

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 11

УДК 541.64:542.952/.954

О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ, НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ И ПАРАМАГНЕТИЗМЕ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СИСТЕМ

A. A. Берлин

В настоящее время можно считать установленным, что с увеличением цепи полисопряжения поникаются величины энергетических щелей и энергии возбужденных состояний. При этом уменьшаются потенциалы ионизации I и возрастает электронная поляризуемость и сродство к электрону A . Можно показать, что изменение разности $I - A$ с ростом цепи сопряжения коррелирует с изменением физико-химических свойств полисопряженных гомологов [1, 2]. Иллюстрацией сказанного могут служить

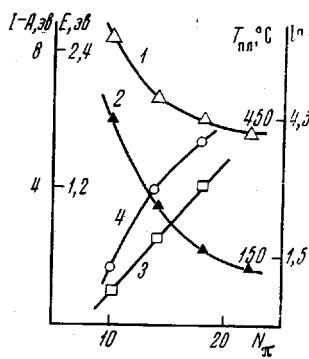


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств аценоевых углеводородов от числа π -электронов:

1 — разность значений ионизационного потенциала и сродства ($I - A$), эв, 2 — энергия активации электропроводности (E_a), эв, 3 — температура плавления, °C, 4 — логарифм константы метильного сродства, отн. ед. ($\lg K'_{CH_3}$)

Рис. 2. Зависимость температуры плавления *n*-фениленов (1), *m*-фениленов (2) и логарифма растворимости в бензоле (L , г/л при 20°) (3) индивидуальных полифениленов от числа сопряженных фениленовых ядер

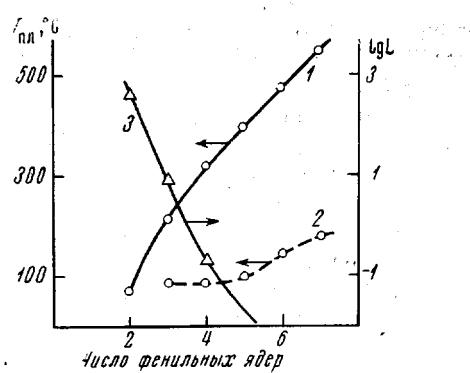


Рис. 2

данные, относящиеся к ароматическим углеводородам, в которых исключается поляризующее и пространственное влияние групп и гетероатомов. Как видно из рис. 1 и 2, с уменьшением $I - A$ растут температуры плавления и теплоты сублимации, падает растворимость (L) и энергия активации проводимости полиаценов и поли-*n*-фениленов.

Приведенные данные показывают, что температуры плавления кристаллов линейных и цепных многоядерных ароматических углеводородов, состоящих из четырех — пяти циклов, превышают температуры плавления таких металлов, как цинк, свинец, олово. Наряду с этим известно, что та-

кие вещества, так же как и многие красители, в случае отсутствия емких заместителей, весьма трудно растворимы и в растворах ассоциированы.

Указанные выше корреляции, по нашему мнению, связаны с образованием межмолекулярных π-комплексов [3], поляризация которых возрастает с ростом цепи сопряжения и уменьшением разности $I - A$. Учитывая, что в цепи полисопряжения имеет место поляризация крайних атомов (линейные полиены, поли-*n*-фенилены, молекулы с концевыми гетероатомами) или атомных центров внутри молекулы (полиацены, гетероцепные полисопряженные системы (ПСС)), можно предполагать, что наиболее благоприятные условия межмолекулярного π-электронного взаимодействия будут проявляться при пачечной упаковке и сближении концов цепей. В таких ассоциатах при соответствующей длине цепи сопряжения и значении $I - A$ поляризация благоприятствует уменьшению межмолекулярных расстояний по сравнению с первыми членами гомологического ряда. Подобное увеличение плотности упаковки с уменьшением $I - A$ в кристаллах комплексов было теоретически обосновано и экспериментально показано для ряда систем [3].

Сближение цепей в поляризованных π-комплексных ассоциатах ПСС дает дополнительный энергетический выигрыш за счет интермолекулярного перекрывания π-электронных орбит в направлении, перпендикулярном σ-связям, а для концевых гетероатомов — в направлении оси молекул.

Следствием проявления указанной особенности межмолекулярного взаимодействия полисопряженных систем являются их аномально высокие температуры плавления, теплоты возгонки, трудности растворения, ассоциация в растворах и ряд других свойств [4] (см. рис. 1 и 2).

