

Ftalocianinas Silícicas Alqueno Funcionales

Jaime Bernal C*

Departamento de Química, Universidad Industrial de Santander,
Bucaramanga, Colombia

Malcom E. Kenney

Department of Chemistry, Case Reserve University, Ohio, USA

SUMARIO

Se sintetizaron, aislaron, purificaron e identificaron, especialmente por espectroscopía RMP, compuestos de los tipos $\text{PcSi}(\text{OSiY}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ y $\text{PcSi}(\text{OSiY}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2)_2$, en los cuales Y puede ser un grupo alquilo o alcoxilo. Estos compuestos presentan la coloración azul característica del ligando ftalocianina y buena estabilidad hacia los agentes físicos.

ABSTRACT

Compounds of the types $\text{PcSi}(\text{OSiY}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ and $\text{PcSi}(\text{OSiY}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2)_2$, where Y is an alkyl or alkoxy group, were synthesized, isolated, purified and identified mainly by RMP spectroscopy. These compounds show a characteristic blue pigmentation, due to the phthalocyanine ligand, and good stability toward physical agents.

INTRODUCCION

Como parte del trabajo investigativo sobre derivados ftalocianinas organofuncionales se creyó conveniente continuar el estudio de los compuestos que llevan enlaces olefínicos en su estructura. En publicaciones recientes (1) (2) se describen los detalles de la preparación y estudio de algunos compuestos con la estructura general dibujada en la Fig. 1.

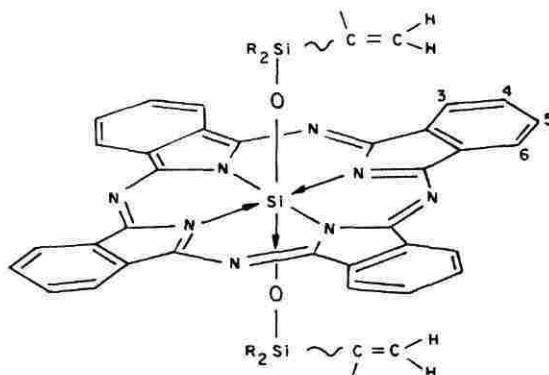


FIGURA 1. Ftalocianinas Silícicas Alqueno Funcionales.

En ellos existen dos clases de silicios. El silicio central que coordina con los cuatro nitrógenos coplanares del ligando ftalocianina exhibe una geometría del tipo octaédrico.

Los silicios extraplanares o axiles, aquellos que mediante un átomo de oxígeno se unen simétricamente por encima y por debajo al macrociclo ftalocianina, presentan geometría del tipo tetraédrica. Además de esta coyuntura estructural, aparecen grupos vinilo directamente unidos a los silicio tetraédrico. La función constituida por el enlace doble carbón-carbón en posición alfa respecto al silicio es especial debido a la posibilidad de formación de unión donante ($p \rightarrow d$) entre el orbital pi del doble enlace carbono-carbono y el orbital d del átomo de silicio (3). Esto hace que el doble enlace carbono-carbono presente propiedades algo diferentes a las generalmente atribuidas a esta agrupación. El enlace pi carbono-carbono en posición beta respecto al silicio, por otra parte, salvo reactividad acentuada en algunas ocasiones, presenta características muy semejantes a aquellas de los compuestos enteramente orgánicos. Cuando el enlace pi se halla más allá de la posición delta, es de esperarse influencia nula del silicio sobre sus propiedades. En el presente trabajo se detalla la síntesis de compuestos ftalocianínicos semejantes a los anteriormente publicados pero con la función alqueno en posición beta o posterior, respecto al silicio tetraédrico. Los nuevos derivados pueden representarse mediante las fórmulas abreviadas.

$\text{PcSi}(\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$, $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{OR})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$ y $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{OR})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{Me}}{\text{C}}}=\text{CH}_2]_2$. El análisis estructural de estas sustancias se hizo mediante espectroscopía RMP e infrarroja.

Pc es la abreviatura generalmente aceptada para designar el ligando macrocíclico ftalocianina.

