

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №3–4, 2001 Химический журнал Армении

Посвящается памяти А. Т. Бабаян

УДК 547.491.4+ 66.095.253.73

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ФТАЛОЦИАНИНЫ
С МАКРОЦИКЛАМИ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕЖФАЗНОГО
ПЕРЕНОСА

Г. О. ТОРОСЯН^{1,2}, Д. Н. ОГАНЕСЯН², Е. МУСЛУОГЛУ³ и В. АХСЕН³

Государственный инженерный университет Армении

Ереванский университет архитектуры и строительства

Научный центр Мармара, ТЮБИТАК, Гебзе, Турция

Поступило 9 XII 1999

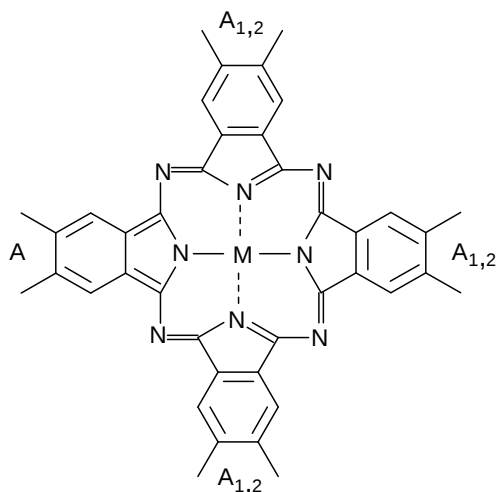
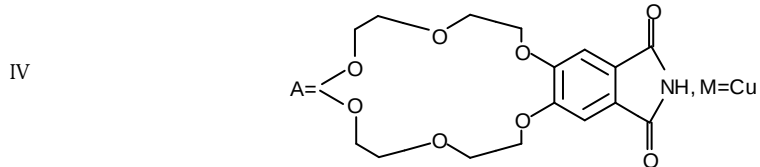
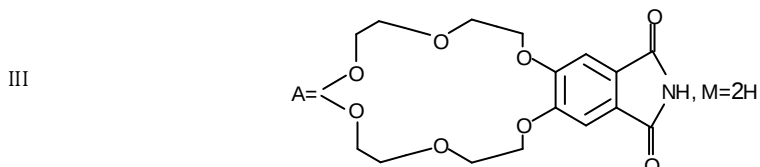
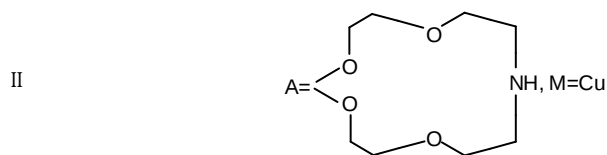
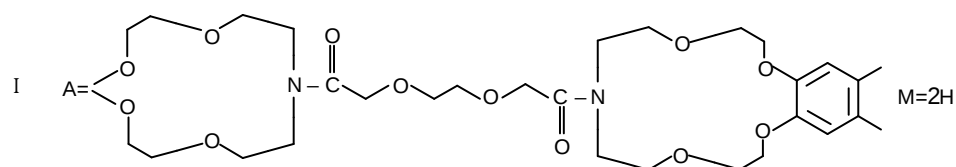
Изучена активность ряда полимерных фталоцианинов с макроциклическими группами в качестве катализаторов межфазного переноса в реакции бензилирования тиоцианат-аниона. Найдена необычно высокая активность исследуемых соединений в качестве трехфазных катализаторов, показана легкость их регенерации и возможность дальнейшего многократного использования.

Табл. 1, библиограф. ссылок 11.

Фталоцианины (Рс) – структурные аналоги хлорофилла, как синтетические макроциклические соединения были открыты в начале XX столетия [1]. Они обладают ценными свойствами и применяются в различных областях [2].

Более 10 лет ведутся исследования в области синтеза фталоцианинов, содержащих макроциклические полидентные группы [3]. Такие Рс способны образовывать комплексы с катионами щелочных металлов, что обусловлено физико-химическими свойствами как самих Рс, так и соединенных с ними макроциклических групп – краун-, азокраун-эфиров.

Недавно был предложен синтез полимерных матриц, содержащих фталоцианины с макроциклическими группами [4,5]. Соединения показывают разную способность в связывании щелочных металлов. Так, дибензо-18-краун-6-аналог проявляет высокую активность в комплексообразовании катиона калия из соответствующего пикрата по сравнению с катионом натрия [6].



