

УДК 541.64 : 536.4

О ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ АЗАПОРФИНОВ

А. А. Берлин, Г. В. Белова, А. И. Шерле

Ранее сообщалось, что полимеры с системой сопряжения, полученные на основе тетрацианэтилена (ТЦЭ), достаточно устойчивы к термоокислительной деструкции на воздухе [1]. Имеются также указания [2] относительно высокой термической стабильности фталоцианинов, которые являются модельными соединениями полимерных азапорфинов, синтезированных из тетрацианбензола (ТЦБ), что дает основание ожидать высокой термостабильности и у полимерных продуктов.

Представляло интерес сравнить термостабильность безметаллических полимеров и полимерных комплексов с металлами на основе ТЦБ и ТЦЭ

Таблица 1

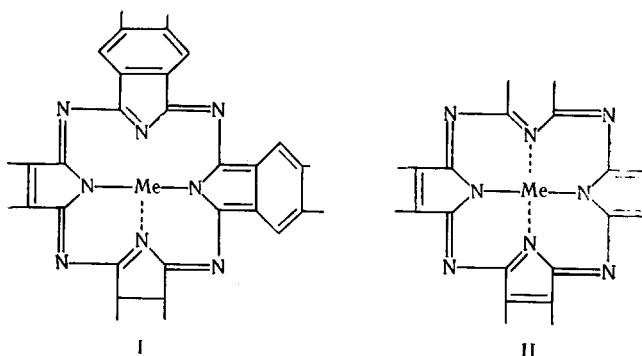
Элементарный состав полимеров и полимерных комплексов на основе ТЦЭ и ТЦБ, продуктов их термообработки и ОФП_{Cu}

Полимер	Условия термообработки или синтеза	Элементарный состав, % **			
		C	H	N	металл
ПТЦЭ	Исходный, получен в расплаве	48,48	2,42	38,43	—
	Вакуум, 500° *	51,63	1,63	36,25	—
ПТЦЭ _{Cu}	Вакуум, 800° *	63,75	1,19	26,12	—
	Исходный, получен в парах мономера при 250°	41,64	2,15	29,47	18,33
AA _{Mg} ТЦЭ	Вакуум, 800° *	36,80	0,11	21,07	40,84
	Исходный	47,84	4,88	22,60	2,36
AA _{Cu} ТЦЭ	»	52,80	3,45	20,72	12,45
	»	65,92	1,87	26,96	—
ПТЦБ	Вакуум, 500° *	66,15	1,84	27,01	—
	Вакуум, 800° *	75,91	1,73	18,96	—
AA _{Mg} ТЦБ	Исходный	60,21	3,04	14,26	5,29
	»	77,90	4,21	10,37	7,36

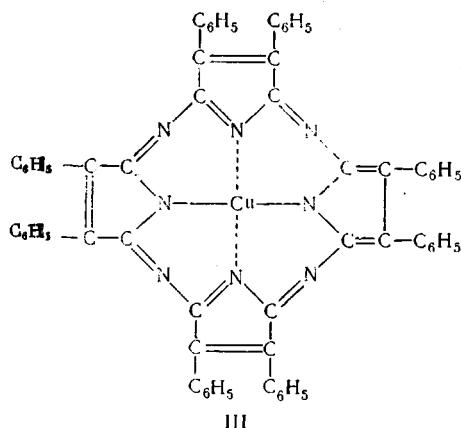
* Полимеры прогреты со скоростью 200 град/час до указанной температуры.
** Элементарный состав дан без пересчета на безводный продукт.

для того, чтобы выявить влияние введения в азапорфиновую структуру ароматических фрагментов, а также оценить, какой вклад в термостабильность соединений вносят металлоциклические группировки.

Данные определения элементного состава исходных полимеров и полимерных комплексов с металлами, а также продуктов их термообработки приведены в табл. 1. Элементарные звенья полимерных продуктов ТЦБ и ТЦЭ (I, II) и структурная формула октафенилпорфиразина меди (ОФП_{Cu}) III, который можно рассматривать как низкомолекулярную модель полимерного комплекса ТЦЭ, приведены ниже.



