

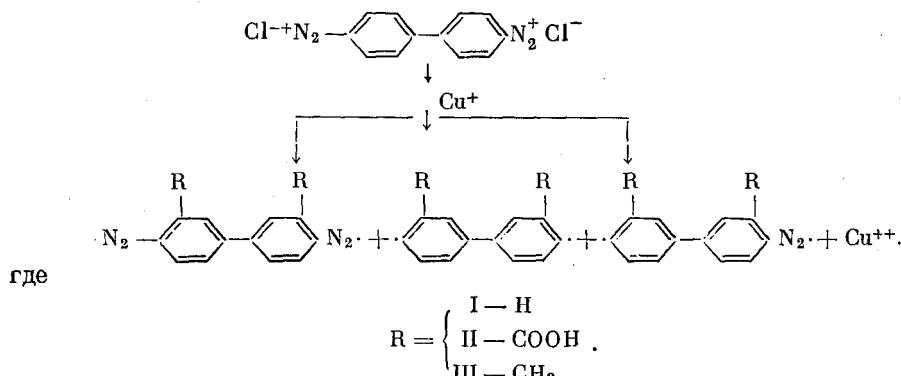
**ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ И ГЕТЕРОАТОМАМИ  
В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

**XI. СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
ЛИНЕЙНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

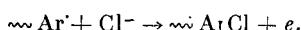
**Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин,  
Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини**

Ранее сообщалось, что при взаимодействии бис-диазотированных бензидина, бензидиникарбоновой-3,3 кислоты и о-толидина с солями одновалентной меди получаются ароматические полимеры I, II, III с частичным содержанием азогруппировок в цепи сопряжения и, по-видимому, линейной структуры [1, 2].

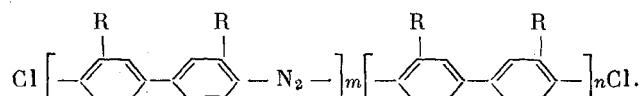
Из рассмотрения механизма реакции Зандмейера [3] и свойств полученных полимеров [1, 2] можно предположить, что радикальные центры реакции возникают вследствие восстановления солей бис-диазония



Дальнейшая реакция заключается в полирекомбинации образовавшихся бирадикалов и росте цепи. При взаимодействии образовавшихся арильных радикалов (бирадикалов) с анионами хлора происходит обрыв цепи. При этом выделяется свободный электрон, который захватывается катионом окисной меди



На основании этой схемы и исследования продуктов реакции были предложены следующие формулы полученных продуктов:



Наибольшее количество азота (7–9%) содержал полимер III, наименьшее (1–3%) — полимер II. С ростом цепи сопряжения делается возможным превращение макромолекул в малоактивные полимерные радикалы хиноидной структуры.

Полученные нами полимеры со средними молекулярными весами порядка 700—3000 могли бы в соответствии с изложенным содержать макромолекулы с радикальными центрами на концах цепи. Для более деталь-

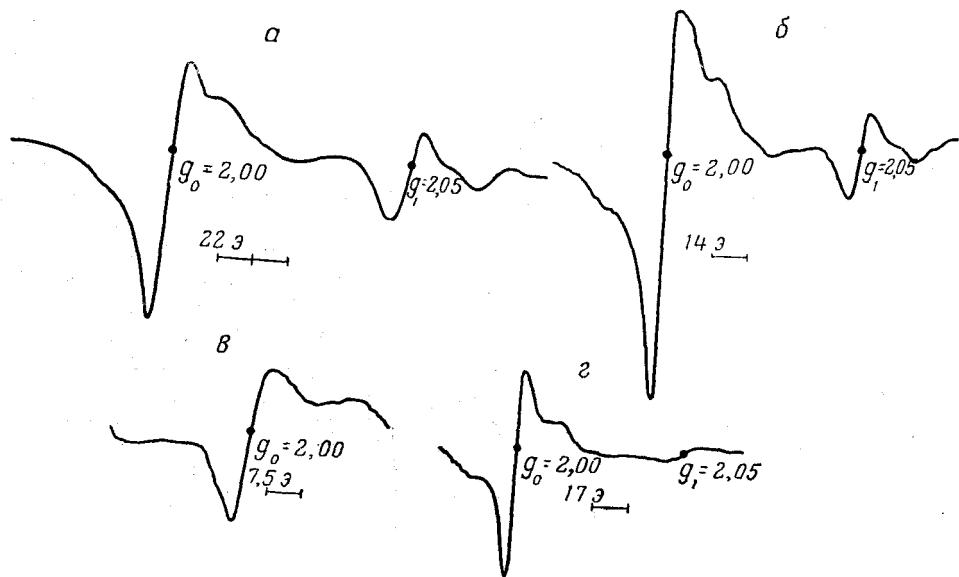


Рис. 1. Спектры ЭПР полимера I:

