

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1974

УДК 541.64:547.419.5:543.422

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕРНОГО ФТАЛОЦИАНИНА ГЕРМАНИЯ

Б. Д. Березин, А. С. Акопов

Сравнением электронных спектров поглощения и кинетики диссоциации в конц. H_2SO_4 доказано отсутствие линейности связей ...—O—Ge—O—Ge—... в полимерном фталоцианине германия $H(OGePc)_nOH$. Установлено наличие межмолекулярной водородной связи в соединениях $(OH)_2GePc$ и $H(OGePc)_nOH$. Показано, что полимеризация $(OH)_2GePc$ по центральному атому приводит к увеличению кинетической устойчивости соединения. Обнаружено различие в механизмах диссоциации полимерных фталоцианинов кремния и германия.

В работах [1–3] изучена кинетическая устойчивость и электронные спектры поглощения мономерных и полимерных фталоцианинов кремния. Показано, что полимеризация по типу многоядерных комплексов приводит к уменьшению скорости диссоциации фталоцианинов кремния в протонодонорных средах, т. е. к росту кинетической устойчивости по мере увеличения степени полимеризации $H(OSiPc)_nOH$ (где Pс — остаток фталоцианина — $C_{32}H_{16}N_8$).

В отличие от комплексов, где образование полимерной цепи происходит через бензольные кольца фталоцианина [4–6], диссоциация $H(OSiPc)_nOH$ в конц. H_2SO_4 протекает по первому порядку относительно концентрации H_3O^+ . На основании этого был предложен механизм диссоциации полимерных фталоцианинов кремния, названный механизмом «скелетного гидролиза».

Было интересно рассмотреть эти вопросы и на примере полимерного фталоцианина германия, центральный атом которого является ближайшим соседом кремния в периодической системе элементов. С этой целью синтезирован полимерный фталоцианин германия $H(OGePc)_nOH$, изучены его электронные и ИК-спектры и кинетическая устойчивость в растворах в серной кислоте.

Экспериментальная часть

Полимерный фталоцианин германия $H(OGePc)_nOH$ (I) получали вакуумной дегидратацией $PcGe(OH)_2$ (II) при $450 \pm 10^\circ$ и давлении 10^{-3} тор по методике [7]. Электронный спектр поглощения II, снятый на спектрофотометре СФ-16, приведен на рис. 1, а. Спектр II имеет следующие полосы (в скобках приведены значения $\lg \varepsilon$): 840 (4,477), 784 (5,093), 755 (4,869), 720 (4,434), 690 (4,312), 440 (4,416), 304 (4,675), 208 нм (4,678); спектр I содержит полосы 840 (4,526), 785 (4,993), 757 (4,805), 720 (4,413), 690 (4,283), 440 (4,416), 305 (4,684), 208 нм (4,746).

На рис. 1, б приведен ИК-спектр поглощения I, который снимали на спектрометре UR-20 по стандартной методике путем таблетирования с КВг. Соотношение фталоцианина : КВг равно 1 : 200.

Изучение кинетики диссоциации I в конц. H_2SO_4 проводили по известной методике [8]. Эффективные константы скорости $k_{\text{эфф}}$ реакции диссоциации полимера определяли спектрофотометрическим методом, по изменению оптической плотности термостатируемого сернокислого раствора I:

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

В таблице приведены количественные данные по кинетике диссоциации I. Для сравнения здесь же даны кинетические характеристики II. Истинные константы скорости диссоциации k_{ii} , т. е. константы, не зависящие от концентрации H_3O^+ , рассчитаны по формуле $k_{ii}=k_{\text{эфф}}/[\text{H}_3\text{O}^+]^2$. Реакция диссоциации I хорошо удовлетворяет второму порядку по $[\text{H}_3\text{O}^+]$: при 117° — 2,07; при 130° — 2,14 и при 152° — 2,21.

На рис. 2 показан характер кинетических кривых реакции диссоциации I в координатах $\lg(D_0/D_t)$ — время.

