

УДК 541.64+678.01:53+678.8

## ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

L. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ

*А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич,  
Е. М. Балабанов, Ю. Г. Асеев*

Полимерные фталоцианины, полученные на основе ароматических тетракарбоновых кислот, обладают полупроводниками и каталитическими свойствами [1—4]. Однако по электропроводности они уступают полифталоцианинам, полученным из соответствующих тетранитрилов [5]. Меньшая величина электропроводности полифталоцианинов, синтезированных из ароматических тетракарбоновых кислот, по-видимому, связана с наличием в этих полимерах амидных, ангидридных и имидных групп. В пользу такого предположения говорит факт повышения электропроводности полифталоцианинов при нагревании их в вакууме, так как при такой обработке, как было показано масс-спектрометрическим исследованием, наблюдается их частичное декарбоксилирование и дезаминирование [6].

В связи с вышеизложенным представлялось интересным синтезировать полимерные фталоцианины, в которых отсутствуют кислородсодержащие группы, и исследовать влияние разветвленности молекуллярной структуры на их электрофизические свойства. Настоящее сообщение посвящено синтезу и исследованию полифталоцианинов, образующихся в результате поликоординации 1,2,4,5-тетрацианбензола (ТЦБ) и его смесей с фталонитрилом (ФТСН) при взаимодействии с порошкообразной медью и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Введение в реакцию ФТСН должно было позволить регулировать степень разветвленности сетчатой структуры полимера и влиять на содержание концевых нитрильных групп.

## Экспериментальная часть

В толстостенную ампулу (50 мл) помещали тщательно растертую смесь 4 г (0,022 моля) ТЦБ, 1,3 г (0,013 моля) однохлористой меди и 0,25 г (0,004 моля) мочевины. Отвакуумированные ампулы со смесью заполняли аргоном, запаивали и нагревали при 300°. Общая продолжительность нагревания составляла 18—20 час. Охлажденный твердый продукт извлекали из ампулы и измельчали в тонкий порошок для удобства его дальнейшей обработки. Избыток исходных компонентов, не вошедших в реакцию, спачала экстрагировали пиридином в аппарате Сокслета, а затем порошок длительно ( $\sim 80$  час.) вакуумировали при  $300^\circ/10^{-2}-10^{-3}$  мм. Обработанный таким образом продукт имел состав, приведенный в табл. 1.

Полученные полимерные фталоцианины из ТЦБ (ПФ ТЦБ) представляют собой фиолетовые порошки с характерным металлическим блеском, частично растворимые в концентрированной серной кислоте с соотношением растворимой и нерастворимой фракций 1 : 1,7. В результате рентгенографических исследований было установлено, что ПФ ТЦБ обладает кристалличностью — степень кристалличности составляет 50 %. Судя по

Таблица 1

Элементарный состав и электрические свойства полимерных фталоцианинов меди на основе тетрацианбензола

№ п.п.	Характеристика образца	Элементарный состав, %				Электрические свойства		
		C	H	N	Cu	$\sigma_{300^\circ K}$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_0$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$E$ , $\text{ккал/моль}$
1	Иopolyтталоцианин ТЦБ (ИФ ТЦБ) (опыт I)	57,64 57,69	1,36 1,27	27,03 27,08	11,44 11,69			
2	То же, опыт II	56,64 56,68	1,34 1,26	26,57 26,72	11,45 11,25	$1 \cdot 10^{-2}$ $-5 \cdot 10^{-2}$	—	2—2,5
3	То же, опыт III	56,59 57,03	1,26 1,21	26,25 26,57	11,20 11,31			
	Вычислено для:							
4	$\text{C}_{29}\text{H}_4\text{N}_8\text{Cu}^*$	57,20	0,95	26,68	15,44			
5	$\text{C}_{30}\text{H}_6\text{N}_{12}\text{Cu}^{**}$	60,20	0,70	28,40	10,70			
6	Растворимая фракция ИФ ТЦБ	53,44 52,87	1,89 1,91	20,23 20,24	7,65 6,99	$10^{-4,3}$	1	4,5
7	Нерастворимая фракция ИФ ТЦБ	55,15 55,55	1,81 1,93	22,86 22,66	8,23 7,93	$10^{-3,1}$	$10^{-0,4}$	3,8
8	Полифталоцианин меди пиromеллитовой кислоты (ПМК)	54,62 51,70	1,83 1,94	20,99 21,34	8,45 9,01	$10^{-4}$	—	4,2

