

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

1965

№ 1

УДК 678.86

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНА С ПОРОШКООБРАЗНЫМИ МЕТАЛЛАМИ \*

*А. А. Берлин, А. И. Шерле, Г. В. Белова, О. М. Бореев*

Ранее сообщалось, что тетрацианэтilen (ТЦЭ) при взаимодействии с металлами или их солями образует полимерные хелатные соединения, по-видимому, азопорфиновой структуры, обладающие полупроводниковые и катализитическими свойствами [1—3]. Наряду с этим было установлено, что он способен также к гомополимеризации и сополимеризации с образованием термостойких полимеров с системой сопряжения [4]. В связи с этим представляло интерес выяснить условия образования и свойства полимерных комплексов ТЦЭ с порошкообразными металлами и сравнить структуры полученных полихелатов со структурой безметаллических полимеров.

### Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов были использованы ТЦЭ, полученный по [5] (т. пл. 199—199,5°), и порошкообразные металлы (меди, железо, магний, бронза) приблизительно одинаковой дисперсности. Из растворителей, обычно используемых для синтеза фталоцианинов, был выбран нитробензол, как наиболее инертный по отношению к ТЦЭ. Процесс поликоординации ТЦЭ проводили в токе аргона при 210° ( $\pm 5^\circ$ ) в течение 10 час. при молярном соотношении ТЦЭ: металл, равном 2:1, и ТЦЭ : нитробензол — 0,25 моль/л (3,2 г/100 мл); в некоторых опытах концентрацию ТЦЭ специально изменили. В ходе реакции из раствора выпадал осадок, который по окончании процесса отделяли, несколько раз промывали нитробензолом, спиртом, экстрагировали диметилформамидом в аппарате Сокслета, а затем, в случае реакции с железом или магнием, промывали 1,5%-ной соляной кислотой. Обработку соляной кислотой проводили до отрицательных реакций на ионы железа и магния. При взаимодействии ТЦЭ с медью или бронзой образующийся полимер растворяли в концентрированной серной кислоте и осаждали водой. Полимеры тщательно промывали водой от следов кислот до отрицательной реакции на  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$ , а затем высушивали при 200° и остаточном давлении  $10^{-3}$ — $10^{-4}$  мм.

Из оставшегося нитробензольного раствора дополнительным нагреванием или прибавлением эфира, метилового спирта или хлороформа можно было получить еще некоторое количество полимера того же состава, терявшего свою растворимость после высушивания (II фракция).

Все полученные комплексы представляют собой неплавкие порошкообразные вещества черного цвета, нерастворимые в обычных органических растворителях. Они на 90—95% растворяются в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , причем нерастворимая вначале фракция при длительном стоянии в кислоте набухала, резко увеличиваясь в объеме, и постепенно переходила в раствор.

Для выяснения влияния конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на полученные полимеры навеску комплекса растворяли в кислоте и раствор фильтровали через стеклянный фильтр № 4 на лед. При этом по мере прибавления раствора лед таял и выпадал хлопьевидный осадок полимера. Последующая нейтрализация раствора вплоть до pH 8—9 не приво-

\* 58-е сообщение из серии «Полимеры с системой сопряжения».

дила к получению каких-либо дополнительных веществ. Видимо, основная масса полимера высаживается сразу, уже при разбавлении кислоты до 40—50%. Вышавший осадок отделяли, промывали водой (контроль по  $\text{BaCl}_2$ ), высушивали и в некоторых случаях повторяли обработку несколько раз. Оказалось, что поведение полученных комплексов в кислоте различно. Если состав медных комплексов очень незначительно изменяется при действии на них конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то в случае магниевых комплексов каждое последующее растворение приводит к уменьшению количества металла в полимере, так что уже после троекратной обработки был получен почти безметаллический продукт.

