

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2779.
2. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Д. М. Романова, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1606.
3. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A11, 2606, 1969.
4. Ю. Г. Кряжев, В. Б. Петринска, Е. Н. Байбородина, Э. И. Бродская, Высокомолек. соед., A13, 2544, 1971.
5. Т. Б. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии, «Наука», 1971.
6. B. L. Merker, M. J. Scott, J. Organomet. Chem., 4, 96, 1969.
7. B. L. Merker, M. J. Scott, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2243, 1963.
8. T. L. Jacobs, W. P. Tuttle, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1313, 1949.

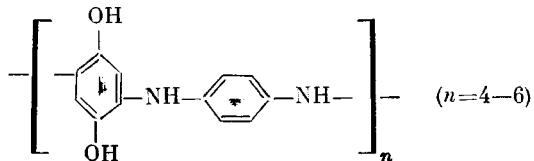
УДК 541.64:543.422.27

О ПРИРОДЕ ПАРАМАГНЕТИЗМА И ЭПР В ПОЛИКОНДЕНСИРОВАННОМ *n*-ФЕНИЛЕНДИАМИНГИДРОХИНОНЕ

B. В. Соловьев, Р. Кирмэе, Б. Г. Тарасов

Естественный парамагнетизм органических молекулярных кристаллов, состоящих из сильных донорных и акцепторных молекул типа TCNQ (тетрацианохинодиметан) или замещенных *n*-фенилендиаминхинонов, достаточно подробно исследован в работах [1—3]. Парамагнетизм низкополимерных соединений, полученных при поликонденсации замещенных хинонов с *n*-фенилендиамином, изучен мало [4—6].

В данной работе приводятся результаты исследования методом ЭПР парамагнетизма поликонденсированного гидрохинон-*n*-фенилендиамина (ГФД) с целью выяснения природы парамагнитных центров (ПМЦ) в нем. Исследованный образец, полученный по методике [4], предположительно имеет структуру



Экспериментальная часть

Спектры ЭПР снимали на спектрометре THN-251 фирмы Thomson — Houston в трехсантиметровом диапазоне в области температур 300—77° К, а также на супергеродинном спектрометре с рабочей частотой 28,9 ГГц ($\lambda=1,04$ см) в области температур 300—1,5° К. Напряженность постоянного магнитного поля контролировали ЯМР-датчиком.

Чтобы исключить влияние кислорода, часть образцов вакуумировали до 10^{-1} — 10^{-2} тор.

При комнатной и азотной температурах спектры ЭПР регистрировали при отсутствии насыщения сигнала. В области гелиевых температур регистрацию осуществляли при мощности СВЧ ~ 1 мвт, не исключающей частичного насыщения. Это могло привести к возрастанию анизотропии линии ЭПР, если допустить существование ПМЦ, связанных с возможностью делокализации электрона на различных участках молекулы полимера.

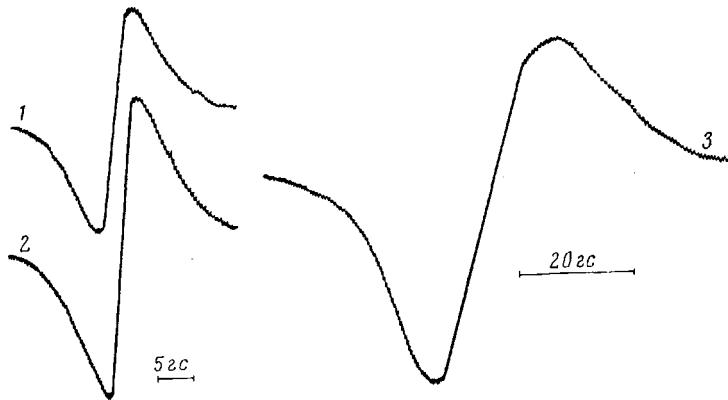
При исследовании температурной зависимости интенсивности сигнала ГФД в качестве эталона использовался монокристалл $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты и их обсуждение

Во всем исследованном нами диапазоне температур спектр ЭПР изученного образца ГФД состоял из одиночной линии, зависимость параметров которой от частоты и температуры приведена в таблице. Ширину

линий измеряли по расстоянию между максимумами ее производной. Как видно, линия заметно уширяется под влиянием кислорода, что связано с образованием аддуктных комплексов.

Как видно из рисунка, увеличение ширины сигнала ЭПР при переходе к более высокой частоте (28,9 ГГц) свидетельствует об анизотропии *g*-тен-



Спектр ЭПР поликонденсированного гидрохинон-*n*-фенилендиамина (вакуумированный образец) при 295 (1); 77 (2) и 1,7° К (3); $f = 9,5$ (1, 2) и 28,9 ГГц (3)

зора, незначительной при комнатной и азотной температурах и возрастающей в области гелиевых температур. Анализ формы линии, записанной при 77° К на более низкой частоте (9,5 ГГц), показывает, что центральная ее часть — лоренцева, а крылья — гауссовые.