Отступления от линейного или рядового расположения сопряженных ядер, наличие объемных боковых заместителей, обусловливающих стericеские трудности, так же как и отсутствие структурного порядка в цепи сопряжения, уменьшают или нарушают закономерное изменение $I - A$ с ростом числа сопряженных π-связей и понижают возможность плотной упаковки молекул. Поэтому такие системы должны быть менее термостойки, более растворимы, чем соединения рассмотренного типа. Сказанное находится в хорошем соответствии с опытными данными.

Несмотря на то, что вопрос об особых межмолекулярных силах в ПСС и их определяющем значении для физики и химии полисопряженных систем рассматривался еще в 1958 г. [4], он не привлекал должного внимания исследователей. Лишь недавно эта проблема была снова поднята в связи с особенностями формирования полисопряженных цепей [1, 5] и структурой органических полупроводников [6].

Для выяснения этого вопроса были проведены калориметрические исследования по определению энергий сопряжения и установлению вклада в нее межмолекулярного π-электронного взаимодействия и индивидуальных и полимерных углеводородов, основная цепь которых построена из сопряженных связей (олигоарилвинилены) или ароматических ядер (полиарилены) [5].

В этих работах разность между полной энергией сопряжения и энергией сопряжения в бензольных кольцах принималась за критерий оценки межмолекулярного обменного взаимодействия π-электронов полисопряженных цепей и называлась «энергией стабилизации структуры» (таблица).

Как видим, для индивидуальных полиеновых углеводородов, содержащих концевые группы, имеется дополнительный вклад энергии стабилизации — $\Delta H_{\pi} = 6,0 - 12,0 \text{ ккал/моль}$, что заметно превышает известные данные об энергии сопряжения бутадиена-1,3 и его аналогов (2—4 ккал/моль). Объяснять такое различие внутримолекулярной делокализацией было бы неверно. Разумно считать, что наблюдаемые значения ΔH_{π} обусловлены в основном межмолекулярным взаимодействием.

Из данных таблицы также следует, что при переходе к полимерам с системой сопряжения наблюдаются аномально высокие значения энергий

Энергии стабилизации полисопряженных систем

Название полимера	Звено	Среднесистемный молекулярный вес M_n	$-\Delta U^{***}$, ккал/моль		$-\Delta H^{***}$, ккал/моль	
			найдено	вычислено	звено	макромолекулы
Стирол	$C_6H_4CH=CH_2$	104,15	1048,2	1050,0	1,8	—
<i>Транс</i> -стильбен	$C_6H_5CH=CH-C_6H_5$	180,25	$1762,1 \pm 0,9$ ($1758,2 \pm 0,2$)	1768,8	6,1	—
<i>Транс-транс</i> -1,4-ди-фенилбутадиен-1,3	$C_6H_5CH=CH-CH=C_6H_5$	206,29	$2027,5 \pm 0,5$ ($2024,7 \pm 0,3$)	2039,4	11,9 (14,7)	—
Полифенилацетилен (термическая полимеризация)*	$-\left[-C=CH-C_6H_5 \right]_n$	1100,0	$984,4 \pm 0,7$	993,5	9,1	97,4
Полифенилацетилен (катализитическая полимеризация)**	$-\left[-CH=C-C_6H_5 \right]_n$	5700,0	$977,1 \pm 0,2$	994,4	17,3	960
Политолан	$-\left[-C=C-C_6H_5 \right]_n$	890,0	$1695,2 \pm 0,1$	1717,9	22,7	113,5
Рубрен		535,69	5059,7 (50; 57,5)	5013,7	-41,6 (-43,8)	
Полидифенилбутадиен-1,3		2150,0	$1901,4 \pm 1$	1924,0	23,5	249,4
4,4-Дифенил		154,0	1492,7	1495,7	3,0	
<i>n</i> -Полифенилен (по Ковачичу)	$-\left[-C_6H_4-C_6H_4 \right]_n$	6000	672,0	716,8	45,0	3600

* Блок сопряжения с $n_{\text{сопр}} = 2-3$ звена.

** Блок сопряжения с $n_{\text{сопр}} = 5-7$ звеньев.

*** В скобках приведены литературные данные, либо величины, рассчитанные на основании литературных данных.

стабилизации, составляющие в расчете на звено и средний молекулярный вес десятки и сотни килокалорий соответственно. Очевидно, что столь большие значения $\Delta H_{\text{п}}$ являются следствием особых межмолекулярных сил, проявляющихся даже в случае полимерных углеводородов — веществ, не содержащих гетероатомов и дипольных групп или водородных связей.

