

УДК 667.287.541:667.287.537

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНА РЕНИЯ

Е. А. Батанова, С. А. Борисенкова, О. В. Долотова, О. Л. Каляя

(кафедра химии нефти и органического катализа)

В работе предложен новый метод синтеза фталоцианина рения. Этот метод характеризуется доступностью и высокими выходами. Было установлено, что в результате синтеза образуется только одна форма фталоцианина рения (PcRe). Различные физико-химические методы позволили приписать этой форме структуру Pc^4ReO . Показано, что этот комплекс обратимо окисляется под действием окислителя. Удалось получить первую протонированную форму взаимодействием фталоцианина рения с трифторуксусной кислотой и определить ее константу устойчивости.

Имеющиеся к настоящему времени работы в области координационной и каталитической химии фталоцианинов свидетельствуют о том, что многие из этих комплексов обладают уникальными каталитическими свойствами. Одним из самых интересных является фталоцианин марганца (PcMn) – активный катализатор мягкого окисления органических соединений. Однако этот комплекс образует боль-

шое число координационных форм, которые легко переходят одна в другую, что осложняет его использование. В связи с этим большой интерес может представлять фталоцианин ближайшего аналога марганца – рения (PcRe). Общая тенденция к снижению активности при переходе к более тяжелому элементу в одной подгруппе периодической системы позволяет ожидать у этого комплекса

уменьшения способности к образованию координационных производных и их взаимному переходу, что, в свою очередь, может оказаться благоприятным фактором для катализа. Немногочисленные данные, имеющиеся в литературе [1–5], говорят о том, что попытки синтезировать $PcRe$ предпринимались, однако методики синтезов не отработаны из-за плохой воспроизводимости предложенных способов; недостаточно убедительна и идентификация координационных форм фталоцианина рения. Координационная химия $PcRe$ практически не изучена, а данные о каталитической активности отсутствуют.

В настоящей работе отработана методика синтеза *тетра- μ -бутил*производного $PcRe$, высказаны предположения о структуре комплекса и получены сведения о его каталитической активности в двух тестовых реакциях – окисления меркаптана и разложения перекиси водорода.

Экспериментальная часть

Синтез фталоцианина рения

В качестве объекта исследования был выбран *тетра- μ -бутил*замещенный $PcRe$ ($Pc^I Re$). Известно, что фталоцианины, содержащие 4-*t*-Bu-заместители в макрокольце, хорошо растворимы в полярных и неполярных растворителях, что делает их удобными для исследования. Попытка синтеза подобного комплекса была предпринята в работе [4], но она оказалась малоуспешной из-за крайне низких выходов.

Были опробованы следующие методики: сплавление 4-*трет.*-бутилфталодинитрила и солей рения (перрената калия и перрената аммония) в различных соотношениях, в присутствии молибдата аммония и без него по аналогии с [6], при варьировании температурного режима в интервале 200–400°; синтез в этиленгликоле при температуре 180° из 4-*трет.*-бутилфталодинитрила и перрената калия; металлизирование безметалльного фталоцианина перренатом аммония в токе аргона. Оказалось, что наиболее удобным является сплавление 4-*трет.*-бутилфталодинитрила и перрената аммония. Другие методы приводили к низким выходам и характеризовались плохой воспроизводимостью.

Методика синтеза

Тщательно растертую смесь 0,6700 г (0,0036 моль) 4-*трет.*-бутилфталодинитрила и 0,4824 г (0,0018 моль) перрената аммония нагревали в запаянной ампуле в течение 1 ч при 270°; постоянство температуры обеспечивалось термостатированием в сплаве Вуда. Продукт измельчали, промывали на фильтре горячей водой и гексаном и хроматографировали на колонке с окисью алюминия. Выход составил ~50% от теоретического. Предварительно было установлено, что полученный комплекс практически не растворяется в предельных углеводородах. Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов $Pc^I Re$ в различных растворителях получали на спектрофотометрах СФ-16 и *Specord UV VIS*.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «UR-20 KARL ZEISS» в вазелиновом масле.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре фирмы «Radiopan» SE/X-2542 с рабочей частотой 9,45 ГГц в молибденовых ампулах диаметром 3 мм при концентрации 10^{-2} – 10^{-3} моль/л при 77 К. Калибровку магнитного поля осуществляли ядерным магнитометром. В качестве стандарта использовали радикал ДФПГ. Статическую магнитную восприимчивость измеряли относительным методом Фарадея.

Масс-спектры были получены на масс-спектрометре «Kratos MS890» с электронным ударом при 70 эВ и температурой ионизационной камеры 593 К. Вакуум в установке составлял $\sim 10^{-6}$ – 10^{-5} мм рт. ст. Комплекс $Pc^I Re$ вводили в ионизационную камеру на кончике кварцевой иглы в виде бензольного раствора.

Каталитические реакции проводили в статической системе, каталитическая установка представляла двухкамерный стеклянный реактор, укрепленный на быстроходной качалке, термостатируемой с точностью до $\pm 0,5$ К. Окисление тиола (*n*-додецилмеркаптана) проводили при температуре 323 К, в качестве окислителя использовали кислород, активность катализаторов оценивали по степени превращения тиола. Разложение перекиси водорода проводили при температуре 293 К, скорость реакции определяли по количеству выделившегося кислорода.

