	208
	5	17,0	202
	10	17,0	222
	15	17,0	228

Каталитическая активность (FePc)<sub>i</sub> изучена в реакции разложения перекиси водорода. Известно, что мономерный фталоцианин железа в этой реакции проявляет высокую каталитическую активность [5]. Реакцию разложения перекиси водорода исследовали в гетерогенных условиях по методике, описанной для полимерного фталоцианина осмия [6] (табл. 2). Кислотно-основное взаимодействие в системе полифталоцианин — серная кислота изучали при 25°; концентрацию серной кислоты изменили в пределах 15–17 М. С этой целью навеску полифталоцианина (около 0,1 г) помещали в колбу и заливали 10 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , заданной концентрации. Колбу встряхивали в термостате до наступления состояния равновесия, затем сернокислый раствор-фталоцианина отделяли от донной фазы и выливали осторожно на лед. Высаженный на лед фталоцианин отфильтровывали и высушивали. По весу осадка определяли равновесную растворимость (табл. 3). При растворении полифталоцианина железа в серной кислоте происходит его протонирование.

В сравнимых условиях растворимость (FePc)<sub>i</sub> возрастает по сравнению с мономером, как и в случае свободного полифталоцианина [4].

### Обсуждение результатов

По внешнему виду и растворимости в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  полифталоцианин железа имеет сходство с ранее полученнымными металло производными полифталоцианина [2]. Отношение (FePc)<sub>i</sub> к большинству органических растворителей также аналогично другим полифталоцианинам; исключение составляет диметилформамид. Все полученные ранее полифталоцианины были в нем растворимы; комплекс железа (FePc)<sub>i</sub> в нем практически нерастворим. Электронные спектры комплексов железа с полифталоцианином (рис. 1) сходны со спектрами ранее изученных [2] полимерных фталоцианинов. Наблюдается уширение длинноволновой полосы при  $\lambda = 770 \text{ нм}$ , которая гипсохромно сдвинута по отношению к первой длинноволновой полосе мономерного фталоцианина железа [7] (рис. 1). Двой-

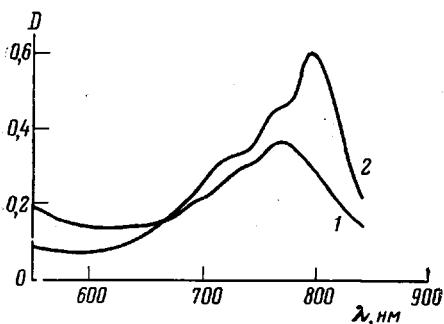


Рис. 1

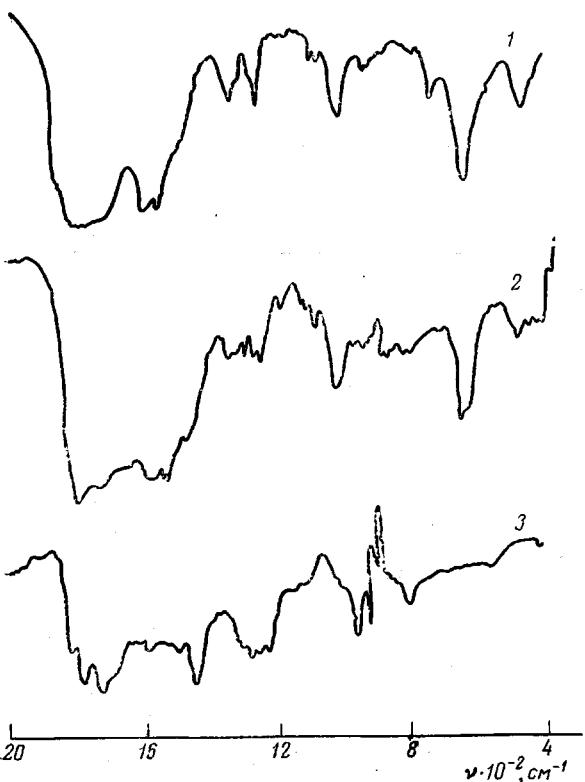


Рис. 2

Рис. 1. Спектры полифталоцианина железа, синтезированного в присутствии катализатора (1) и без него (2). Спектры сняты для растворов в 17,5 M  $H_2SO_4$

