

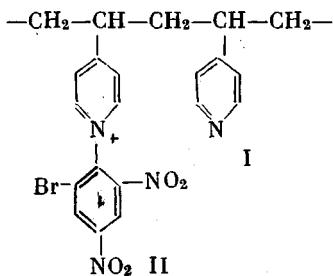
**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР КОМПЛЕКСОВ
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНЕ,
КВАТЕРНИЗОВАННОМ 2,4-ДИНИТРОБРОМБЕНЗОЛОМ**

***В. Ф. Иванов, А. Д. Гришина, Д. Ричмонд,
К. В. Алиев***

В настоящей работе изложены результаты изучения методом ЭПР комплексов с переносом заряда (КПЗ), донорные и акцепторные компоненты которых принадлежат общей полимерной цепи. Аналогичная система рассматривалась в работе [1], тогда как в большинстве случаев изучались системы, в которых лишь один из компонентов комплекса имел полимерную природу [2].

Объектом исследования служил поли-4-винилпиридин (ПВП) с различной степенью кватернизации m 2,4-дinitробромбензолом (ДНББ). Исходный ПВП имел молекулярный вес $M = 1,2 \cdot 10^6$. Реакцию кватернизации проводили в абсолютном ДМСО (60° , $[ПВП] = 0,5$, $[ДНББ] = 1$ моль/л). Продукты реакции после осаждения из раствора, промывания и высушивания представляли собой порошки черного цвета.

Структура цепи превращенного ПВП отвечает, по-видимому, нерегулярному чередованию донорных (I) и акцепторных звеньев (II)



Как видно из рис. 1, для спектров поглощения кватернизованного ПВП характерна широкая полоса поглощения, отсутствующая как в спектрах исходных веществ, так и в спектре модели кватернизованного звена — соли пиридина и ДНББ. Появление новой полосы обусловлено образованием при кватернизации комплексов с переносом заряда между донорными и акцепторными компонентами системы.

В рассматриваемой системе обнаружен сигнал ЭПР ($g = 2,0041$), который представляет собой наложение одиночной линии шириной $\Delta H_{\max} = 14$ э на более протяженную (рис. 2, а). В результате прогревания образцов при 120° в течение 1 часа широкая линия исчезает полностью, а линия, имеющая ширину $\Delta H_{\max} = 14$ э, сужается до стационарного значения, равного 8 э (рис. 2, б).

Температурная зависимость концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), измеренная на образце с $m = 65\%$, после прогревания в течение 1 часа при 120° показана на рис. 3. Приведенному на рисунке температурному ходу концентрации ПМЦ (кривая I) соответствуют большие времена температурной релаксации: как прямой переход от 20 до 120° , так и обратный занимают ~ 5 час. и в течение нескольких циклов являются обратимыми. Характер температурного хода необратимо меняется в результате прогревания образцов при 120° в течение 3 час.: время температурной релаксации значительно сокращается и становится меньше времени установления заданной температуры, и, как видно из рисунка, уменьшается наклон, соответствующий возрастанию концентрации ПМЦ при повышении

ния температуры. На рис. 3 показано также, что в результате этого прогревания концентрация ПМЦ необратимо увеличивается.

Поскольку медленные температурные изменения характерны только для свежеприготовленных образцов и не отвечают установившемуся состоянию системы, дальнейшее рассмотрение производится на образцах, прогретых при 120° в течение 3 час.

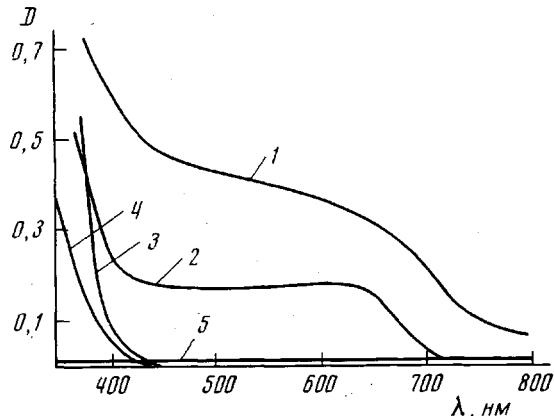


Рис. 1. Электронные спектры поглощения пленки полимера (1) и растворов полимера (2) с $m = 67,5\%$, соли пиридина и ДНББ (3), ДНББ (4) и ПВП в ДМСО (5)

