

**ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КИНЕТИЧЕСКУЮ
УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛФТАЛОЦИАНИНОВ
В РАСТВОРЕ**

Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова]

В [1] приведены сведения о влиянии полимеризации на основные свойства фталоцианина и на прочность тетразоцорфинового макроКольца в сернокислых растворах. Было установлено, что полимерный фталоцианин с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле, синтезированный на основе пиромеллитового диангидрида и фталевого ангидрида, обладает пониженной устойчивостью в растворе серной кислоты и более высокой растворимостью в конц. H_2SO_4 .

В данной работе приведены результаты исследования кинетики диссоциации цинкового комплекса полифталоцианина $(ZnPc)_i$, имеющего структуру полифталоцианина без металла [2].

Методика эксперимента и результаты

0,0097 г цинкового комплекса полифталоцианина, синтезированного по [2] и тщательно очищенного, растворяли в 25 мл 17,50 M H_2SO_4 (х. ч.). 5 мл этого раствора смешивали в колбах с 45 мл 16–17 M H_2SO_4 .

Полученный раствор доводили в термостате до температуры опыта (50–70°) и использовали для измерения оптической плотности на спектрофотометре СФ-5. Через различные промежутки времени из колбы отбирали пробы раствора, которые быстро охлаждали до комнатной температуры, и измеряли оптическую плотность D . Измерения оптической плотности проводили с начала опыта и вплоть до полного обесцвечивания раствора. Опыты проводили в растворах с концентрацией $(ZnPc)_i$ 0,03880 г/л. Кинетические кривые, построенные в координатах $\lg D_0/D_t$, где D_0 и D – оптические плотности, соответствующие исходной (c_0) и текущей (c) концентрациям фталоцианина, приведены на рис. 1.

В отличие от комплексов мономерного фталоцианина, для которых первый порядок по фталоцианину в реакциях диссоциации соблюдается повсюду строго [3, 4], у полимеров мы наблюдаем отклонение от прямолинейности (рис. 1). Это отклонение тем больше, чем выше скорость деструкции. О возможных причинах этих отклонений будет сказано ниже. Константы скорости деструкции $(ZnPc)_i$ рассчитывали по началу кинетической кривой (там, где сохраняется прямолинейность) по уравнению первого порядка

$$k_{\text{эфф}} = \frac{2,30}{\tau} \lg \frac{D_0}{D}.$$

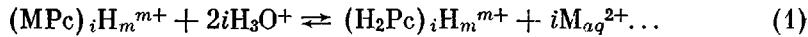
При этом следует еще раз отметить, что при низких скоростях деструкции $(ZnPc)_i$, которые наблюдаются в 17 и 16 M H_2SO_4 при 50° (и при более низких температурах), а также в 17 M серной кислоте при 60°, кинетические кривые имеют прямолинейный характер вплоть до момента, соответствующего половинному протеканию реакции $c_0/c = 2$. Среднее значение констант скорости $k_{\text{эфф}}$ и вычисленные из опытных данных энергии активации приведены в таблице.

Обсуждение результатов

В [1, 2] приведены полная характеристика электронных спектров в видимой области, ИК-спектры, данные о растворимости и устойчивости к гидролитическому расщеплению металлических комплексов полифталоцианина, в том числе и цинкового комплекса. На основании указанных

данных было сделано заключение о ленточной структуре этих соединений (полифталоцианины с сетчатой и трехмерной структурой не растворяются в H_2SO_4), о невысокой степени сопряжения по всей макромолекуле и о незначительном нарушении копланарности фталоцианиновых звеньев. Специальные исследования Дринкарда и Бейлара [8], показали, что средний коэффициент полимеризации $i \approx 6$, причем фракции с другими значениями i практически отсутствуют. Коэффициент полимеризации не зависит от температуры, соотношения реагентов и других условий. Эти данные были получены для $(CuPc)_i$. Однотипный характер изменений всех свойств при переходе от мономера MPc к полимеру $(MPc)_i$ для всех изученных металлов, в том числе и для Cu^{2+} , позволяет считать, что не только их структура, но и коэффициент полимеризации у комплексов полифталоцианина близок к $i = 6$. Мы не имели возможности проверять данные Дринкарда и Бейлара из-за громадных трудностей синтеза чистых полимеров других металлов в достаточных количествах. Но, как отмечено выше, характеристика структуры комплексных соединений полифталоцианина достаточно полна.

