

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (4) ХІІ

1970

№ 2

УДК 538.222:541.64

ВЛИЯНИЕ ПАРАМАГНЕТИЗМА ПОЛИМЕРОВ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ И ИХ КОМПЛЕКСОВ НА СПЕКТРЫ ЯМР И ПОДВИЖНОСТЬ МАКРОМОЛЕКУЛ

*А. И. Маклаков, [В. И. Шепелев], К. А. Гольдгаммер,
Э. А. Згадзай, В. Г. Тарасов, В. В. Пеньковский,
Б. В. Соловьев, Г. П. Карпачева*

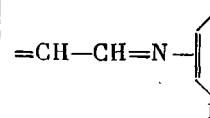
Парамагнитные свойства полимеров с сопряженными связями и закономерности возникновения в них парамагнитных центров (ПМЦ) изучены довольно подробно [1], менее ясна природа соответствующих ПМЦ [2]. Высказан ряд предположений относительно структуры полимеров с системой сопряжения [3]; совершенно не изучена их молекулярная подвижность; практически отсутствуют работы по изучению таких веществ методом ЯМР.

Целью данной работы является изучение влияния присутствия ПМЦ на спектры ЯМР полимеров с сопряженными связями и их комплексов, оценка некоторых характеристик ПМЦ, изучение молекулярной подвижности в этих образцах.

Экспериментальная часть и полученные результаты

Объектами исследования были полишиффово основание (продукт поликонденсации 2,6-диаминопиридина с глиоксалем), его комплексы с бромом, полифенилацетилен и его иодные комплексы. Их характеристики, обозначения и методы получения приведены в табл. 1. Все полимеры и комплексы на их основе обладают узким сигналом ЭПР с шириной линии

Таблица 1
Характеристики исследованных образцов

Образец	Мономерное звено	Обозна- чение	Мол. вес полимера	ПМЦ/з при 77° К	Способ получения
Полишиффово основание	=CH—CH=N— 	ПШО	800	$2 \cdot 10^{19}$	[4]
ПШО + 0,5 брома	—	ПШО-К ₁	800	—	[5]
ПШО + 0,8 брома	—	ПШО-К ₂	800	—	[5]
ПШО + 1,5 брома	—	ПШО-К ₃	800	$5 \cdot 10^{18}$	[5]
Полифенилацети- лен	—CH=C(C ₆ H ₅)—	ПФА	1150	10^{17}	[6]
ПФА + иод	—	ПФА-К ₁	1150	$1,6 \cdot 10^{18}$	[7]
»	—	ПФА-К ₂	1150	$2,3 \cdot 10^{18}$	[7]
»	—	ПФА-К ₃	1150	$3,8 \cdot 10^{18}$	[7]
»	—	ПФА-К ₄	1150	$1,4 \cdot 10^{19}$	[7]
Полифенилацети- лен	—CH=C(C ₆ H ₅)—	ПФА-1	2200	$8 \cdot 10^{18}$	[8]

$\sim 2-8$ э и g -фактором, равным g -фактору свободного электрона. Концентрации N ПМЦ, определенные из этих спектров, указаны в табл. 1. Все исследованные образцы окрашены (от желтого до черного в зависимости от величины N).

Спектры ЯМР широких линий снимали на частоте 18,3 МГц в интервале температур от 77 до 330° К. Времена электронной спин-решеточной релаксации определяли при 4–50° К методом импульсного насыщения на частоте $\sim 5,7$ ГГц [9] и экстраполировали к 77° К. Статическую магнитную восприимчивость χ измеряли методом Гуи в поле $H = 5,5$ кэ при комнатной температуре.

Форма линии поглощения ЯМР и ее изменение с температурой зависят от природы образцов. В спектре ПШО-К₂ и особенно ПШО-К₃, т. е. где содержание Br₂ относительно велико, при температуре жидкого азота наряду с обычной широкой компонентой (ширина $\delta \sim 7-8$ э) появляется еще более широкая с $\delta \sim 20$ э. С повышением температуры, при $\sim -60^{\circ}$ эта компонента исчезает. Для ПШО, ПФА, ПФА-1 и их комплексов изменение формы линии с температурой типично для полимеров с сопряженными связями [10]: при низких температурах линия однокомпонентная, широкая ($\delta \sim 6-7$ э); с повышением температуры, при определенном ее значении, в зависимости от природы образца появляется и узкая компонента.