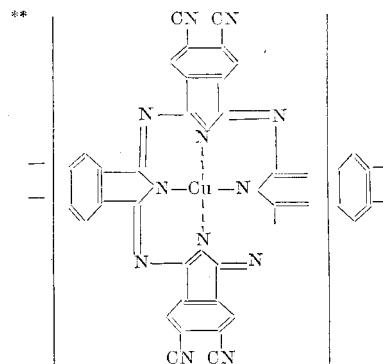
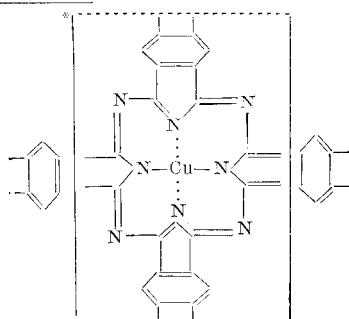


Таблица 2

Элементарный состав и электрические свойства полимерных фталоцианинов меди на основе смесей тетрацианбензола с фталонитрилом

№ п.п.	Характеристика образца	Молярное соотношение ТЦБ : ФТСН	Элементарный состав, %				Вязкость ( $\eta_{UD}$ , $\text{с} \cdot 100 \text{ мл}$ )	Электрические свойства		
			C	H	N	Cu		$\sigma_{300^\circ K}$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\sigma_0$ , $\text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$E$ , $\text{ккал/моль}$
1	Сополимер ТЦБ с ФТСН (порошкообразная медь)	1 : 1	54,51 54,37	2,41 2,02	24,02 24,14	7,29 6,43	0,03 (0,34)	$10^{-5,4}$	$10^{-0,9}$	6,2
2	То же	1 : 1,5	57,35 56,93	2,26 1,90	21,98 21,84	7,56 8,95	0,04 (0,33)	$10^{-4,8}$	$10^{-1,3}$	5,0
3	» »	1 : 2	59,16 59,37	2,39 2,57	22,49 22,33	8,62 9,87	0,05 (0,32)	$10^{-5,9}$	$10^{-1,7}$	5,9
4	» »	1 : 2,5	59,27 61,55	2,62 2,69	21,59 22,17	6,68 7,20	0,04 (0,32)	$10^{-5,4}$	$10^{-1,3}$	5,7
5	» »	1,5 : 1	57,80 57,47	2,37 2,56	21,91 22,00	6,62 6,77	0,03 (0,28)	$10^{-4,3}$	1	5,7
6	» »	2 : 1	56,58 56,87	2,11 2,06	21,36 21,66	7,51 7,57	0,04 (0,29)	$10^{-4,3}$	$10^{-6}$	5,0
7	То же, до переосаждения из $\text{H}_2\text{SO}_4$	2 : 1	57,71 57,47	1,94 1,83	22,78 22,51	12,33 12,68	—	$10^{-3,6}$	$10^{-1}$	3,7
8	Аналог № 1—6	2,5 : 1	56,12 56,03	2,14 2,11	23,23 23,23	6,82 6,78	0,03 (0,29)	$10^{-4,3}$	$10^{-0,6}$	5,0
9	Сополимер ТЦБ с ФТСН ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ )	1 : 1	58,26 58,44	1,99 1,86	24,24 23,93	14,92 15,09	—	$10^{-2,8}$	$10^{-0,8}$	2,6
10	То же, после переосаждения из $\text{H}_2\text{SO}_4$	1 : 1	53,24 53,08	2,31 2,21	21,56 21,56	8,28 8,39	—	$10^{-5}$	$10^{-1}$	5,5
11	Мономер фталоцианина *	—	62,37 61,71	2,83 2,75	19,64 19,87	10,15 9,57	—	$> 10^{-12}$	—	—

\* Выделен сублимацией сополимера ТЦБ с ФТСН, опыт № 4.

элементарному составу фракций, выделенных и обработанных вышеописанным способом, переосаждение из растворов в концентрированной серной кислоте сопровождается омылением периферических нитрильных групп с последующим превращением их, по-видимому, в амидные и ангидридные группировки (табл. 1, № 6, 7).