Представлялось интересным выяснить, как влияет включение фталоцианиновых ядер (как функциональных групп) в непрерывную полимерную цепь на их координационные свойства, в частности на кинетику их диссоциации с отщеплением ионов металла. По аналогии с диссоциацией комплексов мономерного фталоцианина [3, 5] для комплексов полимера можно записать суммарный процесс диссоциации в таком виде:

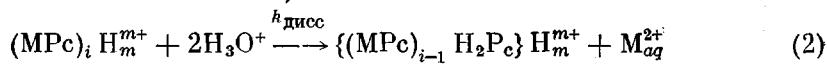


Полимерная цепь с коэффициентом полимеризации i протонирована в растворе H_2SO_4 на m звеньях, причем на каждом из них однократно. При этом $m < i$ [1].

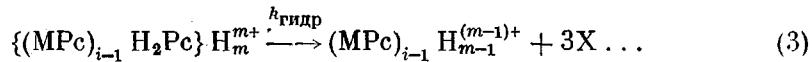
На примере многочисленных комплексов фталоцианина MPc было показано, что атакующей протонодонорной частицей в акте диссоциации является H_3O^+ .

Образующийся протонированный полифталоцианин $(H_2Pc)_i H_m^{m+}$, как было показано [1], подвергается гидролитическому расщеплению до слабо окрашенных продуктов.

Как видно из кинетических кривых (рис. 1), элементарный процесс диссоциации не описывается суммарным уравнением (1), а проходит через последовательные стадии диссоциации одного звена фталоцианина (медленный лимитирующий процесс [3–5])

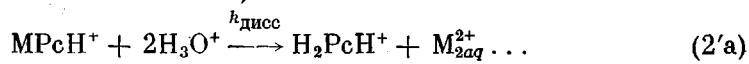


с последующим быстрым расщеплением по макрокольцу фталоцианина того звена, которое потеряло металлион:



Здесь X — продукты расщепления, по-видимому, замещенные фталимиды.

Последнюю стадию деструкции можно записать так:



Предложенная схема последовательной диссоциации позволяет понять уменьшение скорости диссоциации в ходе опыта.

Сравнение констант скорости диссоциации мономерного ZnPc [3, 4] с первыми константами скорости диссоциации $(\text{ZnPc})_i$, приведенными в таблице, показывает, что полимеризация приводит к росту констант диссоциации примерно в 10 раз (в 16,0 M H_2SO_4 при 65° для мономера ZnPc $k_{\text{эфф}}$ составляет 0,085 час⁻¹, для полимера $(\text{ZnPc})_i$ — 0,700 час⁻¹).

По мере уменьшения полимерной цепи комплекса в ходе диссоциации (рис. 1) скорость этого процесса уменьшается и приближается к та-ко-вой для ZnPc. Если принять, что основной причиной уменьшения кинетической прочности комплексов фталоцианина при включении их в непрерывную цепь сопряжения является некоторое искажение фталоцианинового ядра в полимере (об этом

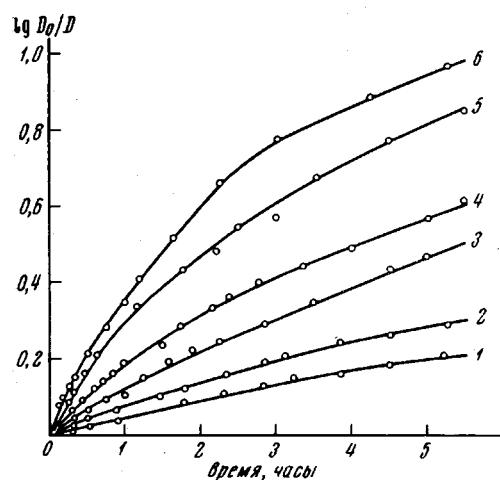


Рис. 1

Рис. 1. Кинетические кривые диссоциации цинкового комплекса полифталоцианина
Температура: 1, 2 — 50°, 3, 4 — 60°, 5, 6 — 70°. 1, 3, 5 — 17 M H_2SO_4 ; 2, 4, 6 — 16 M H_2SO_4

Рис. 2. Порядок реакции диссоциации полифталоцианина цинка по $[\text{H}_3\text{O}^+]$ при 50 (1) и 70° (2)

