

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой: <https://stuservis.ru/glava-diploma/342295>

Тип работы: Глава диплома

Предмет: Физическая химия

"Применение соединений фталоцианина и порфирина в газовой хроматографии"

Оглавление

1. Литературный обзор 2

1.1 Структура фталоцианина и порфиринов 2

1.2. Спектроскопические свойства фталоцианинов, бисфталоцианина, порфиринов и их гомологов 6

1.2.1 Фталоцианины и бисфталоцианины 6

1.2.2 Порфирин 9

1.3 Нелинейно-оптические свойства 10

1.4 Электрические свойства фталоцианина и порфиринов 12

1.5 Применение фталоцианина и порфиринов 14

1.5.1 Красители 14

1.5.2 Биологическая активность 16

1.5.3 Электроды, датчики и транзисторы 17

1.5.4 Оптоэлектроника 19

1.6. Применение соединений фталоцианина и порфирина в газовой хроматографии 20

Выводы по главе 1 30

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 32

1. Литературный обзор

1.1 Структура фталоцианина и порфиринов

Макроцикл фталоцианина состоит из четырех бензопиррольных колец, соединенных азометиновыми связями. Они образуют характерную систему сопряженных двойных связей, содержащую 18 делокализованных π -электронов, удовлетворяющих правилу ароматичности Хюккеля [1, 2]. Эта внутренняя хромофорная система является ядром макроцикла. Структура фталоцианины очень похожи на встречающиеся в природе порфирины. Следовательно, фталоцианины относятся к семейству порфириноидов. Фталоцианины также называют тетраазобензопорфиринами. Фталоцианин, не содержащий металлов, имеет два атома водорода внутри ядра макроцикла, тогда как комплексы металлов координируют один или два катиона металла внутри ядра макроцикла. Лиганд макроцикла помечен как Pc ($C_{32}H_{16}N_8 2-$). Не содержащие металлов и металлофталоцианины обозначены как H_2Pc и ПДк соответственно [1, 2]. Первичная степень окисления лиганда макроцикла равна -2. Название фтало-цианин относится как к замещенному, так и к незамещенному фталоцианину, не содержащему металлов, и комплексам фталоцианина с различными металлами [2].

Макроцикл фталоцианина может быть заменен периферийно в положении α_4 (22-25), α_8 (15-18) и периферически на β_4 (8-11), β_8 (1-4) (рис. 1) [2, 3]. Катион металла внутри ядра макроцикла может быть связан аксиально, например, с атомом фтора (анионом) или молекулой (рис. 2) [4]. Фталоцианин может образовывать различные комплексы металлов (фиг. 3 и 4), которые связаны с типами координированного металла (расположение металла в периодической таблице и его атомный радиус). Металлы блока s (например, Li, Mg и Be) образуют комплекс PcM -типа, также называемый плоским комплексом. Литий имеет степень окисления +1 и небольшой атомный радиус, что позволяет ему размещать два атома внутри ядра макроцикла. Щелочноземельные металлы также образуют комплекс типа PcM . Металлы с большим радиусом и степенью окисления +2 могут образовывать комплекс типа, названного вогнутым. В этих комплексах катион металла (например, Pb^{2+}) занимает больше места, чем в ядре макроцикла, что обуславливает его расположение над плоскостью лигандов макроцикла. Примерами двухъядерного комплекса PcM_2 являются Tl_2Pc и $[L-Sm-\mu-(Pc)-Sm-L]$ [1, 5]. Металлы из блока f (лантаноид и актинид) со степенью окисления +3 способны образовывать структуру фталоцианина, показанную сэндвич-типа (Pc_2M). Они расположены между двумя лигандами макроцикла из-за большего радиуса, чем пространство в ядре

макроцикла.

Рисунок 1.1 - Структура фталоцианина с мечеными периферийными положениями.

Рисунок 1.2 - Структура фталоцианина с мечеными непериферийными и аксиальными положениями

Более того, лантаноиды также могут образовывать трехслойные комплексы [23]. Специфическими типами сэндвич-комплекса являются бициклические и сшитые комплексы, которые содержат три или шесть изоиндолиновых (бензопиррольных) звеньев. У фталоцианина также есть аналоги макроцикла, такие как субфталоцианин и суперфталоцианин (рис. 4). Первый из них содержит три изоиндолиновых звена, которые связаны с катионом бора внутри субфталоцианина ядро, тогда как последнее состоит из пяти сопряженных бензопиррольных звеньев, которые образуют комплекс с UO_2^{2+} катион [1, 5].

