

УДК 541.64:542.954

ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИАЗАПОРФИНОВ

*Шерле А. И., Промыслова В. В., Шапиро Н. И.,
Эпштейн В. Р., Берлин А. А.*

Исследовано влияние мочевины, температуры и продолжительности реакции на соотношение различных фракций, полученных при полимеризации тетрацианбензола при 300°, и выявлены оптимальные условия образования растворимых в ацетоне и ДМФ полифталоцианинов. Показано, что при длительном прогревании растворимые полифталоцианины теряют свою растворимость и становятся полностью идентичными полимерам, синтезированным в присутствии значительных (более 50 мол. %) количеств мочевины.

Полиазапорфины — полимеры с азапорфиновыми циклами в цепи сопряжения — обладают ценными физическими и физико-химическими свойствами. Это термически и химически стойкие полупроводниковые соединения, проявляющие повышенную каталитическую активность в реакциях окислительно-восстановительного типа [1]. Однако из-за плохой растворимости указанные полимеры остаются мало изученными и практически не используются.

Анализ лит. данных [1] показал, что синтез полиазапорфинов проводят методами, известными из химии фталоцианинов, без каких-либо существенных изменений. Как и в случае низкомолекулярных аналогов, полимерные азапорфины получают при температурах 300–350° с использованием значительных количеств мочевины (от 14 до 20–30 и более мол. %), т. е. используют мочевину в количестве, значительно превышающем необходимое для инициирования процесса.

Наличие двух подвижных атомов водорода в молекуле делает мочевину одним из активных «спивающих» агентов. Это наводило на мысль, что плохая растворимость известных полиазапорфинов связана с избытком инициатора, введенного в реакцию, который не только ускоряет ее, но и способствует спивке образующихся в ходе синтеза растворимых продуктов.

В связи с этим представляло интерес на примере синтеза безметаллических полифталоцианинов — наиболее известных представителей полиазапорфинов — исследовать влияние добавок мочевины на выход и растворимость полученных полимеров и определить оптимальные условия проведения этого процесса.

Полифталоцианины (ПФЦ) получали нагреванием тетрацианбензола (ТЦБ) в ампулах, предварительно откаченных до 10^{-3} – 10^{-4} тор, при температурах 200–400° в течение 0,5–50 час. Реакцию проводили как в отсутствие каких-либо инициаторов, так и с добавками от 0,5 до 200 мол. % мочевины (0,17–68 вес. %). В некоторых опытах, чтобы выяснить роль мочевины в исследуемой реакции, вместо мочевины применяли тиомочевину. По окончании процесса реакционную массу обрабатывали последовательно кипящим спиртом, ацетоном и ДМФ. Спиртом отмывали невступивший в реакцию мономер. Найдено, %: С 68,5; Н 1,4; N 30,1, т. пл. 257–258°, мол. масса 173–175, $C_{10}H_2N_4$. Вычислено, %: С 67,4; Н 1,1; N 31,5, мол. масса ТЦБ 178, т. пл. 258° [2].

Фракцию, растворимую в ацетоне (I фракция), выделяли отгонкой растворителя. Вторую фракцию высаживали из раствора в ДМФ водой, CCl_4 или эфиром. Нераство-

римый в перечисленных органических растворителях остаток полимера (III фракция) растворяли в концентрированной H_2SO_4 , и очищали переосаждением из кислоты в воду. В некоторых опытах при использовании мочевины в количествах, превышающих 50 мол. % (17 вес. %), была получена IV фракция, нерастворимая в концентрированной H_2SO_4 при обработке последней в течение 6–10 час. Все фракции содержали незначительное количество мономера, которое отделяли многократной обработкой кипящим спиртом.

Элементный состав и краткая характеристика полученных соединений приведены в таблице.

Молекулярные массы ПФЦ определяли эбулиоскопическим методом в растворе в метилэтилкетоне (МЭК), по измерению тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) растворов полимера в ацетоне и МЭК [3] и по свободным функциональным группам. Количество последних оценивали по данным титрования аммиака, выделяющегося в результате щелочного гидролиза нитрильных групп полимера [4], а также по коэффициенту поглощения полосы при 2230 см^{-1} (валентные колебания группы $C\equiv N$ в ИК-спектрах фракций ПФЦ), рассчитанному по уравнению

$$K_{2230} = \frac{A}{cl} = \frac{\pi/2 \cdot \Delta\nu_{1/2} \ln \frac{I_\Phi}{I_{\max}}}{cl} = \frac{3,61 \cdot \Delta\nu_{1/2} \lg \frac{I_\Phi}{I_{\max}}}{cl},$$

пренебрегая ошибкой, связанной с отклонением контура полосы от лоренцевой формы (A – интегральная интенсивность полосы 2230 см^{-1} , $\Delta\nu_{1/2}$ – логарифмическая полуширина пика, I_Φ – фоновое пропускание, I_{\max} – пропускание в вершине пика, l – толщина таблетки, c – концентрация вещества в таблетке).

