

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том (A) X

1968

№ 5

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ НА НЕКОТОРЫЕ
СВОЙСТВА МАКРОКОЛЬЦА ФТАЛОЦИАНИНА**

Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин

Полимерные фталоцианины, так же как и мономерные, характеризуются высокой термостойкостью и химической устойчивостью к большинству реагентов [1]. Однако, как и мономер (H_2Pc) [2, 3], полимерный фталоцианин без металла ($H_2Pc)_n$ оказался неустойчивым в растворах в концентрированной серной кислоте. Представляло интерес исследовать кинетику гидролитической деструкции ($H_2Pc)_n$ в серной кислоте и проследить влияние перехода от мономерного фталоцианина к полимерному на это свойство фталоцианина. Вместе с тем было целесообразно изучить влияние этого же перехода на способность макрокольца фталоцианина к протонированию, т. е. на его кислотно-основные свойства.

Решению этих задач посвящается данное исследование.

Экспериментальная часть

Свободный полимерный фталоцианин ($H_2Pc)_n$ был получен разрушением полифталоцианина кальция 1 M раствором HCl. Полимер фталоцианина кальция ($CaPc$)_n синтезировали из CaO на основе пиromеллитового диангидрида по ранее описанной методике [1]. Очистку ($CaPc$)_n от примесей производили экстракцией теплым раствором ацетона. При отделении полимера от мономера был использован способ Марвела — Расвейлера [4]. После разделения и очистки свободный полимерный фтало-

Таблица 1
Скорости гидролитического расщепления мономерного и
полимерного фталоцианинов при различных концентрациях
 H_2SO_4 при 25°

Исходная концентрация H_2SO_4 , моль/л	$[H_3O^+]$, моль/л	Начальная концен- трация фталоциа- нина, г/л		Константы скоро- сти гидролити- ческого расщепле- ния $k_{\text{аф}}$, час ⁻¹	
		H_2Pc	$(H_2Pc)_n$	H_2Pc	$(H_2Pc)_n$
17,5	6,12	0,0375	0,1475	0,137	0,315
17,0	8,44	0,0375	0,1475	0,438	0,418
16,5	10,25	0,0375	0,1475	1,24	0,501
16,0	11,60	0,0374	0,1448	1,75	0,576

цианин представлял собой черно-зеленый порошок с металлическим блеском. Полученный продукт растворялся только в серной кислоте и диметилформамиде. Сернокислые растворы имеют интенсивный желто-зеленый цвет, растворы в органических растворителях густо-зеленые. В спектре поглощения полимерного свободного фталоцианина в отличие от мономера имеется только одна длинноволновая полоса поглощения, довольно четко выраженная, с заметно пониженной интенсивностью ($\lg \epsilon = 3,166$). Длинноволновая полоса полимера (рис. 1) гипсохромно сдвинута ($\lambda_{\text{макс}} = 815 \text{ мкм}$ против $\lambda_{\text{макс}} = 840 \text{ мкм}$ у мономера). Причины понижения

интенсивности полосы обсуждались ранее [1]. Гипсохромный сдвиг можно объяснить некоторым искажением структуры макрокольца фталоцианина в полимере. Превращение двойной длинноволновой полосы H_2Pc в одинарную у $(H_2Pc)_n$ связано, возможно, с изменением симметрии молекулы. В полимере, по-видимому, теряет смысл рассмотрение электронных переходов вдоль координатных осей OX , OY .

ИК-спектры свободного полимерного фталоцианина были приведены ранее [1]. ИК-полосы у полимера заметно уширены, слажена тонкая структура полос по сравнению с мономером.

Гидролитическое расщепление $(H_2Pc)_n$ исследовали в тех же условиях, что и деструкцию H_2Pc , выполненную ранее [2, 3]. Исходный раствор готовили из навес-

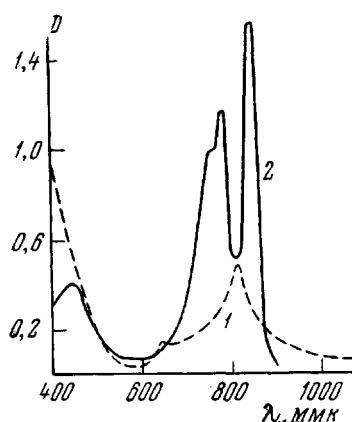


Рис. 1. Электронные спектры поглощения полимерного (1) и мономерного (2) свободного фталоцианина (концентрация полимера в 4 раза больше, чем мономера)