Любопытно отметить, что для полимеров 1,4-дифенилбутадиена-1,3, полученных термической полимеризацией, характерно уменьшение экспериментальных значений $\Delta H_{\text{п}}$ по сравнению с рассчитанными для линейной структуры, которая могла бы образоваться за счет полимеризации по

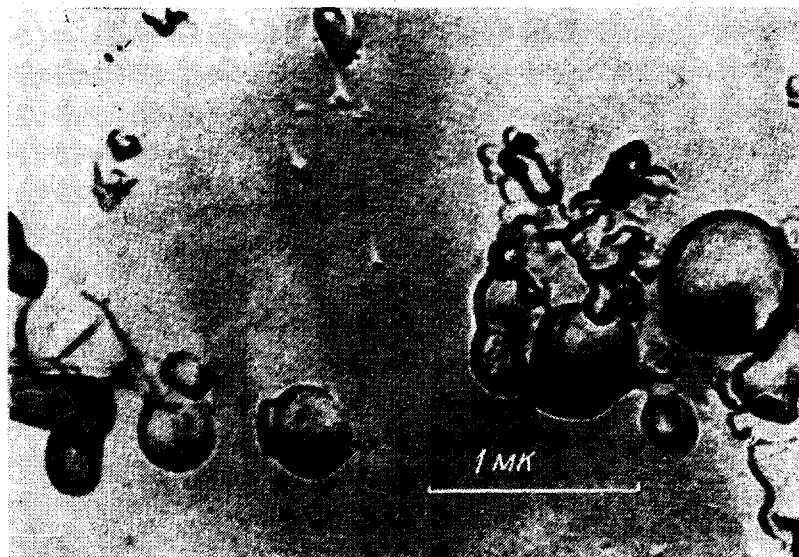


Рис. 3. Надмолекулярные образования полиголана; реплика, оттененная Pt — C ($\times 33000$)

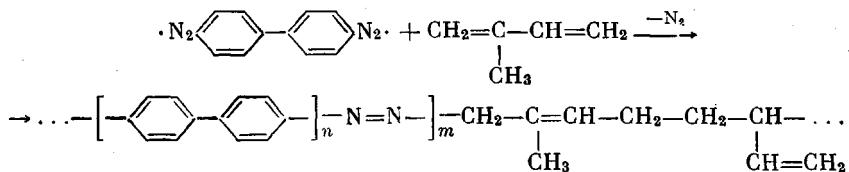
одной тройной связи (23,5 против 54,4 ккал/моль). Это подтверждают имеющиеся данные о том, что термическая полимеризация дифенилбутадиена протекает по двум тройным связям, что приводит к образованию полисопряженных полимеров, содержащих напряженные рубреноподобные фрагменты.

Как было показано, для рубрена $\Delta H_{\text{п}}$ имеет положительное значение, равное 44—46 ккал/моль, что связано со взаимным отталкиванием близко расположенных фенильных ядер. Отсюда следует, что сравнительно большая отрицательная величина $\Delta H_{\text{п}}$ в случае полидифенилбутадиена указывает на значительный вклад π -электронного взаимодействия макромолекул.

Таким образом, получено экспериментальное подтверждение наличия в полисопряженных системах прочных межмолекулярных взаимодействий, в значительной степени обусловливающих их термодинамическую стабильность и специфические свойства. По-видимому, для пространственно незатрудненных полисопряженных систем межмолекулярное π -электронное взаимодействие дает несравненно больший вклад, чем энергия внутримолекулярной делокализации. Вытекающая отсюда высокая склонность полимеров с системой сопряжения к образованию прочных ассоциатов дает основания для предположения микрогетерогенной структуры таких веществ [1, 7].

Проведенные электронно-микроскопические исследования подтверждают этот вывод [7] (рис. 3). Оттененные реплики со скола монолитных образцов и частиц аморфного полифенилацетилена и полиголана четко показывают наличие вторичных сферических образований размером до 250—500 мк. Из приведенных снимков видно, что малые и большие сферы возникают из анизодиаметрических частиц размером ~ 10 —50 мк (100—500 Å). Аналогичные надструктурные образования наблюдались нами на ряде других ПСС (полиголан, полидифенилбутадиен). Логично допустить, что наличие вторичных сферических образований указывает на то, что ассоциаты макромолекул представляют собой микрофазу системы. При формировании полимера такие частицы стремятся уменьшить поверхность раздела, упаковываясь в сферические агрегаты.

