

УДК 541.64:547.8

МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ С ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ¹

© 2003 г. В. К. Скачкова, В. Т. Шашкова

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 23.05.2002 г.
Принята в печать 03.10.2002 г.

Исследован процесс термообработки при 100–300°C продуктов взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN, содержащих группы $-\text{CH}=\text{N}-$ и $-\text{CH}=\text{O}$. Показано, что термообработка при $T \leq 200^\circ\text{C}$ позволяет влиять на природу введенных за счет реакции с HCN функциональных групп; при 300°C происходит восстановление структуры исходного металлопорфирина. Обсуждается возможность использования изученного процесса при получении термореактивных материалов.

Ранее [1] была исследована реакция взаимодействия газообразного HCN с металлопорфиринами различной природы, протекающая в тонком слое на поверхности адсорбента. На основе металлопорфиринов и адсорбентов с развитой поверхностью разработан фильтрующий материал, избирательно поглощающий HCN из воздуха и смеси кислых газов. Показано, что поглощение HCN осуществляется за счет химического взаимодействия HCN с металлопорфирином с образованием термореактивных макрогетероциклических структур, содержащих группы $-\text{CH}=\text{N}-$ и $-\text{CH}=\text{O}$ [2].

Были найдены условия термообработки, позволяющие регенерировать поглощающую способность металлопорфиринов без выделения HCN. Однако исследование структурных превращений продуктов взаимодействия при термообработке в широком температурном интервале в различных средах до последнего времени не было осуществлено.

Вместе с тем металлопорфирины с термореактивными функциональными группами, образующимися после поглощения HCN, представляют самостоятельный интерес как исходные реагенты для полимеризации в тонком слое, иммобили-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Комплексной программы РАН “Новые принципы и методы создания и направленного синтеза веществ с заданными свойствами” (проект 1.08).

E-mail: skachkova@polymer.chph.ras.ru (Скачкова Вера Константиновна).

зации металлопорфиринов на полимерных структурах, а также в качестве модификаторов полимерных композиционных материалов.

В настоящей работе изучены процессы, протекающие при термообработке продуктов взаимодействия 5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфирина кобальта с HCN в широком температурном диапазоне и обсуждается возможность их использования при получении термореактивных полимерных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила модельная система, представляющая собой порошкообразный носитель и нанесенный на его поверхность тетрафенилпорфирин кобальта в количестве 2%. В качестве носителя использовали растертую в порошок стекло. Тетрафенилпорфирин кобальта соответствовал квалификации ч., содержание основного вещества по металлу – не менее 98%.

Процесс взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN, образующимся при термической деструкции ПАН, осуществляли при пропускании отходящих газов над слоем носителя, обработанного металлопорфирином. Состав отходящих газов, образующихся при термообработке ПАН, анализировали с помощью хроматографа ГЖХ ЛХМ-8 МД с пламенно-ионизационным детектором, на колонке длиной 1 м, заполненной паропаком Q , при температуре 90°C. В качестве газа-носителя применяли азот, скорость подачи воздуха –

130 мл/мин, водорода – 23 мл/мин. Количественное содержание HCN в газообразных продуктах определяли фотометрическим пиридин-барбитуратным методом (фотоколориметр КФК-2) [3]. Количество поглощенного HCN составляло 2.5 моль/1 моль тетрафенилпорфирина кобальта.

Термообработку образцов с нанесенным на поверхность носителя металлопорфирином проводили в печи с автоматическим регулированием температуры в диапазоне 100–300°C в токе воздуха или аргона. Образцы для анализа готовили при комнатной температуре в виде растворов тетрафенилпорфирина кобальта, смываемого с поверхности носителя.

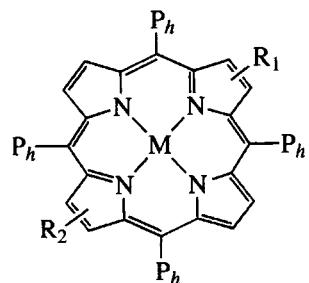
Химическую структуру продуктов взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN исследовали с помощью методов ГПХ, ИК- и электронной спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на приборах "Specord IR-75" и Fourier-Transform IR Spektrometer BIO-RAD FTS-7, электронные спектры поглощения – на приборе "Specord UV-VIS". При съемке электронных спектров использовали растворы в CHCl_3 . Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с KBr по стандартной методике, а также в виде растворов в CHCl_3 . Изменение ММ продуктов взаимодействия оценивали методом ГПХ на приборе "Waters ALC-200" с рефрактометром, УФ- и ИК-детекторами, растворитель ТГФ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование продуктов взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN, термообработанных в диапазоне 100–300°C, методами ГПХ, УФ- и ИК-спектроскопии позволили выявить в них металлопорфирины, различающиеся природой введенных функциональных групп, и показать динамику процессов их термоструктурирования.