Фталоцианины относятся к красочным веществам, которые сильно поглощают свет в диапазоне UV-ViS. Фталоцианины обычно имеют синий или зеленый цвет, но могут варьироваться от желтого /оранжевого до коричневого /красного. Фталоцианины синего и зеленого цветов поглощают свет в красной и фиолетовой областях соответственно [6]. Цвет фталоцианинов сильно зависит от типов катиона металла, осевых и периферийных заместителей, растворителя полярность, pH (кислотно-щелочная среда) и реакция в растворе (окислительно-восстановительный процесс) [6, 7]. Фталоцианины являются очень термостойкими соединениями. Они не плавятся, а сублимируются при температуре выше $200^\circ C$ [6]. Авторы [7] провели термогравиметрический анализ (TGA) в атмосфере азота H_2Pc , $MgPc$, $MnPc$, $FePc$, $CoPc$, $ZnPc$ и $PbPc$. Они наблюдали некоторую потерю массы в диапазоне от 220 до $510^\circ C$. $PbPc$ был наиболее стабильным фталоцианином в тестируемой группе. Фталоцианины и их металлокомплексы стабильны на воздухе при температуре ниже $350^\circ C$, однако в вакууме некоторые фталоцианины разлагаются при температуре выше $900^\circ C$. Фталоцианины более стабильны в азотном состоянии, чем в кислородном. Термическая стабильность может быть коррелирована с формами полиморфизма специфического комплекса фталоцианина, например, $CuPc$ имеет пять полиморфных форм, но наиболее термически стабильной является $\beta-CuPc$ [6, 8].

Незамещенный фталоцианин, не содержащий металлов, и металлофталоцианин нерастворимы в воде и наиболее часто используются в химических растворителях. Они обладают низкой растворимостью, примерно 1 мг/дм^3 в кислых средах, таких как трихлоруксусная кислота (TCA), серная кислота (SA), а также в некоторых высококипящих растворителях [6, 9]. Однако только H_2Pc , $CuPc$, $CoPc$ и $NiPc$ стабильны и легко растворяются в серной кислоте. Стабильность в кислой среде повышается с увеличением массы координированного металла [10]. В наиболее популярных растворителях, таких как спирты (например, $MeOH$ и $EtOH$), кетоны (например, ацетон) и другие популярные, диметилформамид (DMF), диметилсульфоксид (DMSO), тетрагидрофуран (ТГФ), фталоцианины, могут достигать концентрации в пределах 10^{-4} и 10^{-7} M [6, 9]. Структура фталоцианина может быть повреждена фталевой кислотой или фталимидом в растворах сильных окислителей [8].

Кроме того, термически и химически стабильные фталоцианины проявляют также каталитические, электрические (фотопроводимость, полупроводниковость), магнитные и окислительно-восстановительные свойства [11, 12].

Рисунок 1.3.- Металлокомплексные типы фталоцианина без лигандов

Рисунок 1.4 - Металлокомплексные типы фталоцианина (PcM) с дополнительными лигандами (L)

1.2. Спектроскопические свойства фталоцианинов, бисфталоцианина, порфиринов и их гомологов

1.2.1 Фталоцианины и бисфталоцианины

Фталоцианины проявляют интенсивное поглощение в видимой области (620-700 нм) и в ультрафиолетовой области (340-400 нм), соответствующих Q-полосе и В-полосе соответственно. Группа В также называется группой Core. Фталоцианин, не содержащий металлов, обладает низкой симметрией, поэтому самая высокая занятая молекулярная орбиталь (НОМО) не вырождается. Вот почему фталоцианин, не содержащий металлов, имеет две полосы добротности. Включение превращение металла/металлов в макроцикл приводит к образованию термодинамически стабильного дианиона фталоцианина, характеризующегося более высокой симметрией, который проявляет только один Q-диапазон. Расщепление