На рис. 1, а представлены температурные зависимости второго момента M_2 линии поглощения для ПШО и его комплексов с Br₂.

В области азотных температур комплекс ПШО-К₃, обладающий максимальным содержанием брома, имеет наибольшую величину M_2 . Вместе с тем кривая $M_2 = f(T)$ для него наиболее круто падает: уже при комнатной температуре его второй момент имеет наименьшее значение из всех наблюдаемых M_2 .

Аналогично ведут себя кривые температурных зависимостей M_2 полифенилацетилена и его иодных комплексов (рис. 1, б). Следует заметить, что кривые для ПФА и ПФА-1, в которых N отличается почти на два порядка, идут параллельно, хотя кривая $M_2 = f(T)$ ПФА-1 лежит выше аналогичной кривой для ПФА. На рис. 2 приведены зависимости M_2 от концентрации ПМЦ при постоянной температуре. Видно, что при 77° К с ростом N M_2 увеличивается (кривая 1), при комнатной и более высоких температурах M_2 с ростом N уменьшается (кривая 2).

Рис. 2. Зависимость M_2 от N для ПФА, его комплексов с иодом и ПФА-1: 1 – 77, 2 – 293° К

Точки, соответствующие чистым полифенилацетиленам (крестики, рис. 2), хорошо ложатся на кривую, построенную для иодных комплексов ПФА (кружки) при 77° К.

Температурная зависимость времени электронной спин-решеточной релаксации T_{1s} для двух образцов представлена на рис. 3, из которого вид-

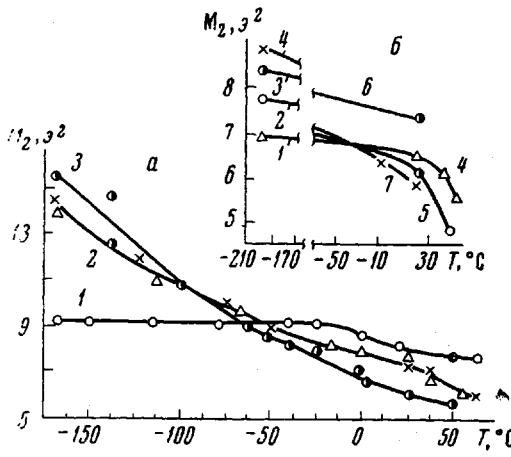
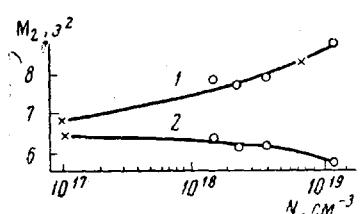


Рис. 1. Температурная зависимость M_2 для ПШО (а) и ПФА (б): 1 – ПШО, 2 – ПШО-К₁ и ПШО-К₂, Δ – ПШО-К₃, \times – ПШО-К₂, 3 – ПШО-К₃, 4 – ПФА, 5 – ПФА-К₂, 6 – ПФА-1, 7 – ПФА-К₄



но, что в области гелиевых температур $T_{1s} \propto T^{-1}$, что согласуется с ранее полученными данными для облученного полиэтилена [11].

Результаты измерения удельной магнитной статической восприимчивости χ в комплексах полишиффовых оснований при комнатной температуре приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что у всех комплексов χ отрицательно, причем значения, рассчитанные по аддитивной схеме Паскаля [12] без учета

ПМЦ, несколько ниже экспериментально определенных. Если считать, что разность этих величин обязана наличию ПМЦ, то N , определенные по закону Кюри, лежат в пределах 10^{19} ПМЦ/г.