На рис. 1а приведены кривые ГПХ для исходного тетрафенилпорфирина кобальта и продукта его взаимодействия с HCN (кривые 1 и 2). Как видно, для первичного продукта взаимодействия основной пик бимодален ($V_R = 131$ и 128) имещен в область больших ММ по сравнению с чистым тетрафенилпорфирином кобальта ($V_R = 133$). Кроме того, на гель-хроматограмме продукта взаимодействия присутствуют пики малой интенсивности с

$V_R = 121$, 114, 100, свидетельствующие о наличии в нем незначительного количества димеров, тримеров и тетрамеров на основе тетрафенилпорфирина кобальта. Бимодальный характер основного пика, по-видимому, определяется типом функциональных групп, а также неравномерностью их распределения по макроциклам. Можно предположить присутствие в первичном продукте взаимодействия наряду с $-\text{CH}=\text{NH}$ (R_1) и димеризованных функциональных групп $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=\text{NH}$ (R_2) [2].



По данным ИК-спектроскопии, первичный продукт взаимодействия по сравнению с чистым тетрафенилпорфирином кобальта имеет интенсивное поглощение в области 1500–1700 cm^{-1} , характерной для сопряженных и несопряженных групп $-\text{CH}=\text{N}-$ (рис. 2), а электронные спектры характеризуются интенсивным поглощением в длинноволновой области, что также может быть связано с присутствием данных заместителей (рис. 3).

Термообработка первичного продукта взаимодействия на воздухе при 100 и 200°C в течение 30 мин приводит к возрастанию интенсивности высокомолекулярного пика ($V_R = 128$) на гель-хроматограмме, причем разница в соотношении интенсивностей этого и низкомолекулярного пиков увеличивается с повышением температуры. При 300°C соотношение интенсивностей высокомолекулярных пиков близки, но оба они смешены в область высоких ММ ($V_R = 129$ и 126). Кроме того, в этом случае на поверхности носителя образуется нерастворимый продукт (рис. 1, кривые 3–5).

В то же время для образцов, термообработка которых при 300°C осуществлялась в токе аргона, не наблюдается увеличения интенсивности высокомолекулярного пика, а сама гель-хроматограмма близка к исходной хроматограмме тетрафенилпорфирина кобальта. Нерастворимых продуктов в данном случае не образуется.