Результаты и их обсуждение

Сравнение электронных спектров поглощения I и $\text{H}(\text{OSiPc})\cdot\text{OH}$ [3] показывает, что полимеризация вызывает значительное понижение в первой интенсивной полосы во фталоцианинах кремния и незначительное —

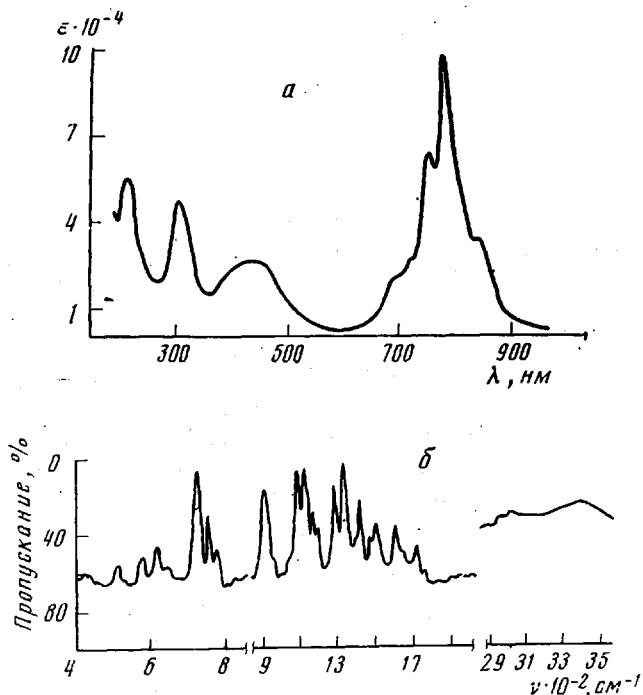


Рис. 1. Электронный (а) и ИК-спектры поглощения I (б).
Электронный спектр снят в $17,52 M \text{H}_2\text{SO}_4$.

у фталоцианинов германия. Если в нитробензоле в присутствии ZnCl_2 поликонденсация $(\text{OH})_2\text{SiPc}$ сопровождается уменьшением ϵ при максимуме 794 нм от 90 000 до 8420, а цвет раствора $(\text{OH})_2\text{SiPc}$ в H_2SO_4 изменяется при этом с желто-коричневого до зеленого, то в аналогичных условиях у II цвет сернокислого раствора остается желто-коричневым даже после 140 час. прогревания комплекса в нитробензоле; интенсивность ϵ при максимуме с $\lambda=786 \text{ нм}$ при этом практически не изменяется.

Однако данные по кинетике диссоциации продукта, полученного вакуумной дегидратацией II (таблица), показывают, что кинетическая устойчивость комплекса после вакуумной тренировки повышается в несколько раз, аналогично комплексам кремния [3], для которых образование полимерной структуры в этих условиях строго доказано [9]. Можно полагать, следовательно, образование полимерной структуры I и в случае фталоцианинов германия, как это утверждается авторами [7].

Незначительное понижение ϵ в максимумах полос поглощения при переходе от II к I объясняется, вероятно, отсутствием линейности связей ...O—Ge—O—Ge—... в полимере, вследствие чего нарушается сопряже-

ние между отдельными фталоцианиновыми звеньями, у которых заселенность орбит высших возбужденных состояний продолжает оставаться почти такой же, как и в мономерном фталоцианине II.

Не останавливаясь на интерпретации ИК-спектров поглощения фталоцианинов германия, что уже проделано в ряде работ [10, 11], отметим некоторые следствия, вытекающие из этих спектров (рис. 1, б).