Для выяснения природы ПМЦ была снята температурная зависимость относительной интегральной интенсивности сигнала ЭПР. Во всей исследованной области температур (300–77° К) она подчиняется закону Кюри.

Параметры спектра ЭПР полимера ГФД

Частота сигнала, ГГц	T, °К	Ширина линии, э	<i>g</i> -Фактор
Невакуумированный образец			
9,5	295	11,0	$2,0020 \pm 0,0005 (g_{ })$
	77	15,7	$2,0053 \pm 0,0005 (g_{\perp})$ $0,0033 \pm 0,0005 (\Delta g)$
Вакуумированный образец			
9,5	295	6,5	$2,0028 \pm 0,0005 (g_{ })$ $2,0045 \pm 0,0005 (g_{\perp})$ $0,0017 \pm 0,0005 (\Delta g)$
	77	6,55	—
28,9	295	14,8	—
	77	17,0	—
	4,2	22,0	—
	1,7	24,0	$0,0025 \pm 0,0010 (\Delta g)$

Измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 показывают, что в диапазоне температур 1,5–20° К преобладают прямые однофононные процессы, значения T_1 лежат в пределах 18–1 мсек.

Молекулы поликонденсированного ГФД, как и соответствующего донорно-акцепторного КПЗ [3] образованы аналогичными структурными единицами — компонентами хинона и ароматического диамина. Но если

в донорно-акцепторном комплексе взаимодействие имеет ионный характер и связано с переносом заряда между компонентами комплекса, в полимере ГФД наблюдается ковалентная связь хинонной и диаминной компонент. В первом случае спин-корреляция между неспаренными электронами ведет к образованию основного синглетного и возбужденного триплетного состояний; интенсивность сигнала ЭПР в зависимости от температуры близка к экспоненциальной [3, 7].

В случае слабой корреляции неспаренных спинов или при ее отсутствии основное состояние будет дублетным, интенсивность сигнала ЭПР подчиняется закону Юри [7, 8].

Полученная для полимера ГФД температурная зависимость интенсивности сигнала соответствует второму случаю; концентрация ПМЦ относительно невелика (10^{19} г^{-1} против 10^{21} г^{-1} для донорно-акцепторных КПЗ). Возникновение ПМЦ можно представить как результат взаимодействия участков сопряжения молекул полимера различной длины с разными потенциалами ионизации и сродством к электрону, сопровождающегося переносом электрона и образованием двух неспаренных спинов [9]. Сильное обменное взаимодействие спинов, характерное для донорно-акцепторных КПЗ, в этом случае отсутствует, поскольку расстояние между неспаренными спинами в полимере больше, чем в комплексе из-за нарушения копланарности аминогрупп в макромолекулах полимера.

Из полуцирины гауссовой компоненты слабополового крыла линии ЭПР ΔH_r , записанной при 77°K , было оценено число ядер, участвующих в цепи сопряжения, в предположении, что все протоны эквивалентны [10]

$$n \leq 2 \ln 2 \left(\frac{Q}{\Delta H_r} \right)^2 = 9,$$

т. е. число ядер, по которым делокализован электрон, превосходит число протонов кольца (Q — постоянная Мак-Коннелла). Таким образом, аминогруппы, связывающие отдельные фрагменты молекул полимера, не нарушают цепи эффективного сопряжения. Этому может способствовать также и образование хиноидных структур [6].

Наблюдаемое увеличение анизотропии g -тензора в области гелиевых температур может быть связано с упорядочением структуры [11] подобно тому, как это имеет место для радикала дифенилпикрилгидразила вблизи фазового перехода [12].

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
10 IV 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. Chesnut, W. D. Phillips, J. Chem. Phys. **35**, 1002, 1961.
2. G. I. Pott, J. Kommandeur, Molec. Phys. **13**, 373, 1967.
3. R. C. Nugnes, Z. G. Soos, J. Chem. Phys. **48**, 1066, 1968.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., **1**, 1643, 1959.
5. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., **1**, 1647, 1959.
6. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **3**, 402, 1961.
7. D. Bijl, H. Kainer, A. C. Rose-Innes, J. Chem. Phys., **30**, 765, 1959.
8. Органические полупроводники, под ред. В. А. Каргина, «Наука», 1968, стр. 370.
9. В. В. Пеньковский, Ю. А. Кругляк, Ж. структ. химии, **10**, 459, 1969.
10. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 73.
11. А. М. Прохоров, В. Б. Федоров, Ж. экспер. и теорет. физики, **43**, 2105, 1962.
12. L. S. Singer, C. Kikuchi, J. Chem. Phys., **23**, 1738, 1955.