

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) XVI

1974

№ 2

УДК 541.64:547.245

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ КРЕМНИЯ

Б. Д. Березин, А. С. Акопов, О. Б. Лапшина

Изучено образование кремнийфталоцианиновых полимеров из дигидрокремнийфталоцианина $(HO)_2SiPc$ в среде хинолина, сульфолана и нитробензола в присутствии дегидратирующих добавок ($ZnCl_2$, P_2O_5). Получен олигомер со степенью полимеризации больше 10. Изучены электронные спектры поглощения и кинетическая устойчивость комплексов кремния в зависимости от степени полимеризации. Установлено, что два различных типа полимерных фталоцианинов, связанных в полимерную цепь через бензольные кольца фталоцианина и через центральный атом кремния посредством кислородных мостиков, ведут себя диаметрально противоположно в кислых средах. В первом случае кинетическая устойчивость полимеров убывает, а во втором — возрастает по сравнению с мономером. Интенсивность полос поглощения в электронных спектрах у обоих типов соединений убывает пропорционально росту степени полимеризации. Предложен механизм деструкции полимеров и мономера фталоцианина кремния в концентрированной H_2SO_4 .

В литературе имеются данные о синтезе полимерного фталоцианина кремния как твердофазным способом [1], так и в растворе [2]. В работе [1] вакуумной дегидратацией $(HO)_2SiPc$ (Pc — фталоцианин $C_{32}H_{14}N_8$) получен олигомер $H(OSiPc)_nOH$. Однако этим

Таблица 1

Эффективные константы скорости
полимеризации $(HO)_2SiPc$
в нитробензоле при 175°

Время, часы	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, час $^{-1}$	Время, часы	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^2$, час $^{-1}$
12	$1,46 \pm 0,19$	57	$1,15 \pm 0,10$
24	$1,09 \pm 0,12$	73	$1,96 \pm 0,06$
40	$1,07 \pm 0,03$	89,5	$3,15 \pm 0,19$
53,5	$1,14 \pm 0,08$	110	$4,95 \pm 0,11$

методом трудно получить однородный по составу продукт с высокой степенью полимеризации. Авторами [2] получен олигомер при рефлюксировании $(HO)_2SiPc$ в α -хлорнафталине, однако, процесс детально не исследован. Нами было установлено, что в α -хлорнафталине наряду с полимеризацией происходит деструкция $(HO)_2SiPc$. Характерные для фталоцианиновой структуры полосы в электронном спектре полностью исчезают

при термостатировании раствора $(HO)_2SiPc$ в α -хлорнафталине в течение 8 час. при 240°. Степень полимеризации в работах [1, 2] не определялась, хотя имеются указания [3] на то, что олигомер, полученный вакуумной дегидратацией $(HO)_2SiPc$, представляет собой димер.

Вызывает несомненный интерес исследование влияния полимерного состояния (когда оно осуществляется через центральный атом) на физико-химические свойства фталоцианина. Можно ожидать, что это влияние будет существенно иным по сравнению с тем, которое обнаружено при исследовании полимерных фталоцианинов, связанных в полимерные цепи через бензольные кольца [4, 5]. Цель данной работы — синтез полимерного фталоцианина кремния со степенью полимеризации выше двух и исследование влияния длины цепи на его физико-химические свойства.

Экспериментальная часть

Получали и исследовали: дигидрокремнийфталоцианин $(HO)_2SiPc$, олигомеры $H(OSiPc)_nOH$ с низкой (вакуумная дегидратация) и высокой (конденсация в растворе) степенью полимеризации. $(HO)_2SiPc$ получали кипячением Cl_2SiPc в аммиачно-пиридиновом растворе состава 1:1 [6]. Вакуумную дегидратацию $(HO)_2SiPc$ проводили при 450–460° и 10^{-5} torr в течение 10 час. В ходе получения $H(OSiPc)_nOH$ в растворе спектрофотометрически проводили контроль за кинетикой поликонденсации $(HO)_2SiPc$. Опыты проводили в различных органических растворителях (хинолин, сульфолан и нитробензол) при температурах, близких к их температуре кипения.

Хинолин очищали обезвоживанием и перегонкой под вакуумом. Сульфолан марки ч. ф. фирмы Fluka AG, Buchs SG (Швейцария) очищали на подогреваемой рефлектором хроматографической колонке с Al_2O_3 марки «для хроматографии» и сушили при 150–160° в течение суток. Температура замерзания очищенного сульфолана (28,4°) соответствовала литературным данным [7]. Нитробензол очищали по известной методике [8].

