

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. В. Р. Эпштейн, А. И. Шерле

**ОЛИГОФТАЛОЦИАНИНЫ И ПОЛИМЕРЫ НА ИХ ОСНОВЕ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ТЕРМОСТОЙКОСТЬ**

Разработаны методы получения растворимых олигофталоцианинов марганца, железа, кобальта, никеля, меди и цинка с $M = (1,0-2,5) \cdot 10^3$. Исследована их структура и влияние природы атома металла на спектральные характеристики. Изучены закономерности перехода олигомеров в нерастворимый полифталоцианин. Исследована термостойкость полученных соединений.

Полиазапорфины металлов обладают комплексом полезных физических и физико-химических свойств, которые, однако, не могут быть реализованы, так как все описанные методы их синтеза приводят к нерастворимым, неплавким полимерам, плохо воспроизводимым по структуре и свойствам и содержащим неконтролируемые примеси, что ограничивает как области практического применения таких полимеров, так и возможности детального изучения их свойств [1, 2]. Представлялось целесообразным для изучения и последующего применения полифталоцианинов использовать принцип олигомерной химии, хорошо зарекомендовавший себя в области полимеризационноспособных олигомеров [3] и состоящий в синтезе растворимых, легко идентифицируемых олигомеров, которые могут в ходе дальнейшей обработки переходить в нерастворимые пространственно сплитые полимеры.

Для этого применительно к рассматриваемому классу соединений было необходимо разработать методы синтеза и исследования растворимых в органических растворителях безметаллических олигофталоцианинов (**ОФЦ**) и их металлизированных аналогов (**ОФЦ-Mt**), а также изыскать пути перевода и тех и других в нерастворимые трехмерные полимеры — полифталоцианины (**ПФЦ** и **ПФЦ-Mt**).

Ранее [4] было показано, что в процессе полициклотетрамеризации тетрацианбензола (**ТЦБ**) в массе в присутствии 1–5 мол.% мочевины пяряду с нерастворимыми **ПФЦ** образуются растворимые в ацетоне и **ДМФА** продукты.

Сопоставление ИК- и электронных спектров поглощения последних и безметаллического фталоцианина, а также измерение их среднечисленных ММ и вязкости показало, что они представляют собой олигомеры¹ с числом азапорфиновых макроциклов от 2 до 5.

Выявленные в работе [4] закономерности были использованы для получения металлизированных олигомеров.

Синтез **ОФЦ-Mt** и **ПФЦ-Mt** осуществляли двумя методами. По первому (полициклотетрамеризация) смесь **ТЦБ**, хлорида металла (**Mn, Fe, Co, Ni, Cu** или **Zn**) и мочевины нагревали в предварительно откаченной до 0,1–0,2 Па стеклянной ампуле 1 ч до 300°, а затем выдерживали при этой температуре в течение 1–25 ч. Мольное соотношение соли металла и **ТЦБ** (*c_{мет}*) варьировали в пределах от 1:3 до 6:3, а концентрацию мочевины (*c_{моц}*) — от 0 до 25 мол.%. Реакционную массу экстрагировали последовательно кипящим спиртом, ацетоном (фракция I) и **ДМФА** (фракция II). Ацетон удаляли на роторном испарителе, а остаток, как и фракцию II, переосаждали из **ДМФА** в **CCl₄** или эфир (**ОФЦ-Mt**). Если было необходимо, такую очистку проводили многократно. Нерастворимую в **ДМФА** фракцию III отмывали кипящим этиловым спиртом и высушивали (**ПФЦ-Mt**).

¹ В работе [4] они названы растворимыми полифталоцианинами.

По второму методу к раствору ОФЦ в ДМФА или ДМАА добавляли раствор хлорида соответствующего металла в том же растворителе. Реакцию комплексообразования проводили при температурах от 60 до 150° в течение 0,25–10 ч при постоянном перемешивании как в атмосфере аргона, так и на воздухе. По окончании реакции отделяли осадок, а из раствора высаждали олигомер. Продукты промывали кипящим этиловым спиртом и высушивали.

