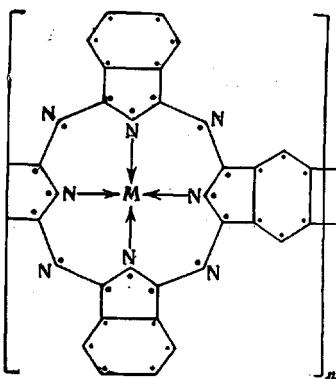


УДК 678.01:54:678.6

КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНА

Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова

В работе приведено исследование комплексных соединений полимерного фталоцианина, синтезированного на основе пиromеллитового диангидрида и фталевого ангидрида [1]:



где

$$M = Zn, Ni, Cu, HSO_4 \cdot Ga, OsSO_4$$

Ранее [1] было показано, что включение фталоцианинового звена в полимерную цепь существенно изменяет физические свойства комплексных соединений фталоцианина — растворимость в органических растворителях, интенсивность полос поглощения, тонкую структуру полос в ИК-спектрах и др.

У незакомплексованного полифталоцианина ($M = 2H$ в формуле) изменения в электронных спектрах поглощения более существенны: первая полоса гипсохромно сдвигается на 250 \AA ; вместо двойного пика появляется одинарный. Вместе с тем полимеризация также довольно существенно изменяет физико-химические свойства фталоцианина — устойчивость к гидролитическому расщеплению в кислой среде, растворимость в H_2SO_4 [2].

Все перечисленные факты могут быть поняты, если принять, что в полимерной цепи макрокольца фталоцианина подвергается заметномуискажению. Этим в работе [3] было объяснено уменьшение кинетической прочности полифталоцианина цинка. Для дальнейшего уточнения вопроса о характере изменений ядра фталоцианина в полимерной цепи в настоящей работе приводятся данные о кинетической устойчивости комплексных соединений полифталоцианина с Cu^{2+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Os^{4+} .

Экспериментальная часть

В работе исследовали кинетическую устойчивость перечисленных выше комплексов полифталоцианина, полученных и очищенных, согласно [4], в сернокислых растворах. Как и комплексы мономерного фталоцианина (MPc), комплексы полифталоцианина (MPc_i) оказываются чрезвычайно устойчивыми к различным химиче-

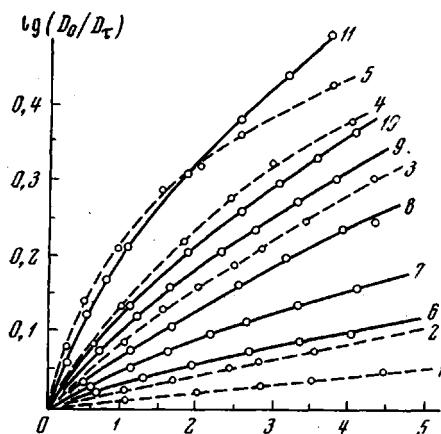


Рис. 1. Кинетические кривые диссоциации медного (кривые 1—5) и галлиевого (кривые 6—11) комплексов полифталоцианина:

1, 3, 6, 8, 10 — 17 M H_2SO_4 ; 2, 4, 5, 7, 9, 11 — 16 M H_2SO_4 . Температура (°C): 1, 2 — 100; 3, 4 — 120; 5 — 130; 6, 7 — 70; 8, 9 — 70; 10, 11 — 90

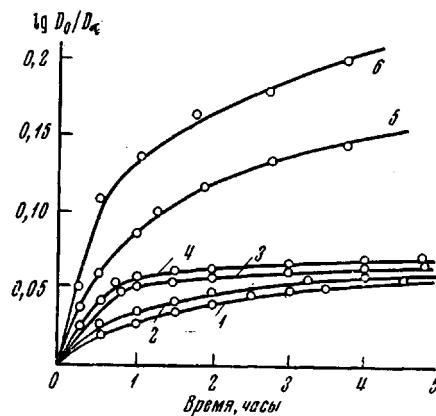


Рис. 2. Кинетические кривые диссоциации осмия (1—4) и никелевого (5, 6) комплексов полифталоцианина:

