

**ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ
И ГЕТЕРОАТОМАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

**XX. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ**

A. A. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов

Одним из возможных путей создания материалов с повышенной термостойкостью и электропроводностью является разработка методов синтеза и исследования полимеров, содержащих металлоциклические группировки в цепи сопряжения [1,2].

В связи с этим значительный интерес представляют полимерные фталоцианины — вещества, содержащие в цепи сопряжения фталоцианиновые циклы с хелатно-связанными атомами металлов. Известные до последнего времени полимерные фталоцианины [3—5] не исследованы в отношении их электрических, магнитных и ряда других свойств. Исключением является недавно опубликованное сообщение Эпштейна с сотрудниками [6], которые изучали электрические свойства полимерного фталоцианина, полученного из нитрила пиromеллитовой кислоты. Согласно данным этого исследования, такой полимерный продукт обладает полупроводниковыми свойствами и характеризуется $E = 6,0$ ккал/моль, $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$ ом⁻¹ см⁻¹ при плотности носителей тока 10^{16} в см³.

Задачей нашего исследования являлась разработка методов синтеза полимерных фталоцианинов, содержащих в цепи макромолекул различные по химической природе и структуре звенья, с целью изучения основных электрических, магнитных, а в дальнейшем — электронно- и ионно-обменных свойств, в зависимости от строения полимера.

В результате проведенных работ получены и исследованы некоторые физико-химические свойства полимерных фталоцианинов, синтезированных как на основе тетракарбоновых кислот — пиromеллитовой и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенилового эфира, так и из смесей этих кислот с фталевым ангидридом.

Синтез полимерных фталоцианинов из тетракарбоновых кислот с фталевым ангидридом проводили при 180—210° в присутствии солей — одноклористой меди как комплексообразователя и молибдата аммония в качестве катализатора, при молярном соотношении основных реагентов 1:3:3,6. Продукт реакции представлял собой смесь мономерного фталоцианина и полимера, растворимого в диметилформамиде. Установлено, что полученный полимер в каждом случае, в свою очередь, состоит из двух фракций (для пиromеллитовой кислоты и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенилового эфира, соответственно): 1) П-1-Н; Т-1-Н — высаживающейся хлороформом из раствора в диметилформамиде; 2) П-1-Р; Т-1-Р — не высаживающейся хлороформом из раствора в диметилформамиде.

Выделенные фракции — мелкодисперсные порошки от сине-зеленого до зеленовато-черного цвета с характерным металлическим блеском для

большинства из них. Термообработку порошков (сублимацию примесей) проводили при 200—350°/3 м.м.

Наряду с этим в тех же условиях были получены полимерные фталоцианины из тетракарбоновых кислот — пиромеллитовой (П-2; П-4) и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира (Т-2), при молярном соотношении реагентов: 1:1,8; 1:2,7. Выяснилось, что полимерные фталоцианины П-2, Т-2 (сине-зеленые порошки) не растворимы в диметилформамиде и полностью растворяются на холода в концентрированной серной кислоте, что указывает на отсутствие в таких полимерах трехмерных структур, устойчивых к действию H_2SO_4 . На основании данных элементарного анализа (табл.1) и эквивалентных весов, определенных методом потенциометрического титрования [5], а также приведенной вязкости (рис. 1) можно предположить, что полимерные фталоцианины П-2 и Т-2 представляют собой низкомолекулярные полимеры с линейным расположением звеньев — не менее 3—4 звена на каждую молекулу полимера (мол. вес > 3000—4000). Дальнейшее наращивание цепочки полимера существенно не сказывается на его элементарном составе.