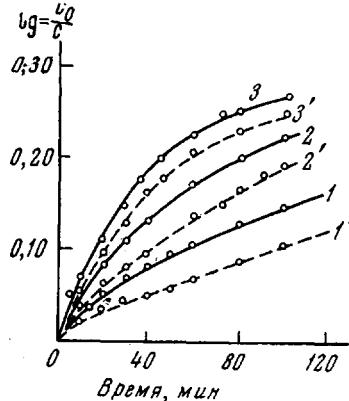


Рис. 2. Скорость разрушения свободного полифталоцианина в растворе при различных концентрациях серной кислоты:
1 — 3 — 16,5 моль/л; 1' — 3' — 17,5 моль/л; 1, 1' — 20; 2, 2' — 30; 3, 3' — 40

сок $(H_2Pc)_n$ их растворением в 17,5 M серной кислоте, в которой можно ожидать меньшей скорости разрушения и большей скорости растворения [3]. Затем 5 мл исходного раствора $(H_2Pc)_n$ смешивали с 45 мл серной кислоты заданной концентрации (от 16 до 17,5 M). Опыты проводили в терmostатируемых колбах при 20, 30 и 40°. Колебания температуры составляли $\pm 0,1^\circ$. Скорость расщепления определяли по обесцвечиванию растворов $(H_2Pc)_n$ во времени. Оптическую плотность измеряли

Таблица 2

Скорости гидролитического расщепления $(H_2Pc)_n$
при различных температурах и концентрациях H_2SO_4

Исходная концентрация H_2SO_4 , моль/л	$[H_3O^+]$, моль/л	Константы скорости гидролитического расщепления $k_{\text{гф}}$, час ⁻¹			Энергия активации, ккал/моль
		20°	30°	40°	
17,5	6,12	0,230	0,405	0,805	10,7
17,0	8,44	0,334	0,505	0,872	8,8
16,5	10,25	0,377	0,597	0,920	8,2
16,0	11,60	0,402	0,630	1,12	9,3

при $\lambda = 780$ мкм на приборе СФ-5. Через определенные промежутки времени проводили отбор проб. Растворы фталоцианина $(H_2Pc)_n$ в серной кислоте идеально подчиняются закону Бугера — Бера, поэтому текущую концентрацию рассчитывали по оптической плотности. Опытные данные нанесены на рис. 2 в координатах c_0/c — время (где c_0 — исходная концентрация полимерного фталоцианина, c — текущая концентрация), а также даны в табл. 1—3.

На основании экспериментальных данных о гидролитическом расщеплении полифталоцианина рассчитывали эффективные константы скорости в предположении, что деструкция идет по первому порядку относительно $(H_2Pc)_n$, т. е. соответствует уравнению $-dc/dt = k_{\text{гф}}c(H_2Pc)_n$. Однако, как видно из рис. 2, реакция как будто бы не следует первому порядку, наблюдается явное отклонение скорости, записанной в координатах c_0/c — время, от прямолинейной. О причинах подобного отклонения

будет сказано дальше. Свойства $(H_2Pc)_n$ как основания изучали методом растворимости полифталоцианина в серной кислоте. Концентрация H_2SO_4 лежала в области Бранда. С этой целью полифталоцианин в количестве 0,6—0,9 г помещали в колбу с 10 мл H_2SO_4 заданной концентрации и встраивали в термостате при 25° до постоянной оптической плотности растворов. Равновесную растворимость определяли весовым путем. После достижения равновесия донную фазу отделяли от раствора на стеклянном пористом фильтре № 3. Известный объем фильтрата выливали на лед, полифталоцианин выпадал из раствора, его отфильтровывали на пористом стеклянном фильтре № 4, промывали горячей водой до удаления кислоты, сушили при 140° и взвешивали. Опытные данные о растворимости полимерных фталоцианинов приведены в табл. 4; для сравнения дана растворимость мономеров.