Из рис. 4 видно, что максимум концентрации ПМЦ соответствует степени кватернизации 65%, т. е. соотношению 2 : 1 между числом акцепторных и донорных компонент. Для образца $m = 65\%$ показано, что концентрация ПМЦ снижается почти на порядок в результате дополнительной обработки ПВП водным раствором НВг, приводящей к уменьшению донорной способности пиридинового цикла. Показанное на рис. 4 снижение концентрации ПМЦ как при уменьшении числа донорных компонент из-за обработки бромистым водородом, так и при переходе от соотношения 2 : 1 к избытку либо донора, либо акцептора свидетельствует о том, что ПМЦ в данной системе обусловлены именно донорно-акцепторными взаимодействиями между некватернизованными (донорными) и кватернизованными (акцепторными) звенями. В пользу данного заключения свидетельствует также следующее. На рис. 5 показано, что после 30 мин. выдерживания образцов при температурах выше 120° необратимо и симбатично возрастают концентрация ПМЦ и оптическая плотность в полосе погло-

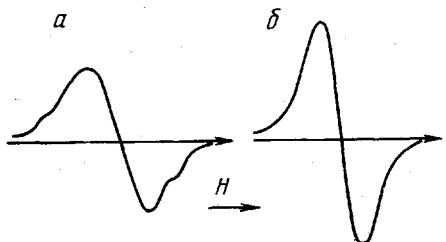


Рис. 2. Спектр ЭПР до тепловой обработки образца (а) и после 1 часа прогревания при 120° (б)

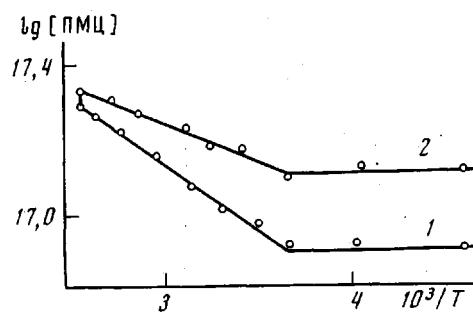


Рис. 3. Температурная зависимость концентрации ПМЦ для полимера с $m = 65\%$ после прогревания при 120° в течение 1 (1) и 3 час. (2)

нительной обработки ПВП водным раствором НВг, приводящей к уменьшению донорной способности пиридинового цикла. Показанное на рис. 4 снижение концентрации ПМЦ как при уменьшении числа донорных компонент из-за обработки бромистым водородом, так и при переходе от соотношения 2 : 1 к избытку либо донора, либо акцептора свидетельствует о том, что ПМЦ в данной системе обусловлены именно донорно-акцепторными взаимодействиями между некватернизованными (донорными) и кватернизованными (акцепторными) звенями. В пользу данного заключения свидетельствует также следующее. На рис. 5 показано, что после 30 мин. выдерживания образцов при температурах выше 120° необратимо и симбатично возрастают концентрация ПМЦ и оптическая плотность в полосе погло-

щения, обусловленной образованием КПЗ. Из рисунка видно также, что эта симбатность сохраняется и при температурах выше 170° , когда наблюдается необратимое снижение концентрации ПМЦ и величины оптической плотности. На любом этапе приведенных необратимых изменений температурный ход концентрации ПМЦ при более низких температурах сохраняется таким же, каким он установился после 3 час. прогревания при 120° .