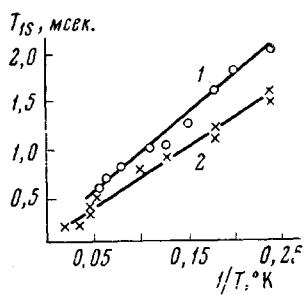


Рис. 3. Температурная зависимость времени электронной спин-решеточной релаксации T_{1s} для ПФА-К₄ (кривая 1) и ПФА-1 (кривая 2)

во второй момент за счет диполь-дипольных взаимодействий. Нетрудно показать, что вклад $M_2(I - I)$ широко известно, для подсчета же $M_2(I - S)$ можно воспользоваться выражением, полученным в [14] для случая, когда ПМЦ распределены беспорядочно по образцу, слабо взаимодействуют между собой и

Обсуждение результатов

Известно [13], что второй момент линии поглощения ЯМР в образцах, где наряду с резонирующими ядрами со спином I имеются ПМЦ со спином S , записывается как

$$M_2 = M_2(I - I) + M_2(I - S), \quad (1)$$

где $M_2(I - I)$ и $M_2(I - S)$ — вклады во второй момент за счет диполь-дипольных $I - I$ и $I - S$ взаимодействий. Нетрудно показать, что вклад

Таблица 2
Удельная магнитная статическая восприимчивость комплексов ПШО + Br₂

Образец	ПШО-К ₁	ПШО-К ₂	ПШО-К ₃
$\chi \cdot 10^6$ (эксперимент)	-0,49	-0,47	-0,45
$\chi \cdot 10^6$ (расчет)	-0,53	-0,52	-0,47
$N \text{ ПМЦ/г}$ (расчет)	$2 \cdot 10^{19}$	$2 \cdot 10^{19}$	$1 \cdot 10^{19}$

неподвижны. Некоторая делокализация ПМЦ по цепи сопряжения полимеров [15] не влияет на полученные в указанной работе соотношения, согласно которой, если выполняется условие высокотемпературного приближения, т. е.

$$\frac{\gamma_s \hbar S H}{kT} \ll 1, \quad (2)$$

то при

$$\tau_c \gg (\gamma_I \cdot \delta')^{-1} \quad (3)$$

$$M_2(I - S) = \hat{M}_2 = \frac{4\pi}{3} \gamma_s \cdot \hbar \cdot \delta' N \left(\frac{S(S+1)}{3} \right)^{1/2} \left\{ 1 + \frac{\gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) H^2}{3k^2 T^2} \right\}^{1/2}, \quad (3')$$

а при

$$\tau_c \ll (\gamma_I \cdot \delta')^{-1} \quad (4)$$

$$M_2(I - S) = \tilde{M}_2 = \frac{4\pi}{9} \frac{\gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1)}{kT} \delta' \cdot N \cdot H +$$

$$+ \frac{2}{3\pi} a \cdot \gamma_I \cdot \gamma_s^2 S(S+1) \hbar^2 \cdot \tau_c \cdot \delta' = A + B, \quad (4')$$

где γ_s , γ_I — гиromагнитные отношения ПМЦ со спином S и резонирующего ядра со спином I , H — постоянное магнитное поле, k и \hbar — постоянные Больцмана и Планка соответственно, T — абсолютная температура, τ_c — время корреляции ПМЦ, N — их концентрация, δ' — параметр усекания линий, равный ширине линии на уровне шумов, a — параметр, равный $[(1 - 3 \cos^2 \theta) / r^3]^2$, r — радиус-вектор, соединяющий I и S , θ — угол между r и H ; черта сверху указывает на усреднение по области влияния ПМЦ [14]. γ_s в нашем случае равно гиromагнитному отношению свободного электрона, $S = 1/2$. Если $H \leq 10^4$ э, то (2) выполняется до гелиевых температур и вторым слагаемым в фигурной скобке (3') можно пренебречь. У всех исследованных образцов $\delta' \geq 20$ э, поэтому для выполнения (4) необходимо, чтобы τ_c была меньше 10^{-7} сек. Далее, если положить, что усредненное по сфере влияния ПМЦ $r \sim 10-15$ Å, что физически оправдано при имеющейся концентрации ПМЦ, то, грубо оценивая параметр a , получаем при наших условиях $A > B$, что позволяет отбросить второе слагаемое в (4'). Тогда из (3) и (4') получаем

$$\hat{M}_2 = \frac{4\pi}{3} \gamma_s \hbar \left(\frac{S(S+1)}{3} \right)^{1/2} \cdot \delta' N, \quad \text{если } \tau_c \gg (\gamma_I \cdot \delta')^{-1} \quad (5)$$

$$\tilde{M}_2 = \frac{4\pi}{9} \gamma_s^2 \hbar^2 \frac{S(S+1)}{kT} H \cdot \delta' \cdot N, \quad \text{если } \tau_c \ll (\gamma_I \cdot \delta')^{-1} \quad (5')$$