Таблица 3
Значения истинных констант гидролитического расщепления $(H_2Pc)_n$

Исходная концентрация H_2SO_4 , моль/л	$k_v \cdot 10^2$, час ⁻¹		
	20°	30°	40°
17,5	3,76	16,4	25,8
17,0	3,98	11,9	24,4
16,5	3,67	9,25	22,0
16,0	3,46	8,65	25,6
Среднее	3,72	11,5	24,4

Как видно из данных табл. 1, полимер фталоцианина при гидролитическом расщеплении ведет себя иначе, нежели свободный мономерный фталоцианин. Во-первых, как видно из рис. 2, гидролитическое расщепление полимера не следует уравнению первого порядка по пигменту. Отклонение от линейности при распаде полимера, т. е. падение значений

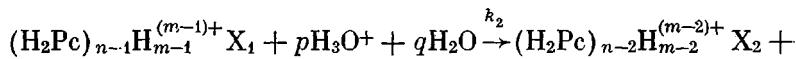
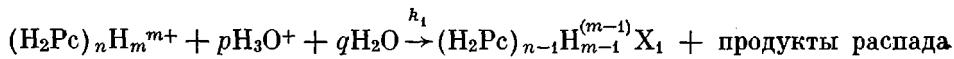
Обсуждение результатов

Как видно из данных табл. 1, полимер фталоцианина при гидролитическом расщеплении ведет себя иначе, нежели свободный мономерный фталоцианин. Во-первых, как видно из рис. 2, гидролитическое расщепление полимера не следует уравнению первого порядка по пигменту. Отклонение от линейности при распаде полимера, т. е. падение значений

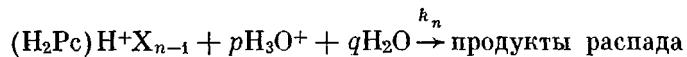
Таблица 4
Растворимость H_2Pc и $(H_2Pc)_n$ в H_2SO_4 при 25°

Время до отбора пробы, часы	Исходная концентрация H_2SO_4 , моль/л	Растворимость $(H_2Pc)_n$, моль/л · 10 ²	Время до отбора пробы, часы	Растворимость H_2Pc , моль/л
2,5	17,5	8,12	2,0	$4,47 \cdot 10^{-2}$
2,5	17,0	7,28	2,0	$2,40 \cdot 10^{-2}$
2,5	16,5	8,24	2,0	—
2,5	16,0	5,28	2,0	$5,58 \cdot 10^{-4}$

констант при реакции деструкции, можно объяснить постепенным разрушением макромолекулы с последовательным отщеплением звеньев (первого, второго и т. д.). Предполагается, что механизм разрушения каждого звена аналогичен механизму разрушения мономерного фталоцианина [3]:

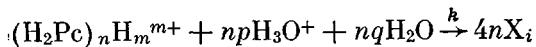


+ продукты распада



Здесь X_1 , X_2 , X_3 и т. д.— заместители, накапливающиеся в молекуле полифталоцианина по мере его деструкции после отщепления первого, второго, третьего и т. д. звеньев. Продукты распада — замещенный фталоцианин. Если предположить, что накопление заместителей X_n в молекуле полимера в процессе его гидролиза будет стабилизировать макрокольцо к расщеплению, что очень вероятно, то можно записать, что $k_1 > k_n$, и мы

не получим прямолинейной зависимости $\lg c_0 / c$ — времени. В случае же разрушения сразу всех звеньев макромолекулы



можно ожидать постоянного значения константы скорости $k_{\text{эфф}}$ от начала и до полного расщепления макромолекулы. В табл. 1—3 нами приведены константы, рассчитанные по началу кинетической кривой, соответствующие первым константам k_1 вышеприведенной схемы.

Во-вторых, в отличие от гидролитической деструкции мономера у полимера в области Бранда наблюдается лишь небольшая зависимость скорости деструкции от концентрации H_3O^+ . На рис. 3 опытные данные нанесены в координатах $\lg k_{\text{эфф}} — \lg [H_3O^+]$. По наклону полученных прямых получается порядок реакции деструкции полимера по гидроксоний-иону, близкий к единице. Как известно, деструкция мономера фталоцианина [2, 3] идет по четвертому порядку относительно $[H_3O^+]$. Низкий порядок реакции деструкции полимера указывает на то, что расщеплению подвергается одновременно только одно звено макромолекулы. Как видно из данных табл. 1, полифталоцианин в H_2SO_4 , концентрация которой ниже 17 M, оказывается несколько устойчивее к гидролитическому расщеплению, чем мономер фталоцианина. Это подтверждает высказанное ранее предположение о том, что в полимере макрокольцо фталоцианина несколько искажено. В табл. 2 приведены эффективные константы скорости деструкции полимера при нескольких температурах и средние значения энергии активации. Как видно из таблицы, энергия активации деструкции полимера (в среднем около 9 ккал/моль) намного ниже, чем энергия активации деструкции мономера (19,5 ккал/моль).