1, 3, 5 — 17 M H_2SO_4 ; 2, 4, 6 — 16 M H_2SO_4 . Температура (°C): 1, 2 — 120; 3, 4 — 150; 5, 6 — 100

ским воздействиям и медленно разрушаются только в крепких горячих сернокислых растворах. Растворы при этом обесцвечиваются. Сернокислые растворы (MPc_i) готовили растворением навески в 5 мл 17,5 M H_2SO_4 и добавлением полученного раствора к 45 мл 16 или 17 M H_2SO_4 . Напомним, что (MPc_i) быстрее растворяются и оказываются тем устойчивее, чем выше концентрация H_2SO_4 . В этом отношении они полностью повторяют свойства мономерных фталоцианинов [4—7]. Сернокислые растворы (MPc_i) доводили в термостате до температуры опыта (от 50 до 150°), через определенное время отбирали пробы, замораживали и измеряли оптическую плотность на СФ-5 при комнатной температуре. Опытные данные представлены на рис. 1, 2 в координатах $\lg D_0 / D_4$ — время. D_0 и D_4 — оптические плотности, соответствующие исходной (c_0) и текущей (c) концентрации комплексов.

Таблица 1

Скорости деструкции комплексных соединений полифталоцианинов

Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Первые эффективные константы скорости диссоциации, час ⁻¹						
	70°	80°	90°	100°	120°	130°	150°
Полифталоцианин меди (CuPc_i)							
17,09	—	—	—	0,03	0,200	0,480	—
16,15	—	—	—	0,06	0,380	0,900	—
Полифталоцианин галлия ($\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc}_i$)							
17,09	0,092	0,200	0,340	0,640	—	—	—
16,15	0,157	0,290	0,575	1,10	—	—	—
Полифталоцианин осмия ($\text{SO}_4 \cdot \text{OsPc}_i$)							
17,09	—	—	—	—	0,047	0,080	0,220
16,15	—	—	—	—	0,085	0,135	0,316
Полифталоцианин никеля (NiPc_i)							
17,09	—	—	—	0,26	—	—	—
16,15	—	—	—	0,49	—	—	—

кислые растворы (MPc_i) доводили в термостате до температуры опыта (от 50 до 150°), через определенное время отбирали пробы, замораживали и измеряли оптическую плотность на СФ-5 при комнатной температуре. Опытные данные представлены на рис. 1, 2 в координатах $\lg D_0 / D_4$ — время. D_0 и D_4 — оптические плотности, соответствующие исходной (c_0) и текущей (c) концентрации комплексов.

Эффективные константы скорости, определяемые уравнением

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

находили графически с помощью касательных к кинетическим кривым. Особый интерес представляют первые и последние константы скорости, отвечающие соответственно деструкции полимерных молекул с $i \approx 6$ [3, 10] и мономерных молекул.

В табл. 1 приведены первые константы скорости деструкции (MPc)_{*i*}.

В табл. 2 в сравнимых условиях приводятся константы скорости комплексов мономерного и полимерного фталоцианина.

Таблица 2

Сравнение кинетической устойчивости полимеров и мономеров

Фталоцианин	Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Эффективные константы, час ⁻¹		Фталоцианин	Концентрация H_2SO_4 , моль/л	Эффективные константы, час ⁻¹	
		100°	120°			100°	120°
ZnPc *	16,20	—	—	($\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc}$) _{<i>i</i>}	16,15	1,09	—
(ZnPc) _{<i>i</i>} **	16,15	—	—	$\text{SO}_4 \cdot \text{OsPc}$	16,35	—	0,0139
CuPc	16,20	0,100	1,19	($\text{SO}_4 \cdot \text{OsPc}$) _{<i>i</i>}	16,15	—	0,08
(CuPc) _{<i>i</i>}	16,15	0,065	0,380	NiPc	16,20	0,049	—
$\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc}$	16,18	0,287	—	(NiPc) _{<i>i</i>}	16,15	0,459	—

* $k_{\text{эфф}}$ при 65° — 0,085; ** $k_{\text{эфф}}$ при 65° — 0,700.