Q-подобных полос наблюдается также в спектрах несимметрично замещенных фталоцианинов [13]. Производные металлокомплексы (МПК) с конфигурацией закрытой оболочки демонстрируют дополнительные полосы в области ниже 300 нм. Эти полосы называются N, L, C. Фталоцианины металлов из d- и f-блоков периодической таблицы показывают дополнительные полосы, индуцированные Порфирином и фталоцианином как материалы для изготовления стекла с помощью перехода с переносом заряда (СТ). Существует два типа переноса: перенос заряда металл-лиганд (MLCT) или перенос заряда лиганд-металл (LMCT).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arslan, S. (2016). Phthalocyanines: Structure, synthesis, purification and applications. *Life Sciences*, 6(2).
2. Trytek, M., Makarska, M., Polska, K., Radzki, S., & Fiedurek, J. (2005). Porfiryny i ftalocyjaniny Cz. I. Właściwości i niektóre zastosowania. *Biotechnologia*, 4(71), 109.
3. Isago, H. (2015). Optical spectra of phthalocyanines and related compounds (pp. 11–19). Springer.
4. Urbani, M., Ragoussi, M.-E., Nazeeruddin, M. K., & Torres, T. (2019). Phthalocyanines for dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 381, 1–64. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.007>.
5. Dyrda, G., Słota, R., & Waclawek, W. (2002). Phthalocyanines and related macrocyclic analogues. *Chem Dydakt Ekol Metrol*, 1–2, 33.
6. Bouvet, M., Gaudillat, P., & Suisse, J.-M. (2013). Lanthanide macrocyclic complexes: from molecules to materials and from materials to devices. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17, 1–8. <https://doi.org/10.1142/S1088424613300048>.
7. Isago, H. (2015). Optical spectra of phthalocyanines and related compounds (p. 41). Springer.
8. Fukuda, T., Ono, K., Homma, S., & Kobayashi, N. (2003). A phthalocyanine producing green, ochre, and red colors depending on the central metals. *Chemistry Letters*, 32, 736–737. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.736>.
9. Hunger, K. (Ed.). *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*. Wiley-VCH Verlag.
10. Seoudi, R., El-Bahy, G. S., & El Sayed, Z. A. (2005). FTIR, TGA and DC electrical conductivity studies of phthalocyanine and its complexes. *Journal of Molecular Structure*, 753, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.06.003>.
11. Kirk-Othmer. (2000). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley-Verlag. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608200812150502.a01>.
12. Ghani, F., Kristen, J., & Riegler, H. (2012). Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 57, 439–449. <https://doi.org/10.1021/je2010215>.
13. Słota, R., Dyrda, G., & Waclawek, W. (2001). Spectrophotometric determination of phthalocyanines Part II. Phthalocyanines stable in concentrated sulfuric acid. *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 46, 889.
14. Simon, J., & Andre, J. J. (2012). *Molecular semiconductors: Photoelectrical properties and solar cells* (pp. 73–76). Springer Science Q Business Media.
15. Gardens, O. (2007). *Trends in optical materials research* (pp. 1–54). Nova Publishers.
16. González-Rodríguez, D., Torres, T., Denardin, E. L. G., Samios, D., Stefani, V., & Corrêa, D. S. (2009). Thermal stability of boron subphthalocyanines as a function of the axial and peripheral substitution. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 1617–1622. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2008.10.055>.
17. Geyer, M., Plenzig, F., Rauschnabel, J., Hanack, M., del Rey, B., Sastre, A., & Torres, T. (1996). Subphthalocyanines: Preparation, reactivity and physical properties. *Synthesis*, 9, 1139–1151. <https://doi.org/10.1055/s-1996-4349>.
18. Meller, A., & Ossko, A. (1972). Phthalocyaninartige bor-komplexe. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, 103, 150–155. <https://doi.org/10.1007/BF00912939>.
19. Andrianov, D. S., Farré, Y., Chen, K. J., Warnan, J., Planchat, A., Jacquemin, D., Cheprakov, A. V., & Odobel, F. (2016). Trans-disubstituted benzodiazaporphyrin: A promising hybrid dye between porphyrin and phthalocyanine for application in dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry Photobiology A*, 330, 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.07.026>.
20. Nguyen, N. T., Verbelen, B., Leen, V., Waelkens, E., Dehaen, W., & Kruk, M. (2016). Excitation energy deactivation funnel in 3-substituted BODIPY-porphyrin conjugate. *Journal of Luminescence*, 179, 306–313. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.043>.
- Virido, J. D., Lough, A. J., & Bender, T. P. (2016). Redetermination of the crystal structure of boron subphthalocyanine chloride (Cl-BsubPc) enabled by slow train sublimation. *Acta Crystallographica Section C*, 72, 297–307. <https://doi.org/10.1107/S2053229616003491>.
21. de Melo, M. T., Piva, H. L., & Tedesco, A. C. (2020). Design of new protein drug delivery system (PDDS) with