Нами изучена каталитическая активность полимерных Рс с 15-азакраун-5- (I – M=2H; II – M=Cu) и с 18-краун-6- группами (III, M=2H; IV, M=Cu) на примере бензилирования тиоцианат-аниона бензилхлоридом в двухфазной каталитической системе твердая фаза -жидкость. Исследование каталитической активности на примере этой модельной реакции удобно в том отношении, что за ходом можно следить с помощью ЯМР спектра [7]. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты взаимодействия PhCH_2Cl с твердым KSCN или NaSCN при 180°C в присутствии 2,5% катализатора, растворитель о-дихлорбензол

Опы- ты	Катали- затор	MSCN	Время, мин	Продукт, V %	Продукт, VI %	PhCH_2Cl
1	I	NaSCN	30	31,2	—	68,8
2	— " —	— " —	60	47,5	—	52,5
3	— " —	— " —	90	62,0	3,7	34,3
4	— " —	— " —	120	74,2	7,5	18,3
5	— " —	— " —	180	75,6	24,4	—
6	I	KSCN	30	15,5	—	84,5
7	— " —	— " —	90	35,6	—	64,4
8	— " —	— " —	120	52,0	3,3	44,7
9	— " —	— " —	180	65,6	9,4	25,0
10	II	NaSCN	30	21,0	7,0	72,0
11	— " —	— " —	60	34,0	14,0	52,0
12	— " —	— " —	90	44,3	16,0	39,7
13	— " —	— " —	180	57,7	20,5	21,8
14	II	KSCN	90	13,0	—	87,0
15	— " —	— " —	150	20,0	2,1	77,9
16	— " —	— " —	180	23,8	3,9	72,3
17	III	NaSCN	30	17,0	—	83,0
18	— " —	— " —	60	24,5	—	75,5
19	— " —	— " —	90	38,0	—	62,0
20	— " —	— " —	120	49,4	3,8	46,2
21	— " —	— " —	150	60,6	6,4	33,0
22	— " —	— " —	180	73,5	9,0	17,5
23	III	KSCN	30	89,5	—	10,5
24	— " —	— " —	60	86,0	14,0	—
25	— " —	— " —	90	75,0	25,0	—
26	— " —	— " —	120	58,0	42,0	—
27	— " —	— " —	150	41,5	58,5	—
28	— " —	— " —	180	25,6	74,4	—
29	IV	NaSCN	30	9,1	—	90,9
30	— " —	— " —	60	25,0	—	75,0
31	— " —	— " —	180	42,0	следы	58,0
32	IV	KSCN	30	14,5	—	85,5
33	— " —	— " —	90	33,4	—	66,6
34	— " —	— " —	120	42,1	3,7	54,2
35	— " —	— " —	180	59,5	11,2	29,3

$\text{PhCH}_2\text{Cl} + \text{MSCN} \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{SCN} + \text{PhCH}_2\text{NCS}$

M = Na, K

V

VI

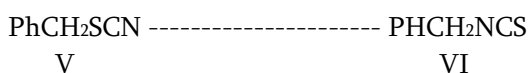
Как видно из таблицы, каталитическая активность соединений меняется в зависимости от макроциклов. Этого и следовало ожидать, т.к. комплексообразующая способность для 15-членных макроциклов отличается от 18-членных [8]. Так, 15-азакраун-5 проявляет более высокую селективность по отношению к катиону натрия по сравнению с катионами лития и калия ($\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$) [9]. С этой точки зрения следует объяснить высокий выход продуктов бензилирования натрийтиоцианата (оп. 1-5) в присутствии каталитических количеств полимера (I). Большая разница продуктов бензилирования калий – (оп. 23-28) и натрийтиоцианатов (оп. 17-22) связана, по всей вероятности, с высокой тенденцией к комплексообразованию для K^+ по сравнению с Na^+ в случае фталоцианинов с бензо-18-краун-6 макроциклами [9]. Установлено, что катион калия в два раза лучше экстрагируется из неорганических солей, чем катион натрия [3]. Это объясняется свойством калия образовывать сэндвичеобразные комплексы с Рс, где между двумя молекулами лиганда располагаются 4 катиона калия [3].

Каталитическая активность изучаемых полимеров падает при содержании во фталоцианиновой полости меди (оп. 10-16, 29-35), что можно объяснить некоторым падением комплексообразующей способности металлсодержащих полимеров II, IV, по сравнению со свободными – I, III [3]. С другой стороны, с соединениями II, IV трудно работать вследствие их прилипания к оборудованию.

Все исследуемые вещества легко восстанавливаются. После окончания реакции их фильтруют, промывают водой и после сушки вновь используют в процессе.

Использование полимерных катализаторов в двухфазных каталитических системах известно под названием трехфазного катализа [10]. Метод успешно развивается в последние 20 лет, имеет практическое применение [11]. Основная идея трехфазного катализа заключается в приближении МФК к гетерогенным процессам. Однако не всегда удается восстановить полимерный катализатор из-за его крошечности, а также набухаемости в щелочных и в близких к ним средах. Изучаемые нами соединения лишены этого недостатка, что повышает интерес к ним.

Как видно из данных таблицы, продолжительное нагревание реакционной (оп. 24-28) смеси приводит к изомеризации бензилтиоцианата (V) – кинетического продукта реакции в бензилизотиоцианат (VI) – термодинамический продукт.



Соединение III показывает высокую каталитическую активность в процессе изомеризации. Исследуемые фталоцианины устойчивы при 180°. После 3 ч нагревания они выделяются практически в неизменном виде.

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР^Н регистрировались на приборе “Bruker AC-200”. Внутренний стандарт – тетраметилсилан.