т. е. $M_2(I - S)$ полностью определяется концентрацией ПМЦ в образце. Допустимость проведенных оценок подтверждается тем, что выражение, аналогичное (5'), для малых τ_c было ранее получено [16] полуклассическим методом.

Так как при выводе соотношений (3') и (4') предполагалось [14], что ПМЦ не взаимодействуют между собой, то величина второго момента, так же как и форма линии ЯМР, не может дать в этом приближении информации о характере распределения ПМЦ в образце.

Для нашей напряженности магнитного поля $H = 4,3$ э при температуре жидкого азота из (5) и (5') следует [17], что

$$\hat{M}_2 = 3,8 \cdot 10^{-20} N \cdot \delta', \quad \text{если } \tau_c \gg (\gamma_I \cdot \delta')^{-1}, \quad (6)$$

$$M_2 = 1,3 \cdot 10^{-22} N \cdot \delta', \quad \text{если } \tau_c \ll (\gamma_I \cdot \delta')^{-1}, \quad (6')$$

где M_2 выражено в э², δ' — в э, N — число частиц в см³. Отсюда ясно, что для исследованных полимеров, у которых N не больше 10^{19} , а $\delta' \sim 20$ э, вклад в общий второй момент линии ЯМР за счет $I - S$ взаимодействий возможен лишь для случая, когда времена корреляции ПМЦ τ_c велики, т. е. $\tau_c \gg (\gamma_I \cdot \delta')^{-1}$ и их концентрация N не меньше 10^{18} частиц в см³. В этом случае, как следует из (6), $M_2(I - S) = \hat{M}_2 \sim 1$ э², что составляет вполне измеримую величину.

Обратимся к экспериментально наблюдаемой зависимости M_2 от концентрации ПМЦ в ПФА и его комплексах при низких температурах (рис. 2, кривая 1). Из рисунка видно, что с ростом N второй момент монотонно увеличивается. При объяснении этого факта воспользуемся выражениями (1) и (6), т. е. учтем влияние ПМЦ на второй момент линии, полагая, что $\tau_c \gg (\gamma_I \cdot \delta')^{-1}$. Тогда $M_2 = M_2(I - I) + \hat{M}_2$.

Для определения величины $M_2(I - I)$ используем то обстоятельство, что у ПФА с $N \sim 10^{17}$ см⁻³ $\hat{M}_2 < 0,1$ э², т. е. его экспериментальное значение второго момента равно $M_2(I - I)$. Сравнение экспериментальных и теоретических значений вкладов в \hat{M}_2 , получающихся за счет $I - S$ взаи-

Таблица 3

Экспериментальные $\{M_2 - M_2(I-I)\}$ и теоретические \hat{M}_2 значения вкладов во второй момент линии ЯМР, обусловленных $I-S$ взаимодействиями

Образец	$N \text{ ПМЦ}/\text{см}^3$	$\{M_2 - M_2(I-I)\}_{\text{эксп}}$	$\hat{M}_2, \text{ эз}$	Образец	$N \text{ ПМЦ}/\text{см}^3$	$\{M_2 - M_2(I-I)\}_{\text{теор}}$	$\hat{M}_2, \text{ эз}$
ПФА	10^{17}	0	~ 0	ПФА-1	$8,0 \cdot 10^{18}$	1,5	6,4
ПФА-К ₁	$1,6 \cdot 10^{18}$	1,0	1,1	ПФА-К ₄	$1,4 \cdot 10^{19}$	2,0	11,2
ПФА-К ₂	$2,3 \cdot 10^{18}$	0,9	1,8	ПШО-К ₃	$5 \cdot 10^{18}$	7,0	6,0
ПФА-К ₃	$3,8 \cdot 10^{18}$	1,1	3,0				