$\text{Me} = \text{Cu}, \text{Mg}$ или отсутствует.



Ранее [3] было показано, что полимерные комплексы с металлами на основе ТЦЭ, полученные разными способами, например при проведении синтеза в растворе, расплаве или парах мономера на поверхностях металлов, а также при использовании в качестве комплексообразователей порошкообразных металлов, либо солей металлов, например ацетилацетонатов, существенно различаются между собой по элементному составу и степени кристалличности. Поскольку эти факторы могут влиять на поведение полимеров при нагревании, перед изучением сравнительной термостабильности полимеров ТЦЭ и ТЦБ необходимо было выяснить влияние условий и способа получения, а также предварительной обработки полимеров на их термическую устойчивость.

На рис. 1,а приведены кривые потери веса на воздухе политетрацианэтилена меди (ПТЦЭ_{Сu}), предварительно обработанного конц. H_2SO_4 , а также прогретого в вакууме ($p_{\text{окт}} = 10^{-4} - 10^{-5}$ мм) при 250° длительное время. Как видно из рисунка, исходный необработанный полимерный комплекс (кривая I) значительно менее термостабилен, чем предварительно обработанные образцы.

При термообработке ПТЦЭ_{Сu} в вакууме по данным масс-спектрометрии выделяются в основном H_2O и HCN . В предварительных опытах также было обнаружено, что в ИК-спектре безметаллического полимера тетрацианэтилена (ПТЦЭ) после обработки его конц. H_2SO_4 исчезает характеристическая полоса поглощения $-\text{C}\equiv\text{N}$ -связей (2210 cm^{-1}), что указывает на протекание реакции гидролиза нитрильных групп.

Таким образом, повышенная термоокислительная стабильность предварительно обработанных полимеров, очевидно, обусловлена тем, что в ходе подобной обработки происходит удаление термически слабых нитрильных связей (при обработке в вакууме) или замена их на более тер-

мостабильные, например амидные в результате омыления CN-групп конц. H_2SO_4 .

Удаление CN-групп может происходить как с концов макромолекулы, так и при деструкции низкомолекулярных продуктов или дефектных участков структуры, например неполнотой циклизованных полимерных звеньев.

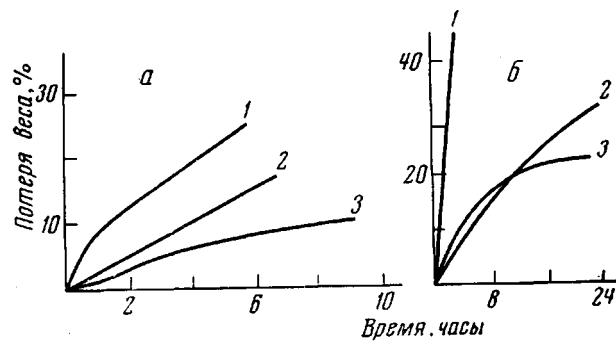


Рис. 1. Влияние предварительной обработки (а) и условий синтеза (б) на термоокислительную стабильность полимерных комплексов ТЦЭ при 300°:

: ПТЦЭ_{Cu} (синтез в растворе): 1 — необработанный полимер, 2 — обработанный конц. H_2SO_4 , 3 — термообработан в вакууме; б: 1 — АА_{Cu} ТЦЭ, 2 — ПТЦЭ_{Cu} (синтез в растворе), 3 — ПТЦЭ_{Cu} (синтез в расплаве)

По-видимому, аналогичные процессы химического структурирования макромолекул происходят и при синтезе полимеров в расплаве или парами мономера, так как полученные таким образом продукты более термостабильны по сравнению с полимерными комплексами, синтезированными в растворе (рис. 1, б, кривые 2 и 3).

