

УДК 541.64+678.01:53

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ  
НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИМЕРНЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ**

**Л. Г. Черкашина, А. А. Берлин**

В предыдущих сообщениях описывались синтез, электрофизические и катализитические свойства полимерных фталоцианинов меди [1—8]. Настоящая работа посвящена синтезу полифталоцианина магния, переходу от металлсодержащих полифталоцианинов к безметаллическим полимерам и сравнительному исследованию их электрофизическими свойств.

**Экспериментальная часть**

**Полимерный фталоцианин магния на основе 1,2,4,5-тетрацианбензола (ПФЦ Mg ТЦБ).** В ампулу емкостью 50 мл помещали тщательно растертую смесь 2 г 1,2,4,5-тетрацианбензола (т. пл. 265°), 0,125 г мочевины и 0,2 г пылевидного металлического магния. Нагревание смеси проводили в атмосфере аргона при температуре блока 300°. Через 18—20 час. продукт извлекали и в измельченном виде обрабатывали 0,5%-ной соляной кислотой (в опыте 1, табл. 1 использовали 5%-ную HCl) для удаления не вошедшего в реакцию металлического магния (качественная пробы на  $Mg^{++}$  с раствором  $Na_2HPO_4$ ). После тщательной промывки дистиллированной водой продукт сушили, экстрагировали пиридином и вакуумировали при  $300/10^{-2}-10^{-3}$  мм в течение 50 час. Для получения безметаллического, не содержащего  $Mg^{++}$  полимерного фталоцианина, часть продукта, полученного описанным выше способом, подвергали двукратной обработке концентрированной серной кислотой с последующим высаживанием на льду фракции, растворимой в кислоте. Нерастворимую при этом часть продукта отфильтровывали, обрабатывали аналогично описанному выше и исследовали далее как фракцию ПФЦ Mg, соответствующую полифталоцианину сплошной структуры. Характеристика и свойства полученного ПФЦ Mg, а также выделенных из него фракций приведены в табл. 1.

**Полимерный фталоцианин магния на основе пиромеллитовой кислоты (ПФЦ Mg ПМК).** Получали аналогично описанному выше, из 3 г пиromеллитовой кислоты (т. пл. 289—290°), 0,2 г металлического магния и 0,125 г мочевины.

В процессе обработки концентрированной серной кислотой выделена преимущественно растворимая фракция и лишь следы не растворимого в кислоте полифталоцианина. Данные элементарного анализа ПФЦ Mg ПМК приведены в табл. 1.

**Фталоцианин магния (ФЦ Mg).** Использованный в качестве эталона для сравнения с ПФЦ Mg фталоцианин магния (ФЦ Mg) получали на основе 3 г фталонитрила (т. пл. 139,8°), 0,3 г пылевидного металлического магния и 0,15 г мочевины. Синтез фталоцианина проводили в ампулах, заполненных аргоном, при 140—200° с общей продолжительностью нагревания 6 час. Содержимое ампулы — ярко-синий пек экстрагировали бензолом для удаления непрореагировавшего нитрила; для удаления металлического магния продукт обрабатывали 5%-ной соляной кислотой, промывали горячей дистиллированной водой, спиртом, эфиром и сушили при  $100/10^{-2}$  мм.

Для анализа использовали фталоцианин, очищенный сублимацией при  $10^{-5}$  мм (см. ниже).

Опыт №1.	Найдено, %: С 69,66; 69,78; Н 3,22; 3,27; N 21,27; 21,20; Mg 4,60; 4,44
Опыт №2.	Найдено, %: С 68,91; 68,82; Н 3,23; 3,23; N 20,96; 20,95; Mg 4,36; 4,37
Опыт №3*.	Найдено, %: С 68,38; 68,54; Н 3,43; 3,18; N 20,61; 20,50; Mg 4,45; 4,50
Опыт №4*.	Найдено, %: С 68,93; 68,95; Н 3,83; 2,69; N 21,23; 21,40; Mg 4,73; 4,73
$C_{32}H_{14}N_8Mg \cdot H_2O$ . Вычислено, %: С 69,3	H 3,3 N 20,2 Mg 4,4
$C_{32}H_{18}N_8Mg \cdot H_2O$ . Вычислено, %: С 69,0	H 3,6 N 20,1 Mg 4,3
$C_{32}H_{20}N_8Mg \cdot H_2O$ . Вычислено, %: С 68,9	H 3,9 N 20,1 Mg 4,3
$C_{32}H_{20}N_8Mg \cdot H_2O$ . Вычислено, %: С 67,1	H 3,5 N 19,6 Mg 4,2
$C_{32}H_{18}N_8Mg \cdot 2H_2O$ . Вычислено, %: С 66,9	H 3,9 N 19,6 Mg 4,2
$C_{32}H_{20}N_8Mg \cdot 2H_2O$ . Вычислено, %: С 66,7	H 4,1 N 19,4 Mg 4,1