В последнее время удалось показать, что при введении полисопряженных блоков в молекулу эластомера удается осуществить более плотную упаковку ассоциата, чем в случае ПСС не связанного с эластичными фрагментами. Так, оказалось, что при инициировании полимеризации изопрена бисдиазонием в присутствии восстановителей или нитрозодиацетатами ароматических аминов (например бензидина) образуются блок-сополимеры, включающие полиазофениленовые фрагменты [8]



Такие блок-сополимеры при малом содержании блоков ПСС ($n = 15-20\%$) являются термоэластопластами, показывающими характерный для полиазофенилена сигнал ЭПР и свойственный ассоциированным веществам аномальный ход кривой зависимости приведенной вязкости от концентрации с ростом η/c при $c = 0,2-0,3 \text{ г}/100 \text{ мл}$. Весьма существенно, что указанный эластомер окрашен в черно-фиолетовый цвет, в то время как полученный в тех же условиях полиазофенилен является веществом желтой или светло-коричневой окраски.

Как видно из рис. 4, эластомер, содержащий всего лишь 15% полиазофениленовых блоков, в отличие от чистого полиазофенилена, имеет максимум поглощения при 560 мкм и характеризуется значительно более высокими коэффициентами поглощения в длинноволновой области ($\lambda > 500 \text{ мкм}$). К этому следует добавить, что увеличение содержания полиазофениленовых блоков выше 30% приводит к получению более светлоокрашенных желто-коричневых продуктов, которые при $20-50^\circ$ уже не являются эластомерами. По спектрам поглощения они приближаются к полиазофенилену. Причина указанных аномальных закономерностей, по-видимому, состоит в следующем: при помещении жесткого полисопряженного блока в гибкую матрицу (каучук) резко облегчается его упаковка в пачечном ассоциате. В результате более полно реализуется межмолекулярное π -электронное взаимодействие, что в определенной степени равносильно росту цепи сопряжения, а следовательно, связано с уменьшением энергетической щели и батохромным сдвигом в спектрах поглощения. То, что указанный выше батохромный сдвиг электронных спектров обусловлен наличием прочных ассоциатов подтверждается также тем, что при нагревании растворов можно наблюдать сильное гипсохромное смещение.

Представления о микрогетерогенной структуре полимеров с системой сопряжения находятся в полном согласии с предложенной в работах [9, 10] микрогетерогенной моделью полимерных полупроводников.

В результате исследования спектров ЭПР, частотной и температурной зависимостей энергии активации проводимости, термо-ЭДС и применения метода инъекции носителей на примерах политетрацианэтилена, его хелатных комплексов и термолизованного радиационно облученного полиэтилена было убедительно показано, что в таких системах имеются области полисопряжения, в которых проводимость на несколько порядков

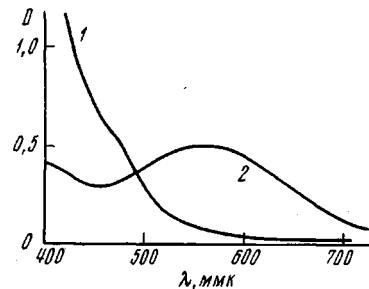


Рис. 4. Спектр поглощения бензольного раствора ($0,21 \text{ г}/\text{дл}$) полиазофенилена ($M_n = 2200$) (1) и блок-сополимера полиазофенилена и полизопрена (содержание ПАФ — 15,5%, $M_n = 22000$) (2). D — оптическая плотность

превышает среднюю величину, а энергия активации проводимости стремится к нулю. При этом были сделаны оценки, указывающие на высокую подвижность носителей в областях полисопряжения ($10-100 \text{ см}^2/\text{в}\cdot\text{сек}$) в то время, как средняя подвижность для этих же полимеров не превышает $10^{-2}-10^{-8} \text{ см}^{-2}/\text{в}\cdot\text{сек}$. Минимальный линейный размер проводящих областей для политетрафиранэтилена составляет 40 Å. В результате термической обработки полимера (выше 360°) наблюдается рост проводимости и размеров этих областей до 300 Å. Таким образом, есть основания утверждать, что структура ПСС включает «металлоподобные» ассоциаты, образующие микрофазу системы. Эти ассоциаты собираются в более рыхлые сферические образования, беспорядочно расположенные среди слабо ассоциированных макромолекул. По-видимому, ограниченная подвижность и малое время жизни носителя в полимерных полупроводниках связаны с их беспорядочной микрогетерогенной структурой. Подтверждением сказанного являются недавно опубликованные данные, согласно которым при соответствующей обработке полифенилацетилена, изменяющей его надмолекулярную структуру, дрейфовая подвижность носителей может быть повышена на четыре — пять порядков [11].