Для синтеза полимеров фталоцианина кремния в растворе в качестве дегидратирующих веществ применяли прокаленный $ZnCl_2$ и P_2O_5 (оба марки ч.д.а.). Методика проведения опытов в различных растворителях была однотипной. Так, 0,0016 г $(HO)_2SiPc$ растворяли в хинолине, в раствор добавляли 0,30 г $ZnCl_2$ и содержимое

Таблица 2

Кинетические параметры деструкции кремнийфталоцианинов в H_2SO_4

Фталоцианин кремния	$[H_2SO_4]$, моль/л	Температура опыта, °C ± 0,1	$k_{\text{эф}}$, час ⁻¹	E , ккал/моль
$(HO)_2SiPc$	18,00	25	$(3,03 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	26 ± 1
		100	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	
		117	$0,14 \pm 0,02$	
		130	$0,52 \pm 0,01$	
$H(OSiPc)_nOH$ (продукт I)	17,54	25	$(7,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$24,3 \pm 0,2$
		100	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	
		117	$0,140 \pm 0,002$	
		130	$0,350 \pm 0,009$	
$H(OSiPc)_nOH$ (продукт II)	18,00	25	$(1,46 \pm 0,002) \cdot 10^{-8}$	$32,4 \pm 0,7$
		100	$(4,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	
		117	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	
		130	$(3,05 \pm 0,003) \cdot 10^{-2}$	
		155	$0,299 \pm 0,004$	

выдерживали длительное время при строго фиксированной температуре (147 либо 175°). Через определенные промежутки времени отбирали пробу (~5 мл), «замораживали» и измеряли ее оптическую плотность при $\lambda=665$ нм на приборе СФ-16. Раствор сравнения (хинолин) выдерживали то же самое время при той же температуре. Поликонденсацию в сульфолане проводили в присутствии P_2O_5 при 185–190°.

Опыты с нитробензолом проводили в гетерогенных условиях: в трехгорлую литровую колбу с обратным холодильником и мешалкой помещали 800 мл нитробензола, 6 г дигидрокремний фталоцианина $(HO)_2SiPc$ и 18 г $ZnCl_2$. Содержимое выдерживали 130–140 час. при 175° и непрерывном перемешивании. Через определенные промежутки времени отбирали пробы (5 мл), фильтровали на фильтре Шотта № 4, осадок промывали 96%-ным спиртом 0,1 н. HCl и водой, а затем сушили при 110°. Высущенный осадок растворяли в 18 M H_2SO_4 и снимали спектры поглощения сернокислых растворов.

По изменению оптической плотности при определенных длинах волн в области 775–850 нм вычисляли эффективные константы скорости $k_{\text{эф}}$ полимеризации (табл. 1) по формуле

$$k_{\text{эф}} = \frac{2,30}{t} \lg \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_t - \varepsilon_\infty} \quad (1)$$

Здесь t – время, ε_0 , ε_t и ε_∞ – интенсивности полос при $t=0$, t и ∞ соответственно.

Для изучения влияния полимерного состояния фталоцианина кремния на его кинетическую устойчивость в сернокислых растворах исследовали кинетику деструкции $(HO)_2SiPc$ и $H(OSiPc)_nOH$, полученного как вакуумной дегидратацией (продукт I), так и поликонденсацией в нитробензоле (продукт II), табл. 2. Методика определения кинетической устойчивости различных металлофталоцианинов описана в работах [9].

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1, а видно, что в процессе поликонденсации $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ в хинолине оптическая плотность D наиболее интенсивной полосы поглощения постоянно уменьшается. k_{af} , рассчитанная по формуле (1), составила $(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3} \text{ час}^{-1}$ при 147° и $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1}$ при 175° . Как мы увидим далее, закономерное уменьшение оптической плотности в первой полосе поглощения $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ со временем обусловлено только образованием полимера. Из значения k_{af} видно, что полимеризация в хинолине идет очень медленно. Другим недостатком хинолина как среды является его быстрое осмоление при высоких температурах. То же самое характерно для α -хлорнафталина.