\* Опыты № 3 и 4 проводили с металлическим магнием, активированным J<sub>2</sub>.

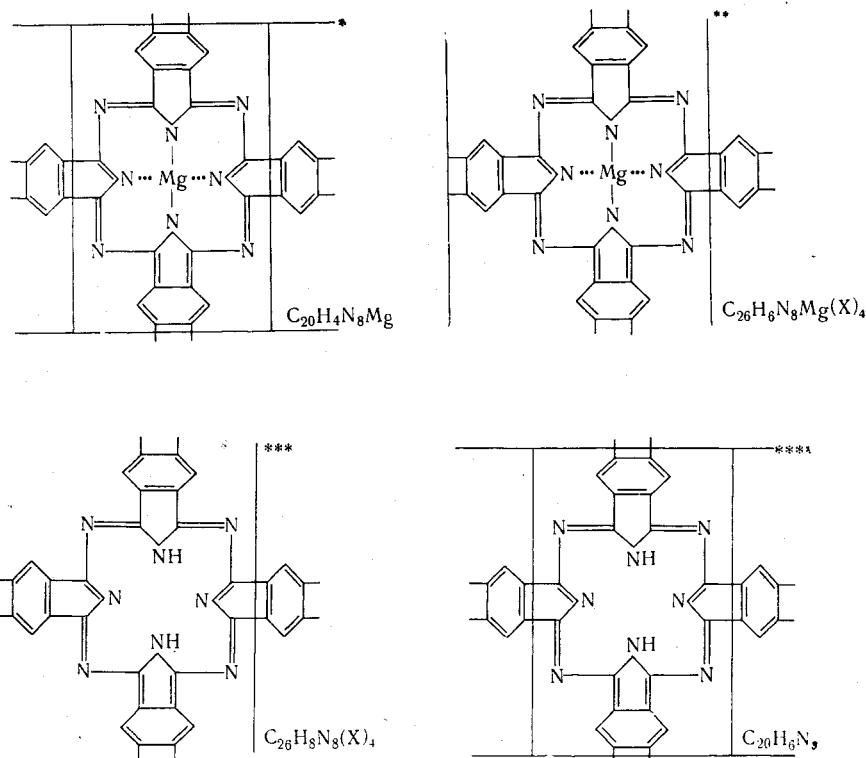
Таблица 1  
Элементарный состав полимерного фталоцианина магния (ПФЦ Mg)