Интересно отметить, что при прогреве полимерных комплексов ТЦЭ на воздухе при 250° элементный состав продуктов больше соответствует теоретически рассчитанному элементному составу, чем при термообработке в вакууме при той же температуре (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав полимерных комплексов на основе ТЦЭ, синтезированных с порошкообразными металлами, после термообработки их на воздухе и в вакууме *

Полимерный комплекс	C, %	H, %	N, %	Металл, %
ПТЦЭ _{Mg} :				
исходный	53,65	1,25	31,3	1,1
прогрет на воздухе	55,1	1,09	42,5	1,39
	55,4	1,05	41,9	1,72
прогрет в вакууме	62,8	1,46	33,9	1,36
	63,2	1,51	33,5	1,42
Вычислено для $(C_{12}N_8Mg)_{0,15}(C_{12}N_8H_2)_{0,85}$	54,5	0,65	42,4	1,5
ПТЦЭ _{Cu} :				
исходный	49,5	1,2	34,3	14,8
прогрет на воздухе	45,5	0,51	35,3	18,7
	45,3	0,48	35,18	18,95
Вычислено для $C_{12}N_8Cu$	45,06	—	35,05	19,88

* Элементный составдается за вычетом воды, содержание которой составляет 10–20% от общей массы продукта.

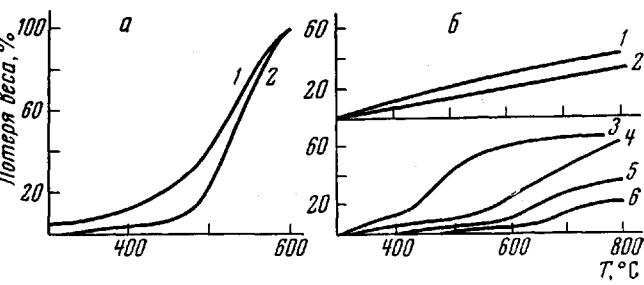
Аналогичное явление наблюдалось также для полифталоцианина меди [4]. Эти факты свидетельствуют о том, что при нагревании полимеров на воздухе происходит, по-видимому, окисление избыточного водорода в недостроенных участках макромолекулы, в результате чего в структуре увеличиваются области сопряжения.

Таким образом, потери веса полимеров при нагревании на воздухе на начальной стадии, очевидно, связаны не с окислительной деструкцией, а обусловлены разрушением дефектных структур.

Результаты определения термостабильности полимерных комплексов, полученных с различными комплексообразователями, приведены на рис. 1, б. Оказалось, что наименее устойчив полимерный комплекс ТЦЭ, полученный с ацетилацетонатом меди ($\text{AA}_{\text{Cu}}\text{TCZ}$). Данные определения элементного состава полимеров, синтезированных с этими слоями, сви-

Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа полимеров, полимерных комплексов на основе ТЦЭ и ТЦБ, а также ОФП_{Cu} на воздухе (а) и в вакууме (б):

а: 1 — ПТЦЭ, 2 — ПТЦБ;
б: 1 — AA_{Mg} ТЦЭ, 2 — AA_{Mg} ТЦБ, 3 — ОФП_{Cu},
4 — ПТЦЭ, 5 — ПТЦБ, 6 —
ПТЦЭ_{Cu} (полимерная пленка получена в парах мономера при 250°).



дете́льствуют о присутствии в структуре значительного количества ацетилацетонатных группировок. Например, теоретически рассчитанный состав AA_{Cu} ТЦЭ в предположении о наличии в структуре двух остатков ацетилацетона на звено полимера следующий: С 51,25, Н 2,44, N 13,5, Cu 19,9% (сравнить с данными табл. 1). Ацетилацетонатные группировки термически нестабильны и, вероятно, являются источником радикалов, что приводит к резкому понижению термостабильности AA_{Cu} ТЦЭ.