В некоторых случаях олиго- и полифталоцианы металлов очищали переосаждением из концентрированной серной кислоты в воду после предварительного выдерживания образца в концентрированной H₂SO₄ (1 г на 200 мл) в течение 16 ч (ОФЦ-Мт-S, ПФЦ-Мт-S).

Прогревание ОФЦ-Мт для их перевода в нерастворимые сшитые полимеры (ПФЦ-Мт-т) проводили при 300° как на воздухе, так и в вакууме в течение 3–50 ч.

Степень сшивки макромолекул оценивали по уменьшению числа концевых групп – C≡N (*l*_{CN}) при прогревании ОФЦ-Мт и рассчитывали по формуле

$$l_{CN} = \left(1 - \frac{A_{2230}^T}{A_{2230}} \right) \cdot 100,$$

где *A*₂₂₃₀ и *A*₂₂₃₀^T – интегральные интенсивности полосы 2230 см⁻¹, характеризующей валентные колебания – C≡N в ИК-спектрах ОФЦ-Мт до и после прогревания соответственно.

ИК-спектры снимали в таблетках с КBr в соотношении 1,5 : 400, на приборах «Specord IR-75» и «Specord M-80» (ГДР). Электронные спектры регистрировали в ДМФА, ацетоне и H₂SO₄ в кварцевых кюветах на спектрофотометре «Specord UV-VIS» (ГДР).

Характеристическую вязкость в 17,5 моль/л H₂SO₄ измеряли при 20° после предварительного выдерживания в кислоте в течение 16–18 ч.

ММ оценивали термоэлектрическим методом по величине температурного максимума на приборе ИТЭК в диапазоне концентраций 0,7–1,2 г/дл. Измерения проводили при температуре ячейки 90° в ДМФА. Точность измерений была не хуже, чем 10⁻⁴ по мольной доле. Градуировку прибора осуществляли по ПЭГ-400 и подтверждали по тетраметиловому эфиру гематопорфина-IX. Независимость молекулярной массы ОФЦ-Мт от концентрации проверяли на нескольких образцах в диапазоне концентраций 10⁻³–10⁻⁴ по мольной доле.

Термическую устойчивость изучали методом изотермического анализа нагреванием образцов в течение 3–50 ч при 300 и 350° на воздухе и в вакууме, а также методом ТГА на приборе «Derivatograph OD-102» (BHP) при скорости нагревания 6 К/мин для навески 100 мг. Содержание металла определяли методом нейтронно-активационного анализа.

Исследование полициклотетramerизации ТЦБ показало, что общий выход ПФЦ-Мт и ОФЦ-Мт растет в первые 5–10 ч, а затем наблюдается постепенное замедление реакции при значительно более быстром снижении выхода растворимых продуктов (рис. 1). Исключение составляет реакция в присутствии FeCl₃, в которой доля растворимой фракции со временем увеличивается, что, как показали последующие исследования, связано с деполимеризацией ПФЦ-Fe в этих условиях.

Следует отметить, что в отсутствие мочевины при синтезе металлокомплексов общий выход азапорфиновых продуктов значительно выше, чем в случае безметаллических аналогов (85,1 и 64,8% для медных и марганцевых комплексов соответственно против 25,8% для безметаллических продуктов). Это связано с тем, что инициирующие реакцию полициклотетрамеризации протоны не входят в структуру конечного металлизированного соединения, а возвращаются в реакцию, что значительно повышает их эффективную концентрацию в реакционной смеси.

Увеличение *c*_{мет} в реакционной смеси снижает общий выход продуктов при большем количестве образующегося ОФЦ-Мт. Так, рост мольного соотношения Mn : ТЦБ от 1 : 3 до 6 : 3 (*τ*=10 ч, *c*_{мет}=3 мол.%) уменьшает общий выход с 90 до 30% при одновременном увеличении выхода ОФЦ-Mn от 0 до 26%. Аналогичная картина наблюдалась при проведении реакции с другими солями.

