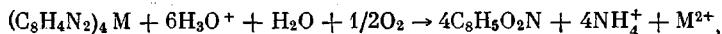


УДК 678.01:54:678.6

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРНОГО
ФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин

Настоящая работа является продолжением начатых нами исследований полимерного фталоцианина, полученного на основе пиromеллитовой кислоты, и его комплексных соединений. Ранее были изучены их оптические и некоторые физико-химические свойства [1—4]. Включение фталоцианина в полимерную цепь оказывает существенное влияние на эти свойства. Был установлен ряд закономерностей, в основе которых, как мы полагаем, лежит некоторое искажение плоскостной структуры фталоцианинового ядра и его основного хромофора — тетразапорфинового макролюльца. С этой точки зрения представляло интерес проследить, как изменяется способность фталоцианина к окислению при включении его в полимерную цепь. Это свойство было выбрано в связи с тем, что окислительная деструкция мономерного фталоцианина и его комплексов, подчиняющаяся общему уравнению



была с препаративной и прикладной стороны изучена в работах Линстеда и др. [5—7] и с точки зрения кинетических закономерностей и механизма — в работах Березина и Сениковой [8, 9].

Экспериментальная часть

Исследовали окислительную деструкцию свободного полимерного фталоцианина (H_2Pc)₄, его медного, цинкового, галлиевого и осмивого комплексов в присутствии следующих окислителей: перекиси водорода, персульфата аммония и нитрата калия. Скорость деструкции определяли спектрофотометрически по методике, разработанной Березиным и Сениковой для мономерных фталоцианинов [8, 9]. С этой целью готовили растворы полифталоцианина и его комплексов в 17 M H_2SO_4 с концентрацией порядка 10^{-3} — 10^{-5} моль/л. К заданному объему (5—10 мл) после термостатирования добавляли окислитель при концентрации перекиси и персульфата порядка 10^{-1} моль/л, а нитрата калия — 10^{-3} моль/л. При этом следили за тем, чтобы концентрация фталоцианина была на порядок меньше, чем окислителя. Опыты проводили при $25 \pm 0.2^\circ$. В момент сливания растворов фталоцианина и окислителя измеряли начальную оптическую плотность раствора D_0 на СФ-5. Реакция полифталоцианинов с окислителями сопровождается обесцвечиванием растворов, оптическая плотность регистрирует концентрацию неокисленного фталоцианина в растворе. Опытные данные изображали графически в координатах $\lg(D_0/D)$ от времени (рис. 1 и 2), где D_0 и D — оптические плотности, соответствующие начальной и текущей концентрациям фталоцианина. Кинетические кривые в координатах $\lg(D_0/D)$ — время для полифталоцианинов, в отличие от соответствующих кривых для мономеров [8], не имеют прямолинейного характера. Поэтому эффективные константы скорости определяли по касательным в начале (первые константы) и в конце (последние константы) кинетических кривых.

Полученные данные приведены в табл. 1 и 2.

Обсуждение результатов

Полимерный фталоцианин, синтезированный на основе пиromеллитовой кислоты, и его комплексные соединения, сохраняя высокую химическую устойчивость по отношению к многим химическим реагентам, оказываются очень чувствительными к сильным окислителям. В этом отношении они напоминают мономерный фталоцианин и его комплексы [8, 9]. Полифталоцианин-лиганд, как было показано нами [2], оказывается

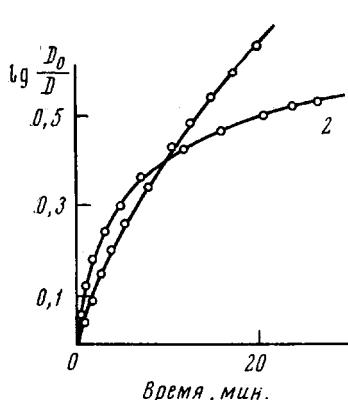


Рис. 1. Кинетические кривые окислительной деструкции свободного полимерного фталоцианина при действии: 1 — H_2O_2 ; 2 — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