При проведении опытов в сульфолане (рис. 1, б) получили довольно сложную зависимость спектров поглощения от времени реакции. В то вре-

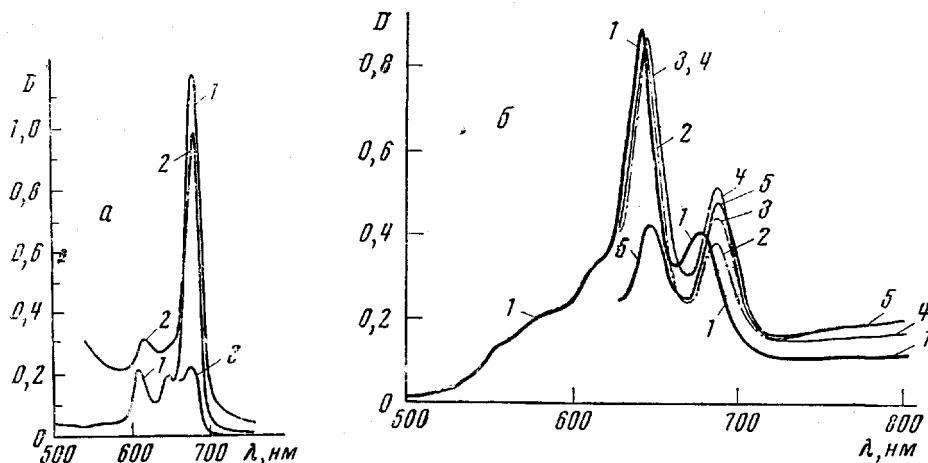


Рис. 1. Спектры $(\text{OH})_2\text{SiPc}$ в хинолине (а) и в сульфолане (б):

а: 1 — до нагревания, 2 — после прогревания при 175° в течение 14,2 и 3 — 17,7 час.; б: 1 — до нагревания без добавки P_2O_5 ; 2 — после прогревания при $185\text{--}190^\circ$ с добавкой P_2O_5 в течение 1, 3 — 5, 4 — 13 и 5 — 34 час.

мя как интенсивность второй полосы регулярно падает, длинноволновая полоса не коррелирует со временем прогревания. Подобные изменения в спектре связаны с многообразием химических превращений, имеющих место в среде сульфолан — P_2O_5 . Образующаяся в системе в ходе реакции фосфорная кислота вызывает медленное превращение $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ в свободный фталоцианин H_2Pc , который подвергается последующей деструкции с расщеплением макроКольца. Этот тип превращений детально исследован на примере других металлофталоцианинов [10].

Для поликонденсации $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ в нитробензоле с добавкой ZnCl_2 характерно плавное уменьшение интенсивности ё длинноволновых полос поглощения (рис. 2). На рисунке для сравнения показано изменение спектра серникоислого раствора $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ при его нагревании в 18 M H_2SO_4 .

Из рис. 2 и 3 видно, что в поведении этих двух систем имеется существенная разница. На рис. 3 интенсивность всех максимумов полос поглощения убывает, кроме наиболее коротковолновой, резкое возрастание интенсивности которой характеризует накопление в реакции продуктов деструкции фталоцианинового цикла. На рис. 2 полоса, соответствующая $\lambda = 710 \text{ нм}$, сохраняется, все полосы проходят через изобистическую точку, характеризующую наличие в растворе определенного типа равновесия. Из табл. 1 видно, что с увеличением времени термостатирования происходит постепенное нарастание k_{af} на всех измеряемых участках спектра (рис. 2). Такое явление свойственно процессам полимеризации и в на-

стоящее время широко обсуждается в литературе [11–13]. Так как после 110 час. термостатирования в спектрах больше не происходит изменений при дальнейшем нагревании системы $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ – нитробензол, то кривая 5 (рис. 2) может быть отнесена к олигомеру $\text{H}(\text{OSiPc})_5\text{OH}$ со средней степенью полимеризации i , характерной для данных условий. Разложение полос поглощения в спектрах мономера $(\text{HO})_2\text{SiPc}$ и олигомера при $\lambda_{\max}=794 \text{ нм}$ по методу Яцимирского и Мальковой [14] были получены индивидуальные гауссовые составляющие с интенсивностью $\varepsilon_{\max}^{\text{мон}}=90\,000$ и $\varepsilon_{\max}^{\text{олиг}}=8420$ и полушириной полос $\delta_{\text{мон}}=700$ и $\delta_{\text{олиг}}=691 \text{ см}^{-1}$. Эти данные использовали для расчета степени полимеризации по методике, предложенной в [15]

$$i = (\varepsilon \cdot \delta) \text{ мономера} / (\varepsilon \cdot \delta) \text{ олигомера} \quad (2)$$