При получении металлокомплексов по второму методу было обнаружено, что содержание металла в ОФЦ-Мт растет в первые 30–40 мин; дальнейшее увеличение продолжительности реакции не отражается на выходе продукта. Последний практически не зависит от температуры процесса и от наличия в системе кислорода. В некоторых случаях металл может

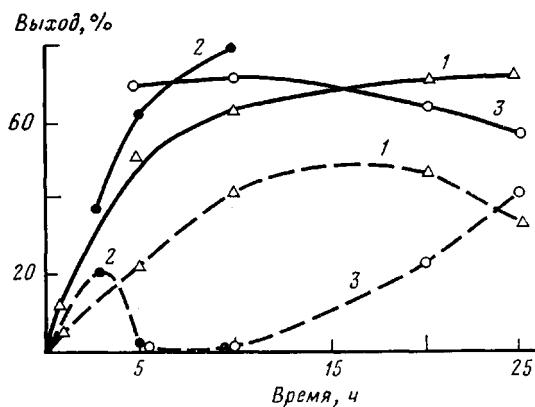


Рис. 1. Влияние продолжительности реакции полициклотетрамеризации на суммарный выход продуктов (сплошные линии) и выход ОФЦ-Мт (штриховые): 1 – Cu, 2 – Ni, 3 – Fe

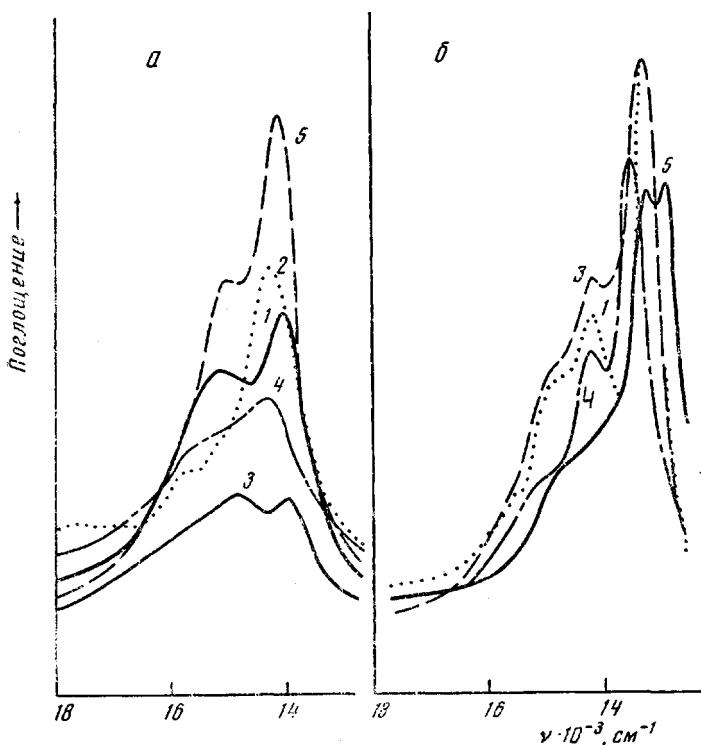


Рис. 2. Электронные спектры поглощения олиго- (а) и полифталоцианинов (б) в ДМФА (а) и 17,5 моль/л H_2SO_4 (б):
1 – безметаллических, 2 – Fe, 3 – Ni, 4 – Cu, 5 – Zn

служить сшивющим агентом, превращая растворимые олигомеры в нерастворимые трехмерные структуры.

Метод введения металла в заранее заготовленную олигомерную матрицу позволяет получать серию идентичных по структуре продуктов, отличающихся природой металла и содержащих заранее рассчитанное его количество.

Идентификация структур полученных соединений была проведена с помощью ИК- и электронных спектров поглощения. Наличие в электронных спектрах поглощения длинноволнового максимума 660–715 нм (рис. 2), а в ИК-спектрах – полос при 1500 cm^{-1} (ν_{C-C} бензольного кольца), 1430 cm^{-1} (ν_{C-C} бензольного кольца), 1300 cm^{-1} (ν_{C-C} пиррольного кольца), 1160 cm^{-1} (дышащие колебания пиррольного), 1120 cm^{-1} (β_{C-H}