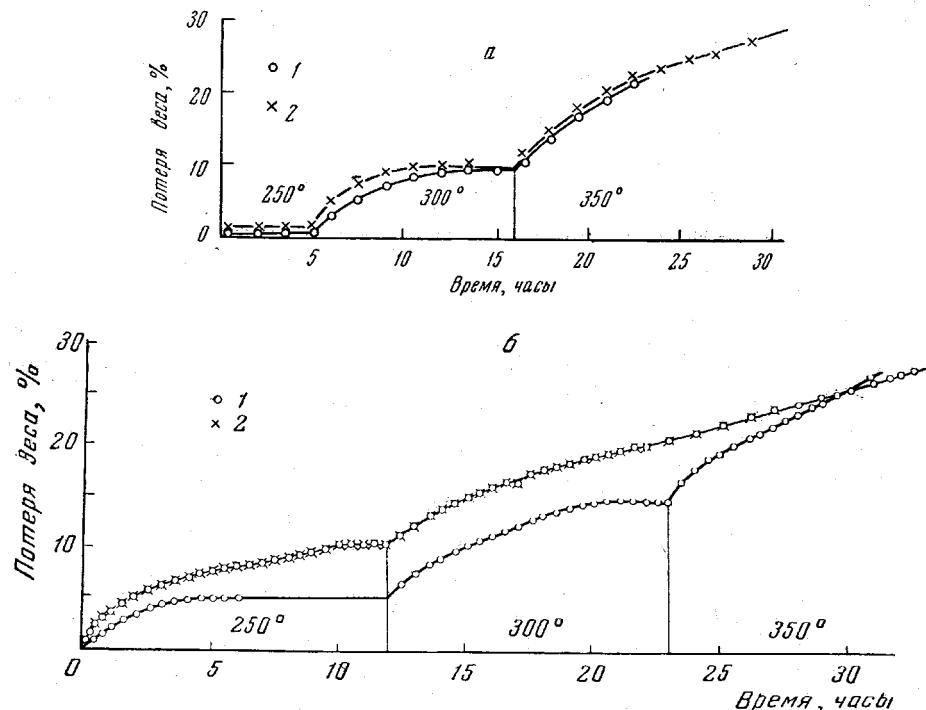


Рис. 1. Кривые распада: а — безметаллических полимеров ТЦЭ:

1 — полимер П, 2 — полимер Д

б — полимерных комплексов ТЦЭ:

1 — комплекс с магнием, 2 — комплекс с медью

Представляло интерес сравнить его состав и свойства с политетрафианетиленом (ПТЦЭ), синтезируемым из мономера в отсутствие металла. Для этого, в отличие от ранее описанной методики [4], мы провели полимеризацию ТЦЭ в нитробензоле при 210° в токе аргона в течение 10 час., т. е. в условиях поликоординации ТЦЭ. В процессе нагревания из раствора выпадал осадок черного цвета, который отделяли, промывали нитробензолом, спиртом и высушивали в вакууме. Из оставшегося нитробензольного раствора, так же как и в случае реакции с металлами, выделяли еще некоторое количество полимера, ничем, по существу, не отличающееся от первой фракции; выход I фракции составлял 20—25%, а общий выход — 58—60%.

Синтезируемый полимер представлял собой неплавкое порошкообразное вещество черного цвета, нерастворимое в обычных органических растворителях и лишь частично (25—30%) растворимое в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Зависимость приведенной вязкости от концентрации в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  носит прямолинейный характер, причем с увеличением концентрации отношение  $\eta / c$  уменьшается. Более подробная характеристика ПТЦЭ будет изложена в следующем сообщении, здесь же приводятся данные лишь с целью сравнения безметаллических полимеров, полученных прямой полимеризацией ТЦЭ (П) \* и сернокислотной обработкой полихелата магния (Д).

Полимер Д представляет собой порошкообразное вещество черного цвета, нерастворимое в обычных органических растворителях и весьма близкое по составу П (см. таблицу). Его ИК-спектр полностью совпадает со спектром полимера П. Как и

\* Для сравнения берется фракция, растворимая в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

металлические комплексы, оба они проявляют сильное неселективное поглощение в области  $750-1700 \text{ см}^{-1}$  и широкую полосу поглощения в области  $3100-3300 \text{ см}^{-1}$ . Масс-спектральное исследование продуктов, полученных при нагревании этих полимеров от  $150$  до  $600^\circ$ , показало, что они выделяют одни и те же вещества, а именно  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ .

