

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В НЕКОТОРЫХ ФТАЛОЦИАНИНАХ

Э. Г. ШАРОЯН, Э. А. МАРКОСЯН

В работе методом ЭПР исследована природа парамагнитных центров в разных модификациях фталоцианина без металла и фталоцианина никеля. Подобно случаю фталоцианина магния обнаружено, что парамагнитные центры обусловлены взаимодействием молекулярного кислорода с молекулами вышеперечисленных фталоцианинов. Установлена зависимость взаимодействия молекулярного кислорода от центрального атома металлов фталоцианинов. Данные интерпретированы с точки зрения теории образования комплексов с переносом заряда.

Внутренние комплексы фталоцианинов (Pc) с парамагнитными ионами металлов дают сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), характерные для ионов. Pc и его комплексы с диамагнитными ионами (Mg , Ni , Zn , Al , Sn , Na) обнаруживают одиночный, сравнительно интенсивный $\left(10^{18} - 10^{19} \frac{H. \text{ Э.}}{z}\right)^*$ сигнал ЭПР с шириной несколько эрстед между точками максимального наклона и g -фактором с чисто спиновым значением. В растворах сигнал исчезает.

Природа наблюдаемых парамагнитных центров в $PcMg$ нами выяснена в работах [1, 2]. На основании изучения спектров ЭПР, в сочетании с анализом данных по масс-спектроскопии, рентгенографии и ИК-спектрометрии, установлено, что молекулярный кислород диффундирует в аморфные и кристаллические образцы $PcMg$ и образует с ним парамагнитные комплексы с переносом заряда $PcMg^+ O_2^-$. Образованию комплекса с переносом заряда между $PcMg$ и O_2 способствует низкий потенциал ионизации $PcMg - 4,32 \text{ ev}$ [3, 4], большая электронная поляризуемость высокосопряженных молекул фталоцианинов и положительное сродство к электрону молекулы кислорода $+0,87 \text{ ev}$ [5]. В [1, 2] сделан вывод о возможности образования парамагнитного комплекса с кислородом не со всеми молекулами $PcMg$, а лишь с относительно небольшим числом молекул фталоцианинов, где перенос заряда оказывается энергетически выгодным.

В [6] Ассором и Гаррисоном установлено, что в мелкокристаллических образцах фталоцианина без металла— PcH_2 узкий сигнал ЭПР с интенсивностью $10^{17} \frac{\text{спинов}}{\text{см}^3}$ также обусловлен кислородом.

В настоящей работе приведены результаты исследований взаимодействия молекулярного кислорода с разными модификациями фталоцианина без металла и фталоцианина никеля.

* Неспаренных электронов на 1 з.

М е т о д и к а

Препараты PcH_2 синтезированы разными путями: по методу Линстеда [7, 8] от PcMg и PcLi_2 , а также от редкоземельных фталоцианинов. PcNi также получен по методу Линстеда.

Для получения очень чистых препаратов, а также кристаллических и аморфных модификаций, PcH_2 и PcNi возгонялись в высоком вакууме на подложки разной температуры.

Спектры ЭПР измерены на радиоспектрометре ЭПР-2. Рабочая длина волны $\lambda = 3,2$ см. В спектрометре использован принцип двойной модуляции магнитного поля с регистрацией первой производной сигнала поглощения. Инфракрасные спектры сняты на двухлучевом спектрографе ИКС-14 в области призмы NaCl . Рентгенограммы снимались на установке УРС-60.

Результаты и обсуждение

а) Фталоцианин без металла.

Виксне и Ньюкирк [10] наблюдали интенсивный сигнал ЭПР в α -форме фталоцианина без металла, в β -модификации сигнал ЭПР отсутствовал. Для выяснения роли кристаллической упаковки нам представилось необходимым более тщательное исследование наличия сигнала ЭПР в разных кристаллических модификациях, а также в аморфных образцах PcH_2 .

В табл. 1 приведены усредненные данные, полученные от различных препаратов PcH_2 .

Идентификация α и β -форм PcH_2 подтверждена ИК-спектрами, аморфность препаратов, возогнанных на холодную подложку, установлена рентгенографически.

Таблица 1

Параметры сигнала ЭПР для различных модификаций фталоцианина без металла

Условия получения	Кристаллическая форма	Концентрация:	ΔH , эрстед
		н. э.	
		2	
Возгонка на подложку $+400^\circ\text{C}$	β	$<10^{16}$	6,5
Перекристаллизация из хинолина	β	$<10^{16}$	6
Перекристаллизация из H_2SO_4	α	$\sim 10^{16}$	2
Возгонка на подложку $+30^\circ\text{C}$	аморфная	$\sim 10^{17}$	6

Как видно из табл. 1, интенсивность сигнала ЭПР в PcH_2 α -модификации не превышает значения $10^{16} \frac{\text{н. э.}}{2}$. В β -модификации интегральная интенсивность сигнала ЭПР еще меньше.