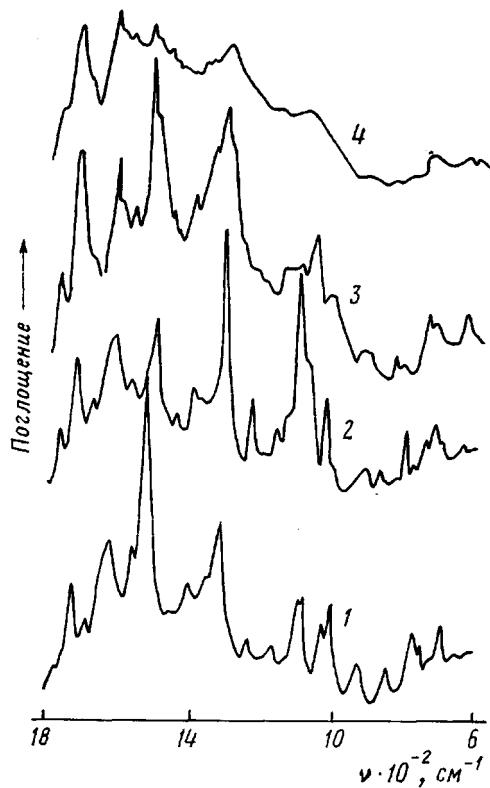


Рис. 3. ИК-спектры ОФЦ (1), ОФЦ-Мн (2), ПФЦ-Мн (3) и ПФЦ-Мн-т (4)

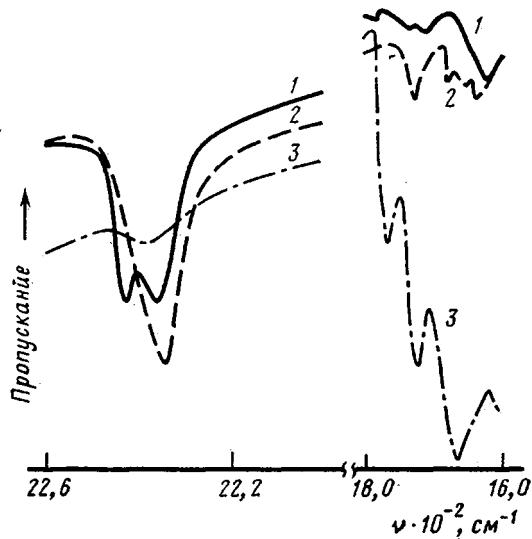


Рис. 4. ИК-спектры необработанного ПФЦ (1);
ОФЦ, выделенного кипящим ДМФА (2) и ПФЦ,
переосажденного из H_2SO_4 (3)

бензольного кольца), 1100 см^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$ пиррольного кольца), 1020 , 900 , 770 см^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$ бензольного цикла), 715 , 690 , 595 , 530 см^{-1} (рис. 3) указывает на присутствие в структуре всех полученных соединений азапорфиновых звеньев, обрамленных нитрильными, амидными и имидными группировками. Последнее подтверждается наличием в ИК-спектрах полос 2230 см^{-1} (нитрильная), 1600 см^{-1} (амидная), а также дублета 1720 , 1770 см^{-1} (имидная) (рис. 3).

Таблица 1

Молекулярная масса, характеристическая вязкость и степень полимеризации некоторых полученных соединений

Соединение	ММ	$[\eta]$ (H_2SO_4 , 20°), дл/г	Степень полимеризации
ОФЦ-I	1900	0,0816	3,0
ОФЦ-II	2500	0,084	4,0
ПФЦ	—	0,109	—
ПФЦ*	—	0,01	—
ОФЦ-Mn	1650	—	2,5
ОФЦ-Fe	1650	—	2,5
ОФЦ-Co	1700	0,87	2,5
ПФЦ-Co	—	0,156	—
ОФЦ-Ni	2040	0,084	3,0
ОФЦ-Cu	—	0,091	—
ОФЦ-Zn	1250	0,595	1,8

* Нефракционированный образец; мономер отмыт кипящим спиртом.

Переход ОФЦ и ПФЦ к металлокомплексам сопровождается изменением соотношения отдельных полос длинноволнового максимума в электронных спектрах поглощения при их смещении на 5–20 нм в зависимости от природы металла и исчезновением в ИК-спектрах полосы при 998 см^{-1} (плоскостные деформационные колебания N–H в «окне» макроцикла) при сдвиге полос, чувствительных к природе металла (1500, 1120, 1020, 900 см^{-1}), на 10 – 30 см^{-1} (рис. 3).