*а* — нефракционированный, получен в атмосфере воздуха; *б* — то же, получен в атмосфере аргона; *в* — фракция образца *б*, растворимая в бензоле; *г* — фракция образца *б*, нерастворимая в бензоле.

ного исследования полученных полимеров были сняты их спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Описание спектрометра и методика измерения были изложены в предыдущих сообщениях [4, 5]. Все полученные полимеры обнаруживали сигналы ЭПР, характер и интенсив-

#### Суммарная концентрация неспаренных электронов на 1 г вещества

Полимер получен в атмосфере			
воздуха	аргона		
нефракционированый	нефракционированный	растворимая фракция	нерасторимая фракция
П о л и м е р I <sup>1</sup>			
8,7·10 <sup>19</sup>	2,6·10 <sup>18</sup>	5,4·10 <sup>18</sup>	1,7·10 <sup>19</sup>
П о л и м е р II <sup>2</sup>			
5,9·10 <sup>18</sup>	4,5·10 <sup>18</sup>	4,2·10 <sup>18</sup>	1,3·10 <sup>19</sup>
П о л и м е р III <sup>1</sup>			
5,0·10 <sup>19</sup>	2,5·10 <sup>19</sup>	4,7·10 <sup>18</sup>	2,5·10 <sup>19</sup>

<sup>1</sup> Растворитель — бензол. <sup>2</sup> Растворитель — ацетон.

ность которых зависели от объекта. На рис. 1, 2, 3 приведены спектры ЭПР полимеров I, II и III, полученных как при доступе воздуха, так и в атмосфере аргона, а также спектры нерастворимых и растворимых фракций полимеров.

В таблице представлены суммарные концентрации неспаренных электронов на 1 г вещества, рассчитанные путем двойного интегрирования полученных спектров и сравнением с эталоном дифенилпикрилгидразила. Из спектров, приведенных на рис. 1, 2, 3, видно, что для всех образцов наблюдается сигнал с  $g$ -фактором 2,00 и с шириной порядка 6—8 э, обыч-

ный для полимерных систем с сопряженными связями [5—8]. Интенсивность этого сигнала в нерастворимых, более высокомолекулярных фракциях больше, чем в растворимых.

Если сравнивать этот сигнал для полимеров I, II, III, то оказывается, что при введении в бензольное ядро заместителей интенсивность этого сигнала падает, а ширина сигнала увеличивается (6,6 э для полимера I,

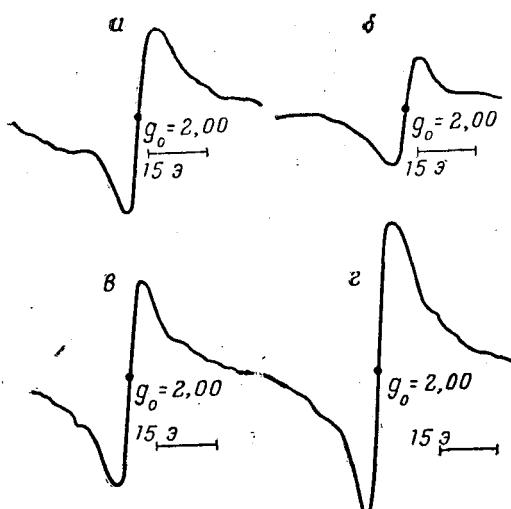


Рис. 2. Спектры ЭПР полимера II:  
а — нефракционированный, получен в атмосфере воздуха; б — то же, получен в атмосфере аргона; в — фракция образца б, растворимая в ацетоне; г — фракция образца б, нерастворимая в ацетоне

7,4 э для полимера III и 8,1 э для полимера II). На этот сигнал в случае нефракционированных и нерастворимых образцов накладывается более широкий сигнал (25—35 э). Точно судить о характере этого сигнала невозможно, так как он проявляется в области с тем же  $g$ -фактором, что и узкий сигнал.

