

УДК 541.64:542.952/954

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ  
СОПРЯЖЕНИЯ С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АКЦЕПТОРАМИ

*И. Д. Калихман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин*

Изучению комплексов с переносом заряда мономерных систем посвящено большое число работ, по которым опубликован ряд обзоров [1—3]. В последнее время особый интерес вызывают полимерные комплексы. Однако большая часть работ в этой области посвящена исследованию их электропроводности [4—7]. В ряде работ приводятся также спектры поглощения в УФ-области (поливинилпиридин с бромом [8], полистирол, поливинилнафталин с тетрацианэтиленом, хлоранилом и другими акцепторами [9], поливинилкарбазол с иодом [10], с тетрацианхинодиметаном [11]). Для сравнения были изучены комплексы низкомолекулярных аналогов (полидинитроамино- и полидиметиламиностириолы с хлоранилом [12], бензохиноном, фторанилом и другими акцепторами [13, 14]) и обнаружено совпадение полос переноса заряда для полимерных и низкомолекулярных комплексов.

Первая количественная оценка констант комплексообразования для полимеров с насыщенной макропечью была осуществлена Эвансом [15]. Для комплексов полистирола и каучука с иодом по методу Бенеши — Гильдебранда были определены константы комплексообразования и найдено, что они не зависят от молекулярного веса полимера, а также обнаружено их совпадение с константами мономерных систем.

Крышевским [16] были получены и проанализированы константы комплексов с переносом заряда (КПЗ) для полистиролов различной микроструктуры и каучуков с иодом и с перхлоратом серебра, а также для комплексов их низкомолекулярных аналогов.

Константы комплексообразования по электронным спектрам были оценены Сугияма и др. [17] для КПЗ поливинилпиридинов, поли-N-диметиламинометилакрилатов с хинонами. Установлено, что они превышают константы мономерных аналогов.

Детальное исследование УФ-спектров поливинилкарбазола, полидиметиламилина с тетрацианэтиленом, хлоранилом и рядом других акцепторов проведено Клопфером [18]. Вследствие высокой вязкости и нестабильности растворов константы комплексов оценены лишь для мономерных систем.

Однако Рембауму с сотр. [19] удалось обойти эти трудности. Ими оценены константы КПЗ поливинилкарбазола и N-этилкарбазола с иодом, нитроцианэтиленом, тетрацианхинодиметаном, при этом константы полимерных комплексов оказались ниже, чем для мономерных систем. Были оценены также значения ионизационных потенциалов мономерных донорных систем.

Возможности ИК-спектроскопии для изучения КПЗ полимеров, содержащих ароматические группы (полистирол и др.), были рассмотрены в [20].

Таким образом, методы оптической спектроскопии оказались весьма плодотворными при изучении комплексов с переносом заряда целого ряда полимеров с насыщенной основной цепью.

Большой класс высокомолекулярных соединений, обладающих интересными донорными свойствами, составляют полимеры с системой сопряжения (ПСС). Электрические свойства комплексов ПСС изучались в работе [21]. Повышение фотоэлектрической чувствительности при введении низкомолекулярных акцепторов рассмотрено в работе [22].

Однако первые данные показали, что для изучения комплексообразования полисопряженных полимеров разработанные ранее методы УФ-спектроскопии мало при-

менимы вследствие перекрывания полос КПЗ с собственным поглощением сопряженных полимеров [22].

Недавно для изучения комплексов полиарилвиниленов с малеиновым ангидридом и бензохиноном нами был успешно применен метод ЯМР-спектроскопии [23].

Настоящая работа посвящена исследованию КПЗ ряда полисопряженных полимеров: полифенилацетиленов, политолана, полихлорцикlopентена и их низкомолекулярных аналогов с акцепторами: тринитробензолом, динитробензолом, *n*-бензохиноном.