Для всех полимеров сравнивали устойчивость к термоокислительной деструкции. Измерения проводили на автоматических термовесах АТВ-2 конструкции ИХФ АН

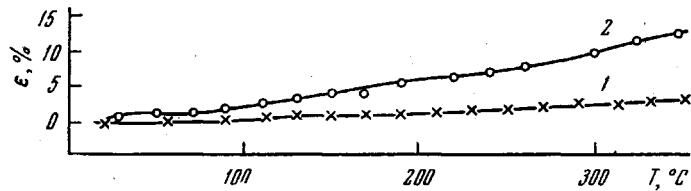


Рис. 2. Термомеханические кривые сжатия полимерных комплексов ТЦЭ:

1 — комплекс с магнием, I фракция; 2 — то же, II фракция

СССР. Навеска образца во всех случаях не превышала  $0,06 \text{ г}$ , потери веса замерялись с точностью  $1-2\%$  от величины навески. Каждый образец выдерживали при определенной температуре (начиная с  $200^\circ$ ) в течение  $1,5-2$  час. до тех пор, пока потери в весе отсутствовали, затем температуру повышали на  $50^\circ$ .

Кривые для всех исследуемых полимеров имеют идентичный характер: они показывают увеличение потерь в весе на начальном участке и последующее их замедление, что характерно для полимеров с системой сопряжения.

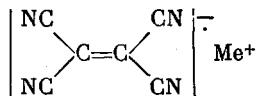
Как правило, все образцы начинают терять в весе уже при  $250^\circ$ ; однако эти потери незначительны и не связаны с деструкцией полимера, о чем свидетельствуют данные элементарного анализа. Так, для политетрагианэтиленида меди после прогрева при  $250^\circ$  на воздухе получено за вычетом воды (%): С 45,5; 45,3; Н 0,54, 0,48; N 35,3; 35,18; Cu 18,7; 18,95; вычислено для  $\text{C}_{12}\text{N}_8\text{Cu}$ : С 45,06; N 35,05; Cu 19,88.

По-видимому, при нагревании полимеров происходит отщепление концевых групп с упорядочением структуры. В результате исследования была установлена полная аналогия в термостабильности безметаллических полимеров II и Д (рис. 1, а). Последние по своей стойкости при нагревании на воздухе весьма близки к магниевым комплексам ТЦЭ. Наименее устойчивым оказался полимерный комплекс ТЦЭ с медью, видимо, из-за наличия переменновалентного металла (рис. 1, б).

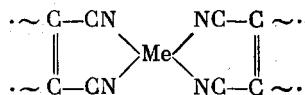
Термомеханические кривые сжатия, снятые на приборе Цейтлина [6] при постоянной удельной нагрузке на образец, равной  $4 \text{ кг}/\text{см}^2$ , имеют лишь незначительный подъем, связанный, видимо, с механическим разрушением образца. Вид кривых очень характерен для жестких, сильно спицких структур (рис. 2).

### Обсуждение результатов

Как известно [7], при взаимодействии ТЦЭ с металлами Вебстер и др. получили порошкообразные вещества черного цвета, которым авторы приписали структуру ион-радикальных солей:



Можно было допустить, что соединения, полученные нами, обладают аналогичной структурой. Однако экспериментальные данные полностью опровергают это допущение: при действии минеральных кислот эти соли разлагаются с выделением ТЦЭ и тетрагианэтана, чего не происходит в случае синтезированных нами комплексов. С другой стороны, можно было допустить образование хелатов следующего вида:



Однако в случае выделения из таких комплексов металла полимер должен был бы разрушиться. В отличие от этого, синтезированные нами полимеры ведут себя в конц.  $H_2SO_4$  так же, как фталоцианины [8]; одни из них (политетрацианид меди) устойчивы в сернокислотных растворах и могут быть выделены из них при разбавлении водой, другие (политетрацианид магния) при действии кислоты теряют металл, превращаясь в безметаллический продукт. Последний, как видно из вышеизложенного, по составу и основным свойствам аналогичен ПТЦЭ, синтезированному из мономерного ТЦЭ.