Степень полимеризации оказалась равной 10,84, т. е. близкой к 11. Для олигомера, полученного вакуумной дегидратацией таким же путем

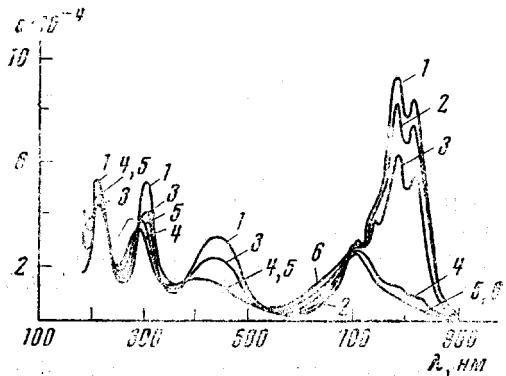


Рис. 2

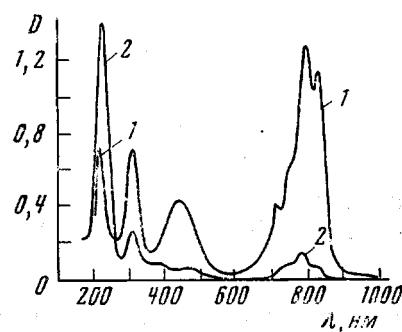


Рис. 3

Рис. 2. Изменение спектра $(\text{OH})_2\text{SiPc}$ в 18 M H_2SO_4 при нагревании фталоцианина в нитробензоле при 175° :

1 — до нагревания, 2 — после прогревания в течение 12; 3 — 70; 4 — 89,5; 5 — 110 и 6 — 130 час.

Рис. 3. Спектры $(\text{OH})_2\text{SiPc}$ в 18 M H_2SO_4 :

1 — сразу после приготовления раствора, 2 — через 15 час. прогревания при 117°

была найдена i , равная трем. Полученные олигомеры в зависимости от i имеют не только различные спектры поглощения, рис. 4, но и различную кинетическую устойчивость.

Эффективные константы скорости деструкции фталоцианина кремния и его полимеров (табл. 2) рассчитывали по уравнению первого порядка

$$k_{\text{эф}} = \frac{2,30}{t} \lg \frac{c_0}{c_t}, \quad (3)$$

где c_0 — исходная, а c_t — текущая мольная концентрация фталоцианина кремния или его полимера. В той же таблице приведены энергии активации реакции деструкции E . Кинетическая устойчивость в реакции диссоциации в конц. H_2SO_4 при переходе от мономера к олигомеру с $i=11$ (продукт II) повышается (рис. 5). Снижение концентрации H_2SO_4 в опытах с тримером (продукт I) не вызывает уменьшения $k_{\text{эф}}$ по сравнению с мономером (уменьшение концентрации H_2SO_4 (в области 80–100 %) ведет к ускорению деструкции металлофталоцианинов). Отсюда следует, что тример кинетически устойчивее мономера. В том же ряду возрастает энергия активации.

Из литературных данных [16] известно, что в конц. H_2SO_4 при высоких температурах возможно образование силоксановой полимерной це-

почки. Нами также было показано [17], что при нагревании X_2SiPc ($X=Cl, OH$) в конц. H_2SO_4 образуются полимеры, имеющие линейную структуру.

Механизм диссоциации мономерного фталоцианина кремния в конц. H_2SO_4 можно представить следующим образом. В соответствии с общими закономерностями деструкции металлофталоцианинов [10] исходным элементарным актом деструкции $(HO)_2SiPc$ является протонирование атомов

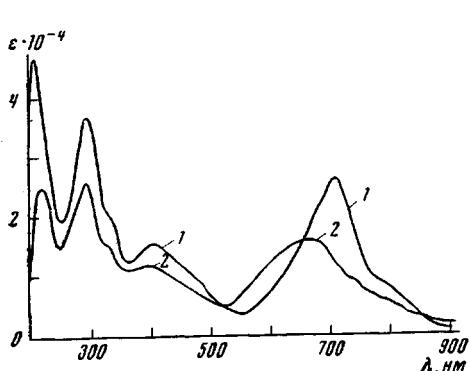


Рис. 4

Рис. 4. Спектры поглощения $H(OSiPc)_2OH$ в 18 M H_2SO_4 :
1 — продукт I, 2 — продукт II