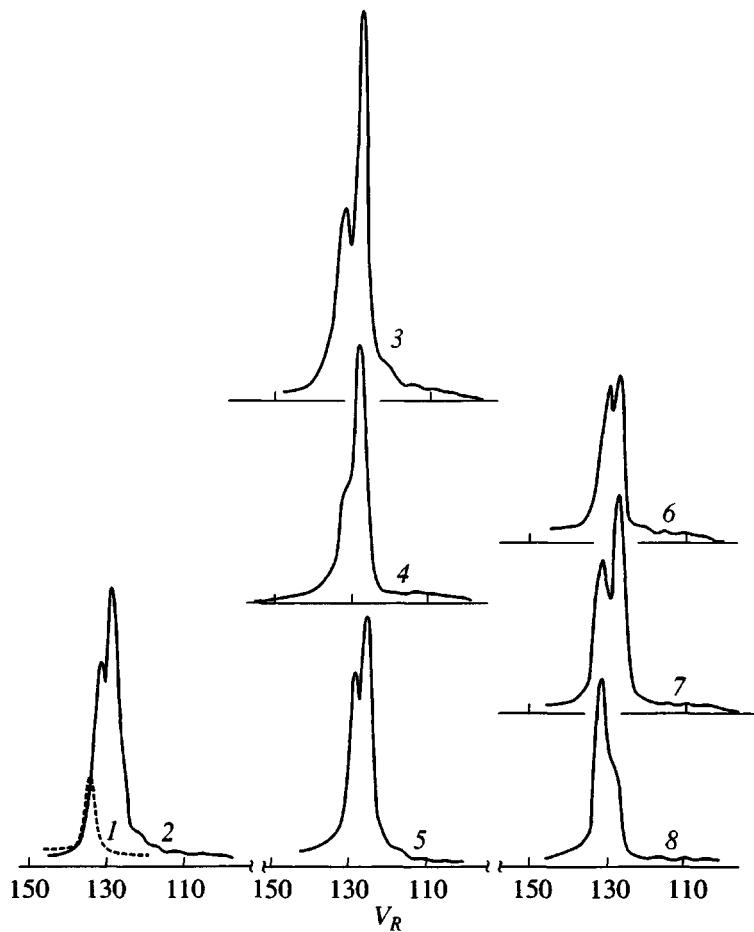


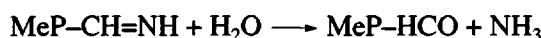
Рис. 1. Гель-хроматограммы тетрафенилпорфирина кобальта (1), продукта его взаимодействия с HCN (2), продукта 2, термообработанного на воздухе при 100 (3), 200 (4), 300°C (5) и термообработанного в аргоне при 100 (6), 200 (7), 300°C (8).

Очевидно, что изменение интенсивности пика при $V_R = 128$ связано с изменением природы функциональных групп, например с образованием кислородсодержащих структур при термообработке на воздухе, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (рис. 2). В продуктах, термообработанных на воздухе при 100 и 200°C, появляется интенсивное поглощение в области 1660–1750 см⁻¹, типичное для карбонильных групп. Именно эти образцы характеризуются по данным ГПХ самой высокой долей высокомолекулярной фракции.

ИК-спектры растворимых и нерастворимых продуктов термообработки при 300°C на воздухе представлены на рис. 4, из которого видно, что в нерастворимых продуктах резко снижается содержание кислородсодержащих структур. Вероятно, за счет их деструкции, а также вторичных реакций конденсации и происходит образование нерастворимой фракции. Эти процессы, по-види-

мому, имеют место уже при 200°C, на что указывает уменьшение интенсивности поглощения в области, характерной для карбонильных групп в ИК-спектрах (рис. 2, спектр 4). Так, в термообработанном при 200°C продукте интенсивность пика при 1720 см⁻¹ заметно уменьшается относительно пика при 1690 см⁻¹. Очевидно, карбонильные группы, характеризующиеся данными полосами поглощения, имеют различную природу. Известно, что на положение полосы карбонильного поглощения влияет природа и строение соседних групп. Так, смещение в длинноволновую область наблюдается у α,β -ненасыщенных соединений и у карбонильных соединений с сильно электротригательными заместителями при α -атоме углерода [4]. Однако для однозначного отнесения полос требуются дополнительные исследования сложных структурных превращений, протекающих при термообработке.

Для образца, термообработанного в аргоне при 300°C, который, по данным ГПХ, близок к исходному тетрафенилпорфирину кобальта, ИК-спектр в значительной степени также близок к спектру исходного металлопорфирина. Однако о полной идентичности говорить нельзя, поскольку существует поглощение, характерное для иминных структур, а также карбонильных групп в области 1690 cm^{-1} (рис. 2, спектр 5). Вполне возможно, что последние образуются за счет взаимодействия иминных групп со следами воды [2]. В пользу такого предположения свидетельствует аммиак, обнаруженный в газообразных продуктах и образующийся по реакции



(MeP – металлопорфирин).

Интересную информацию дают электронные спектры в видимой области. В электронных спектрах продуктов, термообработанных на воздухе при 100 и 200 и 100°C в аргоне, происходит батохромный сдвиг (до 14 нм) по сравнению со спектром чистого металлопорфирина. Все эти продукты, а также первичный продукт взаимодействия образуют растворы, окрашенные в различные оттенки зеленого цвета, они характеризуются также высоким содержанием высокомолекулярной фракции и интенсивно поглощают в области сопряженных связей $\text{CH}=\text{N}$ в ИК-спектрах. По-видимому, эти продукты содержат заместители с сопряженными связями $\text{CH}=\text{N}$, а термообработанные на воздухе еще и кислородсодержащие группы.