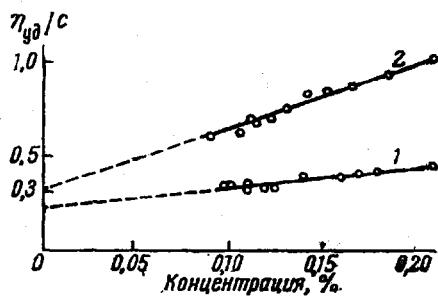


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости от концентрации полифталоцианинов П-2 (1) и Т-2 (2) при 20°

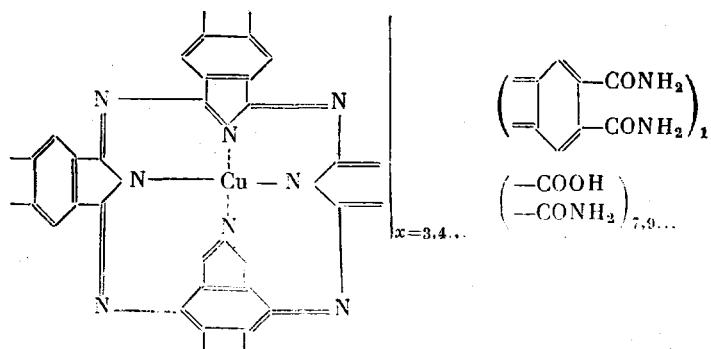
Состав полимерных фталоцианинов

Полимер	Структура	Элементарный состав, %			
		C	H	N	Cu
Полимерный фталоцианин меди пиромеллитовой кислоты (П-2)	Найдено	53,36	2,35	19,62	9,40
	Вычислено для структуры: мономер	52, 1	2,3	19,7	6,9
	димер	52, 8	2,07	20,2	8,0
	тример	53, 0	1,98	20,4	8,4
	тетramer	52, 8	1,93	20,3	8,6
Полимерный фталоцианин меди 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира (Т-2)	Найдено	59,89	2,96	16,32	6,19
	Вычислено для структуры: мономер	58,6	2,9	16,03	4,9
	димер	60,1	2,6	16,3	5,7
	тример	60,3	2,8	16,3	6,2
	тетramer	60,4	2,8	16,25	6,2

При исследовании ИК-спектров полимеров П-2 и Т-2 наряду с полосами поглощения 740, 870, 945, 1045, 1090, 1118 cm^{-1} , приписываемыми фталоцианинам [4], обнаружены области, отвечающие карбонилцервичному амиду 1470 cm^{-1} (NH_2 — деформация) 1710 cm^{-1} ($C=O$) и карбоксильной группе — 1610 cm^{-1} и 1300—1400 cm^{-1} (вовлеченнной, по-видимому, во внутримолекулярные водородные связи).

Основываясь на данных элементарного анализа, приведенной вязкости и ИК-спектрах, а также учитывая имеющиеся представления о строении фталоцианинов, можно считать вероятными следующие предположительные структуры синтезированных полифталоцианинов:

1) Полимерный фталоцианин меди пиromеллитовой кислоты (П-2)



2) Полимерный фталоцианин меди 3,3', 4,4'-тетракарбоксицифенилового эфира (Т-2):