Рис. 2. ИК-спектры полифталоцианинов железа (1, 2) и цинка (3)

Рис. 3. Кинетические кривые деструкции полифталоцианина железа, синтезированного в присутствии катализатора (1, 3) и без него (2, 4); 1, 2 -20, 3 - 30, 4 - 40°

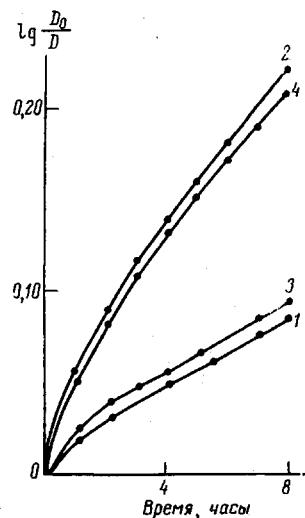


Рис. 3

ной максимум длинноволновой полосы ( $FePc$ )<sub>i</sub>, полученного с применением катализатора (молибдата аммония), по нашему мнению, вызван образованием наряду с полифталоцианином железа также и полифталоцианина молибденила и, возможно, также образованием биметаллических комплексов. Положение максимума поглощения в области 800 нм соответствует [8] полимерному фталоцианину молибденила. В спектре ( $FePc$ )<sub>i</sub>, полученного без катализатора, полоса с  $\lambda=805$  нм отсутствует. Мольные коэффициенты погашения полифталоцианина железа, полученного обоими способами, при  $\lambda=772$  нм равны 2702 (с катализатором) и 4692 (без катализатора).

ИК-спектры поглощения полученных продуктов также подтверждают их полифталоцианиновую природу (рис. 2). Размытие полос поглощения мономерных комплексов фталоцианина [9] связано с полимеризацией.

Изучение кинетической устойчивости полифталоцианинов железа (табл. 1) показало, что  $(\text{FePc})_i$ , синтезированный без катализатора, несколько устойчивее полученного с применением молибдата аммония. Это становится понятным, если учесть меньшую кинетическую устойчивость полифталоцианина молибденила  $(\text{MoO}_2\text{Pc})_i$ , изученного нами для сравнения. Эффективные константы скорости деструкции  $(\text{FePc})_i$ , определенные по началу кинетических кривых (рис. 3), близки по значениям к константе скорости деструкции свободного полифталоцианина. Наблюдается закономерное уменьшение скорости по мере прохождения деструкции полимера, что свидетельствует о последовательной деструкции.

В реакции разложения перекиси водорода полифталоцианин железа проявляет значительную каталитическую активность (табл. 2). Причем более активным оказался  $(\text{FePc})_i$ , полученный без применения катализатора.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила в редакцию  
23 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Шляпова, Диссертация, 1971.
2. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., **A10**, 384, 1968.
3. Л. П. Шорманова. Диссертация, 1969.
4. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., **B10**, 784, 1968; **A10**, 1154, 1968; **A11**, 1033, 1969.
5. Б. Д. Березин, А. В. Смирнова, Кинетика и катализ, **8**, 592, 1967.
6. Б. Д. Березин, А. Н. Шляпова, Химия и химич. технол., **12**, 1641, 1969.
7. Б. Д. Березин, Г. В. Сеникова, Химия и химич. технол., **10**, 563, 1967.
8. Ю. А. Жуков, А. Н. Шляпова, И. Н. Соколова, Б. Д. Березин, Тр. Ивановского химико-технологич. ин-та, **11**, 52, 1969.
9. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, **104**, 575, 1955.