О парамагнетизме ПСС, межмолекулярном взаимодействии и эффекте «локальной активации»

Наиболее общим свойством ПСС, отличающим их от «насыщенных» полимеров, является наличие в них спинов, обнаруживаемых методом ЭПР.

Парамагнитные центры (ПМЦ) оказывают влияние на физические и физико-химические свойства ПСС, и в том числе на их темновую и фотоницированную электропроводность, спектры поглощения, люминесценции и реакционноспособность. Влияние ПМЦ на свойства комплексующихся с ним молекул с системой сопряжения было открыто в нашей лаборатории в 1962 г. и названо «эффектом локальной активации» [12—15]. Тем не менее, до последнего времени вопрос об условиях образования и природе ПМЦ нельзя считать окончательно разрешенным.

Из выдвинутых ранее гипотез о природе парамагнетизма ПСС сохранили свое значение два представления: 1) бирадикальная гипотеза [12, 15], согласно которой парамагнитные центры возникают вследствие локального распаривания π-связей в наиболее длинноцепных полисопряженных макромолекулах. При этом принимается, что $S-T$ -переход может осуществляться при тепловом возбуждении, а образующийся триплет превращаться в стабильный бирадикал. Предполагается также, что возможность таких переходов обусловлена малыми значениями энергетических щелей в пачечных ассоциатах фракций полимергомологов с длинными цепями сопряжения, нарушением колланарности в таких системах и большим выигрышем энергии резонанса при делокализации распаренного спина по системе сопряжения; 2) гипотеза об определяющей роли состояний с переносом заряда [16, 17], основанная на допущении наличия в ПСС близколежащих полярных состояний, реализующихся путем однозарядного межмолекулярного переноса с образованием стабильных ион-радикальных комплексов.

Указанные гипотезы способны более или менее удовлетворительно объяснять ряд экспериментальных фактов, связанных с генерацией ПМЦ или их влиянием на свойства ПСС [18, 19].

В настоящее время бирадикальная гипотеза получила дальнейшее развитие в связи с квантово-химическим рассмотрением полиеновых цепей как суммы $=\text{CH}-$ групп, обладающих нечетным числом электронов [20]. Взаимодействие между двумя ближайшими соседями зависит от суммарного спина двух принадлежащих им электронов. При этом возможны два случая: 1) суммарный спин соседей $S = 0$ и энергия взаимодействия

вия равна Q ; 2) суммарный спин $S = 1$ и энергия взаимодействия равна R . Для органических молекул выгодна антипараллельная ориентация спинов (случай I). Для того, чтобы в каком-то месте цепи указанный порядок был нарушен и $S = 1$ (триплетное возбуждение), необходимо затратить энергию, равную $R - Q$. Если учесть, что такое возбуждение не локализуется на одном звене, а распространяется по цепи сопряжения, то вместо одного уровня с энергией $R - Q$ -возбуждения получим полосу с шириной $E_{\text{макс}}(P_{\text{макс}}) - E_{\text{мин}}(P_{\text{мин}})$, определяемой вероятностью перескока триплетного возбуждения. Следует подчеркнуть, что этот перескок и ширина полосы обусловлены обменным взаимодействием спинов, следовательно, энергия триплетного возбуждения размывается в зону, нижний край которой примыкает к основному уровню.

Квантово-химические расчеты показали, что энергетический спектр низших триплетных состояний, имеющих квазигомеополярный характер, E_n полиеновой цепи выражается как:

$$E_n = \frac{|n| \delta}{N}$$

Здесь E_n — энергия возбуждения при переходе в триплетное состояние, где $\delta = 4\pi\beta I_1\left(\frac{2\pi\beta}{\gamma}\right)/I_0\left(\frac{2\pi\beta}{\gamma}\right)$, $n = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$, β — резонанс-

ный интеграл, γ — кулоновский интеграл, характеризующий отталкивание электронов на одном центре, I_0 и I_1 — бесселевы функции мнимого аргумента кулевого и первого порядков, N — число π -электронов. Если учесть, что согласно [21, 22] в полиеновых и аналогичных структурах отсутствует альтернирование длин связей, то станет очевидной возможность учета лишь одного значения обменного интеграла β . Тогда при малом значении $2\pi\beta/\gamma$ энергетический спектр низших триплетных состояний из приведенной выше формулы примет вид $E_n \simeq |n|4\pi^2\beta^2/N\gamma$ и при заданном N и γ будет тем меньше, чем меньше значение β . Уменьшение β возможно при нарушении копланарности расположения элементов структуры макромолекул ПСС, как это наблюдается экспериментально [23], а большие значения N в них могут достигаться в наиболее высокомолекулярных фракциях.

