

УДК 514.64:547.633

ВЛИЯНИЕ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА СПОСОБНОСТЬ К ИММОБИЛИЗАЦИИ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ФТАЛОЦИАНИНОВ НА НЕТКАНОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ¹

© 2008 г. О. Г. Луценко, Д. П. Полев, И. В. Пимков, О. А. Голубчиков

Ивановский государственный химико-технологический университет
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 18.10.2007 г.
Принята в печать 19.01.2008 г.

Изучены особенности иммобилизации водорастворимых фталоцианинов на нетканом ПП в зависимости от природы заместителей и металла. Проанализированы спектральные характеристики фталоцианинов, адсорбированных на ПП.

ВВЕДЕНИЕ

Порфиринасодержащие полимеры проявляют во многом уникальные свойства и представляют интерес как новые электронные и фотонные материалы, перспективные хемосенсоры и катализаторы многочисленных реакций [1, 2]. Распространение данных исследований на новые полимеры, а также порфириновые аналоги, полученные в последние годы, является важной задачей для науки и технологии.

В связи с этим настоящая работа посвящена изучению особенностей иммобилизации на нетканом ПП водорастворимых фталоцианинов (Pc), сочетающих сульфогруппу с другими заместителями, а также анализу спектральных характеристик данных фталоцианинов, адсорбированных на ПП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика активации нетканого полипропилена пероксикарбонатом натрия

В круглодонную колбу объемом 500 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 2.5 г ПП (пять образцов с массой по 0.5 г), и 200 мл 5%-ного раствора NaOH и доводили раствор до кипения. Затем в реакционную массу добавляли небольшими порциями 10 г пероксикарбоната натрия в течение 1 ч таким образом, чтобы

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-1534.2006.3).

E-mail: oksilutch@mail.ru (Луценко Оксана Геннадьевна).

происходило непрерывное выделение кислорода. Образцы ПП переносили в новый 5%-ный раствор NaOH и вновь добавляли 10 г пероксикарбоната натрия в течение 1 ч. Обработанные образцы промывали дистиллированной водой. О степени модификации образцов судили по спектрам ИК МНПВО.

Методика иммобилизации сульфосодержащих металлофталоцианинов в нетканом ПП

В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали предварительно смоченный в дистиллированной воде образец активированного нетканого ПП-материала массой 0.5 г, образец заливали 100 мл водного раствора соответствующего сульфосодержащего металлофталоцианина с концентрацией 3 г/л и выдерживали при 60°C в течение 1 ч. Затем колбу с образцом и раствором оставляли при комнатной температуре на 12 ч. После этого ПП отмывали в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0.1–0.5 г/л до тех пор, пока промывные воды не становились прозрачными, и сушили на воздухе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первый этап работы заключался в активации нетканого ПП пероксикарбонатом натрия. В результате обработки на поверхности ПП-волокна появлялись кислородсодержащие группы. Об этом свидетельствуют полосы поглощения в области 1740 и 1710 см⁻¹ в спектрах ИК МНПВО, соответствующие валентным колебаниям связи C=O в карбонильной группе, а также полоса поглощения при

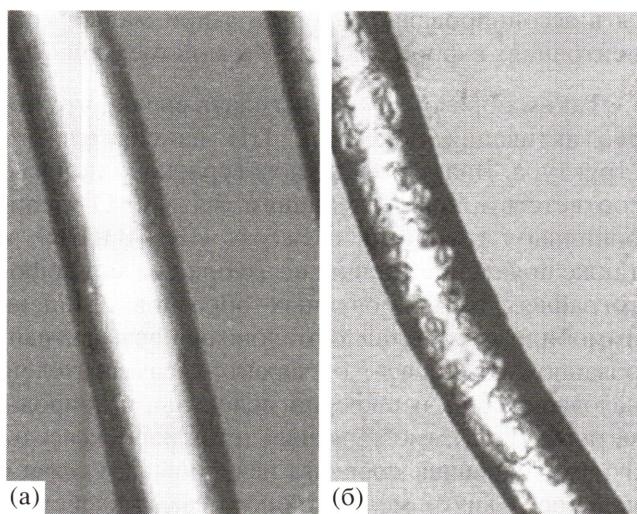


Рис. 1. Микрофотография поверхности волокна нетканого ПП до (а) и после активации (б). Увеличение 90.