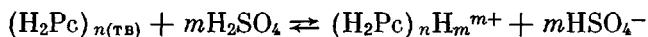
В табл. 3 приведены значения констант скорости k_v , не зависящих от концентрации серной кислоты, рассчитанных по уравнению:

$$\lg k_{\text{эфф}} = \lg k_v + n \lg [H_3O^+]$$

На основании опытных данных можно записать кинетическое уравнение гидролитического расщепления $(H_2Pc)_n$ в таком виде:

$$-\frac{dc(H_2Pc)_n}{d\tau} = k_v c_{(H_2Pc)_n} c_{H_3O^+}$$

Растворимость полимерного фталоцианина в растворах серной кислоты несколько выше, чем мономера. Как и для мономера [5], растворение в серной кислоте связано с протонированием, которое в общем виде можно записать:



Из опытных данных следует, что $m < n$. Увеличение растворимости полимера по сравнению с мономером может быть объяснено числом присоединенных протонов (m), которое может быть меньше, чем число звеньев в молекуле (n): $m < n$. Например, при $n = 6$ может присоединиться от 1 до 6 протонов. Подобное явление, когда молекула фталоцианина в растворе имела не все протонированные макрокольца, наблюдалось на примере фталоцианина осмия [6]. Кроме того, в полимере возможно искажение плоскостной структуры макрокольца, что должно увеличить его основные свойства, т. е. привести к росту растворимости.

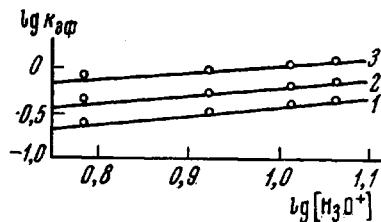


Рис. 3. Зависимость $k_{\text{эфф}}$ реакции гидролитического расщепления $(H_2Pc)_n$ от концентрации ионов водорода:

1 — при 20; 2 — при 30; 3 — при 40

Весьма интересно, что растворимость $(H_2Pc)_n$ в серной кислоте в области Бранда практически не зависит от функции кислотности, т. е. от концентрации недиссоциированных молекул H_2SO_4 . Не исключено, что в случае $(H_2Pc)_n$ в качестве протонирующих частиц могут выступать H_3O^+ .

Как отмечалось ранее [1], между полимерами и мономерами существуют различия в растворимости в различных органических растворителях. Так, полимеры растворяются только в диметилформамиде, а мономеры — в α -хлорнафталине. Такое различие можно, по-видимому, объяснить ростом полярности молекулы полифталоцианина.

Выходы

1. Синтезирован полимерный свободный фталоцианин на основе полимерного фталоцианина кальция и установлено влияние полимерного состояния фталоцианина на его кинетические и кислотно-основные свойства.
2. Вычислены константы скорости и энергии активации реакции гидролитического разрушения свободного полифталоцианина. Дано кинетическое уравнение.
3. Предложен механизм реакции гидролитической деструкции полимерного фталоцианина.
4. Определена величина растворимости $(H_2Pc)_n$ в растворах серной кислоты в области Бранда.

Ивановский
химико-технологический институт

Поступила в редакцию
13 VII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 384, 1968.
2. Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 4, 45, 1961.
3. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 35, 2494, 1961.
4. C. Marvell, J. Rassveiler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1197, 1958.
5. Б. Д. Березин, Ж. неорган. химии, 7, 2507, 1962.
6. Б. Д. Березин, Н. И. Сосников, Докл. АН СССР, 146, 604, 1962.

INFLUENCE OF POLYMERIC STATE ON SOME PROPERTIES OF PHTALOCYANINE MACROCYCLE

L. P. Shormanova, B. D. Berezin

Summary

Influence of polymeric state on kinetic and basic-acidic behavior of phtalocyanine is studied on the examples of kinetics of hydrolysis of free polymeric phtalocyanine $(H_2PhC)_n$ in sulphuric acid solutions and of its solubility in H_2SO_4 in Brandt's region. Free polyphthalocyanine has been prepared by decomposition of calcium polyphthalocyanine synthesized on the basis of pyromillite anhydride and 1 M HCl.