При учете межмолекулярного обменного взаимодействия π -электронов значение общего числа сопряженных π -электронов существенно возрастает.

Анализируя сказанное, приходим к выводу о наличии в наиболее высокомолекулярных фракциях ПСС низколежащих триплетных состояний и повышения вероятности заселения триплетных уровней при уменьшении копланарности и увеличении числа π -электронов, участвующих в обменном взаимодействии.

Расчеты показывают, что синглет-триплетный переход в ПСС может происходить при энергиях, соизмеримых с kT . Возникающие при этом спины стабилизированы делокализацией по системе сопряжения макромолекул и образуемых ими π -комплексных ассоциатов, что и обуславливает необычайно большие времена жизни триплетного состояния ПСС. В тех случаях, когда образование ионизированного состояния энергетически выгодно (наличие полярных групп и гетероатомов, сольватация средой с высокой ε и др.) возможен одноэлектронный межмолекулярный перенос триплетных спинов с образованием КПЗ [16, 17].

Развитые выше представления о наличии в ПСС низколежащих триплетных состояний объясняют причину возникновения в них парамагнитных центров в мягких условиях синтеза. В этом отношении они дополняют ранее сформулированные нами представления о природе парамагнетизма ПСС и не исключают возможности перехода от триплетно-возбуж-

денного состояния к стабильным радикалам, как это отмечалось в работах [12—15]. В хорошем согласии со сказанным выше находится недавно обнаруженное в ПСС явление термовозбуждения парамагнетизма [24].

На рис. 5 приведена кривая зависимости интенсивности сигнала ЭПР от температуры для олигофенилацетилена (ОФА), подвергнутого кратковременной термообработке при 400°. Видно, что в процессе нагревания в течение 5—10 мин. (ветвь 1—2) интенсивность сигнала увеличивается

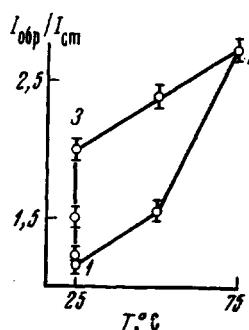


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР ОФА от температуры. По оси ординат — отношение интенсивности сигнала ЭПР образца ($I_{обр}/I_{ст}$) к сигналу стандарта ($I_{ст}$)

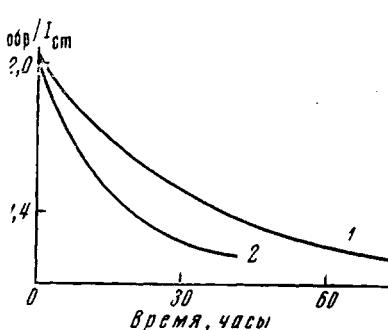


Рис. 6

Рис. 6. Скорость изменения интенсивности сигнала ЭПР олигофенилацетилена при комнатной температуре (развернут по времени отрезок 3—1, рис. 5):

1 — твердый образец ОФА, 2 — ОФА в растворе бензола ($c = 0,3$ моль/л)

приблизительно в 2,5 раза, и при последующем охлаждении в течение 30 мин. (2—3) сигнал не возвращается к исходной величине. В дальнейшем при постоянной температуре (ветвь 3 — 1 рис. 5 и кривая 1 рис. 6) наблюдается падение интенсивности сигнала практически до исходного значения. Такое поведение сигнала ЭПР наблюдается не только для твердого образца ОФА, но и в растворе ОФА в обезгаженном бензоле. Однако время достижения равновесного значения в растворе меньше, чем у соответствующего твердого образца (рис. 6, кривая 2). При этом было экспериментально доказано, что такое явление не связано с насыщением. Учитывая сказанное, можно предположить, что часть наблюдаемого даже при комнатной температуре в ПСС сигнала ЭПР обусловлена термовозбуждением. Это предположение подтверждается уменьшением интенсивности сигнала ЭПР в образце ОФА, выдержанном три месяца при -78° . Экспериментально наблюдаемое подчинение закону Кюри при температурах ниже комнатной может быть связано с очень большими временами релаксации интенсивности сигнала ЭПР.