Известные методы определения ММ полифталоцианинов, на наш взгляд, мало пригодны для рассматриваемого класса полимеров [5–7]. Так, количество и состав концевых групп в ОФЦ и ОФЦ-Mt не могут служить мерой ММ, поскольку целиком зависят от условий получения и выделения полимеров. Из рис. 4 видно, что в исходном необработанном полимеризате (кривая 1) по существу нет амидных и имидных группировок (практически отсутствуют полоса 1600 см^{-1} и дублет $1720, 1770\text{ см}^{-1}$), а после обработки кипящим ДМФА (кривая 3) удельный вес этих групп становится весьма заметным. Метод мембранный осмометрии [7] также не может быть использован, так как он применим только для гибкоцепных полимеров (гауссовых клубков) [8], а не для жестких молекул с большим попечником, какими являются ПФЦ и ПФЦ-Mt. С большой осторожностью следует применять и другие методы [5, 6].

Для измерения ММ полученных олигомеров применяли метод интегральных тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [9], используя прибор, разработанный в ИХФ АН СССР. Это абсолютный метод, результаты которого почти не зависят от химической структуры и формы макромолекул и, по нашему мнению, наиболее пригоден для рассматриваемых комплексов. Как показали данные измерений, ММ полученных ОФЦ-Mt лежат в пределах от 1000 до 2000 (1–3 звена); ММ растворимых ОФЦ, как уже отмечалось, могут быть несколько выше, до 2600 (4–5 звеньев) (табл. 1).

Используя полученные с помощью ИТЭК результаты, мы предприняли попытку определить ММ более высокомолекулярных фракций вискозиметрическим методом, однако из-за узости диапазона ММ, измеренных ИТЭК, провести надежную градуировку вискозиметрических данных не удалось.

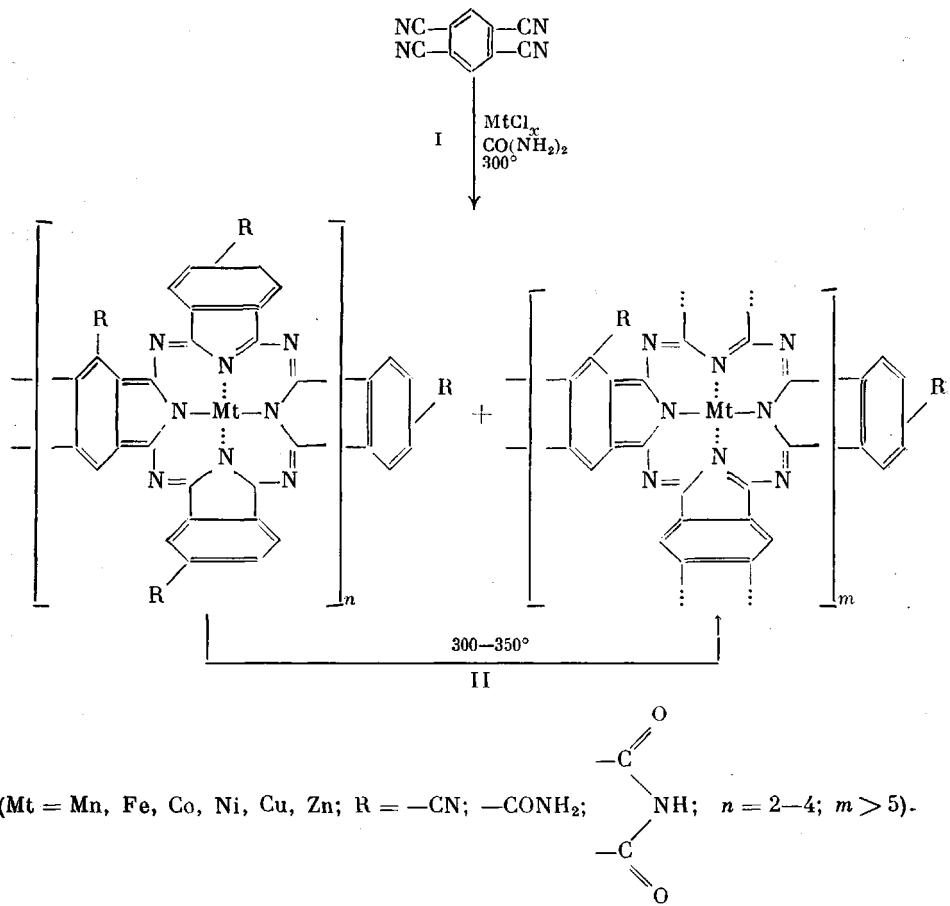
Содержание металла в исследуемых соединениях определяли различными методами. Результаты нейтроноактивационного и рентгенофлуоресцентного анализов воспроизводятся с точностью до 0,1% и согласуются между собой в отличие от данных, полученных другими методами. Содержание металла в полученных комплексах в зависимости от условий синтеза может быть различным: от самых малых количеств до 15–19%. Однако после обработки концентрированной H_2SO_4 максимальное количество металла в образцах не превышает 5–6 вес.%, т. е. на три азапорфи-