Как известно, безметаллические фталоцианины, полученные прямым синтезом из фталонитрила и сернокислотной обработкой натриевых и магниевых солей, оказываются абсолютно идентичными. Видимо, это полностью относится и к полимерным комплексам. Из таблицы видно, что полимеры по своему составу приближаются к порфиразиновой структуре I, хотя и с некоторыми отклонениями. Последнее обстоятельство, как мы думаем, связано с наличием большего числа омыленных концевых групп. Действительно, ИК-спектр ПТЦЭ до обработки  $H_2SO_4$  имеет интенсивный пик в области  $2210 \text{ cm}^{-1}$ , характерный для колебаний  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связей (рис. 3, а). Однако, если полимер обработать конц.  $H_2SO_4$ , то в его спектре этот максимум полностью отсутствует, что указывает на прошедший гидролиз нитрильных групп. Продуктами омыления в данном случае могут быть амидные, имидные, карбоксильные и даже гидроксильные группировки, характерные частоты которых находятся в той области ИК-спектров, где полимеры имеют сильный фон. Поэтому при помощи ИК-спектров их выявить не удается. Они обнаруживаются лишь косвенным путем, например, в продуктах деструкции. Ввиду того что точное соотношение омыленных групп пока не известно, возникает некоторое (правда незначительное) несоответствие между составом полученных продуктов и структурой I, рассчитанной без учета каких бы то ни было концевых групп.

Однако в тех случаях, когда удается избавиться от значительного числа этих группировок, состав полученного полимера полностью отвечает пор-

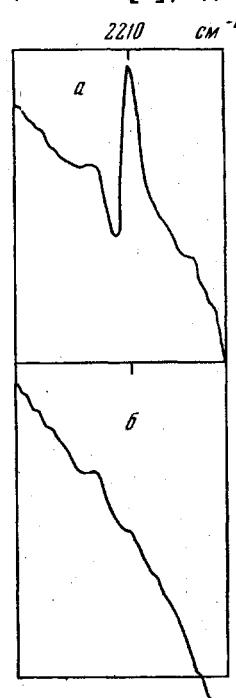


Рис. 3. ИК-спектры политетрациантилена:  
а — до сернокислотной обработки; б — после сернокислотной обработки

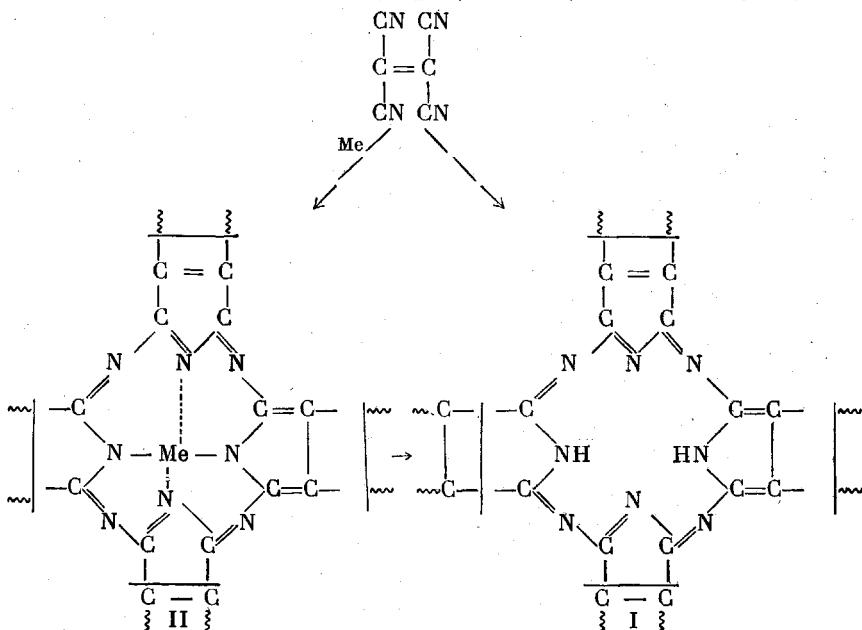
#### Состав и некоторые свойства безметаллических полимеров ТЦЭ