PARTE EXPERIMENTAL

La piridina, solvente de las preparaciones sintéticas, fué de calidad "para investigación" y por lo menos con 24 horas de anterioridad a su utilización se le agregaron tamices moleculares (porocidad 4 Å) recientemente activados. Esta piridina, parcialmente seca, fué purificada aún más, momentos antes de iniciar las síntesis mediante la eliminación de un 25% de su volumen por destilación azeotrópica. Algunos reactivos organosilanos se obtuvieron de fuentes comerciales y se utilizaron sin purificación adicional. El gamma-metacriloxipropiltriclorosilano fue generosa donación de la "Dow Corning Corporation". La 1,3-diiminoisoindolina, utilizada en la preparación del compuesto de partida $\text{PcSi}(\text{OH})_2$, según método descrito en publicación previa (4), fue gentilmente suministrado por la casa Matriz de la Bayer, Ag., LEVERKUSEN. La alúmina usada en cromatografía fué del tipo neutra (ICN pharmaceuticals, Inc.) y su actividad se ajustó según instrucciones del fabricante. El análisis espectral de los productos purificados se realizó principalmente por RMP mediante un espectrómetro Varian de 60 MHz operando a temperatura ambiente. El análisis elemental se hizo utilizando los servicios de "Galbraith Laboratories, Inc., Knoxville, Tenn, USA".

Bis(dimetilalilsiloxi) silico Ftalocianina

Una mezcla de $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (0.25 g, 0.44 mmoles), alildimetilclorosilano (0.5 ml, 3.33 mmoles), piridina seca (20 ml), y tributilamina (1 ml) se colocó en un balón de vidrio, de fondo redondo (50 ml), provisto de una barra magnética de agitación y rápidamente se tapó para evitar la hidratación del solvente. La mezcla se agitó a temperatura ambiente por 18 hr. y se filtró (sin residuo). El filtrado se evaporó hasta sequedad en un evaporador rotatorio operado a presión reducida y a 50°C. El sólido resultante se lavó con hexano, metanol y pentano. Luego de permitir la evaporación de los solventes de lavado, éste sólido se disolvió en benceno y se sometió a purificación cromatográfica en una columna (15x3 cm) de alúmina (actividad III). Como eluente se usó una solución de hexano en benceno (2:3). La fracción central de la banda azul obtenida, se evaporó a sequedad. Recristalización de este producto en solución de benceno-hexano 1:1, produjo cristales bien formados, azules a la luz transmitida. El análisis por RMN de estos concordó con la sustancia de fórmula $\text{PcSi}(\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$. Anal. Calcd., para $\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_8\text{O}_2\text{Si}_3$: C, 65.42, H, 4.97, Si 10.93. Encontrado: C 65.59, H 4.98, Si 11:03. Este compuesto resultó insoluble en agua, ligeramente soluble en alcohol, eter etílico y hexano, y moderadamente soluble en benceno, cloroformo y piridina.

Bis (dimetoxialilsiloxi) silico Ftalocianina

Una mezcla de $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (0.50 g; 0.87 mmoles), aliltriclorosilano (1.0 ml; 6.84 mmoles), piridina seca (24 ml), y tributilamina (1 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 24 hr. Luego se agregó metanol seco (1.0 ml; 24.7 mmoles) y agitó 7 hr. adicionales. El producto se evaporó a sequedad (0.46 g.), se recristalizó en metilciclohexano y se secó en línea de vacío (10^{-5} mmHg). La estructura fue determinada por RMN, como $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{OMe})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$.

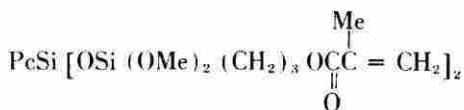
Bis (dietoxialilsiloxi) silico Ftalocianina

El proceso para la síntesis de este compuesto fue similar al usado para el derivado metoxi análogo excepto que se usó etanol en reemplazo de metanol. El producto se identificó por espectroscopía de RMN como $\text{PcSi}[\text{OSi}(\text{OEt})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]_2$. Las dos bis (alildialcoxilosiloxi) ftalocianinas silicio (IV) sintetizadas, se encontraron insolubles en agua y solubles en benceno, tetracloruro de carbono, piridina y cloroformo.