Нефракционированные полимеры I и III дают дополнительный сигнал триплет с  $g$ -фактором 2,05, который полностью отсутствует у растворимых фракций этих полимеров и частично сохраняется у нерастворимых фракций полимера I. Интенсивность этого сигнала различна для разных образцов нерастворимых фракций полимера I. Этот триплет предположительно можно объяснить застрявшими низкомолекулярными радикалами, которые могут рекомбинировать при обработке горячим растворителем. Действительно, растворимые фракции полимеров I и III не дают такого сигнала. Наличие этого несколько ослабленного сигнала у нерастворимых фракций объясняется тем, что в твердой фазе требуются гораздо более жесткие условия для рекомбинации радикалов. Полимер III, наличие в котором электронодонорной метильной группы облегчает рекомбинационные процессы, не показывает такого сигнала. Отсутствие подобных сигналов для всех фракций карбоксилодержащего полимера II можно объяснить более сильной делокализацией неспаренных электронов за счет электроноакцепторных карбоксильных групп. Полимеры, полученные в атмосфере воздуха и аргона, давали идентичные спектры с несколько большей суммарной концентрацией неспаренных электронов в первом случае. Для выяснения влияния концевых групп на характер спектра ЭПР были сняты спектры полимера типа I, полученного не из хлорида, а из борфторида бис-диазония. Спектр этого полимера оказался совершенно идентичным спектру полимера, полученного из хлорида.

Все образцы полимеров, прогретые при температурах 300—350°, показывали узкий одиночный симметричный синглет большой интенсивности с  $g$ -фактором, равным 2,00, и шириной порядка 3—6 э. Во всех случаях концентрация неспаренных электронов повышалась приблизительно на порядок и для некоторых образцов достигала  $10^{20} e/g$ . При сополимеризации растворимой фракции полимера I с *n*-диэтилбензолом в токе аргона

при 180—200° получался черный нерастворимый продукт<sup>1</sup>, для которого предполагается сетчатая структура с непрерывной цепью сопряжения.

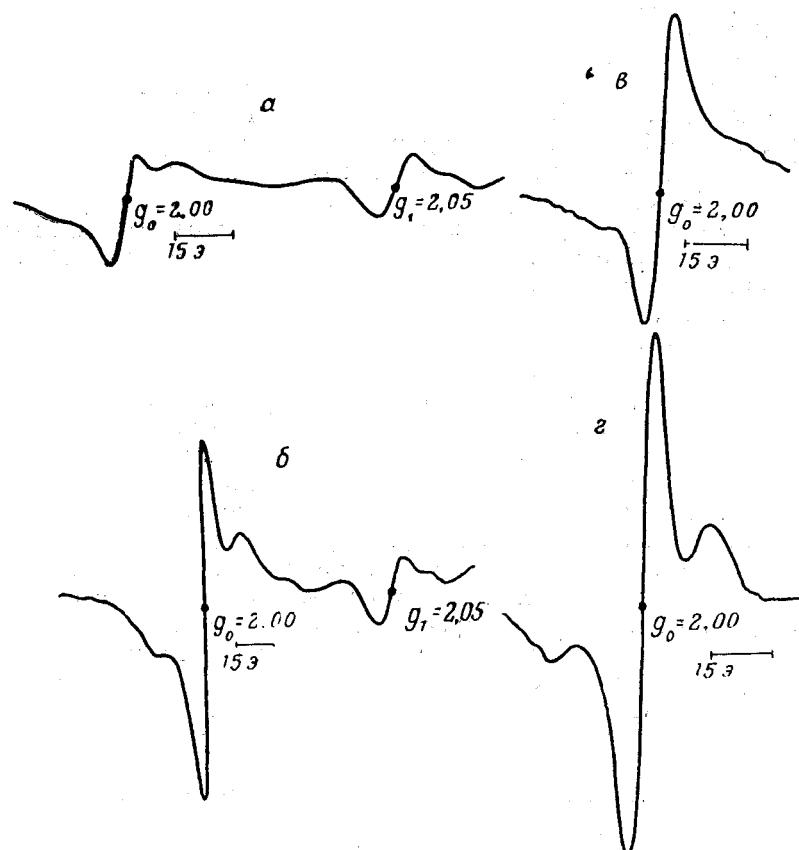
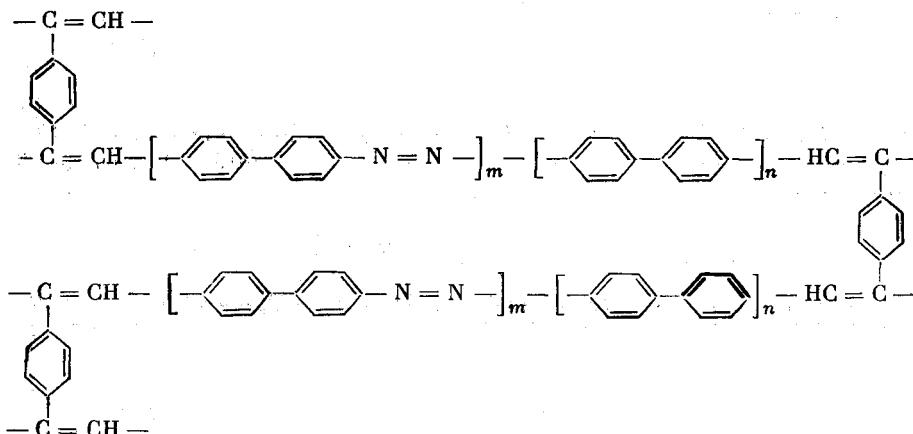