Результаты и их обсуждение

Структура комплекса

Для выделения чистого продукта раствор реакционной массы в бензоле был подвергнут хроматографированию на колонке с Al_2O_3 . При элюировании бензолом были выделены две основные фракции: безметалльный фталоцианин в незначительных количествах и фталоцианин рения. На рис. 1 представлен ЭСП раствора, соотношение высот пиков основных полос 368 (В) и 697 (Q) нм ($\epsilon = 1,45 \cdot 10^5$) составляет 45%; спутники (630 и 668 нм) хорошо разрешены, это характерно для мономерных форм фталоцианинов. Судя по спектру, в результате синтеза образуется только одна форма фталоцианина рения.

В ИК-спектре комплекса имеется полоса 945 см^{-1} , которая, по данным [7], соответствует связи $Re=O$. Отсутствие каких-либо полос в интервале 3100 – 3700 см^{-1} свидетельствует о том, что молекула не содержит группы OH ни в лиганде, ни при атоме металла [8]. Масс-спектр содержит пик молекулярного иона с массой 939, что соответствует формуле 4-(*t*-Bu) $_4PcReO$. Кроме того, вблизи пика M^+ помимо серии менее интенсивных изотопных пиков наблюдается достаточно интенсивный пик $(M-2H)^+$ – 937. Потеря двух протонов происходит, как известно, либо при фрагментации, либо при термоллизе [9]. Таким образом, данные масс-спектрометрии подтверждают предположение о том, что полученное соединение имеет структуру $Pc^I ReO$. В этом комплексе степень окисления рения равна четырем, и в спектре ЭПР следует ожидать появления сигналов. Однако в жидком азоте ЭПР спектр получить не удалось. Это может быть связано с очень высокой интенсивностью сигнала, который не фиксируется при температуре жидкого азота.

Физико-химические свойства

а) Способность к окислению. В качестве окисляющего агента был выбран Br_2 , растворенный в бензоле. Этот окислитель удобен и эффективен при исследовании окисления фталоцианинов. При добавлении его в раствор $\text{Pc}^{\text{I}}\text{ReO}$ интенсивность полос поглощения 633, 672, 705 нм постепенно уменьшается вплоть до полного исчезновения, одновременно появляется новая полоса 763 нм, оптическая плотность которой увеличивается с течением времени, а также по мере добавления окислителя. Полоса Q батохромно сдвигается от 369 до 378 нм (рис. 1). Такие изменения спектра характерны для окисления комплекса, происходящего по центральному атому металла. В принципе для фталоцианинов возможны два пути протекания окисления: по макролиганду с образованием катион-радикалов $\text{Pc}^{\cdot+}\text{M}$ или по металлу. Радикалы имеют характерные трехполосные спектры [10]; в нашем случае в области 400–600 нм и около 800 нм не наблюдалось полос, относимых к катион-радикальным формам PcM . В то же время мы фиксировали заметный батохромный сдвиг ($\Delta\lambda = 1100 \text{ см}^{-1}$) и падение интенсивности полосы Q по сравнению со спектром исходного $\text{Pc}^{\text{I}}\text{ReO}$. Это позволяет предположить, что окисление комплекса происходит по металлу. Такой вывод согласуется с литературными данными по окислению фталоцианинов других металлов. Так, например, для $\text{Pc}^{\text{I}}\text{Mn}$ переход от комплекса Mn(II) к комплексу Mn(III) также сопровождается батохромным сдвигом полосы Q на 900 см^{-1} и небольшим падением интенсивности [11].

Процесс протекает обратимо: при добавлении триэтиламина ЭСП принимает прежнюю форму, причем разрушение исходного комплекса практически не наблюдает-

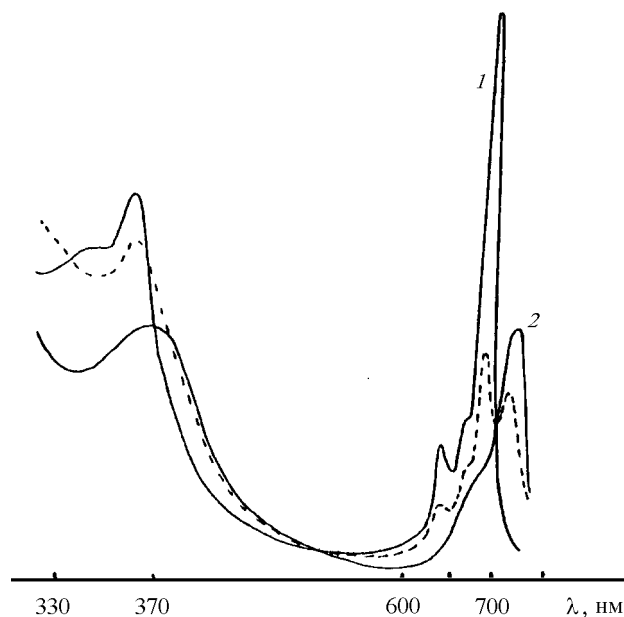


Рис. 1. Электронный спектр поглощения фталоцианина рения в бензоле до (1) и после (2) обработки раствором брома в бензоле