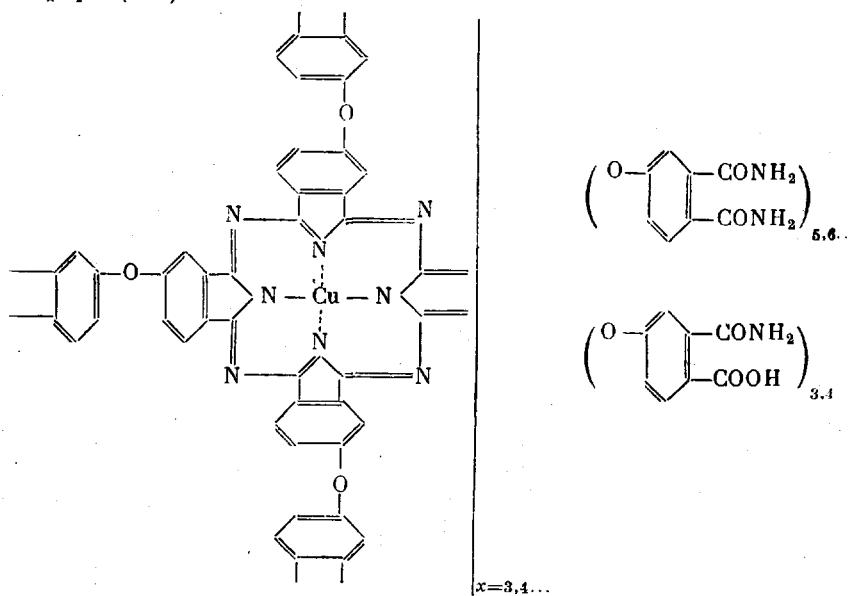


Таблица 2

Основные магнитные и электрофизические свойства полимерных фталоцианинов

Шифр образца	Термообработка в вакууме (сублимация примесей), °С/мин	Электропроводимость			Спектр ЭПР		<i>C</i> — условная концентрация парамагнитных частиц на грамм
		<i>E</i> , ккал/моль	σ_{0} , ом ⁻¹ .см ⁻¹	σ 300°К	ΔH , эрг/стеды	<i>g</i> -фактор	
П-1-Н	200/3	9,9	10^{-2}	10^{-10}	50	2,0229	$1,6 \cdot 10^{19}$
П-1-Н	300/3	12,6	$10^{0,6}$	$10^{-8,5}$	100	2,0255	$1 \cdot 10^{20}$
П-1-Н	350/3	9,9	10^{-1}	10^{-8}	160	2,0324	$1,4 \cdot 10^{20}$
П-1-Р	200/3	9,9	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-11}$	140	2,0323	$2,8 \cdot 10^{19}$
П-1-Р	300/3	15,2	$10^{-0,2}$	10^{-11}	160	2,0363	$7,5 \cdot 10^{19}$
П-4	250/3	12,5	1	10^{-8}	160	2,0221	$7,2 \cdot 10^{19}$
П-2	250/3	8,8	$10^{-0,7}$	10^{-7}	180	2,0252	$5 \cdot 10^{21}$
П-4	250/3	7,4	$10^{-1,9}$	10^{-7}	100	2,0252	$3,6 \cdot 10^{20}$
Т-1-Н	200/3	—	—	—	80	2,0229	$1,9 \cdot 10^{19}$
Т-1-Н	350/3	12,0	$8 \cdot 10^2$	$10^{-10,6}$	130	2,0349	$3,7 \cdot 10^{20}$
Т-1-Р	300/3	12,4	1	10^{-8}	130	2,0327	$5,5 \cdot 10^{19}$
Т-2	250/3	15,3	$10^{0,35}$	10^{-11}	150	2,0252	$3,8 \cdot 10^{20}$

П р и м е ч а н и е. Обработку всех образцов (кроме П-2, П-4) производили обычным способом. П-2, П-4 и Т-2 — дополнительно переосаждали из концентрированной H_2SO_4 с последующей обработкой пиридином.

При испытании термостойкости полимерных фталоцианинов П-2 и Т-2 найдено, что они устойчивы на воздухе при температурах, не превышающих 350° ; скорость термической деструкции полимеров при 375° характеризуется кривыми, приведенными на рис. 2.

Как видно из рис. 2, термоокислительная деструкция полимерного фталоцианина меди из 3,3', 4,4'-тетракарбоксицифенилового эфира (Т-2) при 375° протекает более интенсивно, чем в случае полифталоцианина из пиromеллитовой кислоты (П-2). По-видимому, наличие кислородных мостиков в структуре полимера Т-2, значительно снижает его термостабильность.

Предварительные данные о поведении полифталоцианинов при термообработке в вакууме (остаточное давление 3 мм) в течение 1 часа при 400° позволяют предположить, что термораспад полимеров в этом случае имеет место при более высоких температурах: потеря в весе полимера П-2 составляет 9%, а Т-2 — 18,5%.