Bis (gamma-metacriloxipropildimetoxisiloxi) silico Ftalocianina

Se preparó una mezcla de $\text{PcSi}(\text{OH})_2$ (0.50 g; 0.87 mmoles), piridina (15 ml) y trietilamina (1 ml) y se enfrió hasta 0°C. A esta se agregó lentamente, mientras se agitaba, gamma-metacriloxipropildimetoxisiloxi (2.0 ml; 8.0 mmoles) y luego se continuó agitando a temperatura ambiente (25°C) por 15 hr.; al final de las cuales se añadió metanol (3.0 ml; 49.0 mmoles) gota a gota durante 15 minutos. La mezcla obtenida se agitó por 2 hr. a temperatura ambiente y se filtró. El filtrado luego de diluirse con benceno (70 ml) se sometió a varias extracciones con agua destilada para retirar los componentes hidrosolubles. La fase orgánica se secó mediante sulfato de magnesio anhídrico, se añadió a una columna (10x3 cm) de alúmina (Woelm V) y se eluyó

con benceno. La evaporación del solvente de la banda cromatográfica azul más abundante produjo un polvo azulado (0.5 g). El espectro RMN de este compuesto mostró las señales en concordancia con la fórmula:



Anal. Calcd. para $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_8\text{O}_{10}\text{Si}_3$: C; 59.62; H; 5.00; Si; 8.37. Encontrada: C; 59.50; H; 5.05; Si; 8.41. El pigmento resultó insoluble en agua pero soluble en solventes orgánicos comunes.

Se llevaron a cabo intentos por preparar este derivado ftalocianínico a partir gamma-metacriloxipropiltrimetoxisilano y una de las ftalocianinas; $\text{PcSi}(\text{OH})_2$, PcSiCl_2 , $\text{PcSi}(\text{O}-t\text{-Bu})_2$, o $\text{PcSi}[\text{O}-n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}]_2$ en varios solventes. Sin embargo todos fallaron obteniéndose productos de condensación del silano y en algunos casos metoxi-derivados de la silicoftalocianina.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

La figura 2 muestra el conjunto de líneas obtenidas por RMP para el bis(gamma-metacriloxipropildimetoxisiloxi) silico ftalocianina previamente purificado. La nitidez del espectro es ejemplo característico de la simplicidad causada por el efecto anular (5) de los electrones π aromáticos del macrociclo ftalocianina. Este fenómeno refuerza el campo magnético aplicado, con mayor intensidad para aquellos protones más cercanos del centro de la corona de electrones aromáticos del ligando. Es tal la magnitud de la influencia del efecto diamagnético inducido que los núcleos de hidrógeno de mayor vecindad llegan a tener valores delta negativos como es el caso de los protones asignados como alfa y beta en figura 2.

La claridad espectral en este trabajo, fue aprovechada para controlar el estado de pureza e identificar inequivocamente las ftalocianinas preparadas.

La Tabla I resume los valores delta y las multiplicidades aparentes de las bandas espectroscópicas obtenidas en el análisis por RMP de los compuestos preparados. En los espectros de los tres derivados alílicos se identificaron claramente dos bandas múltiples para la agrupación $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2\text{Si}$. En los tres casos los protones SiCH_2 aparecen alrededor de delta -1.24 y con forma de duplete, indicando que estos núcleos solo acoplan, según análisis de primera aproximación, con el protón CH vinílico. El grupo atómico $\text{CH}=\text{CH}_2$ produce una banda múltiple centrada alrededor del valor delta 3.3 y formada por dos series de líneas que recuerdan la señal característica para la función alqueno en compuestos orgánicos simples. En el espectro del Bis(dimetoxiilisiloxi) silico Ftalocianina, que aparece en la figura 3, se aprecian nitidamente las señales discutidas. En el espectro del derivado gamma-me-

tacriloxipropílico se identificaron para la agrupación $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CMe}=\text{CH}_2$ seis bandas, dos de las cuales poseen valores negativos asignables inconfundiblemente a los metilenos alfa y beta con respecto al silicio. El metileno alfa aparece con un valor delta de -2.31 ppm; esto es más de una ppm por arriba del campo magnético en el cual resuena el metileno unido al Si de la agrupación alílica en las demás ftalocianinas sintetizadas.

