

УДК 66.095.26:678.745

**О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ТЕТРАЦИАНЭТИЛЕНА**

***A. A. Берлин, А. И. Шерле, В. В. Кузина,
Г. В. Фомин***

Ранее сообщалось, что при взаимодействии тетрацианэтилена (ТЦЭ) с порошкообразными металлами или их солями при 200—210° образуются полимерные хелатные соединения, предположительно азопорфиновой структуры [1, 2]. Аналогичную структуру приписывали и безметаллическим полимерам, полученным прямой полимеризацией ТЦЭ [3].

В настоящей работе будут рассмотрены некоторые факторы, влияющие на ход полимеризации ТЦЭ с целью выяснения общей схемы процесса.

Полимеризацию ТЦЭ проводили в растворе, расплаве и парах мономера в течение от 0,5 до 30 час. при температурах от 180 до 275°.

В качестве комплексообразователей использовали металлы, взятые в виде фольги или порошка, а также их соли. По окончании процесса полимеры очищали от невступивших в реакцию реагентов, а затем нагревали в вакууме (10^{-3} — 10^{-4} мм) при температуре их получения.

Проведенными экспериментами установлено, что образование полимера как с атомом металла, так и без него, происходит только при наличии в системе некоторого инициатора. Так, с тщательно очищенными и высушенными реагентами реакция практически не имела места. Стоило ввести в систему 1—2 мол. % воды как начинался процесс. При этом скорость реакции, начиная с некоторого промежутка времени, уменьшалась, и к тому моменту, когда вся имеющаяся в системе влага полностью израсходовалась, процесс практически прекращался, хотя концентрация мономера была еще значительна, и он мог быть выделен без изменения (рис. 1). Увеличение концентрации влаги или прибавление в систему аммиака, фенола и некоторых других веществ повышали выход продукта (рис. 1, табл. 1). Оптимальное количество влаги, используемое в процессе, составляло 8—10 мол. %.

Таблица 1
Влияние добавок некоторых соединений на выход полимеров ТЦЭ при наличии в системе 8—10 мол. % H_2O

(Синтез нагреванием раствора ТЦЭ в нитробензоле при 210° в течение 10 час.)

Название полимера*	Добавляемое вещество, мол. %	Выход, %
ПТЦЭ _{Cu}	—	8,7
ПТЦЭ _{Cu}	Мочевина, 0,1	37,3
ПТЦЭ _{Mg}	—	13,6
ПТЦЭ _{Mg}	Молибдат аммония, 1	22,4
ПТЦЭ _{Mg}	Фенол, 1	34,5
ПТЦЭ _{Mg}	Мочевина, 1	39,8

* Здесь и в дальнейшем ПТЦЭ — безметаллический полимер ТЦЭ, ПТЦЭ_{Cu}, ПТЦЭ_{Mg} — полимерные комплексы ТЦЭ с медью и магнием соответственно.

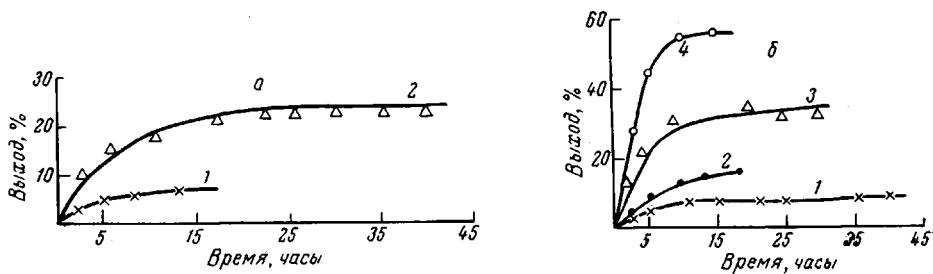


Рис. 1. Зависимость выхода PTCE_{Mg} (а) и PTCE (б) от продолжительности процесса при различных добавках мочевины (моль. %):
 1 — без добавок, 2 — 0,1, 3 — 1,5, 4 — 25
 Синтез в расплаве мономера, 255° , $[\text{H}_2\text{O}] \leqslant 8$ моль. %

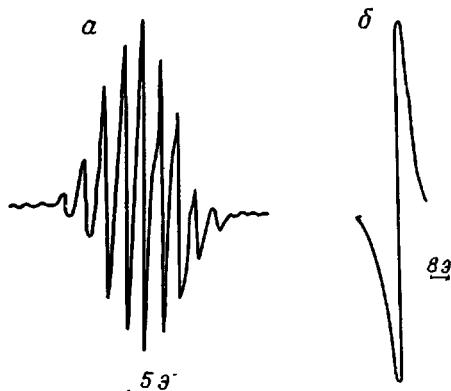


Рис. 2. Спектры ЭПР, снятые при полимеризации ТЦЭ в растворе:
 а — при комнатной температуре, б — после нагревания раствора до 190–200°