№ п. п.	Полимерный фталоцианин	Характеристика образца	Элементарный состав, %					Примечание
			С	Н	N	Mg	O (по разности)	
1	ПФЦ Mg на основе ТЦБ (опыт 1) Найдено	Пористый пек сине-фиолетового цвета; после обработки в вакууме — темный порошок	55,82 55,59	2,51 2,49	25,94 25,88	3,34 3,10	12,5	Обработку образца производили 5%-ной HCl
	Вычислено для:							
2	$C_{20}H_8N_8Mg$ *		66,16	1,05	29,47	6,32		
3	$C_{26}H_6N_8Mg$ ** ( $CN$ ) <sub>4</sub>		64,52	1,07	30,11	4,32		
4	$C_{26}H_6N_8Mg (CONH_2)_4$		57,14	2,22	26,66	3,81	10,17	
5	$C_{26}H_6Mg (CONH_2)_3(CN)$	Темно-синий пек	58,84	1,95	27,45	3,92	7,84	
6	ПФЦ Mg на основе ПМК найдено		56,65 56,34	2,73 2,62	25,63 25,57	3,09 3,27	11,90 12,20	
7	ПФЦ Mg на основе ТЦБ (опыт 2) Найдено	Твердый пек черного цвета	62,83	1,65	29,56	3,69	2,27	Обработку образца производили 0,5%-ной HCl
8	То же (опыт 3) Найдено		62,64 (62,41)	1,68 1,99	29,47 29,60	3,57 3,82	2,64 2,44 2,18	
	Вычислено для:							
9	$[C_{26}H_6N_8Mg(CN)_4] \cdot H_2O$		62,50 56,86 56,93	1,38 1,58 1,61	29,16 19,36 19,70	4,16 — —	2,80 22,20 21,76	Обработку производили конц. $H_2SO_4$
10	Растворимая фракция ПФЦ Mg на основе ТЦБ (опыт 1) Вычислено для:	Темно-синий порошок						
11	$C_{26}H_8N_8^{***}(CO>O)_4$		56,65	1,11	15,55	—	26,86	
12	$C_{26}H_8N_8(CO>O)_8(CONH_2)$		57,23	1,44	18,35	—	22,98	
13	$C_{26}H_8N_8(CO>O)_2(CONH_2)_2$		57,83	1,81	21,08	—	19,28	
14	Растворимая фракция ПФЦ Mg на основе ПМК	То же	56,69 56,56	1,50 1,65	16,77 16,69	— —	25,04 25,10	То же
15	Растворимая фракция ПФЦ Mg на основе ТЦБ (опыт 2)	»	57,98 58,19	2,26 2,35	20,86 20,77	— —	18,90 18,69	»
16	Растворимая фракция ПФЦ Mg на основе ТБЦ (опыт 3)	»	57,52 57,62	2,24 2,29	21,70 21,94	— —	18,54 18,15	»
17	Нерастворимая фракция ТФЦ Mg на основе ТЦБ, опыт 2	Порошок черного цвета	63,22 63,17	1,78 1,81	29,13 29,28	0,73 0,88		
18	То же, опыт 3 Вычислено для:	То же	62,92 62,87	2,07 1,98	28,65 27,84	Следы 0,50		»
19	$C_{26}H_6N_8^{****}$		67,04	1,68	31,28	—		

Из сопоставления приведенных данных наиболее вероятная структура синтезированного фталоцианина магния отвечает моногидрату [9].

В трех опытах (табл. 1), проведенных с 1,2,4,5-тетрацианбензолом в качестве исходного компонента, в одном случае продукт подвергали обработке 5%-ной соляной кислотой, как это имело место при получении фталоцианина магния, в двух других — 0,5%-ной HCl. Последнее было вызвано тем обстоятельством, что полученный в первом опыте продукт, судя по элементарному составу, содержал 12,5% кислорода, вычисленного по разности (опыт № 1), что не укладывалось в возможном представлении об аналогии его структуры со структурой фталоцианина магния в виде полифталоцианина магния, содержащего связанную воду [9]. Пересчет элементарного состава продукта на бескислородный баланс (C 63,65; H 2,67; N 29,60; Mg 4,13) оказался близким, с одной стороны, ПФЦ Mg состава  $C_{26}H_6N_8Mg(CN)_4$ , а с другой — полифталоцианину спицкой структуры  $C_{20}H_4N_8Mg$  (ср. № 1 и 3—4). Возможность разделения полученного продукта на фракцию, растворимую в концентрированной серной кислоте (табл. 1, ср. № 10 и № 11—13) и на нерастворимый остаток, дает основание предполагать, что в условиях синтеза ПФЦ Mg образуются полимеры ленточной структуры, содержащие боковые полярные группы, обусловливающие их растворимость, и наряду с этим — полимеры паркетной структуры [1, 7, 8].