- photoactive compounds as a potential application in the treatment of glioblastoma brain cancer. *Materials Science and Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110638>.
22. Yalazan, H., Barut, B., Ertem, B., Yalçın, C. Ö., Ünver, Y., Özel, A., Ömeroğlu, İ., Durmus, M., & Kantekin, H. (2020). DNA interaction and anticancer properties of new peripheral phthalocyanines carrying tosylated 4-morpholinoaniline units. *Polyhedron*. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114319>.
23. Kiyak, B., Esenpinar, A. A., & Bulut, M. (2015). Synthesis, characterization, photophysical and photochemical properties of zinc and indium phthalocyanines bearing a vanillylacetone moiety known as an anticarcinogenic agent. *Polyhedron*, 90, 183–196. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.01.043>.
24. Crous, A., Kumar, S. S. D., & Abrahamse, H. (2019). Effect of dose responses of hydrophilic aluminium (III) phthalocyaninechloride tetrasulphonate based photosensitizer on lung cancer cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B*, 194, 96–106. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.03.018>.
25. Kuzmin, S. M., Chulovskaya, S. A., & Parfenyuka, V. I. (2018). Structures and properties of porphyrin-based film materials part I. The films obtained via vapor-assisted methods. *Advances in Colloid and Interface Science*, 253, 23–34. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.02.001>
26. Fan J., Wang Z., Li Q., Qi M., Shao S., Fu R. (2014). Calix[4]pyrroles: Highly Selective Stationary Phases for Gas Chromatographic Separations. *J. Chromatogr. A* 1362, 231–240. [10.1016/j.chroma.2014.08.043](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.08.043)
27. Bouche J., Verzele M. (1968). A Static Coating Procedure for Glass Capillary Columns. *J. Chromatogr. Sci.* 6, 501–505. [10.1093/chromsci/6.10.501](https://doi.org/10.1093/chromsci/6.10.501)
28. Grob K., Grob G. (1976). A New, Generally Applicable Procedure for the Preparation of Glass Capillary Columns. *J. Chromatogr. A* 125, 471–485. [10.1016/S0021-9673\(00\)85710-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)85710-6)
29. Shi J.-H., Jia Q.-Q., Xu S.-X. (2012). Characterization of Calixarene/ionic Liquid Mixture as Gas Chromatographic Stationary Phase through Thermodynamic Parameters and Lser. *Chromatographia* 75, 779–787. [10.1007/s10337-012-2256-y](https://doi.org/10.1007/s10337-012-2256-y)
30. Golay M. J. E. (1957). A Performance index for Gas Chromatographic Columns. *Nature* 180, 435–436. [10.1038/180435b0](https://doi.org/10.1038/180435b0)
31. S. Prati et al. The use of laser pyrolysis–GC–MS for the analysis of paint cross sections *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (2014)
32. C. Defeyt et al. Micro Raman spectroscopy and chemometrical analysis for the distinction of copper phthalocyanine polymorphs in paint layers *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2013)
33. G. Beaulieu-Houle et al. Pressure-tuning micro-Raman spectra of artists' pigments: α - and β -copper phthalocyanine polymorphs *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2014)
34. N.C. Scherrer et al. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection *Spectrochim. Acta, A: Mol. Biomol. Spectrosc.* (2009)
35. B. Brożek-Płuska et al. Raman spectroscopy of phthalocyanines and their sulfonated derivatives *J. Mol. Struct.* (2005)
36. C.C. Leznoff et al. (1989)
37. M.G. Walter et al. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells
38. J. Porphyrins Phthalocyanines (2010)
39. R.A. Segura et al. Growth morphology and spectroscopy of multiwall carbon nanotubes synthesized by pyrolysis of iron phthalocyanine *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2006)
40. S.Q. Lomax et al. A review of the classes, structures, and methods of analysis of synthetic organic pigments *J. Am. Inst. Conserv.* (2006)
41. R. Prabakaran et al. Structural investigation of copper phthalocyanine thin films using X-ray diffraction, Raman scattering and optical absorption measurements *Phys. Status Solidi* (2002)

Эта часть работы выложена в ознакомительных целях. Если вы хотите получить работу полностью, то приобретите ее воспользовавшись формой заказа на странице с готовой работой: <https://stuservis.ru/glava-diploma/342295>