ИК-спектры снимали на приборе UR-10 на образцах, таблетированных с КВг в соотношении 1,5 : 400.

Электронные спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Specord» в растворах в ацетоне, ДМФ, ДМАА и серной кислоте.

Проведенные исследования показали, что в отсутствие каких-либо инициаторов полимеризация ТЦБ практически не происходит. Добавка в систему 0,5–1 мол. % (0,17–0,35 вес. %) мочевины вызывает образование ПФЦ, общий выход которого увеличивается с ростом количества введенного инициатора (рис. 1, а). Аналогичное действие оказывают температура и продолжительность процесса (рис. 1, б).

Сопоставление полученных данных показывает, что полная конверсия мономера достигается лишь в том случае, когда реакцию проводили в присутствии не менее 5–10 мол. % мочевины. Меньшее количество последней требует более высокую (свыше 300°) температуру и большую (25–50 час) продолжительность реакции. Полная конверсия мономера была достигнута, например, при полимеризации ТЦБ при 325° в течение 10 час в присутствии 5 мол. % мочевины. Очевидно, для процесса поликиклотрамеризации ТЦБ эти условия можно принять за оптимальные. Однако повышение температуры, продолжительности и концентрации введенного инициатора, способствующие росту конверсии мономера, в то же время резко понижают выход образующихся при этом растворимых продуктов. Наибольший выход растворимых в органических растворителях продуктов (в ацетоне – 50%, в ДМФ – 75–80%) был получен при проведении реакции при 300° в течение 10 час в присутствии 1,5–3 мол. % (0,5–1 вес. %) мочевины, что, по-видимому, можно считать оптимальным для исследуемого процесса (рис. 1, а, кривые 1 и 2).

При исследовании отдельных фракций, полученных при полимеризации ТЦБ, обнаружены широкие полосы поглощения в области 580–780 нм в электронных спектрах I, II и III фракций (таблица, рис. 2) и полосы при 421 (сл.), 642 (ср.), 686 (ср.), 716 (о.с.), 767 (с.), 1006 (о.с.), 1094 (с.); дублеты 1111, 1120 (о.с.), 1320, 1335 (с.), 1402 (с.), 1438 (с.), 1501 (с.), 1521 (с.) (рис. 3) в ИК-спектрах этих и IV фракции ПФЦ, что указывает на наличие азапорфиновых макроциклов в структуре всех полученных соединений. Это подтверждают и данные элементного анализа (таблица). Наличие азапорфиновых макроциклов в структуре растворимых фракций ПФЦ было также убедительно доказано при исследовании их комплексов с железом методом γ -резонансной спектроскопии [4].

Элементный состав и некоторые характеристики продуктов, полученных при полимеризации ТЦБ в течение 10 час в присутствии 1,2 мол. % (I, II), 25 мол. % (III), 200 мол. % (IV) мочевины

| Фракция | Растворители | Цвет | Найдено/вычислено, % | | | Степень полимеризации по данным | | | K_{2230} | $d, \text{ г/мл}$ |
|---------|--|--------------|----------------------|-----------|----------------|---------------------------------|----------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| | | | C | H | N | ИТЭК, абулион-скопии | щелочно-гидролиза CN-групп | ИК-спектров | | |
| I | Ацетон, хлорнафталин, ДМФ, ДМАА, конц. H_2SO_4 | Зеленый | 67,5/67,18 | 0,78/1,46 | 30,07/31,35 * | 4 | 4-5 | >6 | 100-120 | 1,28 |
| II | ДМФ, ДМАА, конц. H_2SO_4 | Сине-зеленый | 67,06/67,17 | 2,39/1,48 | 30,76/31,34 ** | - | 6-7 | >6 >10 ***** | 170 80 ***** | 1,48 1,60 ***** |
| III | Конц. H_2SO_4 *** | Темно-синий | | | | - | - | - | 70 | 1,56 |
| IV | При длительном стоянии (свыше 3-4 суток) постепенно растворяется в конц. H_2SO_4 | Черный | 68,08/67,1 | 1,86/1,7 | 30,00/31,1 | - | - | >12 **** | 0 | 1,79 |

* Для ленточного ПФП с $n=4$. ** Для ленточного ПФП с $n=6-7$. *** Для образцов, переосажденных из концентрированной H_2SO_4 в воду. **** Для ПФП, полученных в присутствии 3-20 мол. % мочевины. ***** После прогревания при 250° и 10^{-3} тор.