В основу расчета элементарного состава положены структуры \* — \*\*\*\*:



Полимерные фталоцианины магния ТБЦ, полученные в опытах 2 и 3 (табл. 1, ср. № 7—8 и 9), по своему составу оказались идентичны между собой и близки к теоретически рассчитанному составу для № 3 и 9 в табл. 1. Растворимые фракции этих полифталоцианинов (табл. 1, № 15 и 16), как выяснилось, соответствуют ПФЦ Mg ленточно-поясной структуры

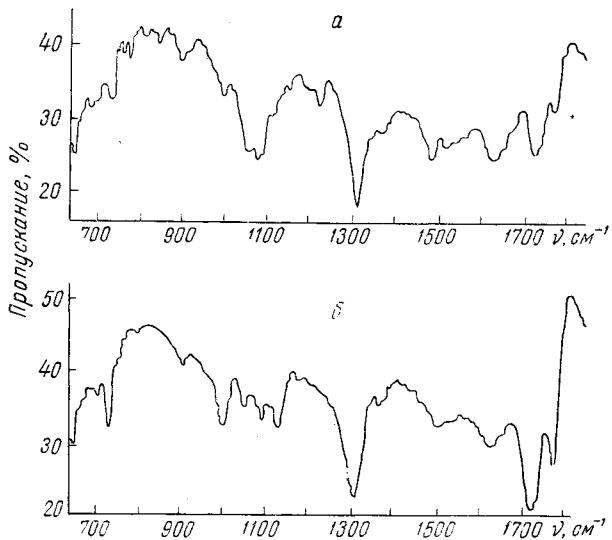


Рис. 1. ИК-спектры на NaCl: а — ПФЦ Mg ТЦБ (опыт 1), нерасфракционированный; б — растворимая фракция ПФТ Mg ТЦБ (опыт 1), полифталоцианин, не содержащий металла

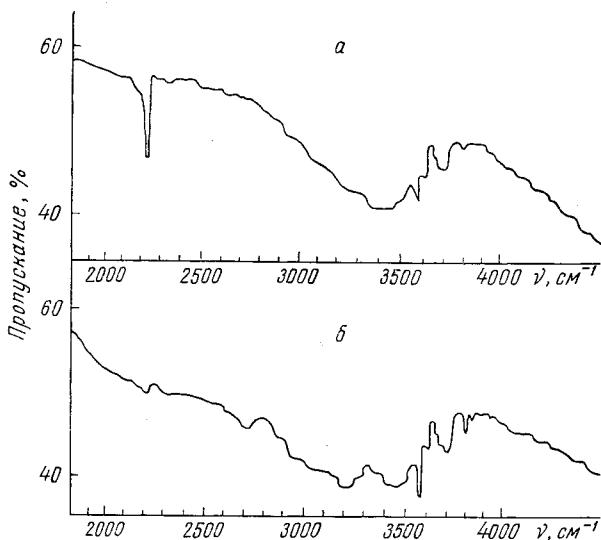


Рис. 2. Те же ИК-спектры, снятые на LiF

состава  $C_{26}H_8N_8(\text{CO} > \text{O})_2(\text{CONH}_2)_2$  (табл. 1, № 13), а нерастворимые отвечают исходным ПФЦ Mg ТЦБ (табл. 1, № 7, 8) за вычетом Mg, сохранившегося, по всей вероятности, в звене ПФЦ после контакта с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в десятых долях процента. Встречным синтезом ПФЦ Mg на основе пиromеллитовой кислоты был получен продукт (табл. 1, № 6), близко воспроизводящий ПФЦ Mg ТЦБ опыта 1, а растворимая часть его — соответствующие фракции ПФЦ Mg ТЦБ опытов 1—3.

Предположительно столь высокое содержание кислорода в продукте опыта 1 объяснялось тем, что процесс вымывания свободного  $Mg^{++}$

5 %-ной HCl, по-видимому, осложнялся частично идущим омылением, в какой-то мере затрагивающим периферические CN-группы [7]. Как известно [10], омыление ароматических нитрилов в мягких условиях дает в основном амид кислоты.

Из рис. 1 и 2 видно, что данные ИК-спектроскопии \* не исключают в рассмотренном случае (рис. 1, а) появления кислородсодержащих групп ( $\begin{array}{c} \text{---CO} \\ | \\ \text{---CO} \end{array} \text{---O}^{\text{---}}$ ,  $\text{---CONH}_2$ ), подтверждая наличие их полосами поглощения в области  $1790\text{---}1600\text{ cm}^{-1}$ .