Данные ИК-спектроскопии \* (рис. 1, *a* — *г*) подтверждают фталоцианиновую структуру полученных соединений, характеризующихся полосами

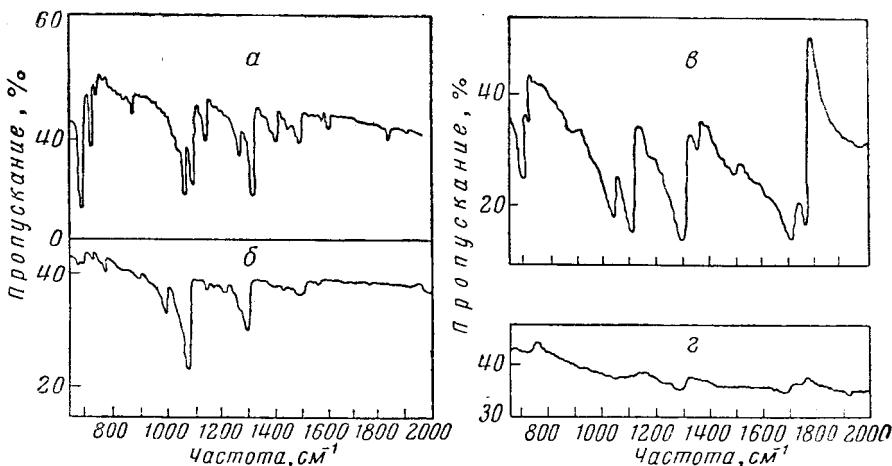


Рис. 1. ИК-спектры:

*a* — фталоцианин меди (мономер); *б* — ПФ ТЦБ, нерастворимый; *в* — растворимая фракция ПФ ТЦБ; *г* — нерастворимая фракция ПФ ТЦБ

поглощения, приписываемыми мономерному фталоцианину [7]. Наряду с этим, ИК-спектр образца ПФ ТЦБ до обработки серной кислотой (рис. 1, *б*) имел полосу поглощения при  $2200\text{ cm}^{-1}$ , относящуюся к валентным колебаниям  $\text{C} \equiv \text{N}$ -группы; после обработки кислотой (рис. 1, *в*) появились новые полосы, отнесенные к карбонильному поглощению ангидридных группировок при  $1754$  и  $1696\text{ cm}^{-1}$ , а также полосы поглощения при  $1370\text{ cm}^{-1}$ , отнесенные нами к поглощению незамещенного амида. ИК-спектр нерастворимой фракции (рис. 1, *г*) имел значительный фон поглощения и диффузные полосы, соответствующие колебаниям ангидридных групп.

Приведенные в табл. 1 результаты элементарного анализа растворимой и нерастворимой фракций как бы воспроизводят ранее исследованные нами полифталоцианины меди, полученные из пиromеллитовой кислоты (ПМК) [6]. В этой связи нам представлялось интересным сопоставить данные об электропроводности полимера фталоцианина, полученного из ПМК, и фракции полимера, полученного из ТЦБ и высаженной затем из раствора в серной кислоте (табл. 1, № 6, 8). Измерения электропроводности проводили по методу, описанному в работе [6]. Близость результатов измерения указывает на правильность наших представлений о влиянии боковых кислородсодержащих групп в полимерах фталоцианина на электропроводность (табл. 1, № 1—3 и 6—8).

Получение сополимеров тетрацианбензола с фталопитрилом. Сополимеризацию 1,2,4,5-тетрацианбензола (ТЦБ) с фталонитрилом (ФТСН) при различных молярных соотношениях ТЦБ : ФТСН проводили в ампулах как с порошкообразной медью, так и ее однохлористой солью ( $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ ), взятыми в избытке против теоретического, в присутствии мочевины при  $300^\circ$  в течение 6—8 час.

\* ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 на призмах из  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$ ; запрессовку образцов производили с КВг.

Продукты сополимеризации с порошкообразной медью очищали экстракцией ацетоном, обработкой диметилформамидом и, наконец, переосаждением в воде растворов в концентрированной серной кислоте. В заключение образцы подвергали длительному (80 час.) вакуумированию при  $300^\circ/10^{-2}-10^{-3}$  мм. Элементарный состав и электрофизические свойства полученных продуктов сведены в табл. 2. Продукты сополимеризации тетрацианбензола с фталонитрилом представляют вещества фиолетового цвета с углубляющейся окраской от № 1 к № 8, от ярко-фиолетовой до почти черной.