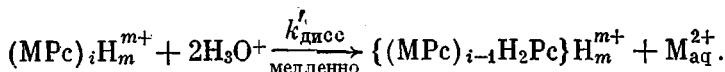
Ниже в близких условиях сравниваются последние константы скорости деструкции полифталоцианинов Zn и Ga и константы скорости диссоциации фталоцианинов цинка и галлия. Если данные табл. 2 свидетельствуют о большом различии в константах диссоциации полимеров и мономеров, то при сравнении последних констант диссоциации полифталоцианинов с константами мономеров наблюдается большое совпадение.

Фталоцианин	$\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc}$	($\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc}$) _{<i>i</i>}	ZnPc	(ZnPc) _{<i>i</i>}
$T, ^\circ\text{C}$	100	100	65	70
$c_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, моль/л	16,18	16,15	16,00	16,15
$k_{\text{эфф}}, \text{час}^{-1}$	0,287	0,233	0,035	0,037

Обсуждение результатов

Из рис. 1, 2 видно, что кривые деструкции комплексов Cu^{2+} , Ga^{3+} , Ni^{2+} , Os^{4+} с полифталоцианином в растворах имеют однотипный характер. Для комплекса Ga^{3+} , имеющего устойчивость, близкую к таковой цинкового комплекса, кинетическая картина, найденная ранее [3] для (ZnPc)_{*i*}, почти полностью повторяется. При этом характерно, что в условиях, при которых деструкция идет медленней (низкая температура и высокая концентрация H_2SO_4), опытные данные в координатах $\lg D_0/D_\tau - \tau$ ложатся на линию, близкую к прямой. Наоборот, при высоких скоростях деструкции линии имеют плавный и отчетливо выраженный наклон к оси абсцисс.

Подобный ход деструкции обусловлен уменьшением констант скорости за счет того, что в элементарном акте диссоциации (MPc)_{*i*} может подвергаться только одно звено фталоцианина:



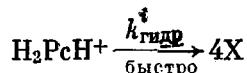
В этой лимитирующей стадии одно из закомплексованных звеньев полимера теряет ион металла и превращается в звено свободного фталоцианина, который в условиях эксперимента мгновенно расщепляется по макро-

кольцу с образованием бесцветных замещенных фталимида (X)



В повторном элементарном акте ион металла теряется следующим звеном, которое затем вновь мгновенно разрушается.

Таким образом, макромолекула, теряя последовательно звено за звеном, превращается в замещенный мономерный фталоцианин, разрушающийся до бесцветных продуктов:



Естественно, что i -тая или последняя константа скорости деструкции (или диссоциации) $k_{\text{дисс}}^i$ должна быть близка к константе скорости мономерных металлофталоцианинов, детально изученных одним из нас в ряде работ [4–9]. Первые константы скорости деструкции, или (что одно и то же) диссоциации комплексов полифталоцианина (табл. 1) и сравнительные данные (табл. 2) позволяют заключить, что кинетическая устойчивость $(MPc)_i$ уменьшается по мере увеличения длины полимерной цепи (i). На основании литературных данных [10] и подобия физических свойств комплексов полифталоцианина с различными металлами можно считать [1], что средний коэффициент полимеризации $i = 6$, т. е. весьма невелик. Учитывая это обстоятельство, можно сказать, что полимеризация довольно существенно понижает кинетическую устойчивость фталоцианина. Так как в ряду комплексов фталоцианина и аналогичных ему сопряженных макроциклов кинетическая и термодинамическая прочности в растворе изменяются симбатно [11], можно полагать, что полимеризация понижает также и термодинамическую устойчивость комплексов фталоцианинов в растворе. Уменьшение прочности координационной связи центрального атома при переходе от мономера к полимеру фталоцианина является наиболее интересным фактом и может быть обусловлено: 1) искажением плоскостной структуры ядра фталоцианина; 2) индукционным эффектом ионов M^{2+} по цепи молекулы полимера. Искажение плоскостной структуры лиганда с замкнутой или открытой цепью сопряжения, в котором доноры электронодонорных свойств лиганда — фактор, способствующий упрочнению комплексов, резкому уменьшению электроноакцепторных свойств лиганда и искажению углов валентных связей $M—N$ (оба фактора резко понижают прочность комплексов). По-видимому, преобладающими являются два последних фактора. Наличие гипсохромного сдвига первой полосы при переходе от мономерного фталоцианина H_2Pc к полимерному $(H_2Pc)_i$ указывает на повышение энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с верхнего заполненного π -уровня на нижний свободный π -уровень. Это изменение, являющееся, по-видимому, следствием некоторого искажения плоскостной структуры $(H_2Pc)_i$ приводит к тому, что фталоцианин в полимерной цепи имеет пониженную способность к образованию дативных π -связей с атомом металла [12]. Однако полимериза-