Интенсивность этих полос наиболее ярко выражена в ИК-спектре полифталоцианина, не содержащего металла (рис. 1, б), появление в спектре которого обусловлено самим методом получения [7]. В коротковолновой области спектра ПФЦ Mg ТЦБ (рис. 2, а) остается интенсивной полоса поглощения при  $2228\text{ cm}^{-1}$ , относящаяся к колебаниям тройной связи  $\text{C}\equiv\text{N}$ ; вместе с тем обнаруживается слабая полоса поглощения при  $3560\text{ cm}^{-1}$ . В ИК-спектре растворимой фракции (рис. 2, б) резко уменьшается полоса поглощения при  $2228\text{ cm}^{-1}$ , а интенсивность полосы поглощения при  $3560\text{ cm}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям свободной группы OH карбоксила, заметно растет. ИК-спектр нерастворимой фракции ПФЦ Mg ТЦБ имеет фон поглощения и диффузные полосы поглощения, соответствующие, по-видимому, колебаниям ангидридных групп [7]. Спектр фталоцианина тетрацианбензола, не содержащего металла (растворимая фракция, рис. 2, б), отличается от спектров фталоцианинов с металлами наличием полос поглощения в области  $3350\text{---}3180\text{ cm}^{-1}$  и рядом других особенностей (рис. 1 и 3), хорошо согласующихся с ИК-спектром фталоцианина, не содержащего металла [11, 12].

Таблица 2

Электрические свойства полимерных фталоцианинов и их мономерных аналогов

№ п.п.	Образец	Электрические свойства		
		$\lg \sigma_{300^\circ\text{K}},$ $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$\lg \sigma_5,$ $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$	$E,$ $\text{nkal/mol}^\circ$
1	ПФЦ Mg ТЦБ (нерасфракционированный)	-7,3	-2,1	7,1
2	Растворимая фракция ПФЦ Mg ТЦБ	-9,6	-1,24	11,6
3	Нерастворимая фракция ПФЦ Mg ТЦБ	-8,16	-2,72	7,5
4	Фталоцианин Mg [14]	--	--	19,25
5	Фталоцианин, не содержащий металла *	-15	--	--
6	То же [16]	-14	--	--
7	» [17, 18]	--	-5,0	28,9
8	ПФЦ Cu ТЦБ (нерасфракционированный) [7]	-3,61	-1,07	3,5
9	Фталоцианин Cu [7]	-12	--	--
10	То же [19]	-15,3	-4,0	31,28

\* Синтез фталоцианина, не содержащего металла, проводили по прописи [15] с 70 %-ным выходом продукта, соответствующего фталоцианину, не содержащему металла.

Найдено, %: C 74,65; 74,63 H 3,49 3,45 N 21,79 21,70.

$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$ . Вычислено, %: C 74,72; H 3,50 N 21,78.

Характерно, что спектры синтезированных полифталоцианинов (рис. 1) имеют общие полосы поглощения, присущие скелету «мономерных» фталоцианинов Mg, Cu (рис. 4, а и б), положение которых практи-

\* ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 (призмы из NaCl и LiF); образцы готовили в виде таблеток с KBr.

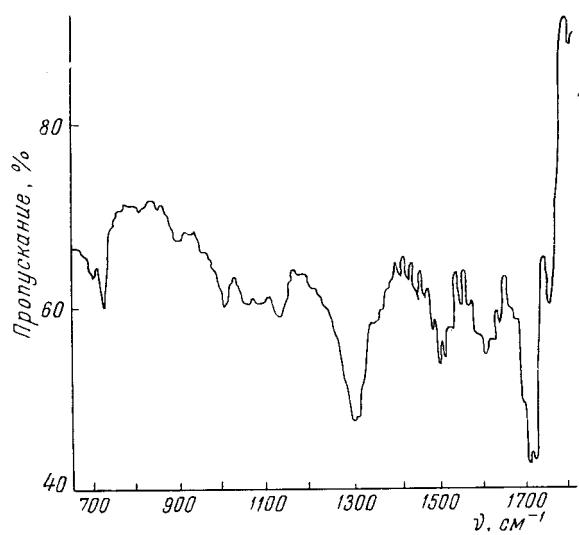


Рис. 3. ИК-спектр растворимой фракции ПФЦ  $\text{Mg}$ -ТЦБ (опыт 2), полифталоцианин, не содержащий металла