новых звена приходится один-два иона металла. Иными словами, около половины азапорфиновых звеньев оказываются незамещенными. При этом в ИК-спектрах металлокомплексов полоса 998 см^{-1} полностью отсутствует. По-видимому, наличие иона металла в «окне» одного из азапорфино-вых колец, которое само по себе достаточно для соответствующих изменений в ИК-спектрах, настолько искажает электронную структуру и конфигурацию соседних сопряженных циклов, что попадание металла в них затрудняется. Не исключено, что это обусловлено и стерическими затруднениями за счет аксиальных комплексов, возможно, образующихся на первых стадиях реакции.

Таким образом, варьируя условия полициклотетрамеризации ТЦБ, можно смещать реакцию в сторону образования как нерастворимых пространственно сшитых ПФЦ-Мт, так и ОФЦ-Мт с большим числом обрамляющих концевых групп.

Последние обеспечивают растворимость ОФЦ-Мт, которая в ДМФА составляет от 0,5 г/дл для ОФЦ-Си до 1,2 г/дл для ОФЦ-Зн. ОФЦ-Мт имеют глубокую темно-зеленую окраску и в отличие от ПФЦ-Мт хорошо прессуются под давлением 500–800 МПа. Температура их разложения на воздухе (по данным ТГА) лежит в пределах от 320° для ОФЦ-Фе до 490° для ОФЦ и ОФЦ-Зн. Их термостойкость в вакууме по существу не отличается от термостойкости соответствующих ПФЦ-Мт. Однако на воздухе ОФЦ-Мт оказываются устойчивее, чем соответствующие полимеры, в структуре которых содержится больше дефектов и примесей. Исключение составляют ОФЦ-Мп, что, по-видимому, связано с более высоким, чем в ПФЦ-Мп, содержанием металла (6,2 вес. % против 5,0 вес. %) и специфическим строением этих комплексов (табл. 2).

Следует отметить, что при нагревании ОФЦ-Мт переходят в защитные полимерные структуры (ПФЦ-Мт-т) (по реакции II).



Сшивка может осуществляться как по свободным валентностям, образующимся при отрыве концевых групп, так и за счет дополнительной полимеризации по этим группам. И в том и в другом случае исчезновение свободных концевых групп, например $-CN$, свидетельствует о переходе $OFC-Mt \rightarrow PFC-Mt$ и может служить своеобразным контролем за протеканием этого процесса.

Таблица 2

Относительные потери в весе и концевых нитрильных групп при прогревании различных $OFC-Mt$ в течение 3 ч при 300° на воздухе и в вакууме

Соединение	$\%_{CN}$	Потери в весе, %	$\%_{CN}$	Потери в весе, %
	прогревание на воздухе		прогревание в вакууме	
$OFC-I$	35,5	3,0	28	32,3
$OFC-II$	28,3	4,5	11,4	15,7
$OFC-Mn$	44,2	8,0	10,3	9,6
$OFC-Fe$	82,2	20,1	30,5	31,7
$OFC-Cu$	7,6	0	0	0
$OFC-Zn$	12,1	6,5	8,8	0