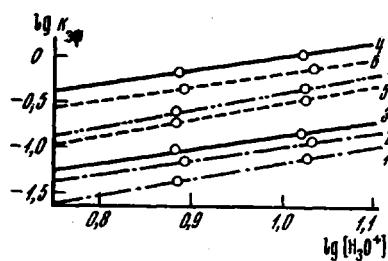


Рис. 3. Порядок реакции диссоциации полифталоцианинов по $[H_3O^+]$: $(SO_4\cdot OsPc)_i$ при 130° (1) и 150° (2); $(HSO_4\cdot GaPc)_i$ при 70° (3) и 100° (4); $(PcCu)_i$ при 120° (5) и 130° (6); $(PcNi)_i$ при 100° (7)

мическая прочности в растворе изменяются симбатно [11], можно полагать, что полимеризация понижает также и термодинамическую устойчивость комплексов фталоцианинов в растворе. Уменьшение прочности координационной связи центрального атома при переходе от мономера к полимеру фталоцианина является наиболее интересным фактом и может быть обусловлено: 1) искажением плоскостной структуры ядра фталоцианина; 2) индукционным эффектом ионов M^{2+} по цепи молекулы полимера. Искажение плоскостной структуры лиганда с замкнутой или открытой цепью сопряжения, в котором доноры электронодонорных свойств лиганда — фактор, способствующий упрочнению комплексов, резкому уменьшению электроноакцепторных свойств лиганда и искажению углов валентных связей $M—N$ (оба фактора резко понижают прочность комплексов). По-видимому, преобладающими являются два последних фактора. Наличие гипсохромного сдвига первой полосы при переходе от мономерного фталоцианина H_2Pc к полимерному $(H_2Pc)_i$ указывает на повышение энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода с верхнего заполненного π -уровня на нижний свободный π -уровень. Это изменение, являющееся, по-видимому, следствием некоторого искажения плоскостной структуры $(H_2Pc)_i$ приводит к тому, что фталоцианин в полимерной цепи имеет пониженную способность к образованию дативных π -связей с атомом металла [12]. Однако полимериза-

ния приводит к уменьшению прочности фталоцианинов Zn^{2+} и Ga^{3+} , центральные атомы которых неспособны к образованию дативных π -связей. Это свидетельствует о том, что искажение валентных углов связей $M-N$ не менее важный фактор дестабилизации комплексов, чем уменьшение способности к образованию дативных π -связей.

Вторая причина дестабилизации $(MPc)_i$ может быть обусловлена тем, что атомы металла в полимерных фталоцианинах с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле взаимодействуют друг с другом. Это взаимодействие безусловно приведет к некоторому ослаблению связей металл — лиганд. Правда, оно не должно быть сильным из-за большой автономии сопряженных систем бензольных колец и азапорфинового макрокольца [13]. Есть основания полагать, что в полифталоцианинах «мостиковые» бензольные кольца будут более автономны, чем бензольные кольца MPc .

По причинам, изложенным в [9, 13], образование дативных σ -связей (σ -электронный эффект) и дативных π -связей (дативный π -эффект) атомом металла в одном звене полифталоцианина, или просто наличие достаточно высокого эффективного заряда на этом атоме металла вызывает некоторое ослабление прочности связи атомов металла в соседних звеньях $(MPc)_i$.