модействий, приведено в табл. 3, из которой видно грубое совпадение $\{M_2 - M_2(I-I)\}$ и \hat{M}_2 для образцов с небольшими N . Большее расхождение между наблюдаемыми и рассчитанными величинами в образцах с $N \sim 10^{19}$ можно объяснить уменьшением межмолекулярного вклада $I-I$ взаимодействий в M_2 при введении I_2 в образцы и укорачиванием τ_c при росте N , что приводит к уменьшению $M_2(I-S)$ (переход от (6) к (6')). В самом деле, величину τ_c можно грубо оценить, если воспользоваться выражением, данным Худишивили [18]

$$\tau_c^{-1} = T_{1s}^{-1} + T_{2s}^{-1}, \quad (7)$$

где T_{1s} и T_{2s} — времена спин-решеточной и спин-спиновой электронной релаксации соответственно. Экстраполированное к 77°К T_{1s} (рис. 3) составляет $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ сек. для ПФА-1 и $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ сек. для ПФА-К₄,

а $T_{2s} \sim \frac{6\hbar}{\pi N \beta}$ где β — магнетон Бора, порядка $\sim 10^{-6}$ сек. Так как $T_{2s} \ll \ll T_{1s}$, то из (7) следует $\tau_c \sim T_{2s} \propto N^{-1}$, т. е. τ_c действительно должно укорачиваться с ростом N и совпадать по порядку величины с $(\gamma_I \cdot \delta')^{-1}$, что дает возможность в какой-то мере воспользоваться для подсчета $M_2(I-S)$ выражением (6').

Аналогично можно объяснить увеличение по сравнению с величиной M_2 для ПШО (рис. 1) их значения в комплексах ПШО-К₁, ПШО-К₂ и ПШО-К₃ при низких температурах. Отсюда можно сделать вывод, что концентрации ПМЦ в ПШО-К₁ и ПШО-К₂ значительны и составляют $\sim 10^{18}-10^{19}$ ПМЦ/ см^3 . Об этом же говорят данные по χ (табл. 3).

Происхождение второй широкой компоненты ($\delta \sim 20$ э) линии поглощения ЯМР ПШО-К₂ и ПШО-К₃ при низких температурах остается неясным.

Для объяснения хода кривых $M_2 = f(T)$ (рис. 1) исследуемых образцов рассмотрим выражение (1), из которого следует, что температурная зависимость общего M_2 определяется температурными зависимостями $M_2(I-I)$ и $M_2(I-S)$ в отдельности.

Известно, что с ростом температуры $M_2(I-I)$ уменьшается вследствие увеличения молекулярной подвижности. Поэтому, если связывать уменьшение M_2 с уменьшением $M_2(I-I)$, то из вида кривых (рис. 1) следует, что введение молекул галогена в полимер с сопряженными связями резко увеличивает подвижность макромолекул (см. ход кривых для ПШО-К₁ и ПШО-К₃ рис. 1 и кривая 2 рис. 2). Поэтому Br₂ и I₂ нужно рассматривать как своеобразные активаторы движения макромолекул или ее сегментов. В самом деле, обратим внимание на поведение кривой $M_2 = f(T)$ для ПФА-1 (рис. 1, кривая 6), у которого концентрация ПМЦ велика ($8 \cdot 10^{18}$ ПМЦ/2), но парамагнетизм не обусловлен введением галогена в полимер. Ее наклон совпадает с наклоном аналогичной кривой для ПФА, у которого вследствие малости N ПМЦ не влияют на линию поглощения ЯМР.

Повышенной молекулярной подвижностью можно объяснить низкую термическую стойкость таких комплексов.

Следует заметить, что с ростом температуры уменьшается и $M_2(I-S)$. Так, для ПШО-К₃ (рис. 1) M_2 при 50° составляет 5,5 э². Если положить, что при этой температуре $M_2(I-I) \sim 0$, что, конечно, маловероятно, то полный второй момент линий совпадает с $M_2(I-S)$. Но при температуре жидкого азота $M_2(I-S) = 7,0$ э² (табл. 3), т. е. с увеличением температуры $M_2(I-S)$ действительно уменьшается, хотя из выражения (5) этого не должно следовать. Это возможно, если предположить, что с увеличением температуры τ_c укорачивается, что дает возможность перейти при учете ПМЦ от формулы (6) к (6'), и если считать, что при высоких температурах T теория [14] несправедлива.