Учитывая изложенное выше, сравнительное изучение термостабильности полимеров на основе ТЦЭ и ТЦБ проводили на образцах, полученных в сопоставимых условиях синтеза. Результаты термогравиметрического анализа полимеров на воздухе и в вакууме, приведенные на рис. 2, свидетельствуют о более высокой термической стабильности полифталоцианинов по сравнению с полимерными соединениями ТЦЭ. Это относится как к полимерам, не содержащим металла (ПТЦЭ и ПТЦБ), так и к полимерным комплексам (AA_{Mg} ТЦЭ и AA_{Mg} ТЦБ) (рис. 2, 3). Последние синтезированы с ацетилацетонатом магния. $E_{\text{эфф}}$ и частотные факторы A термоокислительной деструкции ПТЦЭ и ПТЦБ, рассчитанные по методу [5] по кривым рис. 2, а,

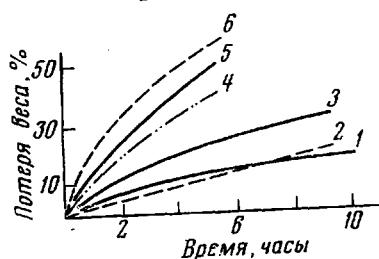


Рис. 3. Кривые потери веса полимерных азапорфинов на воздухе:

1, 3 — ПТЦЭ, 2, 5, 6 — ПТЦЭ_{Cu} (полимерная пленка), 4 — ПТЦБ при 300 (1, 2), 350 (3, 6) и 400° (4, 5)

бли́зки и равны 34,2 ккал/моль, $1 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$ и 38,0 ккал/моль, $1,7 \cdot 10^8 \text{ мин}^{-1}$ соответственно.

Введение в полимерную структуру переменновалентного металла приводит к понижению термоокислительной стабильности, как видно из сравнения кривых потери веса для ПТЦЭ_{Cu} и ПТЦЭ (рис. 3). Кривые потери веса полимеров при нагревании их в вакууме приведены на рис. 2, б. Как видно из этого рисунка, в отсутствие кислорода воздуха наличие в макроцепи переменновалентного металла приводит к повышению термостабильности полимеров. Однако термическая устойчивость металлокиклических группировок обусловлена не только увеличением прочности связи в макромолекуле за счет введения металла, но связана с наличием в полимерном комплексе развитой системы p - π -сопряжения. Это наглядно проявляется при сравнении кривых потери веса ПТЦЭ_{Cu} и ОФП_{Cu} (рис. 2, б, кривые 3 и 6). Полимерные остатки после термообработки по данным рентгеноструктурного анализа аморфны. Как указывалось ранее,

азотсодержащие связи полимеров, по-видимому, являются наиболее слабыми и поэтому при термообработке разрушаются достаточно легко. В пользу этого вывода свидетельствует прогрессирующее падение азота в остатках полимеров и полимерных комплексов (табл. 1), а также тот факт, что в ИК-спектре ПТЦБ, термообработанного в вакууме, исчезает характеристическая полоса поглощения CN-связи (2210 см^{-1}). Ароматичность структуры ПТЦБ при этом сохраняется, что подтверждается наличием поглощения в области 1450 и $1620-1640\text{ см}^{-1}$. По данным масс-спектрометрического анализа, ПТЦЭ, предварительно обработанный H_2SO_4 , при нагревании в вакууме выделяет азот в виде NH_3 , полимерные фталоцианины — в виде NH_3 и N_2 [4].

В ряде работ, имеющихся в литературе, указывается на связь термостабильности хелатных полимеров с природой центрального атома металла [6]. В случае полимерных комплексов с металлами на основе ТЦБ и ТЦЭ этот вопрос не может быть решен однозначно по следующим причинам. Во-первых, полимерные комплексы, получаемые при взаимодействии ТЦЭ или ТЦБ с порошкообразными металлами, требуют различной предварительной обработки. Например, ПТЦЭ_{Cu} обрабатывают H_2SO_4 , а ПТЦЭ_{Mg} — HCl . Это приводит к образованию в структуре различных концевых групп. Последнее, как указывалось выше, оказывается на термостабильности. Однаковая предварительная обработка возможна только при полимеризации с ацетилацетонатами металлов. Однако полимерные комплексы, синтезированные таким путем, термически наименее устойчивы. Во-вторых, реакция взаимодействия ТЦЭ и ТЦБ с разными металлами протекает различно, что приводит к наличию в структуре как металлоциклов, так и безметаллических участков.