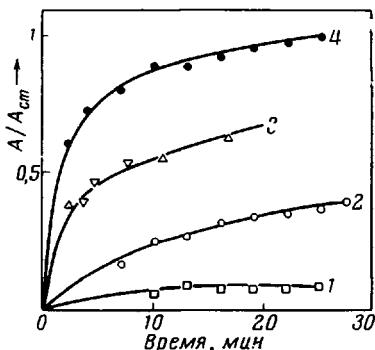


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость роста интенсивности сигнала ЭПР (в условных единицах) от времени при различных добавках (полимеризация в растворе в нитробензоле в присутствии 10 моль. % H_2O при 190°):

1 — без добавок, 2 — 1 н. NH_4OH , 3 — 3 вес. % мочевины, 4 — 3 вес. % KOH

Рис. 4. Зависимость выхода (1) PTCE_{Mg} и содержания в нем металла (2) от продолжительности процесса; синтез в растворе в нитробензоле, 10 моль. % H_2O



Рис. 4

В работе [4] показано, что ТЦЭ под действием воды при комнатной температуре переходит в анион-радикал ТЦЭ⁻. Аналогичные реакции могут протекать и с другими донорами электронов, инициирующими процесс полимеризации.

Естественно было ожидать образования ТЦЭ⁻ и в случае полимеризации ТЦЭ. Действительно, исследование сигнала ЭПР реакционного раствора при комнатной температуре показало наличие сверхтонкой структуры (СТС), состоящей из девяти линий и совпадающей со спектром ТЦЭ⁻ (рис. 2).

При нагревании, сопровождаемом углублением окраски раствора от желтой до темно-коричневой и выпаданием седимента полимера, наблюдалось изменение сигнала ЭПР: вместо СТС возникал одиночный синглет, иден-

Таблица 2

Влияние продолжительности и температуры реакции на выход и некоторые свойства ПТЦЭ_m и ПТЦЭ

Способ получения	Температура, °С	Продолжительность реакции, часы	Выход полимера, %	Количество фракции, растворимой в диметилсульфоксиде	Состав, %				ЭПР		
					С	Н	Н ₂	Ме	[η] · 10 ² , д _{47/25}	ширина, э	спин/с
В расплаве мономера с металлическим магнием, H ₂ O ≈ 8 мол. %, мочевины 0,1 мол. %	250	0,8	5	90	—	—	—	—	—	—	—
		1,5	13	85	—	—	—	—	—	—	1,8 · 10 ¹⁸
		5,0	15	70	—	—	—	—	—	—	2,1 · 10 ¹⁸
		17,0	21	—	53,5	0,88	44,6	0,84	—	6,4	4,6 · 10 ¹⁸
		22,0	23	55	53,7	0,93	44,2	1,15	—	6,8	2,1 · 10 ¹⁹
		39	24	—	53,01	0,34	45,1	1,36	—	—	5,7 · 10 ¹⁹
В расплаве мономера, H ₂ O ≈ 8 мол. %, мочевины 0,1 мол. %	275	5,0	8	—	52,95	0,57	44,8	1,40	—	2,7	—
		10,0	10	—	55,1	1,07	43,4	—	4,4	6,8	8,4 · 10 ¹⁸
		15,0	12	—	55,3	0,95	43,2	—	9,2	6,8	3,2 · 10 ¹⁹