Таблица 3

Потеря в весе при прогревании $OFC-Mt$ и $PFC-Mt$ в течение 15 ч при 350° в вакууме и на воздухе

Соединение	Потеря в весе, %		Соединение	Потеря в весе, %	
	в вакууме	на воздухе		в вакууме	на воздухе
OFC	17,4	6,8	$OFC-Cu$	14,3	83,3
PFC	20,0	24,1	$PFC-Cu-t$	0	85,0
$PFC-t$	2,5	7,0	$OFC-Zn$	18,4	5,9
$OFC-Mn$	15,4	60,5	$PFC-Zn$	15,4	34,0
$PFC-Mn$	20,7	46,8	$PFC-Zn-t$	2,6	9,6
$PFC-Mn-t$	5,5	73,5			

На кривой ДТА в области $310-330^\circ$ для $OFC-Mt$ наблюдается экзопик, который отсутствует для соответствующих $PFC-Mt$. Можно было предположить, что в этом температурном интервале и следует ожидать перехода $OFC-Mt \rightarrow PFC-Mt$. Действительно, в то время как при нагревании $OFC-Mt$ при $200-250^\circ$ содержание групп $-CN$ в образцах практически не уменьшается, при 300° наблюдается их резкое сокращение, более интенсивное на воздухе, чем в вакууме (табл. 2). Одновременно увеличивается интенсивность узкого сигнала в спектрах ЭПР [10], уменьшается разрешенность ИК-спектров (рис. 3, ср. кривые 2 и 4). Все это свидетельствует об образовании защищенных полимерных структур, обладающих более протяженной системой сопряженных связей.

В отличие от процесса на воздухе в вакууме уменьшение числа концевых групп симбатно потерям в весе (табл. 2), что указывает на разные механизмы образования $PFC-Mt-t$. Есть основания предполагать, что на воздухе сшивка протекает в основном за счет раскрытия связей $C=N$.

$PFC-Mt-t$ из $OFC-Mt$ отличаются от $PFC-Mt$, полученных прямым синтезом, большей чистотой и однородностью структуры, что в свою очередь обусловливает их большую термостабильность (табл. 3). Наблюдаются отличия в каталитической активности и в некоторых других свойствах этих полимеров.

Авторы благодарят Е. Ю. Бехли за помощь при разработке и наложении методики измерения ММ полученных образцов методом ИТЭК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Шерле А. И. // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 11. С. 2037.
2. Wohrle D. // Advances Polymer Science. 1983. V. 50. P. 97.
3. Берлин А. А. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полиреакционно-способных олигомеров. Сборник препринтов. Черноголовка, 1977. С. 8.
4. Шерле А. И., Промыслова В. В., Шапиро Н. И., Эпштейн В. Р., Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 258.
5. Березин Б. Д. // Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М., 1978. С. 234.
6. Blomquist J., Moberg L. C., Johansson L. Y., Larsson R. // Inorgan. Chim. Acta. 1981. V. 53. P. 39.
7. Bellido J., Cardoso J., Akashi T. // Makromolek. Chem. 1981. В. 182, № 2. S. 713.
8. Рафиков С. Р., Бутров В. П., Монаков Ю. Б. // Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 91.
9. Бехли Е. Ю., Новиков Д. Д., Эйтелис С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 9. № 12. С. 2754.
10. Мошкина Р. И., Полуэктов О. Г., Поляк С. С., Романович Л. Б., Шерле А. И., Эпштейн В. Р. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31, № 2. С. 381.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16.06.89

V. R. Epshtain, A. I. Sherle

OLIGOPHTHALOCYANINES AND POLYMERS ON THEIR BASIS: SYNTHESIS, STRUCTURE, THERMAL STABILITY

Summary

Methods of synthesis of soluble manganese, iron, cobalt, nickel, copper and zinc oligophthalocyanines having $M=(1.0-2.5)\cdot10^3$ have been worked out. Their structure and influence of the metal atom nature on spectral characteristics were studied. The regularities of the oligomer — unsoluble polyphthalocyanine transition were described. Thermal stability of obtained compounds was studied.