### Метод исследования

ЯМР-спектроскопия высокого разрешения была успешно применена для изучения комплексообразования низкомолекулярных систем. Методика определения констант ассоциации для комплексов 1:1 разработана Ханной и Атбауфом [24]. Образование КПЗ характеризуется константой равновесия

$$K = \frac{[\text{АД}]}{[\text{A}] [\text{D}]} , \quad (1)$$

Для большинства оптических методов оценки  $K$  применяют системы, где концентрация одной из компонент находится в значительном избытке. Обычно этой компонентой являются донорные вещества. При соблюдении этого условия зависимость химического сдвига акцепторной молекулы от концентрации донора может быть записана соотношением, аналогичным применяемому Бенеш и Гильдебрандом [25] для оценки  $K$  по оптическим данным

$$\frac{1}{\Delta} = \frac{1}{K\Delta_0} \frac{1}{[\text{D}]} + \frac{1}{\Delta_0} , \quad (2)$$

где  $\Delta = \delta_{\text{набл.}} - \delta_{\text{исх.}}$  — наблюдаемое изменение сдвига сигнала протонов акцептора в присутствии донора относительно индивидуального сигнала акцептора в данном растворителе;  $\Delta_0$  — химический сдвиг акцептора в «чистом» комплексе,  $[\text{D}]$  — концентрация донора.

Зависимость  $1/\Delta$  от  $1/[\text{D}]$  должна быть линейной, и  $K$  может быть получена по наклону прямой с использованием  $\Delta_0$ , отсекаемого по ординате.

Фостер и Файф [26] предложили для оценки  $k$  другую алгебраическую форму выражения (2)

$$\frac{\Delta}{[\text{D}]} + \Delta K = \Delta_0 K , \quad (3)$$

где зависимость  $\Delta / [\text{D}]$  от  $\Delta$  — прямая линия с отрицательным наклоном, характеризующим значения  $K$ .

Применение выражения в форме (3) понижает неточность в определении  $K$ , связанную с малым отсечением по оси ординат величины  $1/K\Delta_0$ . Кроме того, отсчет  $\Delta_0$  в (3) предполагает экстраполяцию к бесконечно разбавленным растворам.

Константы комплексообразования, определенные по изменению химических сдвигов для ряда метилзамещенных бензолов с тетрацианхинодиметаном [24], с нолинитробензолами [26], с хинонами [27], с диметилформамидом [28], удовлетворительно согласуются с величинами, измеренными оптическим методом.

Следует однако отметить, что методом ЯМР нельзя установить стехиометрию комплекса. Прямолинейная зависимость  $\Delta / [\text{D}]$  от  $\Delta$  свидетельствует лишь об отсутствии мультиплетных комплексов. Однако число звеньев полимера, комплексующихся с одной молекулой акцептора, остается неопределенным.

### Экспериментальная часть

Все измерения производили на приборе «JNM 3H-60», снабженным термостатирующей установкой.

Были изучены следующие полимеры: полифенилацетилен каталитический (ПФАЦ), полученный на катализаторе Циглера — Натта,  $M_n = 3500$ ; полифенилацетилен термический (ПФАТ), получен полимеризацией в блоке при  $150^\circ$ ,  $M_n = 1000$ ; полихлорцикlopентен (ПХЦП),  $M_n = 900$ ; политолан термический (ПТТ),  $M_n = 1200$ ; полистирол с  $M_n = 3000$ . Низкомолекулярные аналоги — *транс*-стильбен, 1,4-*транс*-1,4-дифенилбутадиен и акцепторы: 1,3,5-тринитробензол (ТНБ), 1,4-дinitробензол (ДНБ) и *n*-бензохинон (БХ) перекристаллизовывали, и степень очистки проверяли по спектрам ЯМР. Все измерения производили в четыреххлористом углероде, в качестве внутреннего стандарта использовали циклогексан. Химические

сдвиги измеряли с точностью 0,5 г/с. При изучении комплексов было отмечено, что через 24 часа после приготовления растворов они становятся нестабильными, что приводит к нерегулярным изменениям химического сдвига. Аналогичные факты для растворов полимерных комплексов отмечались в [17–19]. В связи с этим измерения проводили через 1 час после приготовления растворов. Согласно [24] концентрацию донора измеряли в мольных единицах (моль мономерного звена / кг раствора).

Коэффициенты КПЗ определяли в соответствии с выражением (3). Средние значения  $K$  и  $\Delta_0$  рассчитаны по методу наименьших квадратов с применением второй стандартной программы на вычислительной машине «Мир-4».