Опытные данные показывают, что механизм диссоциации комплексов полимерного и мономерного фталоцианинов аналогичен. Эффективная константа скорости $(k_{\text{эфф}})$ связана с истинной (k_v) соотношением

$$k_{\text{эфф}} = k_v [\text{H}_3\text{O}^+]^n$$

Концентрацию H_3O^+ в растворах, в H_2SO_4 при различных температурах рассчитывали по известным соотношениям [14]. Опытные данные, нанесенные на график $\lg k_{\text{эфф}} - \lg [\text{H}_3\text{O}^+]$ при $70-120^\circ$, укладываются на прямые с n , близким к 2 (рис. 3). Для $(\text{CuPc})_i$ n колебается в пределах 1,96—2,12; для $(\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc})_i$ — 1,67—1,70; для $(\text{SO}_4 \cdot \text{OsPc})_i$ — 1,63—1,89 и для $(\text{NiPc})_i$ — 1,93.

Некоторое отклонение n от 2 обусловлено заметными ошибками экспериментального определения $k_{\text{эфф}}$, так как опыты проводятся в очень жестких условиях (концентрированная H_2SO_4 и высокие температуры). Мы приняли для полимерных фталоцианинов $n = 2$ и рассчитали истинные константы скорости k_v , энергии и энтропии активации (табл. 3).

Различия энергий и энтропий активации для MPc и $(MPc)_i$ не выходят за пределы ошибок их расчета из опытных данных.

Выводы

Исследование кинетической устойчивости комплексных соединений полифталоцианина I с Cu^{2+} , Ni^{2+} , Ga^{3+} и Os^{4+} в сернокислых растворах показа-

Таблица 3

Фталоцианин	Истинные константы скорости k_v			$E, \text{ ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ энтр.-д}$
	25°	70°	100°		
$(\text{CuPc})_i$	$(1,58 \pm 0,04) \cdot 10^{-8}$	$(3,14 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(4,09 \pm 0,05) \cdot 10^{-2}$	$(3,09 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$-9,7$
$(\text{HSO}_4 \cdot \text{GaPc})_i$	$(7,33 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$	$(2,21 \pm 0,07) \cdot 10^{-2}$	$(0,99 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$16,9 \pm 1,6$	$-36,6$
$(\text{SO}_4 \cdot \text{OsPc})_i$	$(1,72 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	—	—	$15,6 \pm 1,1$	$-48,4$

ло, что включение фталоцианина в полимерную цепь приводит к существенному понижению прочности комплексов.

Показано, что по мере уменьшения длины цепи прочность комплексов полимера приближается к прочности комплексов фталоцианина.

Наиболее существенной причиной дестабилизации комплексов полифталоцианина является искажение плоскостной структуры фталоцианинового ядра. Не исключено влияние на дестабилизацию индукционного эффекта, вызываемого атомами металла по цепи макромолекулы.

На основе экспериментальных данных выдвинут и подтвержден механизм деструкции полифталоцианинов металлов в растворах в серной кислоте.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
20 III 1968

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, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., Б10, 784, 1968.
4. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии 36, 494, 1962.
5. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 37, 2474, 1963.
6. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 38, 850, 1964.
7. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 35, 248, 1961.
8. Б. Д. Березин, Ж. неорган. химии, 7, 2507, 1962.
9. Б. Д. Березин, Диссертация, 1966.
10. W. Drinkard, L. Bialag, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4795, 1959.
11. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии 39, 1082, 1965.
12. Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 7, 202, 1964.
13. Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 7, 982, 1964.
14. Б. Д. Березин, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 9, 717, 1966.

KINETIC STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS OF POLYMERIC PHTALOCYANIN

B. D. Berezin, L. P. Shormanova

Summary

Effect of polymerization on kinetic stability of complexes of polyphthalocyanin based on pyromellite dianhydride and phthalic anhydride with Cu^{+2} , Ni^{+2} , Ga^{+3} , Os^{+4} in 16—17M H_2SO_4 at temperatures 50—150°C has been studied.