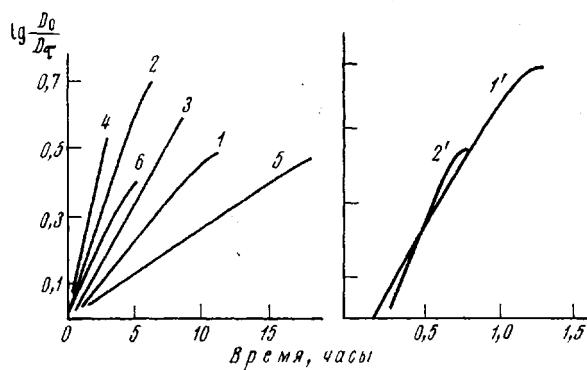


Рис. 2. Кинетика диссоциации I в 16,78 (1, 1', 2), 16,06 (2', 3, 4) и 18,00 моль/л H_2SO_4 (5, 6) при 117 (1, 3, 5), 130 (2, 4, 6) и 152° (1', 2')

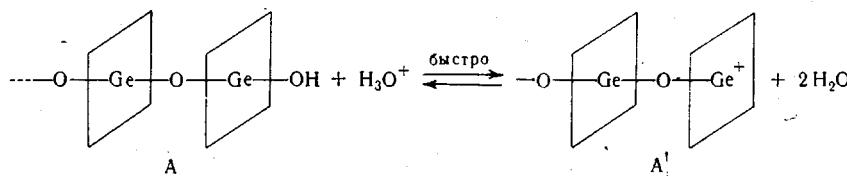
При переходе от II к I валентные колебания ν , связей О—Н сдвигаются от 3444 к 3400 см^{-1} , что может указывать на образование слабой межмолекулярной водородной связи в соединении I. Снятый в тех же условиях ИК-спектр Cl_2GePc (который мы не приводим) показал, что сорбированная вода в образцах отсутствует.

Изучение кинетики диссоциации фталоцианинов германия в конц. H_2SO_4 показало, что в отличие от полимерных комплексов $\text{H}(\text{OSiPc})_n\text{OH}$ диссоциация I протекает по второму порядку относительно концентрации H_3O^+ (у $\text{H}(\text{OSiPc})_n\text{OH}$ был обнаружен первый порядок). В связи с этим схему

Кинетика диссоциации I и II в H_2SO_4

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$, моль/л	$T, ^\circ\text{C}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]$, моль/л	$k_{\text{эф.}},$ час^{-1}	$k_{\text{и.}},$ $\text{час}^{-1} \cdot \text{моль}^{-2}$	Энергия активации $E,$ ккал/моль	Энтропия активации $\Delta S^\ddagger,$ э.ед.
17,66	25	5,44	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(7,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	26 ± 1	-15 ± 3
	117	4,87	$0,159 \pm 0,003$	$(3,33 \pm 0,06) \cdot 10^{-2}$		
	130	4,73	$0,401 \pm 0,004$	$(8,48 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$		
$\text{H}(\text{OGePc})_2\text{OH}$						
18,00	25	4,26	$(8,043 \pm 0,693) \cdot 10^{-7}$	$(4,43 \pm 0,38) \cdot 10^{-8}$	$28,2 \pm 0,2$	-14 ± 1
	117	4,56	$(6,03 \pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$(2,90 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$		
	130	4,86	$0,197 \pm 0,007$	$(8,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$		
	152	5,30	$1,20 \pm 0,05$	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$		
16,78	25	9,45	$(3,85 \pm 0,38) \cdot 10^{-6}$	$(4,316 \pm 0,426) \cdot 10^{-8}$	$25,5 \pm 0,3$	-23 ± 1
	117	8,78	$0,102 \pm 0,005$	$(1,33 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$		
	130	8,89	$0,280 \pm 0,011$	$(3,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$		
	152	9,26	$1,491 \pm 0,023$	$(1,74 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$		
16,06	25	11,64	$(2,08 \pm 0,40) \cdot 10^{-5}$	$(4,83 \pm 0,29) \cdot 10^{-7}$	$22,4 \pm 0,5$	-30 ± 2
	117	10,79	$0,152 \pm 0,011$	$(1,29 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$		
	130	10,94	$0,397 \pm 0,018$	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$		
	152	11,03	$1,619 \pm 0,028$	$(1,34 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$		