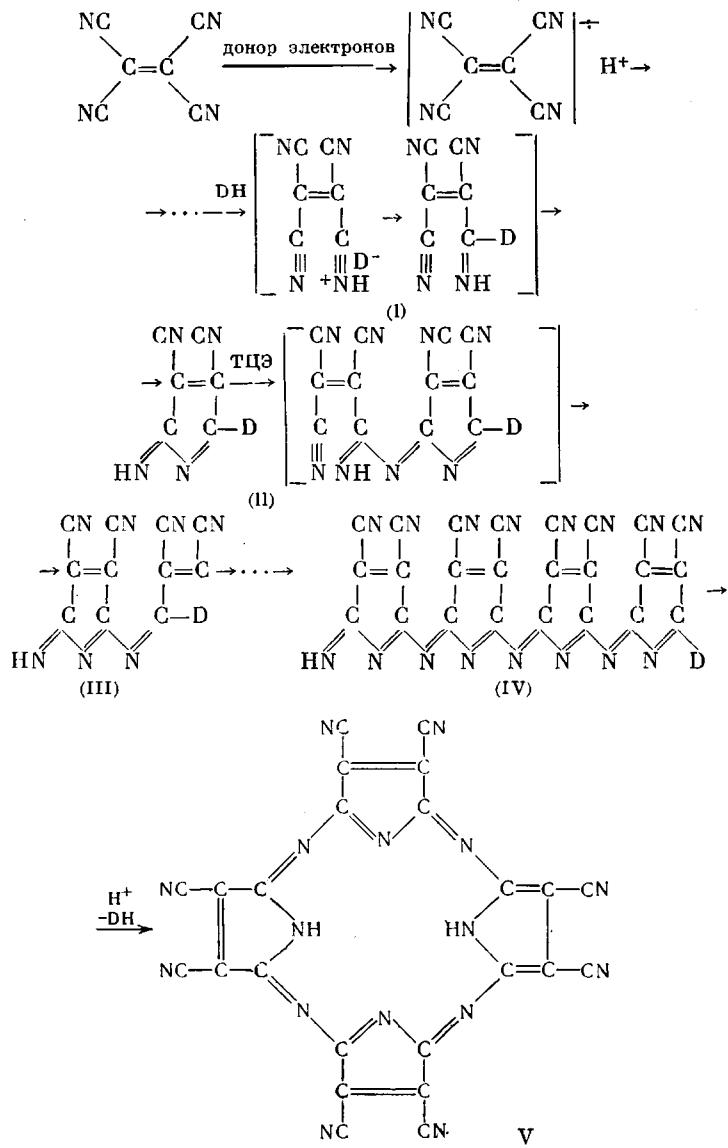
тичный полученному для полимеров ТЦЭ (рис. 2, б). С течением времени интенсивность этого сигнала увеличивалась с одновременным ростом молекулярного веса образующихся соединений (табл. 2).

Обращает на себя внимание тот факт, что прибавление в реакционную смесь агентов, способствующих увеличению скорости образования ТЦЭ⁻ приводит к увеличению скорости роста интенсивности сигнала ЭПР полимерных соединений, что связано с ростом скорости полимеризации ТЦЭ (рис. 3).

Следует заметить, что при взаимодействии ТЦЭ с металлами также образуются ион-радикальные соединения (ТЦЭ⁻/Ме⁺). Однако при отсутствии в системе влаги полимеризация мономера не наблюдается. Таким образом, возникновение ион-радикалов в системе является, по-видимому, необходимым, но недостаточным условием протекания процесса. Для возникновения активных центров полимеризации необходимы, очевидно, вторичные реакции ион-радикалов (например, реакции протонизации, диспропорционирования, присоединения ОН⁻ и др.) *, способствующие возникновению в системе некоторых промежуточных соединений, например, типа II (см. схему). Последние, являясь своеобразными переносчиками протона,

* О возможности образования ОН⁻ в данной системе см. [4].

могут способствовать переходу к димеру III.



Рост цепи полимера может происходить в результате миграции подвижного водорода димера на молекулу мономера с образованием тримера и далее тетрамера IV. Вследствие выигрыша энергии, получаемого при возникновении макрокольца азопорфина, процесс сопровождается, по-видимому, циклизацией с выделением молекулы нуклеофильного инициатора, подобно тому, как это происходит при синтезе мономерного фталоцианина [5]. Аналогичные процессы протекают и по другим нитрильным группам с образованием пространственных сетчатых структур.

Обрыв цепи происходит, вероятно, в результате уменьшения активности реакционного центра в процессе роста макромолекулы.

При проведении реакции с солями металлов два подвижных атома водорода иминогрупп макрокольца обмениваются на металл, давая полимерный комплекс с металлом. Возможность такого взаимодействия в случае полимеров ТЦЭ была продемонстрирована при введении металла в ПТЦЭ при его обработке различными солями, а также получением ПТЦЭ_{Си},

ПТЦЭ_{Mg}, ПТЦЭ_{Fe} и др. при взаимодействии ТЦЭ с солями металлов, например ацетилацетоатами [1].

В этом случае, когда в качестве комплексообразователей используют металл, взятый в виде фольги или порошка, имеет место образование анион-радикальной соли ТЦЭ⁻Ме⁺ [6], по-видимому, участвующей в реакции обмена с безметаллическим полипорфиразином, что подтверждается образованием полимерного комплекса ТЦЭ с медью из ТЦЭ и анион-радикальной соли (ТЦЭ⁻Сu⁺) [7].