3300 cm^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям водородно связанных групп OH [3].

Сравнение микрофотографий исходного и активированного образцов нетканого ПП (рис. 1) выявляет изменения структуры поверхности волокна, обусловленные активацией, а именно появление трещин и зазубрин.

На втором этапе работы проводили нанесение сульфосодержащих фталоцианинов на активированную поверхность волокон нетканого ПП. Для нанесения использовали дисульфокислоту фталоцианина кобальта, тетра(сульфофенил)фталоцианин кобальта, тетра(карбоксисульфо)фталоцианин кобальта, а также тетра(бромсульфо)фталоцианин кобальта и меди.

Определение содержания водорастворимых фталоцианинов в нетканом ПП показывает, что наибольшей степенью иммобилизации обладает медный комплекс тетра(бромсульфо)фталоцианина.

Концентрация фталоцианина в материале, характеризующая степень иммобилизации, составляет 5.73 мг/г для $\text{CoPc}(\text{SO}_3\text{H})_2$, 0.45 мг/г для $\text{CoPc}[4-\text{Ph}-(\text{SO}_3\text{H})_4]$, 0 мг/г для $\text{CoPc}(4-\text{COOH})_4(5-\text{SO}_3\text{H})_4$, 5.89 мг/г для $\text{CoPc}(4-\text{Br})_4(5-\text{SO}_3\text{H})_4$ и 7.31 мг/г для $\text{CuPc}(4-\text{Br})_4(5-\text{SO}_3\text{H})_4$.

Сравнивая способность к адсорбции кобальтовых комплексов, необходимо отметить, что тетра(карбоксисульфо)фталоцианин кобальта иммобилизовать на нетканом ПП не удалось. Вероятно, это связано с внутримолекулярным взаимодействием карбокси- и сульфогрупп, рас-

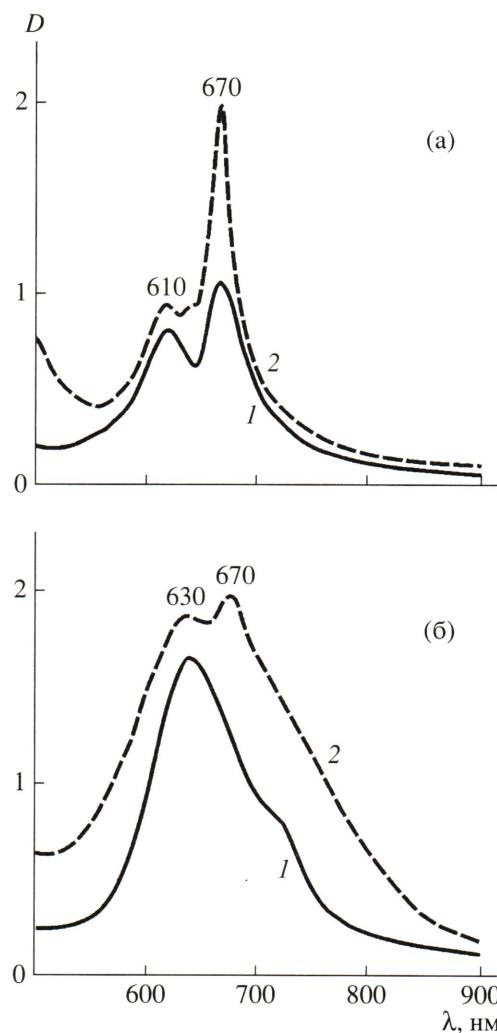


Рис. 2. Электронные спектры поглощения фталоцианинов $\text{CoPc}(4-\text{Br})_4(5-\text{SO}_3\text{H})_4$ (а) и $\text{CoPc}(4-\text{Br})_4(5-\text{SO}_3\text{H})_4$ (б), иммобилизованных на нетканом ПП (1), и тех же фталоцианинов в 0.5%-ном растворе NaOH (2).

положенных в орто-положении друг к другу в бензольных ядрах макрокольца. Кроме того, наблюдается малая степень адсорбции тетра(сульфофенил)фталоцианина кобальта. Данный факт можно объяснить сравнительно большими размерами молекулы фталоцианина.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что степень иммобилизации металлофталоцианинов на нетканом ПП зависит от характера заместителей, находящихся на периферии молекулы, и природы металла.