Определение молекулярных масс ПФЦ связано с большими трудностями: это темноокрашенные соединения, образующие на воздухе довольно прочные ассоциаты. Поэтому, несмотря на то, что мы использовали разные методы для оценки их молекулярных масс — эбулиоскопию, ИТЭК, по свободным функциональным группам, определяя их количество титрованием и по ИК-спектрам,— полученные в работе величины молекулярных масс (таблица) следует рассматривать как весьма ориентировочные, позволяющие проводить лишь сопоставление отдельных фракций ПФЦ.

Определение CN-групп методом ИК-спектроскопии показало, что на ранних стадиях полимеризации, а также при ее проведении с малыми

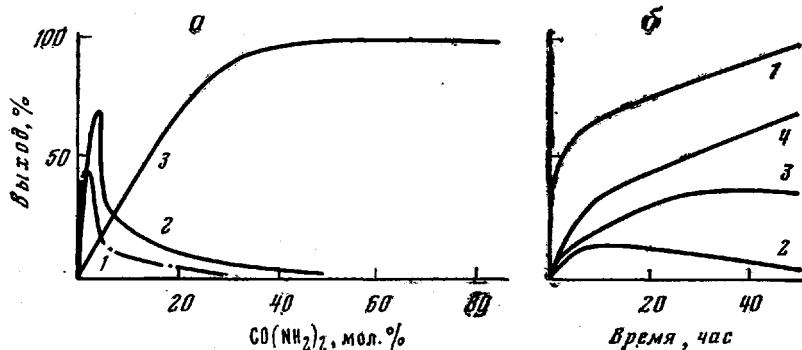


Рис. 1. Зависимость выхода ПФЦ от количества мочевины (а) и продолжительности реакции (б):
а — 10 час; 1 — I, 2 — II, 3 — III фракция; б — 5 мол.% мочевины; 1 — общий выход, 2 — I, 3 — II, 4 — III фракция

добавками мочевины образуются ПФЦ, в которых на каждое элементарное звено приходится не менее четырех свободных функциональных групп. Такое большое количество свободных CN-групп (как, по-видимому, и в случае замещенных фталоцианинов, содержащих объемистые заместители [5]), разрыхляет структуру, препятствуя плотной упаковке макромолекул, что, в свою очередь, способствует их растворимости.

Прогревание полимеров приводит к потере растворимости. В спектрах прогретых полимеров, как и в спектрах ПФЦ, полученных в жестких условиях (высокая температура, большое количество инициатора), наблюдается падение интенсивности полосы 2210 см^{-1} (рис. 4), связанное с уменьшением количества свободных функциональных групп. Плотность таких полимеров (таблица) значительно выше растворимых.

Все это указывает на то, что в ходе прогревания, как и при проведении реакции в жестких условиях, протекают процессы образования плотноупакованных нерастворимых соединений. Эти процессы могут, по-видимому, осуществляться двумя путями: обычной дополнительной полимеризацией по свободным CN-группам и спшиванием, в частности, за счет подвижных атомов водорода мочевины, в больших количествах присутствующей в реакционной системе.

Последнее убедительно подтверждается наличием серы в структуре ПФЦ, полученных в присутствии тиомочевины как инициатора процесса. При этом, как следует из данных элементного анализа, на 1 звено ПФЦ приходится 0,13; 0,06; 0,43; 1,23 моля тиомочевины, определенной для I, II, III и IV фракций соответственно.

Наличие серы в растворимых фракциях указывает на участие инициатора не только в спшивании макромолекул, но и в их образовании непосредственно в ходе полипиклотетрамеризации.

Переход от ленточных растворимых структур типа А к нерастворимым плоско-сетчатым Б происходит во времени и тем быстрее, чем выше температура синтеза (или дополнительного прогревания) и больше ини-

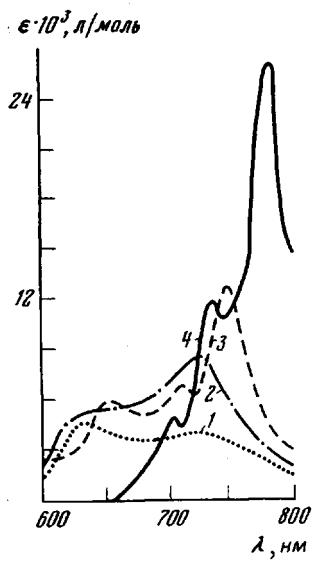


Рис. 2

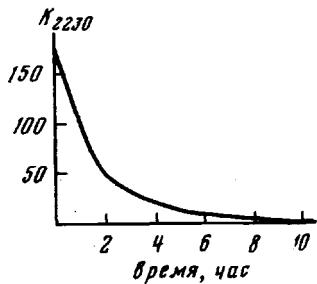


Рис. 4

Рис. 2. Электронные спектры поглощения I фракции ПФЦ в ацетоне (1), ДМАА (2), конц. H_2SO_4 (3) и ФЦ в конц. H_2SO_4 (4)

Рис. 3. ИК-спектры ПФЦ: 1 – нефракционированный образец, 2 – I, 3 – II, 4 – III, 5 – IV фракция

Рис. 4. Влияние времени прогревания на интенсивность полосы поглощения С=N-групп K_{2230}

циатора участвует в реакции*. Аналогичное действие, по-видимому, оказывает и повышение давления реакционной смеси [6].