### Обсуждение результатов

**Комpleксы ПФАЦ с акцепторами.** Значения максимально наблюдаемых химических сдвигов  $\Delta_{\max}$ , рассчитанные константы комплексообразования и химические сдвиги в чистых комплексах приведены в табл. 1. Здесь же приведены данные Бриглеба [29] по электронному средству

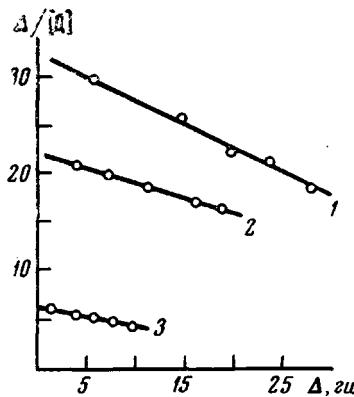


Рис. 1. Зависимость отношения химического сдвига акцептора к концентрации донора от химического сдвига акцептора комплексов ПФАЦ при 32° с ТНБ (1), ДНБ (2) и БХ (3) в растворе четыреххлористого углерода

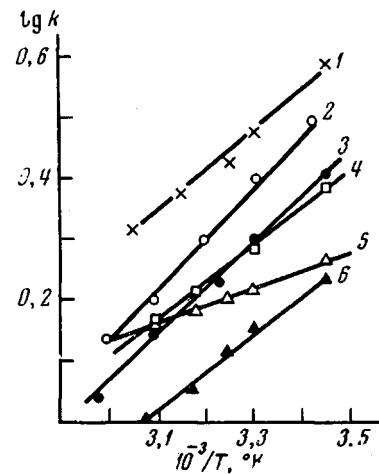


Рис. 2. Зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  комплексов ПФАЦ + ТНБ (1); ПГТ + ТНБ (2); ПФАТ + ТНБ (3); ПХЦП + ТНБ (4); ПФАЦ + ДНБ (5) и ПФАЦ + БХ (6)

применимых акцепторов. Прямолинейная зависимость (рис. 1) является подтверждением предполагаемой ассоциации 1 : 1 в данных комплексах, во всяком случае в пределах достижимых концентраций полимера. Заметное уменьшение констант комплексообразования при понижении силы акцептора (табл. 1) однозначно показывает, что ответственными за наб-

Таблица 1  
Константы комплексообразования ПФАЦ с различными акцепторами при 32°  
(Концентрация акцептора — 0,02 моль/л)

Акцептор	Средство к электрону, эв [29]	Пределы концентраций донора, моль/кг	$\Delta_{\max}$ , г/с	$K$ , кг/мольное звено	$\Delta_0$ , г/с	$V/\Delta K^2$	$V[\Delta(\Delta_0)]^2$
ТНБ	0,7	0,20–1,49	30,0	0,50	65	0,08	1,5
ДНБ	<0,7	0,20–1,49	19,0	0,28	78	0,05	1,3
n-Бензохинон	0,5–0,6	0,20–1,35	9,5	0,24	29	0,05	1,3

людаемые изменения химических сдвигов являются процессы комплексообразования, а не природа растворителей [23, 24].

**Полимеры и низкомолекулярные аналоги.** Приведенные в литературе константы комплексообразования полистирола [15, 16], поливинилпиродина [17], поливинилкарбазола [19] рассчитаны на мономерное звено полимера.

При определении на мономерное звено констант ПСС возникает сомнение в правильности такого метода. В самом деле, работы по изучению спектров люминесценции полиарилвиниленов [30] и спектров ЯМР полихлорцикlopентенов [31] показали, что они представляют собой набор блоков сопряжения различной длины. Поэтому нам кажется разумным, учитывая взаимодействие акцепторной молекулы с блоками сопряжения, определять константы комплексообразования не на мономерное звено, а на блок сопряжения [32].

В табл. 2 даны значения констант комплексообразования, рассчитанные как на мономерное звено, так и на блок сопряжения различных полиенов с тринитробензолом; здесь же приведены константы КПЗ для полистирола и некоторых низкомолекулярных веществ: бензола, циклогексена, транс-стильбена и 1,4-транс-транс-дифенилбутадиена.