Ранее отмечалось, что для полисопряженных систем характерно наличие прочных ассоциатов макромолекул, в которых возможна интермолекулярная делокализация π -электронов. Допуская наличие объемной (межмолекулярной) делокализации π -электронов, логично предположить, что в ассоциатах ПСС возможен межмолекулярный перенос спина, вследствие обменного взаимодействия спина с π -связями, а также спин-спинового взаимодействия. Если учесть сказанное, то ассоциаты ПСС следовало бы рассматривать как квазимолекулярные образования с общими энергетическими уровнями. Рассмотренные выше данные по энергиям сопряжения, ассоциации и ряду других физико-химических свойств ПСС находятся в хорошем согласии с изложенными представлениями.

Соединения, в которых реализуется обменное взаимодействие спина с π -электронами или необобщенными электронами гетероатомов, мы предлагаем рассматривать как комплексы с «переносом спина» (КПС).

Особой спецификой КПС является перенос возбуждения с триплетно-возбужденной частицы на комплексующиеся в ней молекулы, что должно было бы повышать вероятность заселения их триплетных уровней, а, следовательно, изменить реакционноспособность и физико-химические свойства (эффект «локальной активации» [13—15]).

В настоящее время показана роль эффекта локальной активации в процессах пиролиза [25, 26], термо- и фотоокислительной деструкции [27—29], процессах полимеризации [30—32], взаимодействием ПСС с радикалами [33—35], катализа полисопряженными системами [36, 37], активирования *цикло-транс*-изомеризации [38].

Влияние ПМЦ на физические свойства полисопряженных систем проявляется в изменении выходов флуоресценции, времени жизни фотоносителей, энергии активации проводимости [39—42].

Увеличение вероятности интеркомбинационных переходов в комплексах стабильных азотокислых радикалах исследовалось методом ЯМР в работах [43—45]. На примере комплекса стабильного радикала и диметилмалеината было доказано перекрывание орбиты неспаренного электрона с орбитами двойной связи. В такой системе азотокислый радикал являлся катализатором *цикло-транс*-превращения и ряда других реакций. Таким образом, эффект «локальной активации» охватывает весьма широкий круг явлений, имеющих большой научный и практический интерес.

Заключение

Анализ экспериментальных данных по связи структуры и физико-химических свойств полисопряженных систем (ПСС) приводит к выводу о наличии корреляции изменения величин энергетической щели и разности ионизационного потенциала и электронного средства с изменением растворимости, склонности к ассоциации, электрофизическими характеристиками и радикальной реакционноспособностью гомологов, различающихся длиной цепи сопряжения. Образование прочных ассоциатов макромолекул полимеров с системой сопряжения легко реализуется при введении полисопряженного блока в гибкую «матрицу» каучука (блок или привитые сополимеры).

Термохимические данные, электронные спектры и исследование вязкостных свойств растворов показывают, что при ассоциации макромолекул ПСС реализуются большие межмолекулярные силы, по-видимому, за счет π -электронного и спин-спинового обменного взаимодействия. Такие ассоциаты следует рассматривать как квазимолекулярные образования с общими электронными уровнями и более низкой энергетической щелью.

Благодаря этому, в таких системах существуют свободные спины (ПМЦ), делокализованные по зоне сопряжения. Такие ПМЦ облегчают интеркомбинационные переходы в π -связях комплексующихся молекул и оказывают влияние на их реакционноспособность и физико-химические свойства («эффект локальной активации»).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
2. А. А. Берлин, В. П. Промыслов, Ж. структ. химии, 11, 1076, 1970.
3. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
4. А. А. Берлин, В. П. Парини, Химия и химич. технология, 1, 122, 1958.