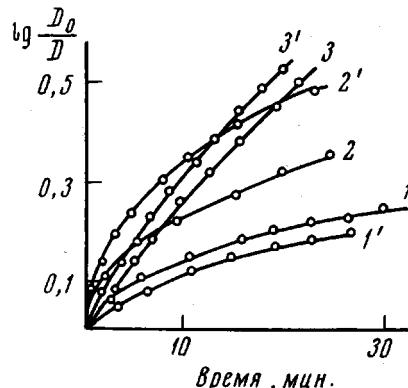


Рис. 2. Кинетические кривые окислительной деструкции комплексных соединений полимерного фталоцианина при действии H_2O_2 (1—3) и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (1'—3')
1, 1' — осмия, 2, 2' — меди, 3, 3' — галлия

неустойчивым в растворах в серной кислоте и подвергается достаточно быстро гидролитической деструкции. Эта деструкция ускоряется примерно в 20 раз при добавлении такого окислителя, как H_2O_2 (табл. 3). Как видно из табл. 3, у комплексных соединений полифталоцианина скорости гидролитической и окислительной деструкции различаются чрезвычайно сильно (на 4—5 порядков). Причины подобного различия в поведении фталоцианина-лиганда и его комплексов обсуждались ранее [8]. Однако окислительная деструкция полимерных фталоцианинов в сравнении с мономерными отличается некоторой спецификой. Скорость деструкции полимеров, как видно из данных табл. 1, в которой приводятся первые константы скорости для полимеров (т. е. константы скорости окисления исходной частицы $(\text{MPc})_n\text{H}_m^{n+}$) во всех случаях заметно выше, чем у мономеров. Эта особенность полифталоцианинов может быть обусловлена меньшей ароматичностью фталоцианинового звена полимерной цепи по сравнению с мономерами. Ранее нами уже отмечалось [1, 3, 4], что особенности спектров поглощения и кинетики диссоциации комплексов полимеров фталоцианина наиболее удовлетворительно объясняются некоторым искажением плоскостной структуры фталоцианинового ядра в полимере. Даже небольшое нарушение копланарности приведет к уменьшению ароматических свойств тетразапорфинового макрокольца и к его дестабилизации. Значительное ускорение окислительной деструкции полимеров в сравнении с мономерами наблюдается для всех окислителей.

Кинетические кривые окислительной деструкции (рис. 1) имеют тот же характер, который наблюдался для кривых гидролитической деструкции полифталоцианина-лиганды [2] и кривых диссоциации его комплексов [3]. Прямолинейность в координатах $\lg (c_0 / c)$ — время, свойственная для всех этих реакций с участием монофталоцианинов, у полимеров отсут-

стует. Во всех случаях наблюдается падение скорости деструкции по мере того, как полимерная молекула (MPC) приближается к мономерной MPc . При этом, что особенно важно, последние константы скорости окислительной деструкции полимерного фталоцианина, рассчитанные в конце кинетических кривых, практически совпадают с константами скорости деструкции монофталоцианинов. Это обстоятельство лишний раз подтверждает выдвинутый ранее [2—4] механизм последовательного расщепления макромолекулы полифталоцианина: звено за звеном. Деструк-

Таблица 1

Скорости окислительной деструкции фталоцианинов и полифталоцианинов при реакции с H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ и KNO_3 в 17 М H_2SO_4 при 25°

Фталоцианин	H ₂ O ₂			KNO ₃ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈			
	<i>c</i> ⁰ (MPc) _i [*] , моль/л	окисли- тель, моль/л	<i>k_i</i> , час ⁻¹	<i>c</i> ⁰ (MPc) _i , моль/л	окисли- тель, моль/л	<i>k_i</i> , час ⁻¹	
						KNO ₃	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈
(H ₂ Pc) _i	1,86·10 ⁻³	2,81·10 ⁻¹	10,42	1,795·10 ⁻³	0,0491	Очень быстро	16,81
H ₂ Pc	1,11·10 ⁻³	0,15—0,16	6,34±0,18	2,0·10 ⁻⁴	0,0466	» »	4,60±0,20†
(CuPc) _i	4,86·10 ⁻⁴	0,1545	4,29	8,46·10 ⁻⁴	0,1195	» »	5,77
CuPc	3,94·10 ⁻⁴	0,1634	0,402±0,03	2,512·10 ⁻⁴	0,1186	0,437±0,028	4,74
(ZnPc) _i	5,04·10 ⁻⁵	0,215	2,76	1,32·10 ⁻⁴	0,1192	Очень быстро	6,27
ZnPc		0,15—0,16	0,665±0,045		1,10±0,104	—	—
(HSO ₄ ·GaPc) _i	1,995·10 ⁻⁴	0,1539	10,40	1,95·10 ⁻⁴	0,050	Очень быстро	8,89
HSO ₄ ·GaPc	2,65·10 ⁻⁴	0,1525	2,13±0,27	1,46·10 ⁻⁴	0,0594	0,136±0,010	1,53±0,18
(SO ₄ ·OsPc) _i	1,12·10 ⁻³	0,125	11,72	1,12·10 ⁻³	0,237	7,54	4,56
SO ₄ ·OsPc	2,18·10 ⁻⁴	0,15—0,16	2,71±0,53	2,18·10 ⁻⁴	0,06	2,49±0,483	1,29±0,434