диссоциации I можно представить таким образом. Первоначально полимер фталоцианина германия взаимодействует в быстрой и равновесной стадии с ионом гидроксония, отщепляя концевую группу OH

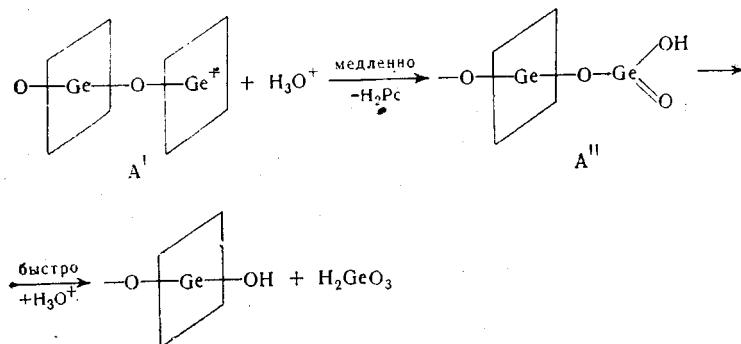


Константа равновесия этого процесса

$$K_p = \frac{[A']}{[H_3O^+] [A]}, \quad (1)$$

где A и A' – полимер в исходном и конечном состояниях соответственно.

У A', благодаря наличию избыточного положительного заряда на концевом атоме германия, связи Ge–N будут более прочными по сравнению с A. Во второй, медленной, стадии происходит разрыв связей металл–азот и освобождение фталоцианинового звена:



Скорость лимитирующей стадии равна

$$v = k_u [H_3O^+] [A'] \quad (2)$$

Подставляя в уравнение (2) вместо A' выражение из уравнения (1), получим

$$v = k_u [H_3O^+]^2 [A] \cdot K_p \quad (3)$$

Уравнение (3), вытекающее из предложенного механизма, подтверждает второй порядок реакции диссоциации I относительно концентрации H_3O^+ .

В состоянии A'' открытая концевая цепь легко разрывается под действием кислоты с образованием $GeO \cdot xH_2O$ и полимера $H(OGePc)_{n-x}OH$ с цепью, укороченной на одно звено. Таким образом, диссоциация полимерного фталоцианина германия не может идти с сохранением скелетной цепи ...–O–Ge–O–Ge–..., т. е. будет отличаться от механизма деструкции $H(OSiPc)_nOH$, в котором силоксановая цепь не разрывается в процессе диссоциации.

Постоянство констант скорости диссоциации I почти на всем протяжении опыта (таблица) также подтверждает предположение о разрыве гермоксановой цепи в полимере. В полимерном фталоцианине кремния по мере отщепления фталоцианиновых звеньев в конц. H_2SO_4 силоксановая

цепь закручивается, закрывая доступ к реакционным центрам (атомам Si) оставшихся укороченных цепей, что приводит к сильному падению констант скорости диссоциации H(OSiPc).OH в течение всего опыта [3].

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
7 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Клюев, А. А. Соловьев, Ж. неорган. химии, 17, 981, 1972.
2. А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Клюев, А. А. Соловьев, Ж. неорган. химии, 18, 965, 1973.
3. Б. Д. Березин, А. С. Акопов, О. Б. Лапшина, Высокомолек. соед., A16, 450, 1974.
4. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., B10, 784, 1968.
5. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., A11, 1033, 1969.
6. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., A10, 1154, 1968.
7. W. J. Kroenke, L. E. Sutton, R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorgan. Chem., 2, 1064, 1963.
8. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 37, 2474, 1963; 38, 29, 1964.
9. R. D. Joyner, M. E. Kenney, Inorgan. Chem., 1, 717, 1962.
10. J. N. Esposito, L. E. Sutton, M. E. Kenney, Inorgan. Chem., 6, 1116, 1967.
11. И. Я. Маркова, Ю. А. Попов, Ю. Х. Шаулов, Ж. физ. химии, 44, 2636, 1970.