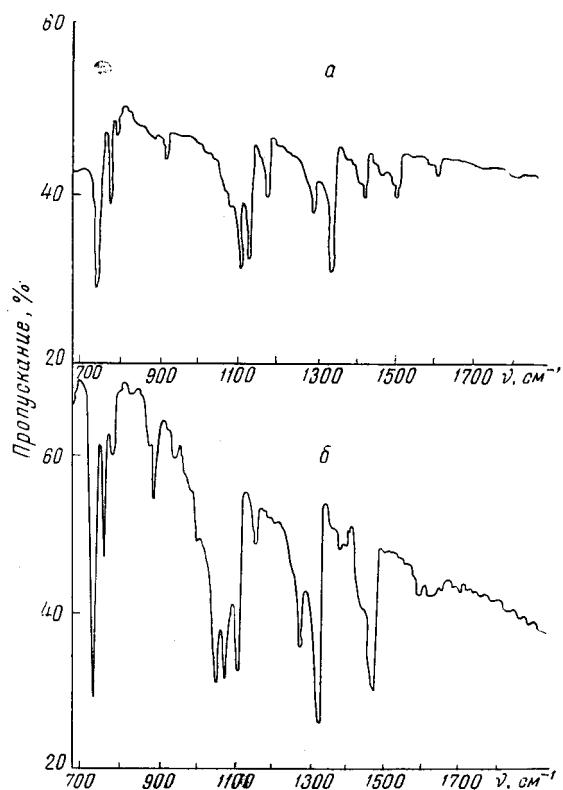


Рис. 4. ИК-спектры: *a* — Фталоцианин меди (мономер); *б* — фталоцианин магния (мопомер)

чески не меняется при переходе к полимерному фталоцианину. Как и следовало ожидать, возмущение, которое испытывает вся система сопряженных связей молекулы фталоцианина при комплексообразовании с металлом, и которое, как было установлено [11], мало зависит от природы металла, в случае полимерных фталоцианинов, содержащих фталоцианиновые циклы и цепи сопряжения, становится настолько значительным, что уже не позволяет выявить влияние металла на скелет фталоцианина в целом [13].

**Исследование электрических свойств.** Измерения электрических свойств производили на порошках фталоцианинов (табл. 2), заключенных в капилляр, в сравнительно неглубоком вакууме при  $300^{\circ}/10^{-3}$  мм. Такие условия измерения обеспечивали получение величин  $\sigma_{300^{\circ} \text{ K}}$ ,  $\sigma_0$  и  $E$ , сравнимых с результатами для полимерных фталоцианинов меди на первоначальной стадии их изучения [1].

В табл. 2 приведены результаты измерения электропроводности синтезированных полифталоцианинов магния и ранее изученных полифталоцианинов меди, с одной стороны, и их «мономерных» аналогов, с другой. Из данных табл. 2 вытекает, что образцы полифталоцианинов, содержащие координационно связанный атом металла, обладают более высокой проводимостью, чем свободный от металла полифталоцианин (растворимая фракция ПФЦ Mg ТЦБ, табл. 2, № 2). В свою очередь ПФЦ, не содержащий металла, показывает величину  $\sigma_{300^{\circ} \text{ K}}$ , намного превышающую таковую (очевидно, за счет развитой системы сопряжения) для мономерного фталоцианина, не содержащего металла (табл. 2, ср. № 2 и 6). Вступление в звено не содержащего металла полифталоцианина иона металла кovalентного характера сопровождается образованием четырех  $\sigma$ -связей центрального иона; одновременное присутствие  $\sigma$  и  $\pi$ -связей вызывает перераспределение электронной плотности между макрокольцом и орбитами центрального иона по всей цепи сопряжения [19].

При испытании термостойкости синтезированных полимерных фталоцианинов магния выяснилось, что ПФЦ Mg ТЦБ сравнительно более устойчив на воздухе, чем ПФЦ Cu ТЦБ и ПМК: заметная деструкция образцов на воздухе начинается лишь после 10-часовой выдержки при  $400^{\circ}$  (рис. 5, кривые 1—3).