Для продукта взаимодействия, термообработанного при 300°C как на воздухе, так и в аргоне, электронный спектр идентичен спектру исходного металлопорфирина без функциональных групп; соответственно раствор имеет точно такой же цвет (в случае тетрафенилпорфирина кобальта – это красно-бордовый). Но об идентичности их ИК-спектров говорить нельзя, поэтому можно предположить, что продукт высокотемпературной термообработки содержит примесь, которая не проявляется в видимой области электронных спектров, но видна в ИК-спектрах. В продуктах термообработки в аргоне таких примесей, по-видимому, немного, судя по данным ГПХ и ИК-спектров, а в продуктах, термообработанных на воздухе их существенно больше. Эти примеси, вероятно, являются про-

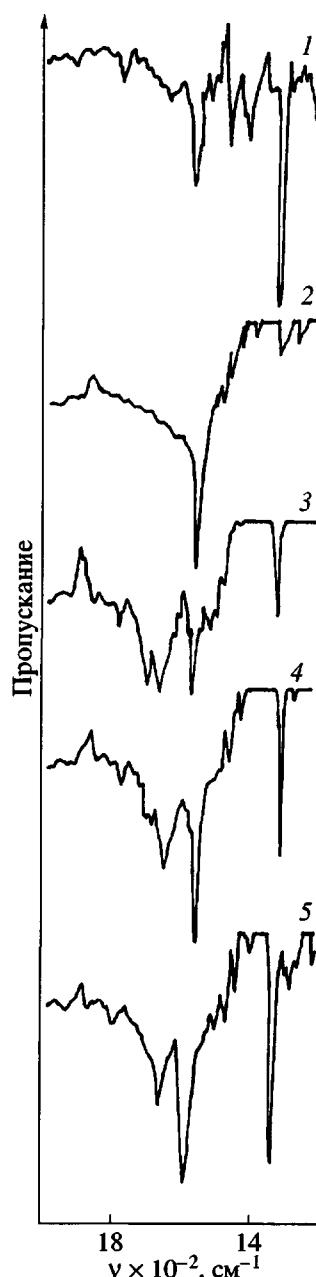


Рис. 2. ИК-спектры исходного тетрафенилпорфирина кобальта (1), продукта взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN (2) и продуктов его термообработки на воздухе при 100 (3) и 200°C (4), а также в токе аргона при 300°C (5). Спектры сняты в растворе хлороформа.

дуктами вторичных реакций с участием функциональных групп, введенных в металлопорфирины.

Из представленных данных следует, что высокотемпературная термообработка первичного продукта взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN при 300°C приводит к восстановлению структуры исходного металлопорфирина.

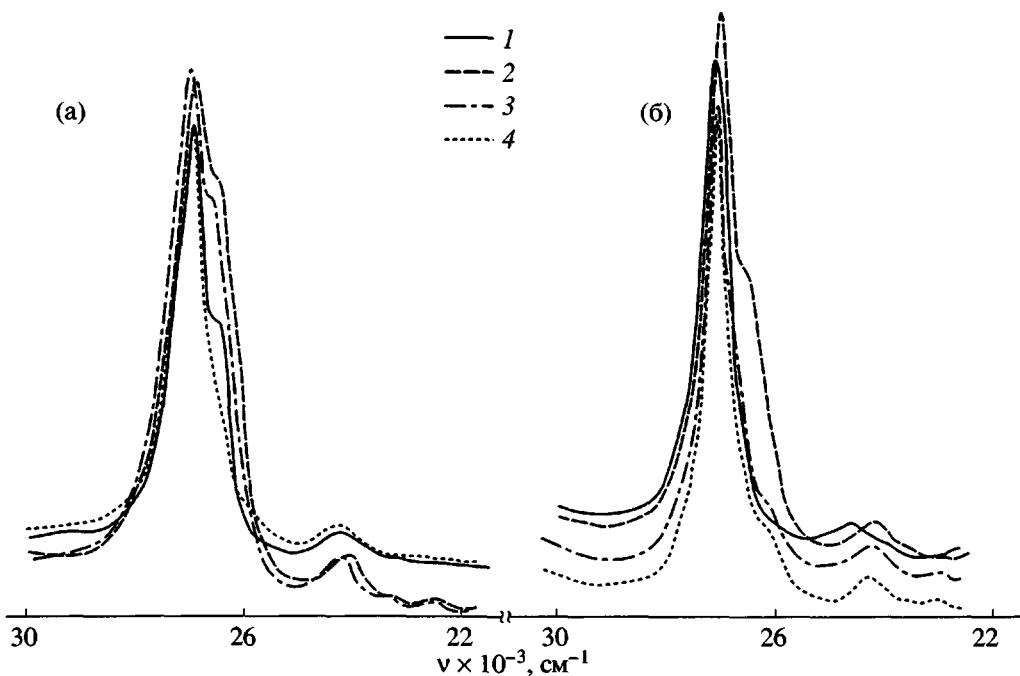


Рис. 3. Электронные спектры поглощения. а: 1 – исходный продукт взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN; 2–4 – продукты его термообработки на воздухе при 100, 200, 300°C; б: 1 – тетрафенилпорфирин кобальта, 2–4 – продукты его термообработки в токе аргона при 100, 200, 300°C.