Следует отметить совпадение констант комплексообразования полистирола, полученных как методом ЯМР, так и спектрофотометрически. Эванс [15] и Крышевский [16] отмечали, что комплексообразование мономерных звеньев полистирола с иодом подобно взаимодействию с иодом мономерных аналогов. В нашем случае константы ассоциации полистирола с ТНБ сравнимы с константами комплексов бензола с этим же акцептором, полученными как методом ЯМР [26], так и спектрофотометрически [3]. В то же время константы для политолана, рассчитанные на мономерное звено, существенно меньше констант транс-стильбена. Совершенно несравнимыми оказываются и константы комплексов полихлорцикlopентена и циклогексена, что подтверждает правильность предположения об участии в комплексообразовании целых блоков сопряжения.

При обсуждении констант полиарилвиниленов с ТНБ следует отметить особенность комплексообразования последнего с полициклическими соединениями. Эндрюс и Кифер [3] отмечали существенное увеличение констант комплексообразования ТНБ при взаимодействии с полициклическими донорами по сравнению с донорами, содержащими лишь одно ароматическое ядро.

Так, например, отношение  $K$  для комплексов с иодом нафталина и бензола  $\approx 2$ , тогда как для комплексов с ТНБ — 20.

Таблица 2

Константы комплексообразования и химические сдвиги чистых комплексов полимеров и низкомолекулярных аналогов с тринитробензолом при 32°

Донор	Пределы концентраций донора	$\Delta_{\text{макс.}}$ , $\text{г/ц}$	$K$ , $\text{кг/молъ-ное звено}$	$\Delta_0$ , $\text{г/ц}$	Средняя степень сопряжения	$K$ , $\text{кг/молъ-ное звено}$
ПФАЦ	0,20—1,49	30	0,50	65	6	3,0
ПФАТ	0,11—1,20	28	0,50	62	4	2,0
ПТТ	0,11—1,20	45	0,65	125	4	2,6
ПХЦП	0,20—1,00	8,7	0,46	14	4	1,85
Полистирол	0,10—0,50	11,0	0,35	50	—	0,35
Бензол [3, 26]	—	—	0,40	75	—	0,40
Циклогексен [1]	—	—	0,014	—	—	0,014
Транс-стильбен	0,04—0,20	30,0	1,5	120	—	1,5
1,4-Дифенилбутадиен	0,04—0,20	28,0	3,0	68	—	3,0

Авторы считают, что полинитроароматическое соединение наиболее эффективно в качестве акцептора при взаимодействии с ароматическими углеводородами лишь в том случае, когда донор достаточно велик и вследствие перекрывания орбит наблюдается взаимодействие также и нитрогрупп с ароматическим кольцом донора. Интересно в связи с этим отметить увеличение констант ассоциации в ряду бензол, *транс*-стильбен, 1,4-дифенилбутадиен. Рост величины блока сопряжения в полифенилацетилене приводит к увеличению констант комплексообразования. Однако их значения не превышают таковых для комплексов дифенилбутадиена. Это, вероятно, объясняется особенностями строения полифенилацетилене, у которого полимерная цепь не колланарна, и эффективное сопряжение определяется углом вывода из колланарности звеньев цепи. Константы равновесия комплексов колланарной молекулы полихлорциклогентана, не содержащей ароматических звеньев, приближаются по величине к константам полиарилвиниленов.

Таблица 3

Термодинамические параметры полимерных и мономерных комплексов при 32°\*

Донор	Акцептор	— ΔH, кал	— ΔF, кал	— ΔS, кал/град
ПФАЦ	ТНБ	2980	670	7,7
ПФАТ		3850	420	11,4
ПТТ		4100	570	11,6
ПХЦП		2980	370	8,6
ПФАЦ	ДНБ	1460	310	3,8
ПФАЦ	n-БХ	2060	220	6,1
Бензол [34]	ТНБ	1900	500	7,8
Гексаметилензол [34]		3600	930	8,8
Нафталин [1]		4300	—	—
Стильбен [1]		3600	—	—
Дифенилбутадиен [1]		2900	—	—
Дифенилгексатриен [1]		2590	—	—
Дифенилгексадиен [1]		2190	—	—

\* ΔH — энталпия, ΔS — энтропия, ΔF — свободная энергия.