Синтез полихелатных соединений реакцией обмена полимера и соли металла описан во многих работах.

Отличительной особенностью изучаемой реакции является то, что внедрение металла происходит не в готовый полимер, а уже на ранних стадиях его образования по мере роста макромолекулы. Действительно, низкомолекулярные фракции ПТЦЭ_{Cu} и ПТЦЭ_{Mg}, выделенные из нитробензольного раствора при 15–20°, содержат химически связанный металл (Cu – 10–12%, Mg – 7–3%).

Прогрев этих фракций приводит к полихелатным соединениям, идентичным тем, которые выделяют по мере протекания реакции. Аналогичный эффект (в смысле состава и свойств полимера) получают при дополнительном нагревании раствора. По-видимому, в процессе роста цепи полимера в растворе или расплаве ТЦЭ имеет место взаимодействие «еще недостроенных» макромолекул с солями металлов с образованием металлических комплексов. По достижении определенного молекулярного веса полимеры выпадают в осадок.

Как и в случае образования безметаллического полимера, процесс идет во времени, с увеличением которого растет не только молекулярный вес, интенсивность сигнала ЭПР и выход продукта, но и содержание в нем металла (рис. 4).

Частичное заполнение «окон» молекулы полипорфиразина металлом может происходить и в твердой фазе (по месту контакта полимера с ионами металла), однако, в основном хелатирование происходит в жидкой фазе.

Полимеризация ТЦЭ в парах на поверхностях металлов протекает, очевидно, аналогичным образом. Следует лишь иметь в виду, что в этом случае особую роль приобретают процессы диффузии мономера и ионов металла сквозь полимерную пленку, образующуюся по мере протекания процесса.

Таким образом, независимо от агрегатного состояния мономера полимеризация ТЦЭ — сложный многостадийный процесс, включающий в себя образование ион-радикальных структур, их вторичные реакции, реакции роста макромолекул, циклизации и т. д.. Образование полимерных хелатных соединений сопровождается реакцией обмена растущего полимера с солями металлов.

Процесс образования азопорфиновых соединений крайне сложен. В литературе нет полной ясности даже в отношении механизма образования мономерных фталоцианинов. Тем более процесс усложняется при переходе к полимерным азопорфинам. Что касается данной реакции, то трудности ее изучения связаны, кроме того, с высокой активностью исходного мономера.

В связи с этим описанную часть работы следует рассматривать лишь как предварительные исследования, проведенные с целью выяснения общей схемы реакции. Это есть не что иное, как рабочая гипотеза, частично нашедшая свое подтверждение проведенными экспериментами.

Выводы

1. Исследованы некоторые факторы (продолжительность реакции, наличие инициатора и др.), влияющие на ход полимеризации тетрацианэтена (ТЦЭ).

2. Показано, что полимеризация ТЦЭ протекает только при наличии в системе инициаторов, способствующих образованию при комнатной температуре ион-радикальных структур.

3. Обнаружено, что образование полимерных хелатных соединений ТЦЭ происходит путем реакции обмена соли металла с растущей молекулой безметаллического полипорфирина.

4. Предложена гипотетическая схема полимеризации ТЦЭ.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, Высокомолек. соед., 4, 860, 1962.
2. Л. И. Богусловский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Ж. физ. химии, 38, 1118, 1964.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, 140, 368, 1961.
4. Г. В. Фомин, Л. А. Блюменфельд, Б. И. Сухоруков, Докл. АН СССР, 157, 1199, 1963.
5. F. Baumann, B. Bienert et al, Angew. Chem., 68, 433, 1956.
6. O. W. Webster, W. Mahler, R. E. Bewson, J. Amer. Chem. Soc., 84, 3678, 1962.
7. А. И. Шерле, Ю. Г. Асеев, Е. Л. Франкевич, А. А. Берлин и др., Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1132.

POSSIBLE MECHANISM OF POLYMERIZATION OF TETRACYANETHYLENE

A. A. Berlin, A. I. Sherle, V. V. Kuzina, G. V. Fomin

Summary

Role of some factors such as time of the reaction, initiator etc. in TCE polymerization is studied. TCE polymerization is complicated multistages process involving rising of ion-radicals, their secondary reactions, propagation and cyclization reactions and so on. Forming of polymeric chelate products of TCE is accompanied by exchange reaction of propagating molecule of metal-free polyporphirine with metal salts. Hypothetic reaction scheme is proposed.