Рис. 3. Спектры ЭПР полимера III:  
а — нефракционированный, получен в атмосфере воздуха; б — то же, получен в атмосфере аргона; в — фракция образца б, растворимая в бензоле; г — фракция образца б, не растворимая в бензоле

Спектр ЭПР сополимера представляет собой симметричный синглет с  $g$ -фактором 2,00, шириной порядка 8 э и концентрацией неспаренных электронов порядка  $10^{19}$  е/г.

<sup>1</sup> Для контроля прогревали в тех же условиях растворимую фракцию полимера I. Основная масса после нагревания осталась растворимой.

Сополимер, прогретый при  $480^\circ$ , дает симметричный синглет с тем же  $g$ -фактором и шириной 6 э. Концентрация неспаренных электронов возрастает до  $\sim 10^{20}$ .

Понижение температуры до  $77^\circ$  К для всех образцов не приводит к изменению характера спектра, а сопровождается повышением интенсивности поглощения в 3,5–4 раза, что говорит о том, что парамагнитное состояние является для данных полимеров основным. При растворении полимеров в бензole и разбавлении растворов вплоть до концентрации, равной 0,2 г/100 мл, характер сигнала сохранялся.

### Обсуждение результатов

Таким образом, в исследованных образцах обнаружены сигналы трех типов, принадлежащих, по-видимому, трем различным типам парамагнитных частиц.

1. Одиночный узкий сигнал ЭПР с  $g$ -фактором 2,00 и шириной 3–8 э, который можно отнести за счет неспаренных электронов, делокализованных по системе сопряженных связей. Сигналы этого типа свойственны системам с достаточно длинной цепью сопряжения [5–8]. С переходом от растворимых фракций полимеров к нерастворимым, т. е. с увеличением степени полимеризации и длины сопряженной цепочки, измеряемое число неспаренных электронов на грамм вещества возрастает. В то же время среднее число молекул, приходящихся на один неспаренный электрон, уменьшается с  $\sim 300$  для растворимых низкомолекулярных (мол. вес  $\sim 700$ ) фракций, до  $\sim 15$  для высокомолекулярных нерастворимых фракций (мол. вес 3000).

Температурная зависимость этого сигнала исключает отнесение его за счет возбужденного триплетного состояния. Можно было бы предположить, что эти узкие сигналы ЭПР обусловлены малоактивными свободными радикалами, образовавшимися в ходе реакции и застрявшиими среди нерадикальных молекул. В этом случае процессы рекомбинации, сополимеризации или спивки радикалоидных полимерных блоков в нерастворимые трехмерные сетки должны были бы приводить к уменьшению числа неспаренных электронов на грамм вещества. Однако эксперимент показывает, что в результате прогрева описанных полимеров при  $300$ – $400^\circ$ , а также в результате сополимеризации их с *n*-диэтилbenзолом образуются полимеры с более высокой концентрацией неспаренных электронов. Таким образом, в этом случае, как и в исследованных ранее системах с сопряженными связями, можно предполагать, что узкий сигнал в основном принадлежит не свободной валентности в обычном смысле этого слова, а является следствием наличия распространенной системы сопряженных связей. Это рассуждение не исключает возможности присутствия истинных свободных радикалов или бирадикалов.