Как было показано, полимерные фталоцианины серии П-2, Т-2 характеризуются относительно высоким значением константы магнитной восприимчивости и зависимостью ее от напряженности магнитного поля:

Образец полимера	H , эрстед	\times CGSM
П-2	3500	$2,0 \cdot 10^{-6}$
	4000	$1,9 \cdot 10^{-6}$
	4500	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Т-2	3500	$2,1 \cdot 10^{-6}$
	4000	$1,9 \cdot 10^{-6}$
	4500	$1,75 \cdot 10^{-6}$

Из данных табл. 2 об исследовании магнитных и электрофизических свойств полимерных фталоцианинов следует, что синтезированные полифталоцианины показывают относительно широкие асимметричные линии электронного парамагнитного резонанса высокой интенсивности (условное содержание парамагнитных частиц в грамме по эталону $CuSO_4 \cdot 5H_2O = 10^{19} - 10^{20}$), с расстоянием между максимумами 100—150 эрстед и g -фактором $\approx 2,025$. Наряду с тем в сигналах полифталоцианинов серии П-1 и Т-1 отмечено наличие сверхтонкой структуры. Спектры ЭПР представлены на рис. 3, а—е.

Измерения электропроводности проводили на постоянном токе с помощью электрометрического усилителя ЭМУ-2 в интервале температур $20 - 200^\circ$. В этих условиях, как правило, могли быть измерены электропроводности до $10^{-17} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Образцы полимеров прессовали в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной 0,5—1,5 мм; электродами служили слои алкодага, наносившегося на основания таблетки. Исследуемый образец тщательно высушивали перед измерением; последнее производили в атмосфере воздуха. Напряженность электрического поля в образце в процессе измерения не превышала 3 кв/см. Во всех случаях проверяли выполнение закона Ома. Как правило, с ростом температуры электропроводность возрастала по закону $\sigma = \sigma_0 e^{-E/RT}$, где σ_0 и E — постоянные для данного образца. В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость $\lg \sigma$ от $1/T$, зарегистрированная для образца Т-1-Н (350°). Отклонения от этого закона имели место лишь вблизи температуры разложения вещества. Выяснилось, что ряд образцов полимеров обладает повышенной электропроводностью при комнатной температуре (для П-2, П-1-Н $\sigma_{300^\circ K} = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

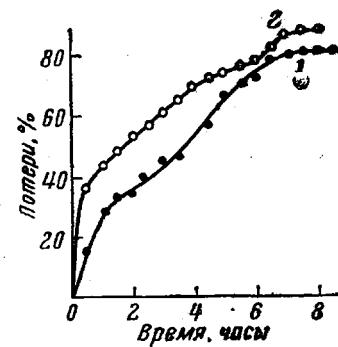


Рис. 2. Термоокислительная деструкция полифталоцианинов П-2 (1) и Т-2 (2) при 375°

$-10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $E = 7-9 \text{ ккал/моль}$). Более низкие значения $\sigma_{300^\circ\text{K}} = -10^{-10} - 10^{-11} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$; $E = 12-15 \text{ ккал/моль}$ отмечены в случае полимеров Т-2, Т-1-Н.