Симметричный сигнал ЭПР с $g=2,0024 \pm 0,0003$, интегральной интенсивностью $10^{17} \frac{\text{н.э.}}{2}$ и $\Delta H=6$ эрстед получен в аморфных образцах на воздухе. Нагревание до $+200^\circ\text{C}$ в атмосфере кислорода не меняет интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Исходя из этого факта и учитывая совершенно отличное действие кислорода на темновую проводимость PcH_2 по сравнению с фталоцианинами металлов (в O_2 электропроводность PcH_2 почти не меняется; в то время как в PcMg она возрастает на 4—5 порядков [11]), трудно сделать выбор между двумя возможностями: возникновение сигнала ЭПР в аморфных препаратах PcH_2 обусловлено или образованием парамагнитных комплексов между молекулами самого PcH_2 , или „кислородным эффектом“, подобным эффекту взаимодействия O_2 с молекулами PcMg [1, 2].

В работе [6] показано, что заметное изменение интегральной интенсивности сигнала ЭПР наблюдается в размельченных образцах PcH_2 в атмосфере кислорода при температурах свыше 200°C . При этом g -фактор, равный 2,0024, остается постоянным, а ширина линии $\Delta H=5,4 \pm 0,5$ эрстед меняется незначительно. На основании воздействия O_2 , а также H_2 на величину сигнала ЭПР (в H_2 сигнал ЭПР падает из-за его взаимодействия с кислородом— PcH_2 катализирует образование воды из H_2 и O_2 [12] авторы приходят к выводу, что „свободнорадикальный резонанс обусловлен примесями кислорода“.

Таким образом, можно заключить, что сигнал ЭПР в PcH_2 также обусловлен образованием парамагнитных комплексов с кислородом, как и в случае PcMg . По-видимому, интегральная интенсивность кислородных комплексов в PcH_2 не превышает значений $1 \cdot 10^{17} \frac{\text{н.э.}}{2}$, а опы-

ты Виксне и Ньюкирка обусловлены инородными примесями как в определении интенсивности сигнала ЭПР, так и в установлении резкой границы (10^5 раз) электропроводности α и β форм PcH_2 . На самом деле еще в [13] было получено, что проводимость α - PcH_2 только на порядок выше, чем β - PcH_2 . Небольшая разница в проводимости α - и β -форм подтверждена и в [14].

а) Фталоцианин никеля.

При возгонке фталоцианина никеля как на холодную подложку ($+40^\circ\text{C}$), так и на горячую $+400^\circ\text{C}$ получены кристаллические модификации PcNi , что следует из снятых нами рентгенограмм и ИК-спектров. Сравнение ИК-спектров PcNi с литературными [15, 16] показало, что при возгонке на $+40^\circ\text{C}$ нами получена α -модификация PcNi , при возгонке же на горячую подложку помимо β -кристаллической формы была примесь α -модификации PcNi .

Свежевозогнанные слои PcNi не проявляют детектируемого сигнала ЭПР. Воздействие кислорода на образцы PcNi обнаруживается уже при комнатной температуре, подобно случаю аморфного PcMg [1]. В атмосфере воздуха в течение нескольких десятков часов появляется асимметричная линия с насыщающейся во времени концентрацией $\sim 3 \cdot 10^{18} \frac{\text{н.э.}}{2}$.

При изменении температуры от комнатной до 77°К концентрация н. э. остается без изменения, асимметричность сигнала ЭПР увеличивается. На рис. 1 приведены формы сигналов ЭПР комплексов $PcNi$ с кислородом при 300° и 77°К соответственно.

Из сопоставления интегральной интенсивности и формы линии сигналов ЭПР парамагнитных комплексов кислорода с фталоцианинами магния [1], никеля и фталоцианина без металла следует, что взаимодействие кислорода с молекулами диамагнитных фталоцианинов зави-

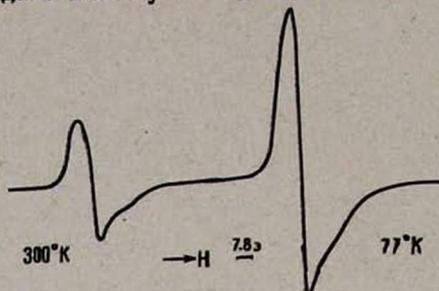


Рис. 1. Форма сигналов ЭПР комплексов фталоцианина никеля с кислородом при 300° и 77°К соответственно.

сит также от природы центрального атома металла (при одинаковой дисперсности образцов). Как и в опытах по электропроводности [11], наиболее чувствительны к воздействию кислорода молекулы фталоцианина магния и менее всего молекулы фталоцианина без металла. Однако, если в опытах по электропроводности в случае фталоцианина без металла не было замечено существенных изменений проводимости при воздействии кислорода, то по данным ЭПР в некоторых случаях (аморфные образцы, высокие температуры) отмечено образование парамагнитных комплексов с интенсивностью $\sim 10^{17} \frac{H. \text{ э.}}{2}$.