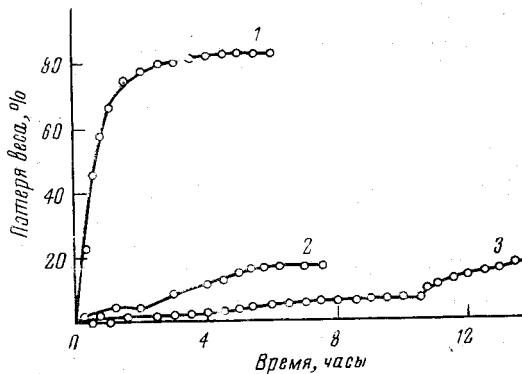


Рис. 5. Потеря веса полифталоцианинов в зависимости от времени: 1 — ПФЦ Cu ПМК,  $300^{\circ}$ ; 2 — ПФЦ Cu ТЦБ, нерасфракционированный,  $250^{\circ}$ ; 3 — ПФЦ Mg ТЦБ (опыт 2), нерасфракционированный,  $400^{\circ}$ .

## Выводы

1. Синтезирован полимерный фталоцианин магния 1,2,4,5-тетрацианобензола и его аналог, не содержащий металла. ИК-спектроскопией подтверждена фталоцианиновая структура полученных соединений.

2. Данные элементарного анализа, растворимости и ИК-спектроскопии позволяют предполагать существование полимерного фталоцианина магния в виде линейной и паркетно-плоскостной структур.

3. Электропроводность синтезированного полимерного фталоцианина магния, измеренная в порошках, составляет  $\sigma_{300^{\circ} \text{ K}} = 10^{-7} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при

энергии активации 7 ккал/моль, что на два-три порядка выше аналогичных показателей для полифталоцианина, не содержащего металла, и приблизительно на четыре порядка ниже таковых для полимерных фталоцианинов меди.

4. Установлено, что синтезированный полимерный фталоцианин магния более термостабилен, чем ранее изученные полимерные фталоцианины меди. Начало термического распада образца отмечено при 400°.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
6 IV 1965

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. И. Балабанов, Высокомолек. соед., 4, 376, 1962.
2. С. З. Рогинский, А. А. Берлин, Л. Н. Куцева, 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, Н. 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. Prumysl, 13 (38), 601, 1963.
5. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 5, 1684, 1963.
6. Е. Л. Франкевич, Л. И. Бушева, Е. И. Балабанов, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., 6, 1028, 1964.
7. А. А. Берлин, Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Е. И. Балабанов, Ю. Г. Асеев, Высокомолек. соед., 6, 832, 1964.
8. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, И. В. Ерёмина, Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 5, 1264, 1965.
9. R. Linstead, A. Lowe, J. Chem. Soc., 1934, 1022.
10. К. Брауэр, Анализ органических соединений, Изд. иностран. лит., 1953, стр. 298.
11. А. Н. Сидоров, А. Н. Теренин, Докл. АН СССР, 104, 575, 1955.
12. C.G. Cannon, G. B. Sutherland, Spectrochim. Acta, 4, 373, 1951.
13. S. A. Ehrardt, Analyt. Chem., 25, 390, 1953, D. N. Kendall, ibid., 25, 382, 1953.
14. А. Г. Вартаниян, Ж. физ. химии, 22, 769, 1948.
15. В. Ф. Бородкин, Р. П. Смирнов, Изв. вузов СССР, Химия и химич. технол., 1961, 287.
16. P. Day, G. Scragg, R. J. P. Williams, Nature, 197, 589, 1963.
17. D. D. Eley, Nature, 162, 819, 1948.
18. W. Felmayer, J. Wolf, J. Electrochem. Soc., 105, 141, 1958.
19. Б. Д. Бerezin, Изв. вузов СССР, Химия и химич. технол., 1961, 45.

---

## SYNTHESIS AND STUDY OF SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERIC PHTALOCYANINES

*L. G. Cherkashina, A. A. Berlin*

### Summary

The present paper in continuation in series of works on synthesis of polyphthalocyanines with chemically different metal bonds in units and it has the purpose to study the physico-chemical properties. Polyphthalocyanine of Mg and 1,2,4,5-tetracyanobenzene and its analog without metal were synthesized. The structure of the compounds prepared was corroborated with IR-spectroscopy. On the basis of elementary analysis, solubility and IR-spectroscopy data linear and parquet-plane structure of magnesium polyphthalocyanine was proposed. The electro-physical properties of polyphthalocyanines obtained were compared with ones of the previously studied polymeric and monomeric analogs.