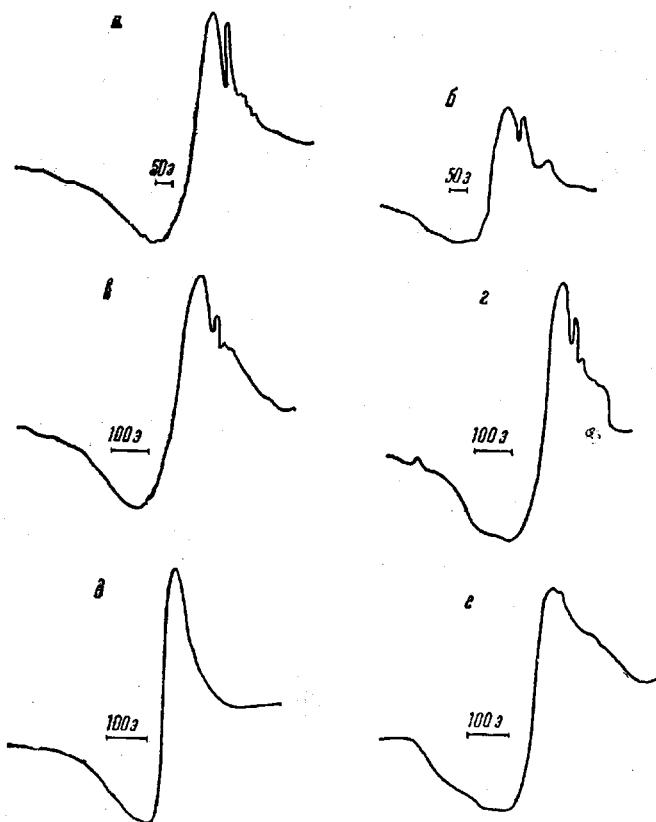
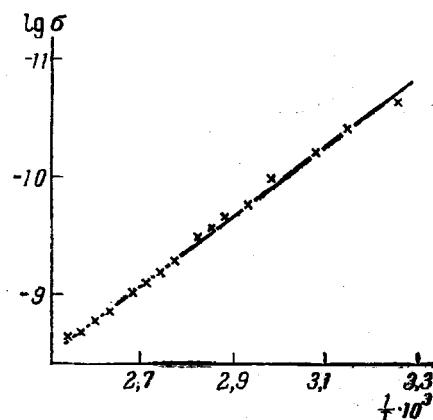


Рис. 3. Спектр ЭПР полифталоцианина:
а — пиromеллитовой кислоты и фталевого ангидрида, фракция П-1-Р (300°); б — 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенилоксида и фталевого ангидрида, фракция Т-1-Р (300°); в — пиромеллитовой кислоты и фталевого ангидрида, фракция П-1-Н (350°); г — 3,3', 4,4'-тетракарбоксидафенилоксида и фталевого ангидрида, фракция Т-1-Н (350°); д — из одной пиромеллитовой кислоты П-2 (250°); е — из одного 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилоксида Т-2 (250°)

Как было показано, электропроводность образцов полимеров П-1-Н на порядок выше таковой для П-1-Р; показано также, что проводимость полимеров П-1-Н, подвергнутых термообработке при $200-350^\circ/3 \text{ м.м.}$, возрастает с повышением температуры от величины $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-10}$ до $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-8}$, соответственно. Интенсивность спектров ЭПР при этом возрастает как для образцов П-1-Н, так и Т-1-Н (табл. 2, рис. 3, в и г). Установлено, что переосаждение полифталоцианинов из концентрированной сер-

Рис. 4. Зависимость $\lg \sigma$ от обратной температуры для полифталоцианина 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилоксида с фталевым ангидридом, фракция Т-1-Н (350°)



ной кислоты (как метод дополнительной очистки от примесей) способствует значительному росту их проводимости. Так, для образцов полимеров серии П-2 и П-4 повышение проводимости составляет $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-9}$ (для непреосажденных образцов), $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-7}$ (для переосажденных образцов)

при одновременном возрастании интенсивности сигналов ЭПР; последняя закономерность наблюдается и в случае полифталоцианинов Т-2 (табл. 2, рис. 3, *д* и *е*).

Недавно было показано, что полимеры с сопряженными связями, обладающие повышенной проводимостью, показывают широкие линии спектров ЭПР [7]. Для таких образцов, как правило, не выполняется компенсационная зависимость между σ_0 и E . Величины предэкспоненциальных множителей σ_0 , приведенные в табл. 2, имеют значения, которые могут быть объяснены сравнительно малой подвижностью носителей тока, переходящих от одной области «упорядоченной структуры» к другой. Так, например, если принять, что $\sigma_0 = Nei$, где i — подвижность, а N — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, то величинам σ_0 от 10^0 до $10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ будут соответствовать подвижности носителей тока от 6 до $6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{сек}$. В этом примере величина N принята равной 10^{18} см^{-3} , что в общем, является довольно произвольным выбором. Верхним пределом для величины N является, по-видимому, значение условной концентрации неспаренных электронов, оцениваемое по данным измерения спектров ЭПР.