Расторимость на холду в концентрированной серной кислоте уменьшается в том же порядке; в случае опытов № 5, 6, 8 (с заведомо избыточным содержанием ТЦБ против ФТСН) наблюдались следы фракции, нерастворимой в кислоте. Сополимеризация в случае опытов № 1—4 сопровождалась одновременным образованием мономерного фталоцианина меди, выделение которого при обработке образцов (опыты № 3 и 4) в вакууме носило ярко выраженный характер, что позволило нам использовать сублимацию как метод отделения полимерного фталоцианина от сопутствующего ему мономера. Ха-

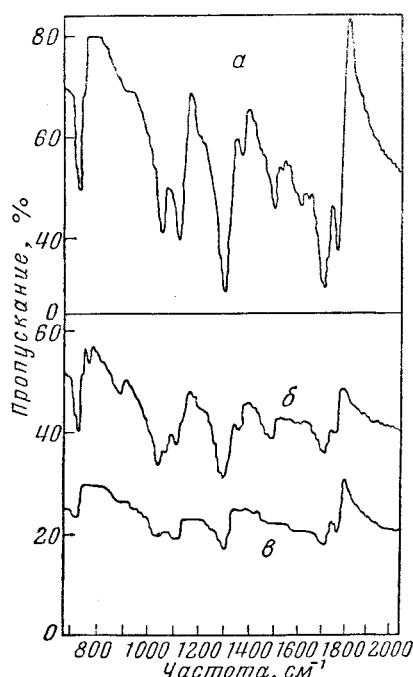


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры сopolимеров тетрацианбензола с фталонитрилом (см. табл. 2):  
а — образец 1; б — образец 5; в — образец 6

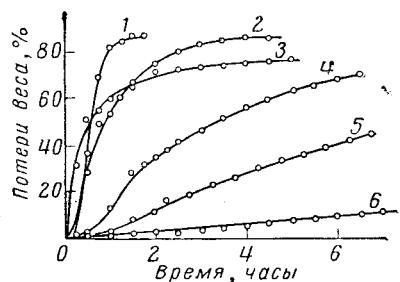


Рис. 3

Рис. 3. Потери веса (%) полифталоцианинов в зависимости от времени:  
1 — растворимая фракция ПФ ТЦБ,  $350^\circ$ ; 2 — сополимер ТЦБ с ФТСН (соотношение 1 : 2),  $350^\circ$ ; 3 — сополимер ТЦБ с ФТСН ( $Cu_2Cl_2$ ) не переосажденный,  $250^\circ$ ; 4 — нерастворимая фракция ПФ ТЦБ,  $300^\circ$ ; 5 — ПФ ТЦБ нерафракционированный,  $250^\circ$ ; 6 — сополимер ТЦБ с ФТСН (соотношение 2 : 1),  $300^\circ$

рактеристические частоты поглощения образцов сopolимеров ТЦБ с ФТСН, приведенные на рис. 2, а, б и в, свидетельствуют, как это имело место в случае ПФ ТЦБ (рис. 1, в), о наличии в образцах дополнительных к скелету мономерного фталоцианина полос поглощения, отвечающих кислородсодержащим группам, при отсутствии полос поглощения  $C \equiv N$ -группы.

Характерно, что возрастание содержания компоненты ТЦБ в сополимере приводит к увеличению фона поглощения на рис. 2, а, б и в от 70 до 25%; при этом полосы поглощения становятся более диффузными от рис. 2, а к рис. 2, в, что может свидетельствовать о возрастании спшивки в указанной последовательности. Сополимеры ТЦБ с ФТСН, будучи растворены в концентрированной серной кислоте, дают, как правило, низковязкостные растворы (табл. 2). Нерастворимый в кислоте ПФ / ТЦБ (табл. 1, № 7) отвечает, по-видимому, полимеру спитой структуры и пото-

му можно предполагать, что он представляет более высокомолекулярную часть синтезированного полифталоцианина.