Для проведения работы по сравнительному изучению термостабильности полимерных азапорфиновых соединений с целью выяснения влияния природы металла на термическую устойчивость необходимо получить полимерные комплексы, отличающиеся только типом металла. По-видимому, единственным путем, позволяющим синтезировать такие продукты, является метод введения металла в уже готовые безметаллические полимеры.

Экспериментальная часть

Полимеры и полимерные комплексы с металлами на основе ТЦЭ получены аналогично описанным ранее [3]. ПТЦБ получен полимеризацией ТЦБ в запаянных ампулах при 300° в течение 10 час. с добавкой 18 мол.% мочевины. По окончании нагревания полимер тщательно отмывали кипящим спиртом и ацетоном. После этого проводили термообработку в вакууме при $200-250^\circ$ и $p_{\text{ост}} = 10^{-4}-10^{-5}\text{ мм}$ до прекращения выделения низкомолекулярных продуктов.

Полимерный комплекс ТЦБ с магнием получен при взаимодействии ТЦБ с ацетилацетонатом магния в расплаве мономера, аналогично описанному [3] для соответствующего продукта на основе ТЦЭ.

Октафенилпорфиразин меди синтезирован по методике, описанной в работах [7]. Характеристики продукта приведены в табл. 1. Кривые потери веса полимеров сняты на электронных термовесах конструкции ИХФ АН СССР. Запись потери веса проводили автоматически. Скорость подъема температура опыта составляла 200 град/час . Навеска образца не превышала $50-60\text{ мг}$.

Выводы

1. Исследована термостабильность на воздухе и в вакууме безметаллических полимеров и полимерных комплексов с металлами, полученных на основе тетрацианэтилена и тетрацианбензола.

2. Показано, что безметаллические полимеры и полимерные комплексы с металлами на основе тетрацианбензола более устойчивы к действию тепла и кислорода воздуха по сравнению с соответствующими продуктами на основе тетрацианэтилена.

3. Обнаружено влияние предварительной обработки и способа получения полимерных азапорфинов на их термостабильность.

4. Установлено, что наиболее термостабильными являются полимеры, полученные при проведении синтеза в расплаве (или парах мономера), а также при использовании в качестве комплексообразователей порошкообразных металлов. Предварительная обработка образцов конц. H_2SO_4 и длительная термообработка при 250° в вакууме или на воздухе также способствуют повышению термостабильности.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, **140**, 368, 1964; А. А. Берлин, Г. В. Белова, А. И. Шерле, О. М. Бореев, Высокомолек. соед., **7**, 88, 1965.
2. R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1934, 1027.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2261; А. И. Шерле, Ю. Г. Асеев, Е. Л. Франкевич, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 1132; А. И. Шерле, Диссертация, 1966.
4. Е. И. Балабанов, Е. Л. Франкевич, Л. Г. Черкашина, Высокомолек. соед., **5**, 1684, 1963.
5. L. Reich, J. Polymer Sci., **B3**, 231, 1965.
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Д. Т. Морозова, Высокомолек. соед., **3**, 1500, 1964; M. E. B. Jones, M. F. Lynch, D. A. Tchorntow, R. T. B. Webb, Makromolek. Chem., **50**, 232, 1961; E. Horowitz, M. Tryon et al., J. Polymer Sci., **9**, 2321, 1965; F. Fruhauf, J. C. Bailar, J. Inorg. and Nucl. Chem., **24**, 1205, 1962; R. Charles, J. Polymer Sci., **1**, 267, 1963.
7. A. H. Cook, R. P. Linstead, J. Chem. Soc., 1937, 929; А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. Д. Кострова, Высокомолек. соед., **4**, 860, 1962.

ON THERMAL STABILITY OF POLYMERIC AZAPORPHINS

A. A. Berlin, G. V. Belova, A. I. Sherle

Summary

The thermal stability in air and under vacuum of polymers of tetracyanethylene and tetracyanbenzene and of their complexes with metals has been studied. The conditions of synthesis and pretreatment of the samples have been shown to affect the thermal stability of final polymeric product. Both types of polymers based on tetracyanbenzene show higher thermal stability than those based on tetracyanethylene.