Шифр полимера	Состав, %			Концентрация спин/г	$E$ , ккал/моль	$\sigma_{300K^*}$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\sigma$	Температура разложения на воздухе, °C
	C	H	N					
П	54	2,09	33	$4,08 \cdot 10^{19}$	5,3	$10^{-4}$	$10^{-0,43}$	350
	54,5	2,11	32,7					
Д*	55	2,81	30,02	$2,66 \cdot 10^{19}$	5,9	$10^{-4}$	$10^{0,32}$	350
	54,8	2,6	30,1					
По расчету для $C_{12}N_8H_2$	55,82	0,78	43,4					

\* Анализ дан за вычетом 0,8% Mg.

фиразиновой структуре, что мы видели на примере политетрацианэтилена меди. В пользу порфиразиновой структуры полученных комплексов говорит также и тот факт, что близкие по строению ТЦЭ дифенилмалеинонитрил  $\text{NC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CN}$  и его производные в аналогичных условиях эксперимента образуют порфиразиновые структуры [9].

Основываясь на вышеизложенном, можно, по-видимому, изобразить исследованные нами процессы превращения ТЦЭ в виде следующей схемы:



Исследование механизма образования таких по сути неорганических полимерных порфиразинов, а также дальнейшему подтверждению предложенной схемы будут посвящены наши последующие сообщения.

Авторы выражают благодарность Е. Л. Франкевичу за измерение электропроводности и снятие масс-спектров и Ю. В. Киссину за снятие ИК-спектров полученных полимеров.

### Выводы

- Получены и охарактеризованы полимерные комплексы ТЦЭ с медью, железом, магнием, а также безметаллические полимеры ТЦЭ.
- Показано, что безметаллические полимеры, полученные полимеризацией ТЦЭ и сернокислотной обработкой магниевых комплексов ТЦЭ, облашают одинаковыми свойствами.
- Исследована термоокислительная деструкция политетрацианэтилена и полимерных комплексов ТЦЭ с металлами.
- На основании анализа полученных данных высказаны соображения в пользу порфиразиновой структуры синтезированных полимеров.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11 III 1964

### ЛИТЕРАТУРА

- А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, Высоко-молек. соед., 4, 860, 1962.
- А. А. Берлин, Л. И. Богуславский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. С. Шурмовская, Докл. АН СССР, 136, 1427, 1961.
- Л. И. Богуславский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 38, 1118, 1964.

4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, 140, 368, 1961.
  5. Т. Л. Cairus, R. A. Carboni, D. D. Coffman et al., J. Amer. Chem. Soc., 80, 2775, 1958.
  6. Б. Л. Цейтлин и др., Заводск. лаб., 22, 352, 1956.
  7. О. В. Webster, W. Mahler, R. E. Benson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3678, 1962.
  8. Б. Д. Березин, Ж. физ. химии, 36, 494, 1962; Ж. неорган. химии, 6, 2672, 1961.
  9. А. Н. Cook, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1937, 931.
- 

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYMERIC COMPLEXES  
FORMED IN THE REACTION OF TETRACYANETHYLENE  
WITH METAL POWDERS**

***A. A. Berlin, A. I. Sherle, G. V. Belova, O. M. Boreev***

Summary

Polymeric complexes of tetracyanethylene (TCE) with copper iron and magnesium and the non-metal polymer have been prepared and described. Non-metal polymers obtained by polymerization of TCE and by sulfuric acid treatment of the magnesium complexes of TCE possess the same properties. The thermooxidative degradation of the metal and non-metal polymers has been investigated. Analysis of the results has led to suggestions in favor of the porphyrazine structure of the polymers.