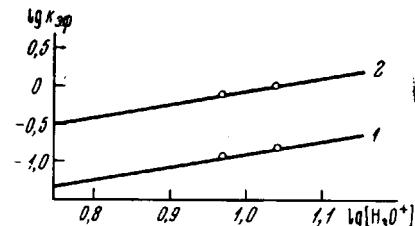


Рис. 2

свидетельствуют электронные и ИК-спектры [1, 2]), то будет понятной причина уменьшения скорости диссоциации по мере приближения коэффициента полимеризации к единице. С развиваемой здесь точки зрения становится ясным почти прямолинейный характер кинетических кривых (рис. 1) при низких скоростях диссоциации. Если бы диссоциация проходила по всем звеньям полимерной цепи в одном элементарном акте, т. е. одновременно (уравнение (1)), то $k_{\text{эфф}}$ в ходе всего опыта сохраняла бы постоянное значение, а порядок реакции по H_3O^+ был бы очень высоким. Графический расчет порядка реакции диссоциации по $[\text{H}_3\text{O}^+]$

Значения $k_{\text{эфф}}$ и энергии активации диссоциации $(\text{ZnPc})_i$

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	$k_{\text{эфф}}, \text{час}^{-1}$			Энергия активации, ккал/моль
	50°	60°	70°	
16,15	$0,150 \pm 0,020$	$0,440 \pm 0,027$	$0,987 \pm 0,033$	$21,7 \pm 0,8$
17,09	$0,103 \pm 0,023$	$0,268 \pm 0,030$	$0,734 \pm 0,034$	$20,7 \pm 1,5$

из данных рис. 2 дает для крайних температур 50 и 70° среднее значение $n \approx 2,0$. Это значение близко к найденному для комплексов всех изученных металлов [5] с мономерным фталоцианином. Поэтому можно полагать, что механизм диссоциации комплексов полимерных фталоцианинов и MPc [5] аналогичен. Реакция имеет второй порядок по $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и первый — по $(\text{MPc})_i$. В ряде источников [6, 7] указывается, что включение функциональных групп в полимерную цепь или приводит к пони-

жению скорости реакции, или оставляет кинетические параметры неизменными. Комплексы полифталоцианинов являются примером соединений, в которых включение функциональной группы — фталоцианинового ядра — в полимерную цепь приводит к росту скорости реакции диссоциации. С этой точки зрения представляет интерес изучение специфики поведения в реакции диссоциации комплексов полифталоцианина с другими металлами.

Выводы

Исследована реакция диссоциации цинкового комплекса в 16—17 M H₂SO₄ в интервале 50—70°. Установлено, что включение фталоцианинового ядра в полимерную цепь приводит к уменьшению его кинетической устойчивости примерно в 10 раз. По мере укорочения полимерной цепи скорость диссоциации уменьшается, приближаясь к скорости диссоциации мономерного ZnPc. Порядок реакции для полимеров и мономера по фталоцианину — первый и по H₃O⁺ — второй. Энергия активации диссоциации составляет 21,2 для (ZnPc)_i и 17,6 ккал/моль — для ZnPc. Обсужден механизм диссоциации (ZnPc)_i.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
27 X 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 384, 1968.
2. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., А10, 1154, 1968.
3. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 36, 494, 1962.
4. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 37, 2474, 1963.
5. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 38, 850, 1964.
6. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. И. Туторский, С. Новиков, Б. Догадкин, Успехи химии, 35, 191, 1966.
8. W. Drinkard, L. Bialar, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4795, 1959.

УДК 678.762:678.01:54

ЦИКЛИЗАЦИЯ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ

B. С. Шагов, A. И. Якубчик

Обычно внутримолекулярную циклизацию 1,3-диеновых полимеров проводят под влиянием катионактивных катализаторов, таких как серная кислота или кислоты Льюиса [1—5], причем для циклизации полибутадиена требуются более жесткие условия [3—5]. В 1958 г. Долгоплоск с сотр. [6] высказал предположение, что алюминийалкилы, вызывающие *цис*-*транс*-изомеризацию натурального каучука, одновременно вызывают и его внутримолекулярную циклизацию. Позднее было экспериментально показано [7, 8], что этиалюминийхлориды (в присутствии воды) вызывают внутримолекулярную циклизацию не только натурального каучука, но и полибутадиена с молекулярным весом ~2000; высокомолекулярный *цис*-1,4-полибутадиен под влиянием этих же реагентов в тех же условиях структурируется даже при 60°.

В настоящей работе мы стремились выяснить возможность внутримолекулярной циклизации *цис*-1,4-полибутадиена в присутствии триизобутилаалюминия (ТИБА) и комплексных катализаторов типа Циглера, в состав которых входит ТИБА. Так как эти катализаторы применяются при полимеризации 1,3-бутадиена, нам казалось интересным выяснить