Энталпия, энтропия и свободная энергия комплексообразования ПСС. Нами было рассмотрено изменение констант комплексообразования полимеров в интервале температур 18–60°. Как и следовало ожидать, повышение температуры приводит к уменьшению констант равновесия комплексов.

Температурные исследования констант равновесия методами оптической [1, 33] и ЯМР-спектроскопии [27] позволили оценить термодинамические параметры комплексных мономерных систем. Прямолинейная зависимость  $\lg K$  от  $1/T$  (рис. 2) для большинства полимерных комплексов подтверждает отсутствие комплексов высоких порядков в рассматриваемом интервале концентраций и температур. В табл. 3 приведены значения энталпии комплексообразования полимеров и мономерных аналогов, полученных по наклону прямых  $\lg K$  от  $1/T$ . Изменение свободной энергии при комплексообразовании для 33° определяли по константам равновесия, рассчитанным на блок сопряжения

$$\Delta F = -RT \ln K'$$

Полученные данные показывают, что увеличение энталпии комплексообразования для целого ряда комплексов сопровождается регулярным изменением энтропии.

Энталпия и энтропия комплексообразования для термических полимеров заметно выше, чем соответствующие значения для катализитического полифенилацетилена и 1,4-дифенилбутадиена.

Влияние конформаций молекул акцептора и донора на термодинамические параметры комплексов рассмотрено Бриглебом [1]. Вопросы, связанные с конформационными особенностями построения полимерных цепей полифенилацетилена (термического, катализитического) и политолана остаются до настоящего времени открытыми. Можно было предполагать, что рассмотрение термодинамических параметров этих полимеров позволит получить дополнительную информацию о строении ПСС.

Ранее уже рассматривались некоторые особенности комплексов с полинитроароматическими соединениями [3]. Энталпия и энтропия комплексов с тринитробензолом заметно возрастают в том случае, когда молекула акцептора расположена параллельно плоскости поляризации донора и обеспечивается максимальное взаимодействие всех групп молекул донора и акцептора.

Однако для ряда комплексов плоских молекул дифенилполиенов Бриглеб [1] заметил уменьшение энталпии комплексообразования с ростом длины цепи, что, вероятно, связано с ослаблением взаимодействия с акцепторной молекулой; нарушение сопряжения в цепи дифенилполиена приводило к значительному понижению энталпии (табл. 3). Сравнение полученных данных с результатами для полимерных комплексов позволило сделать ряд выводов относительно строения ПСС.

1. Значения энталпии и энтропии комплексообразования свидетельствуют о том, что, вероятно, конформации цепей катализитического и термического полимеров фенилацетилена существенно отличаются.

Последними данными [32] было установлено, что ПФАЦ имеет *цикло-S*-трансoidную или *цикло-S*-*цикло-S*-конформацию цепи, тогда как для ПФАТ следует предположить *транс-S*-*цикло-S* построение цепи.

2. Энталпия полимерных комплексов сравнима с величинами для стилюбена, гексаметилензола, нафтилина и значительно больше энталпии плоской молекулы дифенилгексатриена, что в значительной мере характеризует взаимодействие ароматических заместителей с непланарной полиеновой цепью и их участие в реакции комплексообразования.

3. Конформационные особенности построения цепей полимеров, полученных при термической полимеризации, по сравнению с ПФАЦ, обеспечивают максимальное взаимодействие с молекулой тринитробензола.

## Выводы

1. Методом ЯМР-спектроскопии определены константы комплексообразования в широком температурном интервале для комплексов полисопряженных полимеров с рядом низкомолекулярных акцепторов.

2. На основании сравнения констант ассоциации полимеров с системой сопряжения полистирола (ПСС) и мономерных аналогов установлено, что молекула акцептора комплексуется с блоками сопряжения полимерной цепи.