Рис. 5. Кинетика деструкции $(OH)_2SiPc$ (1, 2), продукта I (3, 4) и II (5, 6) при концентрациях H_2SO_4 18 (1, 2, 5, 6) и 17,54 моль/л (3, 4) и температурах 117 (1, 3, 6) и 130° (2, 4, 5)

азота внешнего цикла фталоцианина, что ведет к ослаблению связи $Si \leftarrow N$ за счет смещения электронной плотности с координационного центра на периферию лиганда. Следующим актом является атака гидроксоний-иона на координационный центр.

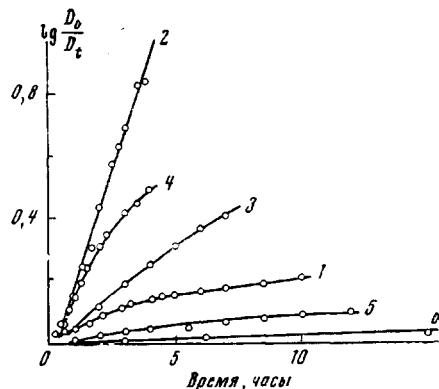
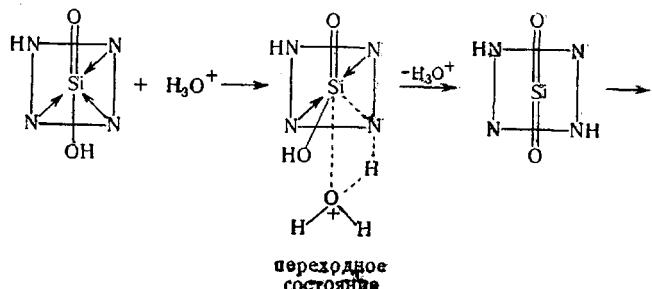
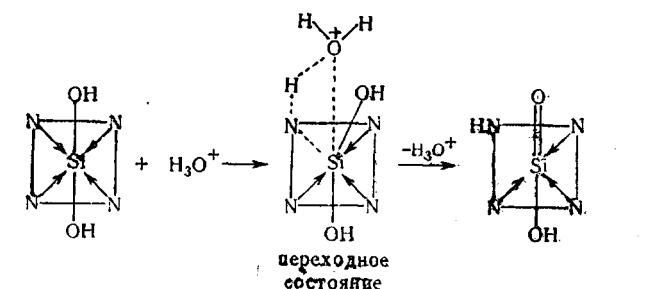


Рис. 5



SiO_2 свободно выходит из макролокса фталоцианина и H_2Pc подвергается деструкции: $H_2Pc \rightarrow$ продукты расщепления [18]. Атакующая частица (гидроксоний-ион) передает один протон атому азота, вследствие

чего одна связь N—Si разрывается. Возникающее переходное состояние [19] далее стабилизируется за счет передачи протона с группы H—O—Si активной молекуле воды. Образующийся на первой стадии комплекс, вероятно, не устойчив, так как атомы Si и N не лежат в одной плоскости. Повторная атака H_3O^+ приводит к образованию SiO_2 и свободного фталоцианина.

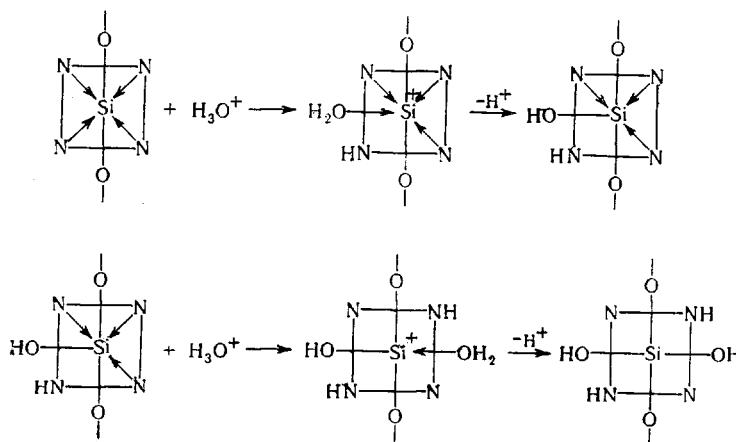
Рассмотренный механизм предполагает порядок реакции деструкции $(HO)_2SiPc$ по $[H_3O^+]$, близкий к первому, что и подтверждается на опыте с Cl_2SiPc (табл. 3). Еще одним подтверждением такого механизма является то, что в кремнийорганических соединениях связь Si—N значительно слабее связи Si—O и легко поддается гидролизу [16].