Различное воздействие кислорода на разные фталоцианины может быть объяснено с точки зрения теории комплексов с переносом заряда. Из анализа ряда экспериментальных данных следует, что сигнальные линии ЭПР в донорно-акцепторных органических полупроводниках, когда концентрации неспаренных электронов намного меньше числа молекул, а интенсивность сигнала ЭПР подчиняется закону Кюри, обусловлены переносом заряда от молекул донора к молекулам акцептора в местах структурных нарушений кристалла [2, 9].

Количество таких „локальных комплексов“ с переносом заряда возрастает с увеличением сродства к электрону, электронной поляризуемости и уменьшением потенциала ионизации компонентов органического полупроводника. В нашем случае, при одном и том же акцепторе— O_2 , происходит увеличение концентрации неспаренных электронов с уменьшением потенциала ионизации фталоцианинов и с соответствующим увеличением энергии поляризуемости кристаллов. Оценоч-

ные значения потенциалов ионизации в кристаллах PcH_2 и $PcNi$ равны 4,52 и 4,32 eV соответственно [3].

ИФИ АН Армянской ССР

Поступила 26.VII.1968

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Э. Г. Шароян, Н. Н. Тихомирова, А. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 5, 697 (1964).
2. Э. Г. Шароян, Н. Н. Тихомирова, А. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 6, 843 (1965).
3. D. R. Kearns, M. Calvin, J. Chem. Phys., 34, 2026 (1961).
4. M. Pope, J. Chem. Phys., 36, 2810 (1962).
5. В. И. Веденев и др. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону Изд. АН СССР, 1962.
6. J. M. Assour, S. E. Harrison, J. Phys. Chem., 68, 863 (1964).
7. P. A. Barret, C. E. Dent, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1719 (1936).
8. F. H. Moser, A. L. Thomas, „Phtalocyanine Compounds“, New York, 1963.
9. А. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Л. С. Любченко, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии 8, 827 (1967).
10. K. Whiksne, A. E. Newkirk, J. Chem. Phys., 34, 2184 (1961).
11. А. Т. Вартамян, И. А. Карпович, ДАН СССР, 111, 561 (1956), ЖФХ 32, 178, 274 (1958).
12. M. Calvin, E. G. Cockbain, M. Polang, Trans. Faraday Soc., 32, 1436 (1936).
13. D. D. Eley, G. D. Parfitt, Trans. Faraday Soc. 51, 1529 (1955).
14. J. M. Assour, W. K. Kahn, J.A.C.S., 87, 207 (1965).
15. A. A. Ebert, H. B. Gottlib, J.A.C.S., 74, 2806 (1952).
16. А. Н. Сидоров, И. П. Котляр, Оптика и спектроскопия, 11, 175 (1961).

ՊԱՐԱՄԱԳՆԵՏԱԿԱՆ ԿԵՆՏՐՈՆՆԵՐԻ ԲՆՈՒՅՑԸ ՄԻ ՇԱՐՔ ՖՏԱԼՈՑԻԱՆԻՆՆԵՐՈՒՄ

Է. Գ. ՇԱՐՈՅԱՆ, Է. Ա. ՄԱՐԿՈՅԱՆ

Տվյալ աշխատանքում էՊՌ մեթոդով ստանձնատրվել է անմետաղ ֆտալոցիանինի և նիկելի ֆտալոցիանինի տարբեր մոդիֆիկացիաների պարամագնիսական կենտրոնների բնույթը: Ինչպես և մագնեդիումի ֆտալոցիանինի դեպքում հայտնաբերվել է, որ պարամագնիսական կենտրոնները պայմանավորված են մոլեկուլյար թթվածնի և վերը թվարկված ֆտալոցիանինների մոլեկուլների փոխազդեցությամբ: Կախում է հաստատվել մոլեկուլյար թթվածնի փոխազդեցության և ֆտալոցիանինների մետաղների կենտրոնական ատոմի տեսակի միջև: Տվյալները բացատրվել են ըստ լիցքի փոխանցումով առաջացող կոմպլեքսների տեսությամբ:

ON THE NATURE OF PARAMAGNETIC CENTRES IN SOME PHTALOCIANINES (Pc)

E. G. SHAROIAN, E. A. MARKOSIAN

The nature of paramagnetic centres of various modifications of metal-free Pc and NiPc is investigated. As in MgPc, it is found out that paramagnetic centres arise as a result of molecular oxygen interaction with the molecules of Pc mentioned above. The dependence of molecular oxygen interaction on the metal central atom of the Pc is found. The data are interpreted in terms of complex charge transfer.