Следует отметить, что до сих пор в литературе нет достаточно полной теоретической интерпретации парамагнетизма систем с сопряженными двойными связями.

2. В образцах, не подвергавшихся прогреву, на вышеописанный сигнал накладывается линия ЭПР значительно большей ширины. Ее точный структурный анализ невозможен из-за наложения первого, значительно более интенсивного, сигнала. Вероятно, она обусловлена застрявшими в полимерном образце малоактивными свободными радикалами с локализованной свободной валентностью. Последний вывод вытекает из большой ширины сигнала. При прогреве и сополимеризации этот сигнал исчезает.

3. Дополнительный сигнал с  $g$ -фактором 2,05, обнаруживаемый в нерастворимых и нефракционированных образцах, по-видимому, принадлежит активным низкомолекулярным парамагнитным частицам. Этот сигнал полностью исчезает при растворении вещества. В органических сво-

бодных радикалах, содержащих только легкие атомы (C, H, N, O), смещение  $g$ -фактора от чисто спинового значения никогда не превышает нескольких единиц в третьем знаке после запятой. Это объясняется тем, что в таких соединениях орбитальный момент почти полностью заморожен, а слабая спин-орбитальная связь при нечетном числе неспаренных электронов на частицу не может привести к сколько-нибудь значительному смещению зеемановских уровней.

В литературе указывалось [9], что для бирадикалов, содержащих два неспаренных электрона на молекулу, при заметном взаимодействии между ними можно ожидать всяческих магнитных аномалий. Очевидно, в нашем случае появление смещенного сигнала ЭПР также связано с наличием низкомолекулярных активных радикалов, появления которых следует ожидать, исходя из предложенного механизма реакции.

### Выводы

1. Сняты и исследованы спектры ЭПР ароматических полимеров, полученных путем разложения солей бис-диазониев солями одновалентной меди, а также спектры блок-сополимера одного из таких полимеров с *p*-диэтилбензолом.

2. Даны интерпретация наблюдаемых трех типов сигналов.

3. Сохранение характера сигналов и отношения интенсивностей сигналов исследуемых образцов и дифенилпикрилгидразила при переходе от 300 к 77° K указывает на то, что, по крайней мере, для части исследованного вещества парамагнитное состояние является основным.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 IV 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Доклад на международном симпозиуме по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., Сборник докладов и авторефератов, секция III, стр. 115.
3. У. Отерс, Химия свободных радикалов, Изд. ин. лит., М., 1948 г., стр. 180—183.
4. Д. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, 1959, 92.
5. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, М. И. Черкашин, А. Э. Калмансон, О. Г. Сельская, Высокомолек. соед., 1, 1361, 1959.
6. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., 1, 1647, 1959.
7. Ю. Ш. Мощковский, Докл. АН СССР, 130, 1277, 1960.
8. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, А. А. Слинкин, А. Э. Калмансон, Структурная химия, 1, 103, 1960.
9. С. Mac Lean, J. Appl. Scientif. Res., 5B, 469, 1956.

### POLYMERS WITH CONJUGATE BONDS AND HETEROATOMS IN THE CONJUGATION CHAIN. XI. ELECTRON RESONANCE SPECTRA OF LINEAR AROMATIC POLYMERS

*B. I. Liogonkii, L. S. Lyubchenko, A. A. Berlin, L. A. Blumenfeld,  
V. P. Parini*

#### Summary

The ER spectra have been obtained of linear aromatic polymers formed by decomposition of biphenylbisdiazonium boronfluoride, chloride and a number of its 3,3'-derivatives by monovalent copper salts. The spectrum has also been obtained of a block copolymer of one of the polymers with *p*-diethynylbenzene.

With all specimens ER signals have been revealed, with an overall concentration of unpaired electrons of the order  $10^{18}$ — $10^{19}$  per gram substance. In polymer specimens heat treated at 300—350° C, the concentration of unpaired electrons was raised by an order of magnitude.

The maintenance of the character of the signals and the ratio of intensities of the latter for the specimens and for DPPH on passing from 300° to 77° K points out to the fact that at least for a part of the substance investigated the paramagnetic state is the ground one.