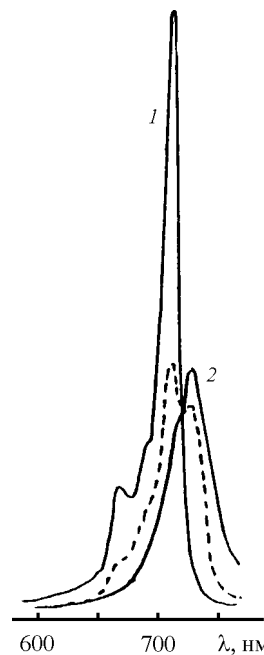


Рис. 2. Электронный спектр поглощения $\text{Pc}^{\text{I}}\text{ReO}$ в нитробензоле до (1) и после (2) обработки раствором трифторуксусной кислоты

ся; при длительном контакте с окисляющим агентом происходит его разрушение.

б) Взаимодействие с кислотами. Как известно [12], PcM при действии различных протонодонорных реагентов (кислот и др.) способны многоступенчато протонироваться по мезоатомам азота, при этом происходят характерные изменения в ЭСП растворов. В нашем случае протонирование фталоцианина рения удалось осуществить титрованием трифторуксусной кислотой в нитробензоле [13]; при этом образуется лишь первая протонированная форма, что видно на рис. 2. При попытке получить вторую и последующие формы повышением концентрации кислоты наблюдалось интенсивное разложение комплекса рения. Рассчитанное значение константы устойчивости первой протонированной формы (K_y) PcRe составило $\sim 60 \text{ л/моль}$, что свидетельствует о высокой основности этого комплекса (для $\text{Pc}^{\text{I}}\text{MnCl}$ $K_y = 0,9 \text{ л/моль}$ при титровании трифторуксусной кислотой [11]). При обработке ацетонового раствора фталоцианина рения разбавленными растворами азотной, уксусной и хлорной кислот никаких изменений в ЭСП не наблюдалось.

в) Каталитические свойства. Фталоцианин рения был опробован как катализатор в тестовых реакциях окисления додецилмеркаптана и разложения перекиси водорода. Исследования проводили в условиях гомогенного (растворы $\text{Pc}^{\text{I}}\text{ReO}$ в толуоле и хлороформе) и гетерогенного катализа. В последнем случае комплекс наносили методом адсорбции [14] из раствора фталоцианина рения в толуоле на углеродные носители (углеродная ткань, термографитированная сажа). Опыты показали, что в обеих реакциях фталоцианин рения не активен ни в гомогенном, ни в гетерогенном вариантах катализа. Этот результат оказался совершенно неожиданным и связан, очевидно, с осо-

бенностями строения комплекса. Таким образом, в настоящей работе был предложен метод синтеза $PcRe$, характеризующийся хорошей воспроизводимостью и высокими выходами комплекса. По нашим данным, комплекс имеет

структуру Pc^IReO , которая в литературе не описана. Он отличается высокой основностью, обратимо окисляется бромом, причем окисление протекает по центральному атому металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hrzywarska-Boniecka H.* // *Roczn. Chem.* 1966. №40. P. 1627.
2. *Pfreppe G.* // *Z. Chem.* 1970. №10. P. 76.
3. *Mrwa A., Rummel S., Starke M.* // *Z. Chem.* 1985. №25. P. 186.
4. *Ziener U., Hanack M.* // *Chem. Ber.* 1994. №127. P. 1681.
5. *Ziener U., Durr K., Hanack M.* // *Synth. Met.* 1995. №71. P. 2285.
6. *Meloni E.G., Ocone L.R., Block B.P.* // *Inorg. Chem.* 1967. **6**. P. 424.
7. *Buchler J.W., Puppe L., Rohbock K., Schneehage H.H.* // *Chem. Ber.* 1973. №106. P. 2710.
8. *Гуринович И.Ф., Красовская Л.И., Субоч В.П., Пономарев Г.В., Шульга А.М.* / Каталог инфракрасных спектров порфиринов. Минск, 1981.
9. *Сильверстейн Р., Бассмер Г., Моррия Т.* / Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977.
10. *Гаврилов В.И., Константинов А.П., Деркачева В.М., Лукьянец Е.А., Шелепин И.В.* // *ЖФХ.* 1986. **60**. С. 1448.
11. *Долотова О.В., Бундина Н.И., Деркачева В.М., Негримовский В.М., Минин В.В., Ларин Г.М., Каля О.Л., Лукьянец Е.А.* // *ЖОХ.* 1992. **62**. С. 2064.
12. *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М., 1978.
13. *Иодко С.С., Каля О.Л., Лебедев О.Л., Лукьянец Е.А.* // *Коорд. хим.* 1979. **5**. С. 611.
14. *Борисенкова С.А.* // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1984. **25**. С. 427.

Поступила в редакцию 12.05.99