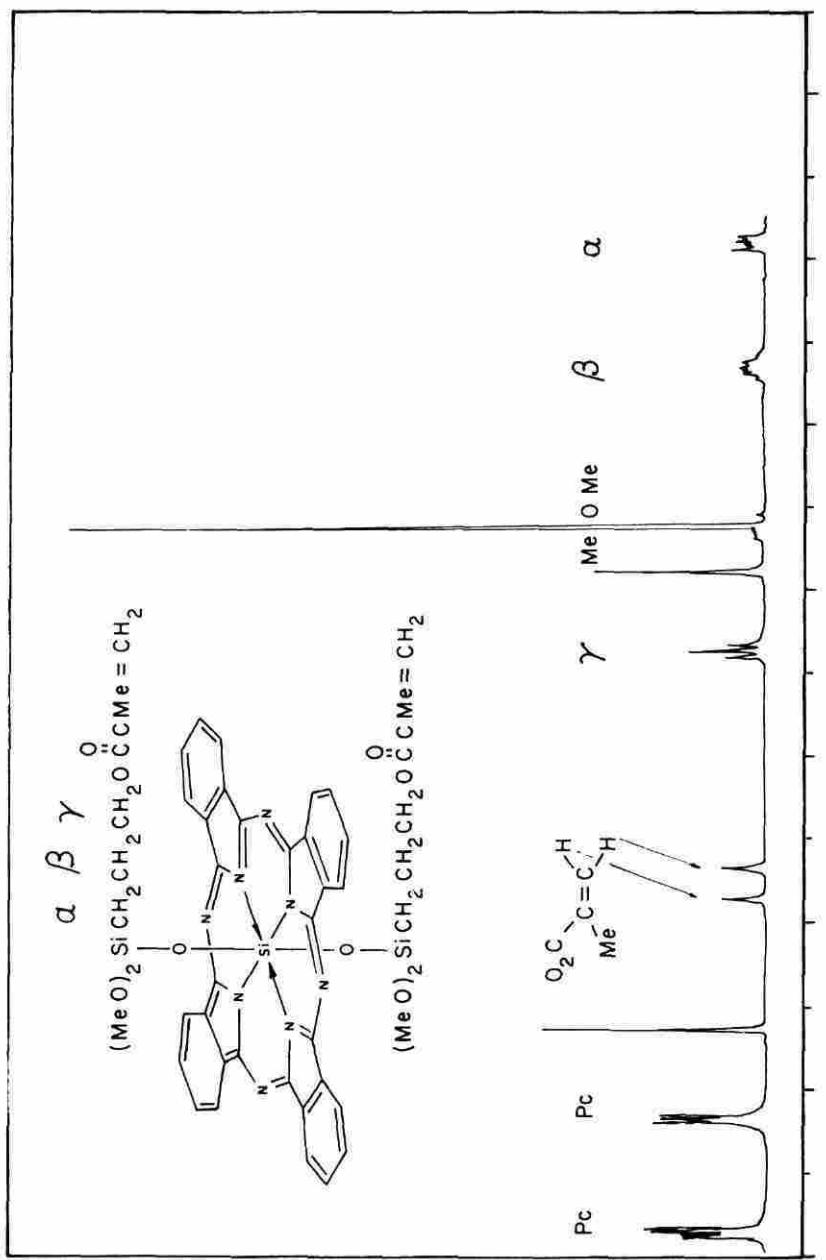
