

**ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ В ЦЕПЯХ  
МАКРОМОЛЕКУЛ**

**IV. О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОАТОМЫ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

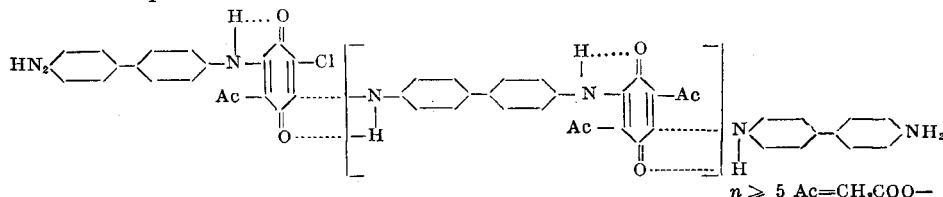
***Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева,  
А. Э. Калмансон***

В предыдущем сообщении [1] было показано, что карбоцепные полимеры с системой сопряженных связей в макромолекуле характеризуются наличием довольно большого количества неспаренных электронов в основном состоянии системы, причем эти электроны делокализованы по системе сопряженных связей и принадлежат всей молекуле как целой. Указанные полимеры содержали только углерод и водород и поэтому не имели в своем составе каких бы то ни было полярных групп и электроно-донорных и электроноакцепторных центров. В настоящей работе мы попытались выяснить влияние гетероатомов (азота и кислорода), а также атомов металлов на магнитные свойства полимеров с сопряженными связями при условии, если эти атомы находятся в основной цепи сопряжения. Теоретически можно полагать, что возникающие в таких системах внутренние электрические поля должны влиять на магнитные свойства неспаренных электронов. Как будет видно из дальнейшего, в данном случае неожиданно удалось получить совершенно новые эффекты. Для исследования этого вопроса двумя из нас был осуществлен синтез макромолекул, содержащих непрерывно чередующиеся полярные группировки и гетероатомы в цепи сопряжения [2]. К числу таких полимеров относятся полиаминохиноны, образующиеся при взаимодействии бензидина с хлоранилом в присутствии ацетата натрия в среде этилового спирта или диметилформамида.

В результате реакции образуются темно-коричневые неплавкие полимеры, растворимые в минеральных кислотах, муравьиной кислоте и частично в диметилформамиде.

Исследование инфракрасных спектров показало наличие иминогрупп и водородных связей.

Данные микронализа в совокупности с исследованием ИК-спектров при учете механизма взаимодействия хлоранила с ароматическими аминами [3] позволяют предположить следующую структуру синтезированных полимеров:



Из приведенной формулы видно, что сопряжение простирается вдоль всей цепи макромолекулы, причем оно, очевидно, осуществляется за счет

ароматической формы хинонных колец. В данном случае можно предполагать существование не только внутримолекулярных, но и межцепочечных водородных связей, что может привести к пространственному структурированию и уменьшению растворимости.

Для выяснения роли сопряжения в появлении аномальных магнитных свойств были получены полиаминохиноны из хлоранила и гексаметилендиамина. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) были сняты на спектрометре, описанном в предыдущем сообщении [4].

Полиаминохинон, синтезированный из хлоранила и гексаметилендиамина, не дает ЭПР поглощения. Таким образом для наблюдения магнитных эффектов сопряжение оказывается необходимым. Следует отметить, что исходные вещества для синтеза полиаминохинонов также не дают ЭПР поглощения.

Ароматические полиаминохиноны характеризуются спектрами ЭПР, интенсивность которых растет симбатично со степенью полимеризации. Так же как и в ранее рассмотренном случае карбоцепных полимеров с системой сопряженных связей в основной цепи [1], полиаминохиноны показывают узкий сигнал ЭПР с расстоянием между точками максимального наклона 8 эрстед с g-фактором свободного электрона без сверхтонкой структуры, свидетельствующую

щющей о наличии в основном состоянии системы неспаренных электронов, делокализованных по системе сопряженных связей (рис. 1). Концентрация неспаренных электронов зависит от степени полимеризации и составляет  $10^{17}$ — $10^{18}$  на 1 г. Наряду с этими линиями, при достаточной степени полимеризации, наблюдаются широкие асимметричные линии ЭПР значительно большей интенсивности.