3. Рост длины блока сопряжения приводит к увеличению константы равновесия как для мономерных (бензол, *транс*-стильбен, 1,4-*транс-транс*-дифенилбутадиен), так и для полимерных систем.

4. Значения энталпии сублимации и энтропии комплексообразования полифенилацетилена зависят от условий получения полимера.

5. При конформации полимерной цепи, характерной для ПСС, полученных при термической полимеризации, наблюдается максимальное взаимодействие с молекулой тринитробензола.

## ЛИТЕРАТУРА

1. G. Briegleb, Elektroner — Donator — Acceptor Komplexe, Berlin, 1961.
2. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 74, 811, 1952.
3. Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, изд-во «Мир», 1967.
4. S. B. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, J. Chem. Phys., 41, 2206, 1964.
5. S. B. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, Polymer Preprints, 4, 208, 1963.
6. I. H. Lupinski, K. D. Kopple, Science, 146, 1038, 1964.
7. Н. А. Бах, А. В. Ваников, А. Д. Гришина, С. В. Нижний, Успехи химии, 34, 1733, 1965.
8. W. Slough, Trans. Faraday Soc., 55, 1030, 1959.
9. W. Slough, Trans. Faraday Soc., 58, 2360, 1962.
10. A. M. Hermann, A. Rembaum, J. Polymer Sci., C17, 107, 1967.
11. S. Taniguchi, S. Kanda, T. Modaito, S. Kasabayashi, H. Mikawa, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1386, 1964.
12. S. G. Smets, V. Balogh, J. Castille, J. Polymer Sci., C4, 1461, 1963.
13. K. Roger, Bull. Soc. Chim. France, 1967, № 11, 4299.
14. W. Klöppfer, H. Rabenhorst, J. Chem. Phys., 46, 1362, 1967.
15. D. F. Evans, J. Chem. Phys., 24, 1244, 1956.
16. M. Kryziewski, J. Polymer Sci., B4, 595, 1966.
17. H. Sugiyama, H. Kamagawa, J. Polymer Sci., 4, A-1, 2281, 1966.
18. W. Klöppfer, W. Willicks, Makromolek. Chem., 115, 156, 1968.
19. A. Rembaum, A. Hermann, K. Haak, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1955, 1968.
20. М. И. Кусаков, Л. Н. Пере��альская, Спектроскопия полимеров, изд-во «Наукова думка», 1968, стр. 220.
21. Г. П. Карпачева, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, 1966, № 5, 598.
22. А. А. Берлин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. И. Черкашин, М. Г. Чausер, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 1339.
23. Б. Г. Задонцев, И. Д. Каликман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., Б11, 1318, 1969.
24. M. W. Hanna, A. L. Ashbaugh, J. Phys. Chem., 68, 811, 1967.
25. H. A. Benesi, I. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2703, 1949.
26. R. Foster, C. A. Fuze, Trans. Faraday Soc., 61, 1926, 1065.
27. R. Foster, C. A. Fuze, Chem. Commun., 1967, 913.
28. A. A. Sandobel, M. W. Hanna, J. Phys. Chem., 70, 1203, 1966.
29. G. Briegleb, Angew. Chemie, 76, 326, 1964.
30. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 10, 528, 1968.
31. М. И. Черкашин, И. Д. Каликман, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 366.
32. М. И. Черкашин, Г. И. Банзырев, М. Г. Чausер, О. Г. Сельская, Сб. Высокомолекулярные соединения, ИХФ, 1970, стр. 126.
33. R. Keefer, J. Andrews, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2164, 1955.

---

## TRANSFER CHARGE COMPLEXES FORMED BY POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS AND LOW MOLECULAR ACCEPTORS

*I. D. Kalikhman, M. I. Cherkashin, A. A. Berlin*

### Summary

The formation of transfer charge complexes by polyconjugated polymers (polyphenylacetylene, polytolane, polychlorcyclopentene) and low molecular analogs (1,3,5-trinitro benzene, 1,4-dinitrobenzene, and *p*-benzoquinone) was studied by N. M. R. Entalpy and entropy of the formation of complexes by polymers and their analogs were determined. Conclusions concerning the conformation of macromolecules were made.

---