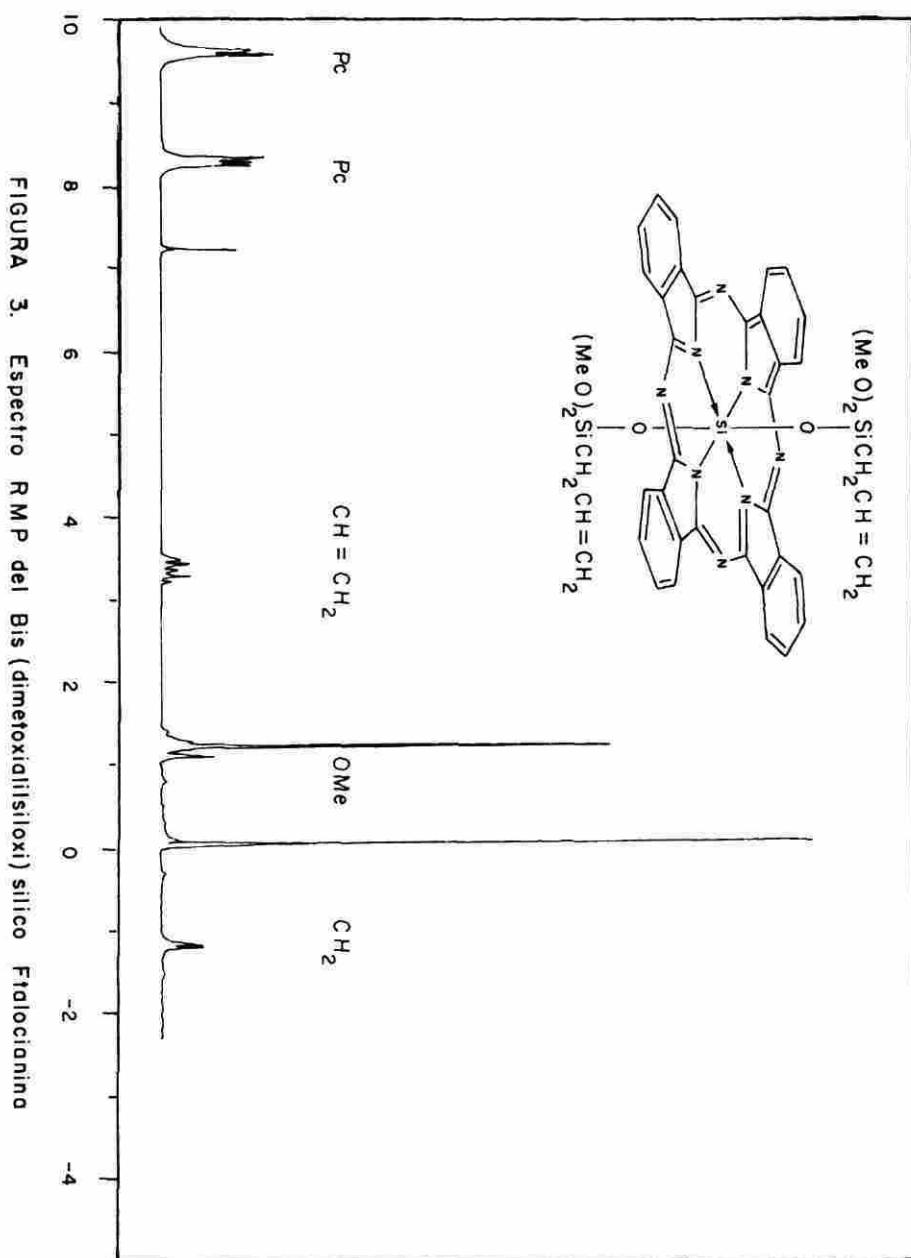