Состояние сульфосодержащих фталоцианинов на нетканом ПП изучали по разработанной нами ранее методике спектрального исследования окрашенных дисперсных материалов [4].

Электронный спектр поглощения фталоцианина $\text{CoPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$, иммобилизованного на нетканом ПП, характеризуется интенсивной полосой в длинноволновой области (Q -полосой) при 670 нм и менее интенсивной полосой в коротковолновой области при 610 нм (рис. 2а, кривая 2). Характер спектра комплекса $\text{CuPc}(4\text{-Br})_4(5\text{-SO}_3\text{H})_4$, адсорбированного на ПП, отличается от предыдущего: интенсивность полос в области 630 и 670 нм практически одинакова (рис. 2б, кривая 2).

Интересно отметить, что аналогичные спектральные изменения при переходе от кобальтowego к медному комплексу бромсульфозамещенного металлофталоцианина наблюдались и в водно-щелочных растворах [5]. Так, в 0.5%-ном растворе NaOH спектр комплекса кобальта в видимой области имеет два четких максимума: более интенсивный длинноволновый при 670–671 нм и менее интенсивный коротковолновый при 606–613 нм (рис. 2а, кривая 1). Спектр комплекса меди, напротив, имеет более интенсивный коротковолновый максимум в области 602–611 нм, а на длинноволновом спаде основной полосы фиксируется плечо при ~675 нм (рис. 2б, кривая 1).

Отмеченные особенности спектров характерны для других известных сульфозамещенных металлофталоцианинов и объясняются наличием в растворах, а, значит, и на поверхности ПП ассоциированных и неассоциированных молекул. Согласно литературным данным [6], полоса при 670–680 нм соответствует мономерной форме.

Спектральные характеристики образца (полипропилен– $\text{CoPc}[4\text{-Ph-(SO}_3\text{H)}]_4$) также указывают на межмолекулярные взаимодействия с образованием ассоциатов. Аналогичную картину наблюдали в водно-щелочных растворах этого комплекса [7].

Анализ электронных спектров данных образцов показал, что, как и в растворе, при больших концентрациях на волокне фталоцианин находится

ся в ассоциированной форме, а при малых концентрациях в форме, близкой к мономерной.

Таким образом, можно сделать вывод, что после активации нетканого ПП изменяется его структура. Данный факт подтверждают полосы, соответствующие колебаниям связи C=O в карбонильной группе на спектрах ИК МНПВО, а также появление трещин и зазубрин на микрофотографиях активированных образцов. Степень иммобилизации металлофталоцианинов на активированном ПП зависит от характера заместителей, находящихся на периферии молекулы, и природы металла. Так, иммобилизация тетра(карбоксисульфо)фталоцианина кобальта невозможна в связи с наличием внутримолекулярного взаимодействия карбокси- и сульфогрупп. Отметим также, что электронные спектры поглощения сульфосодержащих фталоцианинов кобальта на нетканом ПП аналогичны спектрам соответствующих фталоцианинов в водных растворах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991.
- Курек С.С. // Успехи химии порфиринов / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: НИИ химии СПбГУ, 1999. Т. 2. С. 223.
- Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
- Голубчиков О.А., Пимков И.В., Луценко О.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. № 8. С. 14.
- Луценко О.Г., Кулинч В.П., Шапошников Г.П. // Журн. орган. химии. 2003. Т. 73. № 9. С. 1548.
- Rollman L.D., Iwamoto R.T. // J. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 6. P. 1455.
- Луценко О.Г., Шапошников Г.П., Кулинч В.П., Любимцев А.В. // Журн. орган. химии. 2004. Т. 74. № 3. С. 491.

Effect of Substituents on the Immobilizing Ability of Polypropylene Nonwoven for Sulfonated Phthalocyanines

O. G. Lutsenko, D. P. Polev, I. V. Pimkov, and O. A. Golubchikov

Ivanovo State University for Chemistry and Technology,
ul. F. Engel'sa 7, Ivanovo, 153000 Russia
e-mail: oksilutch@mail.ru

Abstract—The specifics of immobilization of water-soluble phthalocyanines on a nonwoven polypropylene (PP), depending on the nature of substituents and the metal, was studied. The spectral characteristics of the phthalocyanines adsorbed on PP were analyzed.