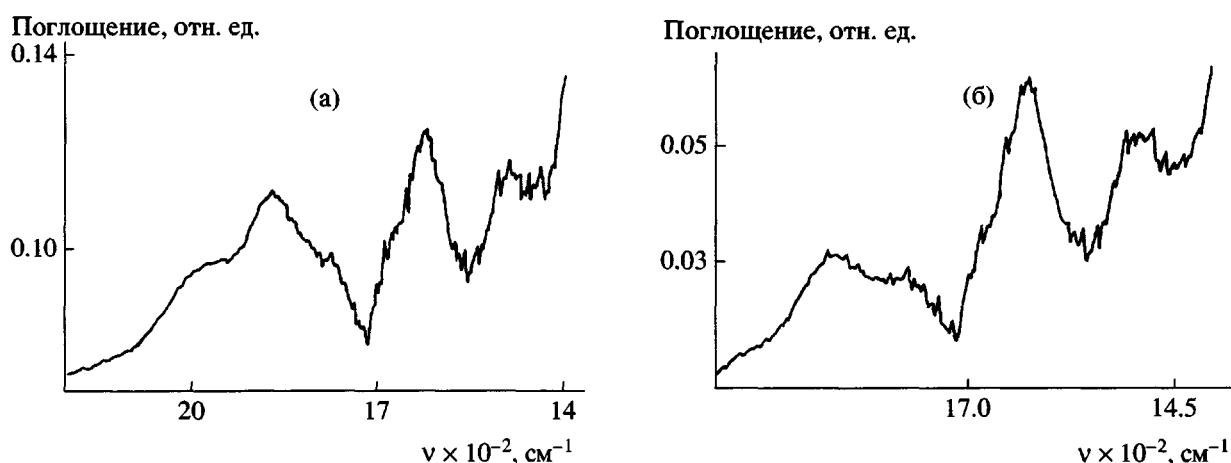


Рис. 4. ИК-спектры нефракционированного продукта взаимодействия тетрафенилпорфирина кобальта с HCN после термообработки на воздухе при 300°C, в течение 30 мин (а) и не растворимая в хлороформе фракция (б).

Термообработка при температурах, не превышающих 200°C, позволяет влиять на природу функциональных групп, введенных в тетрафенилпорфирин кобальта в результате взаимодействия с HCN, а следовательно, и на их химическую активность в последующих реакциях.

Рассмотрим некоторые возможности использования термопрививочных металлокорпиринов,

образующихся при взаимодействии с HCN в качестве модификаторов полимеров.

Так, сравнительно легко осуществляется иммобилизация металлокорпиринов с данными функциональными группами на известных полимерах, например на термоструктурированном ПАН [5]. Предварительные испытания по модификации эпоксидных смол показали, что металлокорпиринов с функциональными группами, об-

разовавшимися при поглощении HCN, введенные в эпоксидную смолу на поверхности наполнителя, являются полифункциональными модификаторами, оказывающими влияние как на процесс отверждения, так и свойства отверженных смол. Данные модификаторы улучшают в частности адгезионные характеристики и выполняют функцию отвердителя.

Представленные данные позволяют предположить возможность реализации такой технологической схемы поглощения HCN металлопорфирина-ми и утилизации продуктов его взаимодействия, в которой все процессы могут быть осуществлены без использования воды и растворителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скачкова В.К., Бегун Б.А. Пат. 2143317 Россия // Б.И. 1999. № 36.
2. Скачкова В.К., Бегун Б.А., Шашкова В.Т. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 273.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.
4. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
5. Скачкова В.К., Бегун Б.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1472.

Metalloporphyrins with Thermoreactive Functional Groups

V. K. Skachkova and V. T. Shashkova

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

Abstract—The thermal treatment of products of the reaction of cobalt tetraphenylporphyrin containing $-\text{CH}=\text{N}-$ and $-\text{CH}=\text{O}$ groups with HCN was studied in the temperature range 100–300°C. It was shown that the treatment at $T \leq 200^\circ\text{C}$ allows one to influence the nature of functional groups introduced into the metalloporphyrin through the reaction with HCN; at 300°C, the structure of the initial metalloporphyrin was restored. A possibility of using the process of interest in the production of thermoreactive materials is discussed.