Синтез и обработку продукта сополимеризации ТЦБ с ФТСН в присутствии однохлористой меди (табл. 2, опыт № 9) проводили в условиях, исключающих переосаждение из растворов в концентрированной серной кислоте, аналогично синтезу полифталоцианина меди 1,2,4,5-тетрацианбензола (ПФ ТЦБ). Из рассмотрения электрических свойств полифталоцианинов, приведенных в табл. 2, следует, что порядок величин удельной электропроводности сополимеров ТЦБ с ФТСН как бы повторяет ранее подмеченную закономерность влияния кислородсодержащих боковых групп полимерных фталоцианинов, существенно поникающих их электропроводность (табл. 2, опыты № 1—6, 7, 9 и 10).

При испытании термостойкости синтезированных полифталоцианинов выяснилось, что полимерный фталоцианин меди ТЦБ устойчив в вакууме при  $350^\circ$  и заметно деструктируется на воздухе при  $250^\circ$ . Масс-спектрометрическим анализом исследуемого образца было показано, что в температурном интервале  $250$ — $350^\circ$  выделяются лишь газы, адсорбированные из атмосферы; испытание термостойкости на воздухе в том же интервале температур показало, что в этих условиях идет термоокислительная деструкция, начинающаяся при  $250^\circ$  и завершающаяся распадом образца при  $300^\circ$  (рис. 3, кривая 5). Поведение ПФ ТЦБ в инертной среде аналогично поведению в вакууме: при повышении температуры в течение 6 час. до  $400^\circ$  сколько-нибудь заметной потери веса образца не наблюдается. Интересным представляется тот факт, что образцы полифталоцианинов, претерпевшие в процессе обработки омыление нитрильных групп, деструктируются на воздухе, как правило, при более высокой температуре, чем их нитрилодержащие аналоги (рис. 3, кривые 1, 4 и 5; 2, 6 и 3).

## Выводы

1. Синтезированы полимерные фталоцианины меди 1,2,4,5-тетрацианбензола и его сополимеры с фталонитрилом с величиной  $\sigma_{300^\circ\text{K}} = 10^{-5}$ — $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

2. Показано различие в поведении синтезированных полифталоцианинов в зависимости от методов обработки при испытании их на термостойкость.

3. Показано влияние боковых кислородсодержащих групп в полимерных фталоцианинах на их электропроводность.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VI 1963

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомолек. соед., **4**, 376, 1962.
2. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Л. П. Кузьева, Р. М. Асеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, **148**, 118, 1963.
3. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, О. А. Головина, Е. С. Докукина, М. М. Сахаров, Л. Г. Черкашина, Кинетика и катализ, **4**, 431, 1963.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Л. Г. Черкашина, А. И. Шерле, Chem. Pramysl, **13** (38), 601, 1963.
5. A. Epstein, B. S. Wildi, J. Chem. Phys., **32**, 324, 1960.
6. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., **5**, 1684, 1963.
7. D. N. Kendall, Analyt. Chem., **25**, 383, 1953.

# SYNTHESIS AND STUDY OF THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERIC PHTHALOCYANINES

*A. A. Berlin, L. G. Cherkashina, E. L. Frankevich, E. M. Balabanov,  
Yu. G. Aseev*

## S u m m a r y

This report is devoted to the synthesis and study of polymeric phthalocyanines formed as the result of the polycoordination of 1,2,4,5-tetracyanobenzene and its mixtures with phthalonitrile by interaction with powdered copper or its monochloride ( $Cu_2Cl_2$ ). The synthesis was carried out with the objective of elucidating the effect of the oxygen-containing groups and the branching of the molecular structure on the electrophysical properties of the polymers. It was shown that polymers synthesized from tetracyanobenzene possess an electroconductivity of  $\sigma_{300^\circ K} = 10^{-5} \cdot 10^{-2} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at  $E = 6-2 \text{ kcal/mole}$  as compared with the polyphthalocyanines from pyromelitic acid with  $\sigma_{300^\circ K} = 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at  $E = 4.2 \text{ kcal/mole}$ . The electroconductivity of tetracyanobenzene-phthalonitrile copolymers treated with  $H_2SO_4$ , accompanied by hydrolysis of the nitrile groups, is  $\sigma_{300^\circ K} = 10^{-5}$  and  $\sigma_{300^\circ K} = 10^{-2.6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  for reprecipitated and non-reprecipitated specimens, respectively. A study of the thermostability of the synthesized polyphthalocyanines showed that specimens of the polymer which during treatment underwent hydrolysis of the nitrile groups break down in air as a rule at higher temperature than the nitrile-containing analogs ( $300-350^\circ$  vs.  $250^\circ$ ).