Расположение точек, соответствующих чистым ПФА, ПФА-1 и их иодным комплексам на одной кривой 1 рис. 2, указывает, что магнитная природа ПМЦ при температуре жидкого азота одинакова.

Авторы искренне благодарны Б. Э. Давыдову за просмотр статьи, дискуссию и высказанные замечания.

Выходы

Обнаружено влияние парамагнитных центров (ПМЦ), имеющихся в полимерах с сопряженными связями и их комплексах, на спектры ЯМР. Определены условия, при которых ПМЦ могут влиять на второй момент линии поглощения ЯМР.

Дано объяснение наблюдаемой зависимости M_2 от концентрации ПМЦ. При сделанных в работе предположениях второй момент, так же как и форма линии ЯМР, не могут дать информации о распределении ПМЦ в образце.

Обнаружено аномально сильное влияние галогенов на молекулярную подвижность полимеров с сопряженными связями.

Высказаны соображения о величине τ_c ПМЦ, показано, что с ростом их концентрации и температуры τ_c должно уменьшаться.

Природа парамагнетизма чистых полимеров и их галогенных комплексов при 77° К одинакова.

Казанский государственный университет
Институт физической химии АН УССР
Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева
АН СССР

Поступила в редакцию
14 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

- Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Л. С. Любченко, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии, 8, 829, 1967.
- R. Ehrlich, R. J. Kern, E. D. Pierrou, T. P. Proverb, J. Polymer Sci., B5, 911, 1967.
- И. А. Драбкин, В. А. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A10, 1727, 1968.
- Ю. А. Попов, Б. Э. Давыдов, Н. А. Кубасов, Б. А. Кренцель, И. И. Константинов, Высокомолек. соед., 7, 835, 1965.
- Г. П. Карпачева, Ж. физ. химии, 39, 3025, 1965.
- А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., 1, 1817, 1959.
- В. В. Ильинский, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 106, 1967.
- Я. М. Паушкий, С. А. Низова, В. С. Гаева, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 227.
- Н. А. Аменицкий, Л. С. Корниенко, А. П. Смирнов, Приборы и техника эксперимента, 1963, № 6, 119.
- И. Я. Слоним, Я. Г. Урман, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонский, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 154, 914, 1964.
- А. В. Кессених, В. И. Лущиков, А. А. Маненков, Ю. В. Таран, Физика твердого тела, 5, 443, 1963.
- P. Pascal, A. Pascault, J. Hoagou, Compt. rend., 233, 1078, 1951.

13. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
 14. F. Biggs. S. M. Day, Phys. Rev., 142, 544, 1966.
 15. Л. Л. Буишили, А. В. Кессених, Физика твердого тела, 6, 3016, 1964.
 16. T. G. Stoebe, T. O. Ogurtani, R. A. Huggins, Phys. Rev., 138, 239, 1965.
 17. А. И. Маклаков, К. А. Гольдгаммер, В. И. Шепелев, Б. Г. Тарасов, Физика твердого тела, 10, 3421, 1968.
 18. Г. Р. Хуцишвили, Успехи физ. наук, 87, 211, 1965.
-

EFFECT OF PARAMAGNETISM OF POLYCONJUGATED POLYMERS
AND THEIR COMPLEXES ON NMR SPECTRA
AND MOLECULAR MOTION

A. I. Maklakov, **V. I. Shepelev**, K. A. Gol'dgammer,
E. A. Zgadzat, B. G. Tarasov, V. V. Pen'kovskii,
B. V. Solov'ev, G. P. Karpacheva

Summary

On the examples of polyphenylacetylenes, poly-Schiff's base and their complexes with halogens effect of the paramagnetic centers (PC) on the line width in NMR spectrum has been discovered. The conditions when PC effect the second moment (M_2) of the spectrum have been determined. The explanation of PC concentration effects has been given. Anomalously strong effects of halogens on the molecular motion in the polymers has been observed. Considerations about some characteristics of PC have been put forward.