Интересно отметить, что полученные нами экспериментальные результаты позволяют говорить об определенной корреляции между показаниями сигналов ЭПР и электропроводностью полимеров. Последнее может быть объяснено моделью, согласно которой в «областях упорядоченности», наличие которых обусловливает появление широких линий парамагнитного резонанса [7], имеет место «неактивированная проводимость», а переходы между такими областями требуют энергии активации.

ИК-спектры сняты Ю. Ш. Мошковским, измерения магнитной восприимчивости произведены А. А. Слинкиным, за что авторы приносят им свою благодарность.

Выводы

- Синтезированы полимерные фталоцианины из пиromеллитовой кислоты и фталевого ангидрида и из 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира и фталевого ангидрида. ИК-спектроскопией выявлены линии, отвечающие фталоцианинам.

- Рассмотрены возможные структуры полимерных продуктов и высказаны предположения, что полифталоцианины пиromеллитовой кислоты и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира представляют по меньшей мере смеси тримеров и тетramerов (мол. вес 3000—4000) с преимущественно амидными группировками на месте периферических карбоксильных групп.

- Изучена термостойкость полученных полимеров; термораспад образцов полимеров из пиромеллитовой кислоты и 3,3', 4,4'-тетракарбоксидифенилового эфира происходит на воздухе при 375° за 8—9 час.

- Электропроводность указанных полимерных фталоцианинов составляет $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при энергии активации 7—9 ккал/моль. При этом показании наблюдается прямая зависимость $\lg \sigma$ от обратной температуры.

- Полимерные фталоцианины показывают интенсивные, относительно широкие асимметричные линии электронного парамагнитного резонанса (условная концентрация парамагнитных частиц на грамм по эталону $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ составляет $10^{19} - 10^{20}$).

- Установлено, что образцы полимеров с более высокой электропроводностью характеризуются, как правило, и большим значением интенсивности сигналов ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Химия и технол. полимеров, 139, 139, 1960.
2. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, № 5—6, 23, 1960.
3. C. S. Marvel, J. H. Rossweiler, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1197, 1958.
4. C. S. Marvel, M. M. Martin, J. Amer. Chem. Soc., 80, 6600, 1958.
5. W. C. Drinkard, J. C. Bailer, J. Amer. Chem. Soc., 81, 4795, 1959.
6. А. Epstein, B. S. Welch, J. Chem. Phys., 32, 324, 1959.
7. Л. А. Блюменфельд, В. Л. Тальрове, Докл. АН СССР, 135, 1450, 1960.

**POLYMERS WITH CONJUGATED BOND SYSTEM AND HETEROATOMS
IN THE CONJUGATION CHAIN**

**XX. SYNTHESIS OF POLYMERIC PHTHALOCYANINES AND INVESTIGATION OF THEIR
BASIC PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES**

A. A. Berlin, L. G. Cherkashina, E. I. Balabanov

S u m m a r y

Polymeric phthalocyanines were synthesized on the basis of pyromellitic acid and 3,3',4,4'-tetracarboxy diphenyl ether as well as mixtures of each of the compounds with phthalic anhydride and their principal magnetic and electrical properties were investigated. The synthesis was carried out with the objective of obtaining substances with semiconductor properties. It was found that the polyphthalocyanines being relatively thermostable (300—350°) possess enhanced electroconductivity $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-7} - 10^{-8} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ with $E = 7 - 9 \text{ kcal/mole}$ and are characterized by wide electron paramagnetic resonance lines of high intensity ($10^{19} - 10^{20}$). A definite correlation has been found to exist between the EPR signals and the electroconductivity of these substances.