5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, М. Г. Чаусер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
6. Я. Ф. Фрейманис, Труды II совещания по органическим полупроводникам, изд-во «Знание», 1960, стр. 63.
7. А. А. Берлин, Сб. докладов юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, изд. ИХФ, 1970, стр. 98.
8. А. А. Берлин, Б. Г. Герасимов, Л. И. Сахарова, Докл. АН СССР, 196, 1108, 1971.
9. А. А. Берлин, Л. И. Богусловский, Р. Х. Бурштейн, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Н. А. Шумовская, Докл. АН СССР, 136, 1127, 1961.
10. Л. И. Богусловский, А. В. Ванников, Органические полупроводники и биополимеры, изд-во «Наука», 1968, стр. 52.
11. А. А. Берлин, Н. А. Бах, Е. Н. Меркулов, А. В. Ванников, М. И. Черкашин, И. М. Щербакова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 2345.
12. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23; Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 139.
13. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. О. Любченко, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312.
14. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1494; Докл. АН СССР, 150, 795, 1963.
15. А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1962, 59; Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 281.
16. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, Ж. структ. химии, 7, 868, 1966.
17. В. А. Бендерский, Диссертация, 1964.
18. Органические полупроводники, под ред. А. В. Топчиева, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 232.
19. W. Haugen, M. T. gaasttebagu, Acta chem. scand., 20, 1726, 1966.
20. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 1398.
21. И. А. Мисуркин, А. А. Овчинников, Ж. теорет. и экспер. химии, 3, 431, 1967; Ж. экспер. и теорет. физики, Письма, 4, 248, 1966.
22. Н. А. Попов, Ж. структ. химии, 10, 533, 1969.
23. Н. Я. Слоним, Я. Б. Урман, В. А. Вонсяцкий, Б. И. Лиогонький, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, 154, 914, 1964.
24. А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, В. М. Кобрянский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1192.
25. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, В. Е. Скурат, Высокомолек. соед., А10, 1578, 1968.
26. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
27. А. А. Берлин, С. И. Басс, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 129.
28. В. К. Афонский, А. А. Берлин, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 8, 699, 1966.
29. А. А. Берлин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
30. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Докл. АН СССР, 167, 91, 1966.
31. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Б. Г. Задонцев, Высокомолек. соед., Б9, 91, 1967; Б. Г. Задонцев, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2065.
32. А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина, Высокомолек. соед., Б10, 724, 1968.
33. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, 154, 627, 1964; В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.
34. А. А. Берлин, Г. Н. Белова, А. Н. Фирсов, Докл. АН СССР, 180, 140, 1968; Высокомолек. соед., Б10, 366, 1968.
35. А. А. Берлин, Г. Н. Белова, Высокомолек. соед., Б9, 718, 1967.
36. J. Gallard, T. Laederich, R. Salle et Ph. Trauplard, Bull. Soc. Chim., France, 1963, 2204; J. Gallard, M. Nechtschein, M. Soulif et Ph. Trauplard, Bull. Soc. Chim., France, 1963, 2209.
37. M. Nechtschein et A. Reboul, Compt. Rend., 264C, 1220, 1967.
38. А. А. Берлин, В. П. Парини, К. Альманбетов, Докл. АН СССР, 166, 595, 1966.
39. А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, В. Ф. Гачковский, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 728; А. А. Берлин, Х. М. Гафуров, Н. С. Майоров, В. П. Парини, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 746.
40. Х. М. Гафуров, В. М. Муликов, Г. Ф. Гачковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Ж. структ. химии, 6, 649, 1965.
41. Х. М. Гафуров, Диссертация, 1967.
42. Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц, Физика твердого тела, 7, 13, 1965.

**ON THE INTERMOLECULAR INTERACTION, SUPRAMOLECULAR
STRUCTURE AND PARAMAGNETISM OF POLYCONJUGATED SYSTEMS**

A. A. Berlin

S u m m a r y

On the basis of experimental data on individual and polymeric substances with a conjugation system (PCS), the change in the energy gap, the difference in the ionization potential and electron affinity during the propagation of the conjugation chain have been correlated with the physico-chemical properties of PCS. It is shown that in PCS macromolecules containing no bulky side substituents large forces of intermolecular interaction come into play, which make additional contribution to the stabilization energy of these substances, the association of polyconjugated macromolecules and the peculiarities of supramolecular structures. Examination of the absorption spectra and of the viscosity of solutions of block copolymers of polyazophénylene (or its homologues) and polyisoprene has shown that these copolymers form stable associates even in diluted solutions, causing a sharp bathochromic shift in the absorption spectra. This fact points to the presence of shared electronic levels in such three-dimensional associates. It is postulated that associates can show higher electric conductivity and carrier mobility than the disordered sites. Experimental data are given supporting the suggested microheterogeneous model of a polymer semiconductor. The role of paramagnetic centers in the intermolecular π -electronic interaction of PCS is considered as well as their effect on the reactivity and physico-chemical properties of PCS.