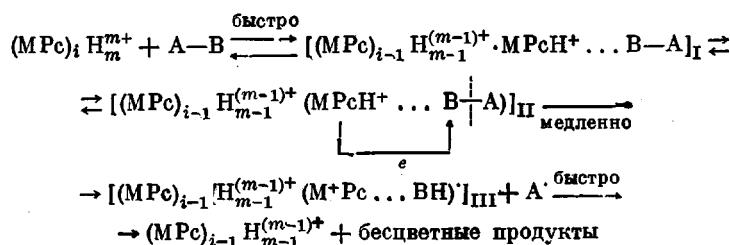
* Концентрация полифталоцианинов приведена в расчете на одно Фталоцианиновое звено.

Таблица 2

Сравнение последних констант скорости окислительной деструкции полимеров фталоцианина с константами скорости деструкции мономеров при 25°

Фталоцианин	$\frac{c}{[H_2SO_4]}$ моль/л	Окислитель	k_i , час ⁻¹	Фталоцианин	$\frac{c}{[H_2SO_4]}$ моль/л	Окислитель	k_i , час ⁻¹
(CuPc) ₄	17,0	H ₂ O ₂	0,505	HSO ₄ ·GaPc	17,0	H ₂ O ₂	2,13
CuPc	17,0	H ₂ O ₂	0,402	(H ₂ Pc) ₄	17,0	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	3,46
HSO ₄ ·GaPc) ₄	17,0	H ₂ O ₂	2,36	H ₂ Pc	17,0	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₇	4,60

ция отдельной макромолекулы состоит из цепи элементарных актов, число которых равно коэффициенту полимеризации i . Каждый элементарный акт является бимолекулярным и имеет первый порядок по фталоцианиновому звену и первый по концентрации H_2O_2 (или другого окислителя). Предположительный и наиболее вероятный механизм элементарного акта, который во многом повторяет механизм окисления полимерного фталоцианина, подробно рассмотрен и обоснован ранее [8]. Для полимера в общем виде он может быть представлен так:



Здесь $(MPc)_i H_m^{m+}$ — полимерный фталоцианин, протонированный в сернокислом растворе m раз. При этом $m \leq i$. А — В — молекула окислителя с протонно-акцепторным атомом В, способным вступать в водородную связь с звеном протонированного фталоцианина. Соединение I — промежуточный комплекс ВА с полифталоцианином. Соединение II — комплекс с переносом заряда (КПЗ) с донора — полифталоцианина на акцептор — окислитель.

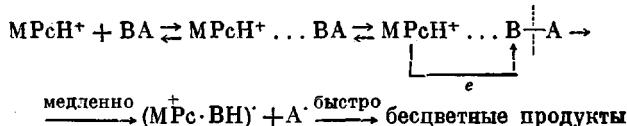
Таблица 3

Сравнение кинетической устойчивости полифталоцианинов в реакциях гидролитической и окислительной деструкции при 25°

Фталоцианин	$c_{H_2SO_4}$, моль/л	$k_{\text{эфф.}}, \text{час}^{-1}$	$k_{\text{эфф.}} \cdot \text{час}^{-1}$ (гидролитическая деструкция)
$(H_2Pc)_i$	17,0	10,42	0,418
$(CuPc)_i$	17,0	4,29	$1,58 \cdot 10^{-6}$
$(HSO_4GaPc)_i$	17,0	10,40	$7,43 \cdot 10^{-3}$
$(SO_4OsPc)_i$	17,0	14,72	$1,74 \cdot 10^{-4}$

Соединение III — продукт сольватации катион-радикала полифталоцианина с молекулой ВН. Медленной стадией первого элементарного акта является, вероятнее всего, переход II \rightarrow III. Расщепление катион-радикала (III) с распадом первого звена до бесцветных продуктов (фталимид и его производные) является быстрым процессом. Из рассмотренной схемы механизма следует второй порядок реакции окисления, который подтверждается на опыте.