Деструкция полимерного фталоцианина кремния в сернокислых растворах происходит, вероятно, по механизму, близкому к вышерассмотренному. При этом вследствие полного экранирования координационного центра (O_2SiN_4) промежуточных фталоцианиновых звеньев олигомера реакция на этих звеньях исключена. Возможна диссоциация комплекса с последующей деструкцией макрольца фталоцианина только на концевых звеньях. Высокая устойчивость связи Si—O—Si в серной кислоте приводит к тому, что после разрыва координационных связей N—Si молекула H_2Pc остается нанизанной на скелет O=Si—O—Si—O... молекулы поликремневой кислоты и в таком состоянии, вероятнее всего, подвергается гидролитическому расщеплению. Этот «скелетный» гидролиз происходит путем последовательного разрушения первого, второго, третьего и т. д. звена фталоцианина, начиная с концевого. Деструкция полимера и мономера будет отличаться деталями механизма. Атака H_3O^+ на звено полимера сопровождается передачей протона азоту и приводит к разрыву связи N—Si. Молекула H_2O атакующего гидроксония за счет координационного взаимодействия участвует в снижении положительного эффективного заряда на Si. Конечным результатом этого взаимодействия будет расщепление молекулы H_2O с передачей OH⁻ атому кремния.

Таблица 3

Порядок реакции деструкции фталоцианинов кремния по концентрации H_3O^+

Температура опыта, °C	Cl_2SiPc	Продукт II
100	1,17	—
117	0,71	0,94
130	0,64	1,02



Таким образом, предполагается ассоциативный механизм реакции. Лимитирующей стадией является разрыв первой координационной связи Si—N, в связи с чем реакция диссоциации полимера также должна иметь

первый порядок, что также подтверждается на опыте (табл. 3). Полимеризация кремнийфталоцианина сильно стабилизирует молекулу в отношении деструкции в кислых средах. Для полимерных фталоцианинов на основе пиromеллитовой кислоты, связанных в полимерную цепь через бензольные кольца фталоцианина, устойчивость комплексов, наоборот, снижалась с ростом степени полимеризации [4, 5].

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
26 VI 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. R. D. Joupner, M. E. Kenney, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5790, 1960.
2. J. E. Owen, M. E. Kenney, J. Inorgan. Chem., **1**, 334, 1962.
3. N. S. Hush, J. S. Woolsey, J. Molec. Phys., **21**, 465, 1971.
4. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомолек. соед., **B10**, 784, 1968; **A11**, 1033, 1969.
5. Л. П. Шорманова, Б. Д. Березин, Высокомолек. соед., **A10**, 1154, 1968.
6. R. D. Joupner, M. E. Kenney, J. Inorgan. Chem., **1**, 236, 1962.
7. E. Negault, Rev. prod. chim., **67**, 235, 1964.
8. E. Cohen, L. C. J. de Boekhorst, Z. phys. Chem., **24B**, 241, 1934.
9. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, **37**, 2474, 1963; **38**, 29, 1964.
10. Б. Д. Березин, Диссертация, 1965.
11. И. М. Бельговский, Г. Н. Корниенко, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **197**, 1358, 1971.
12. А. А. Берлин, А. А. Саядяи, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., **A11**, 1893, 1969.
13. С. В. Козлов, А. А. Овчинников, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, **179**, 378, 1968; Высокомолек. соед., **A12**, 987, 1970.
14. Сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко, «Химия», 1964, стр. 102.
15. А. Н. Шляпова, Диссертация, 1971.
16. К. А. Андрианов, Кремнийорганические соединения, Госхимиздат, 1955.
17. А. С. Акопов, Б. Д. Березин, В. Н. Клюев, А. А. Соловьев, Ж. неорган. химии, **17**, 976, 1972.
18. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, **35**, 248, 1961.
19. Л. Соммер, Стереохимия и механизмы реакций кремнийорганических соединений, «Мир», 1966.