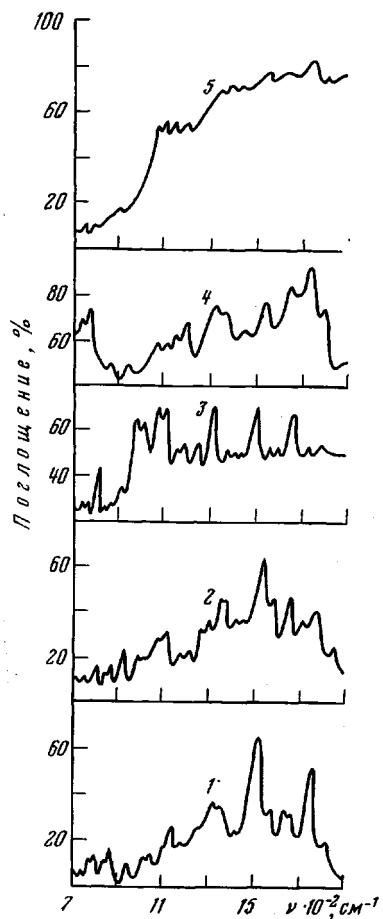
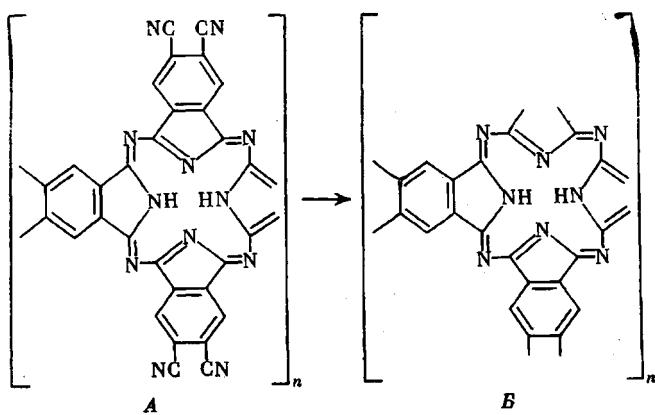


Рис. 3



* Вполне вероятно, что паряду с паркетообразными плоско-сетчатыми полимерами образуются и объемные графитоподобные системы.

Итак, совокупность полученных данных показывает, что полициклогеттрамеризация тетрацианбензола в массе протекает ступенчато. Сначала образуются растворимые ленточные олигомеры с числом азапорфиновых макроциклов от 3 до 7–8, которые постепенно переходят в нерастворимые спиральные трехмерные структуры, идентичные полученным при дополнительном прогревании растворимых олигомеров.

Получение растворимых олигомеров ПФЦ и их переход в нерастворимые плоско-сетчатые или графитоподобные структуры значительно расширяют возможности исследований и практического использования полимерных порфиразинов.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Berlin, A. J. Sherle, Inorgan. Macromolec. Rev., 1, 235, 1971.
2. E. A. Lawton, D. D. McRitche, J. Organ. Chem., 24, 26, 1959.
3. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., A9, 2754, 1967.
4. Н. И. Шапиро, И. П. Судалев, В. И. Гольданский, А. И. Шерле, А. А. Берлин, Теорет. эксперим. химия, 11, 330, 1975.
5. Е. А. Лукьянцев, С. А. Михаленко, Е. А. Ковшев, Ж. общ. химии, 41, 934, 1971.
6. Л. Г. Черкашина, Е. Л. Франкевич, Н. В. Еремина, Е. И. Балабанов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 7, 1264, 1965.

SYNTHESIS OF SOLUBLE POLYAZOPORPHINES

Sherle A. I., Promyslova V. V., Shapiro N. I., Epshtein V. R.,

Berlin A. A.

Summary

The influence of urea, temperature and duration of the reaction on the ratio of different fractions obtained by the polymerization of tetracyanobenzene at 300° has been studied. The optimum conditions for the formation of polyphthalocyanines soluble in acetone and dimethylformamide were found. It was shown that during the long heating the soluble polyphthalocyanines lost their solubility and become identical with polymers synthesized in the presence of considerable (more than 50 mol.%) amounts of urea.