FIGURA 2. Espectro RMP del Bis(gamma-metacriloxi propildimetoxy siloxi) silico Ftalocianina.

TABLA I

Valores Delta de los Centros de las Bandas de Resonancia Magnética Protónica para Fталocianinas Silícicas Alqueno Funcionales del Tipo $\text{PcSi}[(\text{OSi}(\text{Y})_2\text{Z})_2]^a$.

a. Los valores delta se determinaron con referencia interna de TMS y en solución CCl_4 .
 b. Banda múltiple que aparece como un cuartete.
 c. $J = 6.0 \pm 0.5 \text{ Hz}$
 d. $J = 5.0 \pm 0.5 \text{ Hz}$
 e. $J = 7.0 \pm 0.5 \text{ Hz}$ (teoría de primer orden).



Lo anterior está de acuerdo con la influencia paramagnética del grupo alqueno vecino sobre el CH_2 de los últimos compuestos. La resonancia del metileno gamma respecto al silicio se lleva a cabo en campos apreciablemente menores de los propios de los protones beta y alfa debido a la rápida decadencia del efecto anular diamagnético del ciclo aromático ftalocianina y de la presencia de los efectos paramagnéticos de la función carboxilo y alqueno. En el estudio espectral de este mismo derivado se encontró una señal simple con un valor delta de 1.72 ppm y un área de integración que está en relación con cada uno de los grupos metileno de 3:2. Estos datos concuerdan perfectamente con la asignación de la señal al grupo metilo unido a la función alqueno. La ausencia de hidrógeno germinal al metilo no permite que este posea acoplamiento apreciable con los hidrógenos vecinos terminales del doble enlace carbono-carbono.

Los dos hidrógenos terminales de la función alqueno, a su vez exhiben sendas señales dobles, bien separadas y con valores delta dentro de los rangos normales para compuestos semejantes del tipo acrílico no sometidos a la influencia de efectos magnéticos importantes a través del espacio.

La ruta sintética seguida durante el trabajo de laboratorio para los tres compuestos bis (dialcoxisisiloxi) comprendió, como etapa intermedia, la obtención de compuestos bis (dclorosiloxi) que por la reactividad alta de la unión Si—Cl hacia reactivos hidroxílicos resultan fácilmente hidrolizables. Fue por este motivo que las prácticas preparativas se llevaron a cabo en condiciones de baja humedad. Tomando esta precaución se aseguraron proporciones pequeñas de productos de reacciones laterales. La conversión de las uniones Si—Cl en derivados alcoxilo llevó a compuestos notablemente estables que pueden permanecer en solución de solventes orgánicos húmedos sin hidrólisis detectable en tiempos prolongados. Estos compuestos son insolubles en agua destilada. A través de la manipulación de los pigmentos sólidos preparados fue notoria la estabilidad hacia los ácidos y bases diluidas, aire, temperaturas altas (hasta 200°C) y luz solar directa. Lo anterior era previsible tomando en consideración la bien conocida fortaleza del ciclo ftalocianina y de las uniones Si-O-Si.

AGRADECIMIENTOS

Se reconocen los aportes económicos a la presente investigación de los organismos, Icfes, NSF, UIS, y CWRU. Las donaciones de los reactivos gamma-metacriloxipropiltriclorosilano y 1,3-diiminoisolindolina por la "Dow Corning Corporation" y por la Bayer, Ag., Leverkusen, respectivamente, se agradecen de manera especial.

BIBLIOGRAFIA

1. J. Bernal-Castillo, y M.E. Kenney "Ftalocianinas Silílicas Organofuncionales" Rev. Univ. Ind. Santander, Invest. 8, 5 (1978)
2. A.R. Zuluaga, J. Bernal-Castillo, "Síntesis de Ftalocianinas Vinílicas", Rev. Univ. Ind. Santander, Invest 9, 59 (1979)
3. V. Bazánt, V. Chvalovsky, J. Rathousky, "Organosilicon Compounds", Vol. 1, Academic Press, New York, 1965, pp. 17-24
4. J. Bernal-Castillo "Bis (siloxi) silico Ftalocianinas silico Funcionales" sometido para su publicación a Rev. Latinoamer. Quim.
5. Janson, T.R., Kane, A.R., Sullivan, J.F., Knox, D., y Kenney, M.E. "The ring-current effect of the phthlocyanines ring" J. Amer. Chem. Soc., 91, 5210 (1969)