На рис. 2, а и б представлены спектры ЭПР полиаминохинонов с различной степенью полимеризации, снятые в широком диапазоне магнитных полей. Концентрация неспаренных электронов составляет  $10^{20}$ — $10^{21}$

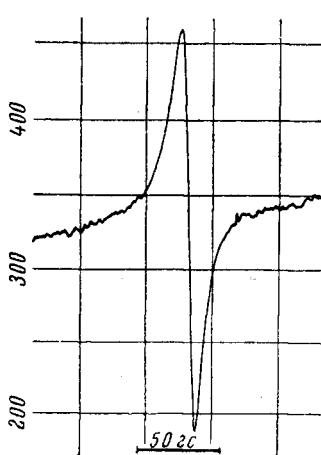
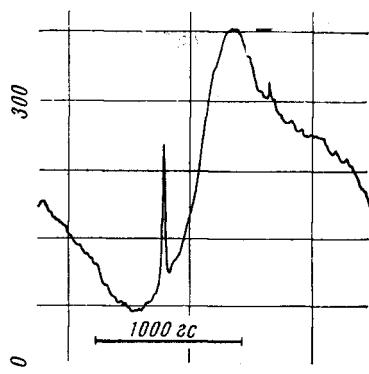
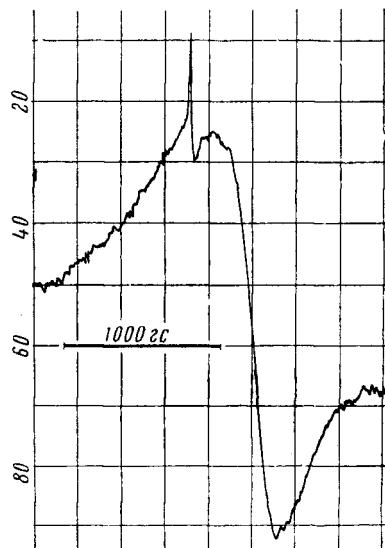


Рис. 1. Узкий сигнал ЭПР  
полиаминохинона



а



б

Рис. 2. Спектр ЭПР:

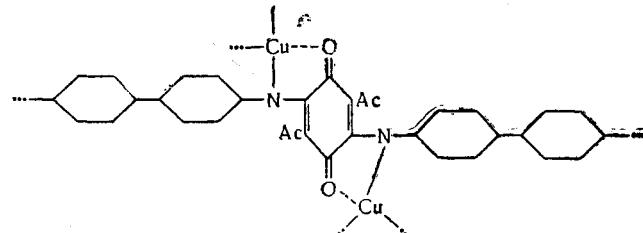
а — растворимого полиаминохинона, полученного из хлоранила и бензидина в диметилформамиде в присутствии избытка ацетата натрия (полимер 1); б — нерастворимого полиаминохинона, полученного в тех же условиях (полимер 2)

на 1 г.  $g$ -Факторы смешены от  $g$ -фактора свободного электрона в сторону больших значений на несколько единиц в первом знаке после запятой. Асимметрия линий свидетельствует о большой анизотропии  $g$ -фактора и, следовательно, о наличии в системе собственных внутренних анизотропных полей. Ширина линий между точками максимального наклона составляет 500—600 эрстед, а крылья линий тянутся на многие тысячи эрстед. При понижении температуры до 80° К ЭПР поглощения исчезает скачком что напоминает поведение парамагнетиков с антиферромагнитными свойствами. Таким образом можно утверждать, что в рассматриваемых полимерных системах с полярными группами и гетероатомами в цепи сопряжения в основном состоянии появляется огромное облако сильно взаимодействующих неспаренных электронов, создающих в молекуле анизотропные внутренние магнитные поля. Для таких систем можно ожидать зависимости магнитной восприимчивости от напряженности внешнего магнитного поля, характерного для ферромагнетиков и антиферромагнетиков. Внезапное исчезновение ЭПР поглощения при понижении температуры можно, как и в случае антиферромагнетиков, объяснить упорядочиванием структуры, которая приводит к появлению столь сильных анизотропных внутренних полей, что зеемановские уровни расщепляются в нулевом внешнем магнитном поле на величину, большую энергии высокочастотного кванта. Следует отметить, что неспаренные электроны, дающие широкие сигналы ЭПР, имеют совершенно иную природу, чем делокализованные электроны, дающие узкие сигналы ЭПР, так как зависимость сигналов от температуры совершенно различная. До сих пор подобные эффекты наблюдались только в соединениях типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnSe}$  и др., содержащих атомы металлов с неспаренными  $d$ -электронами в атомных электронных оболочках.