Бензилирование тиоцианата бензилхлоридом осуществлено смешением 1,25 г (10 ммоль) бензилхлорида, 1,25 г (12,5 ммоль) KSCN или 1,0 г (12,5 ммоль) NaSCN, 0,25 ммоль катализатора в 10 мл о-дихлорбензола при 180°C (время проведения реакции приведено в таблице). Осадок отфильтровывали, промывали хлороформом. Хлороформный раствор промывали водой и высушивали Na₂SO₄. После удаления растворителя реакцию смесь анализировали методом ЯМР¹H; метиленовые водороды бензилизотиоцианата проявляются при 3,71-3,75 м.д. (C₆H₄Cl₂), бензилтиоцианатные метиленовые водороды – при 4,24-4,28 м.д., соответственно.

ՄԱԿՐՈՑԻԿԼԵՐՈՎ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՄԻՋՖԱԶԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐ

Գ. Հ. ԹՈՐՈՍՅԱՆ, Դ. Ն. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ, Է. ՄՈՒՍԼՈՒՆՕՂԼՈՒ և Վ. ԱՀՍԵՆ

Ուսումնասիրվել է մակրոցիկլերով ֆտալոցիանին պարունակող պոլիմերների ակտիվությունը որպես միջֆազային (եռֆազային) կատալիզատորներ: Ցույց է տրվել, որ անօրգանական թիոցիանիտների բենզիլացման ռեակցիայում կարևորագույն դեր է պատկանում մետաղական հակաիոնին, քանի որ նրա կոմպլեքսացոյացման ակտիվությամբ է պայմանավորված ռեակցիայի ելքը: Բարձր է 18-կրաուն-6 խմբով պոլիմերային ֆտալոցիանինների եռֆազ կատալիտիկ ակտիվությունը: Այլ մետաղի առկայությունը պոլիմերում իջեցնում է ուսումնասիրվող կատալիտիկ ակտիվությունը: Ուսումնասիրվող պոլիմերները հեշտ են վերականգնվում և վերադարձվում պրոցես:

THE POLYMERIC PHTHALOCYANINES WITH MACROCYCLES AS PHASE TRANSFER CATALYSTS

G. H. TOROSYAN, D. N. HOVHANNISYAN, E. MUSLUOGLU and V. AHSEN

The triphase catalytic activity of polymeric phthalocyanines (Pc) with 15-azacrown or with 18-crown-6 groups during benzylation of thiocyanate anion in the two phase “solid phase-liquid” system is examined. The reaction process of benzyl-iso-thiocyanate obtaining was monitored by NMR-spectroscopy of the organic phase.

It is found that the catalytic activity depends on macrocycles. Thus, Na ion selectivity of polymers with 15-azacrown-5 groups is higher than for Li and K, that stipulates higher yield of benzylated NaSCN in this case.

For the polymer with 18-crown-6 group higher yield is obtained in the benzylation reaction of thiocyanate with KSCN. That means that the selectivity of complexation of cation in the inorganic thiocyanate is important for the benzylation. It is known that for 18-crown-6 the complexation activity for K is higher than this for Na. The presence of

another metal in Pc (Cu) decreases the catalytic action of compounds. The presence of another metal decreases the complexation activity of polymers.

All the polymers are regenerated easily and can be used for further processes after filtration and washing, drying. The investigated polymers have higher stability in the presence of alkali, which is very important for triphase catalytic processes.

Benzylthiocyanate (kinetic product) transforms to benzyliothiocyanate (thermodynamic product) during its heating in reaction conditions.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Braun A., Tcherniak J.* // J.Ber.Dtsch.Ges., 1907, Bd.40, S. 2709.
- [2] *Leznoff C.C., Lever A.B.P.* Phtalocyanines, Properties and Applications, Weinheim: VCH, v. 2, p. 197.
- [3] *Bekaroglu O.* // Appl.Organomet.Chem., 1996, v. 10, p. 605.
- [4] *Ahsen V., Yilmazer E., Gul A., Bekaroglu O.* // Makromol. Chem., Rapid Commun., 1987, v. 8, p. 243.
- [5] *Musluoglu E., Ozturk Z.Z., Ahsen V., Gul A., Bekaroglu O.* // J. Chem. Res. (S), 1993, 6-7, (M), 1993, p. 0140.
- [6] *Wohrle D., Schumann B., Schmidts V.* // Makromol. Chem., Makromol.Symp., 1987, v. 8, p. 195.
- [7] *Dehmlow E.V., Torosyan G.* // Naturforsch., 1990, v.45b, p. 1091.
- [8] *Izatt R.M., Pawlak P., Bradshaw J.S., Bruening R.L.* // Chem.Rev., 1991, v. 91, №8, p. 1721.
- [9] *Tsukube M., Inoue T., Mori K.* // J.Org.Chem., 1994, v. 59, 139, p. 8047.
- [10] *Regen S.* // J.Am.Chem.Soc., 1976, v.98, №16, p. 6270.
- [11] *Dehmlow E.V., Dehmlow S.S.* Phase Transfer Catalysis, Weinheim: VCH, 1993, 3-rd Edn., p.327.