В последующих элементарных актах повторяется вышеизложенный механизм. Последний элементарный акт, в котором $i = 1$, совпадает с элементарным актом окисления мономерного фталоцианина:



Можно полагать, что вследствие наличия некоторого сопряжения по всей макромолекуле полифталоцианина вероятность окисления одновременно двух и более звеньев очень мала, т. е. три- и вышемолекулярные реакции в данном конкретном случае исключаются. В полифталоцианинах другого типа, без сопряжения по всей макромолекуле [1], можно ожидать три-, четыре- и более высокую молекулярность реакции.

Реальный процесс окислительной или любой другой деструкции полимера является существенно более сложным, чем тот, который схематично предложен выше. Если даже в начальной стадии в растворе имеется, как предполагают [1—4], набор молекул с постоянным значением i , что само по себе является приближением, то атака молекулы окислителя мыслится не только на концевые звенья, но на любое промежуточное звено. Это будет не безразлично для скорости процесса. Поэтому даже первая константа скорости деструкции (k_1) является среднестатистической величиной из констант ряда близких по кинетическим параметрам процессов.

Однако эта константа k_1 бесспорно доказывает тот факт, что полифталоцианин и его комплексные соединения менее устойчивы, чем мономеры фталоцианина. Естественно, что на промежуточной стадии деструкции процесс еще более усложняется, когда заведомо имеется набор частиц с различными значениями i . На конечной стадии деструкции процесс вновь упрощается, так как преобладают преимущественно мономерные частицы.

Примерное совпадение значений последней константы скорости деструкции полимера ($k_{\text{эф}}^i$) с константой скорости разложения мономера (табл. 3) находится в согласии с вышеуказанным представлением о механизме деструкции.

Выводы

Исследована кинетика окислительной деструкции полимерного фталоцианина (с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле) и его комплексных соединений с Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Os^{4+} в растворе в 17 M H_2SO_4 при 25°. В качестве окислителей применялись H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и KNO_3 .

Полифталоцианин и его комплексы оказались очень неустойчивыми в окислительных средах. Их способность к окислению выше, чем у мономерных фталоцианинов. Из опытных данных рассчитаны первые и последние константы скорости окислительной деструкции, относящиеся к окислению $(\text{MPc})_m\text{H}_m^{m+}$ и MPcH^+ . Кинетические кривые окислительной деструкции в координатах $\lg(D_0/D)$ — время имеют тот же характер, который наблюдался ранее у кривых гидролитической деструкции полифталоцианина-лиганды и кривых диссоциации его комплексных соединений. Опытные данные хорошо объясняются механизмом последовательной деструкции звено за звеном, состоящим из i бимолекулярных стадий, где i — коэффициент полимеризации фталоцианина.

Ивановский
химико-технологический институт

Поступила в редакцию
31 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 384, 1968.
- Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., А10, 1154, 1968.
- Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., Б10, 784, 1968.
- Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., А10, 5, 1969.
- C. E. Dent, R. P. Linste aet, A. R. Lowe, J. Chem. Soc., 1934, 1033.
- R. Cergey, Chem. Zveistv, 9, 94, 1955.
- J. Elvidge, J. Chem. Soc., 1961, 869.
- Б. Д. Березин, Г. В. Сениникова, Кинетика и катализ, 9, 528, 1968.
- Б. Д. Березин, Г. В. Сениникова, Ж. физ. химии, 43, 2496, 1969.

OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERIC PHTALOCYANINE AND ITS COMPLEXES

L. P. Shormanova, B. D. Berezin

Summary

Kinetics of oxidative degradation of polymeric phtalocyanine (with continuous conjugation on the macrocoolecule) and its complexes with Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , Os^{4+} have been studied in 17 M H_2SO_4 at 25° C. The oxidators are H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and KNO_3 . Polyphthalocyanine and its complexes are very unstable in oxidative media, they are less stable than monomeric phthalocryamines. The experimental date are well explained with the mechanism of successive degradation.