Интересно, что аналогичные эффекты наблюдались двумя из нас [4] у нуклеиновых кислот и их комплексов с белками. Можно сказать, что рассмотренные в настоящей работе полимеры являются в известном смысле химическими моделями, изучая которые можно надеяться понять природу аномальных магнитных свойств этих важнейших биополимеров. Следует предостеречь от слишком далеко идущих аналогий, так как в нуклеиновых кислотах нет сопряжений, идущих вдоль цепи макромолекулы, что видно из того факта, что они бесцветны. Поэтому происхождение неспаренных электронов в случае нуклеиновых кислот может быть совершенно иным. Возможно, однако, что происхождение неспаренных электронов, дающих широкие линии ЭПР, в обоих случаях связано не с наличием системы сопряженных связей, а с упорядоченной системой полярных групп.

Мы провели также исследование спектров ЭПР комплексов полиаминохинонов с медью. Комpleксы были получены взаимодействием раствора или суспензии полимера с ацетатом меди; содержание меди в комплексе составляло 8—15 %.

Можно полагать, что ионы меди дополнительно структурируют систему и образуют пространственную сетку следующей формулы:



Комплекс меди с полиаминохиноном обнаружил спектр ЭПР (см. рис. 2,б), практически не отличающийся от спектра того же полимера с большей

степенью полимеризации (полимер 2), т. е. введение меди лишь увеличивало интенсивность сигнала (рис. 3, а). Спектр ЭПР комплекса меди с полиаминохиноном также дает широкую асимметричную линию ЭПР, отличающуюся от спектра исходного полимера сильным поглощением в нулевом поле (рис. 3, б).

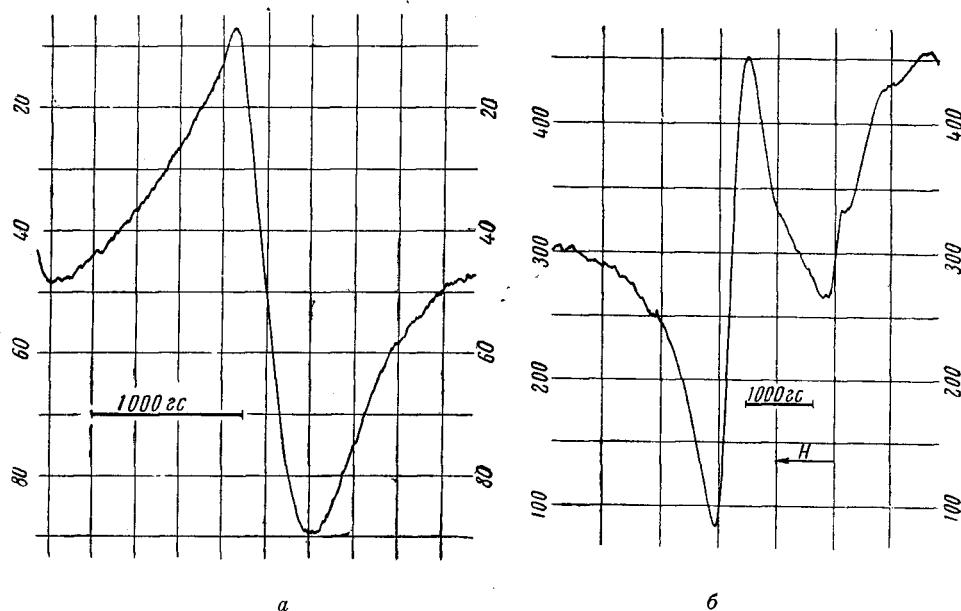


Рис. 3. Спектр ЭПР:  
а — комплекса полимера 1 с  $\text{Cu}^{+2}$ ; б — комплекса полимера 2 с  $\text{Cu}^{+2}$

Интересно отметить, что в отличие от спектров ЭПР исходных полимеров спектры комплексов не исчезали при температуре жидкого азота. Возможно, что в этом случае точка перехода лежит еще ниже. На основании приведенных данных можно предполагать, что влияние комплексования с металлами на спектр ЭПР рассматриваемых полимеров связано с дополнительным структурированием, а не с наличием у ионов металлов собственных неспаренных  $d$ -электронов.

Результаты, приведенные в настоящем сообщении, дают основание полагать, что дальнейшие исследования в области полимеров, содержащих гетероатомы и полимерные группировки в цепи сопряжения, а также их комплексов с ионами металлов могут привести к созданию новых классов полимерных веществ.

### Выводы

1. Исследованы спектры ЭПР полимеров ряда полиаминохинонов и их комплексов с медью.

2. Полимеры дают интенсивные широкие асимметричные линии ЭПР, свидетельствующие о наличии большого количества ( $10^{20}$ — $10^{21}$  на 1 г) сильно взаимодействующих неспаренных электронов. Эти линии и их температурные изменения весьма напоминают спектры ЭПР парамагнетиков типа  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обладающих антиферромагнитными свойствами.

3. Кроме широкой линии наблюдаются узкие линии спектра ЭПР с  $g$ -фактором свободного электрона, которые появляются во всех полимерах с сопряженными связями в основной цепи. При понижении температуры интенсивность увеличивается, как у обычных парамагнетиков.

4. Введение металла в полимер не приводит к каким-либо специфическим изменениям магнитных свойств полимеров. Наблюдаемые при комплексообразовании изменения спектра ЭПР можно объяснить дополнительным структурированием через координационно-связанные атомы металлов.

Лаборатория анизотропных  
структур АН СССР

Поступила в редакцию  
4 VI 1959

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
2. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959.
3. Н. Н. Ворожцов, Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей, ГХИ, 1955.
4. Л. А. Блюменфельд, А. Э. Калмансон, Докл. АН СССР, 124, 1144, 1959.

## POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS IN THE MACROMOLECULAR CHAINS. IV ON SOME PROPERTIES OF POLYMERS WITH HETEROATOMS IN THE CONJUGATE BONDED CHAINS

*B. A. Blumenfeld, A. A. Berlin, N. G. Matveeva, A. E. Kalmanson*

### Summary

Polyaminoquinone specimens obtained from chloranil and benzidine give a narrow electron resonance (ER) signal, the distance between the points of maximum slope being 8 oersteds and the g-factor of the free electron being devoid of superfine structure. The unpaired electron concentration was  $10^{17}$  —  $10^{18}$  per gram. Besides these lines broad asymmetric ER lines were observed, of considerably higher intensity. The unpaired electron concentration was  $10^{20}$  —  $10^{21}$  per gram. The g-factor is shifted towards higher values as compared with the free electron. The line asymmetry bears evidence of greater g-factor anisotropy and consequently of the presence in the system of intrinsic internal anisotropic fields. The breadth of the lines between points of maximum slope is 500—600 oersteds. On lowering the temperature to 80° K the ER absorption suddenly ceases.

The polyaminoquinone complex obtained from chloranil and benzidine with copper (8—15% Cu content) gives an ER spectrum practically coinciding with that of the polymer. Incorporation of copper only increases the intensity of the signal. The complex gives an ER spectrum with a broad asymmetric line, differing from the spectrum of the original polymer by strong absorption in the zero field.