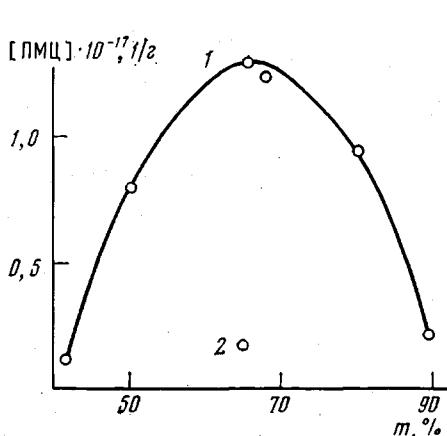


Рис. 4. Зависимость концентрации ПМЦ от степени кватернизации (1) и концентрация ПМЦ в образце ($m = 65\%$) после обработки НВг (2). Температура измерения — 196°

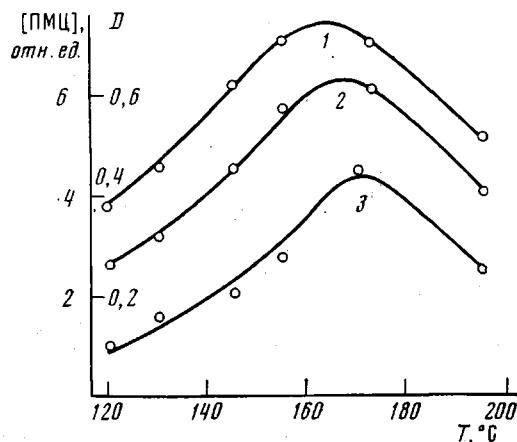


Рис. 5. Необратимые изменения оптической плотности при $\lambda = 450$ (1) и 650 нм (2) и концентрации ПМЦ (3) при температурах $> 120^\circ$ для полимера с $m = 65\%$. Температура измерения 20°

Определенные представления об энергетической структуре комплексов можно получить, изучая влияние света в полосе переноса заряда. Образцы для освещения помещали в плоские ампулы толщиной не более 0,5 мм и после вакуумирования запаивали в атмосфере гелия, введенного до дав-

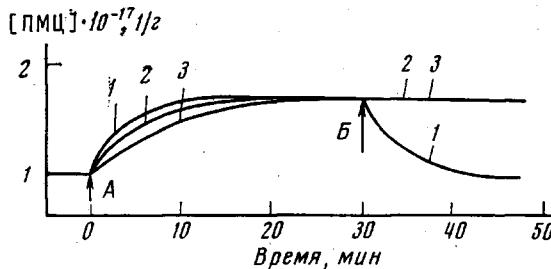
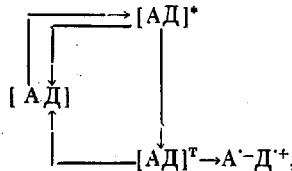


Рис. 6. Изменение концентрации ПМЦ под действием света при 20 (1), -100 (2) и -196° (3). А — свет включен, Б — свет выключен

ления 60 тор для обеспечения хорошей теплопроводности [3]. Как видно из рис. 6, действие света в интервале длин волн 400—600 нм приводит к увеличению интенсивности сигнала ЭПР на 40%; величина эффекта не зависит от температуры измерения и приблизительно одинакова на образцах, различающихся степенью кватернизации. Кинетика накопления ПМЦ определяется температурой измерения: времена полупревращения для -196° , -100 и 20° составляют 7, 4 и 3 мин. соответственно. По прекращении действия света исходная концентрация восстанавливается только при комнатной температуре.

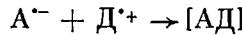
При действии света в интервале длин волн 600—750 нм изменения концентрации ПМЦ не наблюдалось. Из этого следует, что не вся полоса поглощения, появляющаяся при кватернизации ПВП (рис. 1), является полосой переноса заряда. По-видимому, последняя заключена между 400

и 600 нм, поскольку действие света именно в этом интервале длин волн приводит к обратимому увеличению концентрации ПМЦ, которое характерно для комплексов [4—6]. Как показано в этих работах, при действии света в полосе переноса заряда происходит распад КПЗ через триплетное состояние на ион-радикалы, которые регистрируются методом ЭПР. Основное состояние таких комплексов в значительной степени нейтральное, а возбужденное — преимущественно ионное. Предложенная схема распада может быть использована для рассматриваемой системы



где $[AD]$ — основное, $[AD]^*$ — возбужденное синглетное и $[AD]^T$ — триплетное состояния КПЗ.

Как видно из рис. 6, при комнатной температуре фотоиндуцированные ион-радикалы рекомбинируют



В рассматриваемой системе спектр ЭПР отвечает смешанной форме (лоренцовой в центре, гауссовой на краях) и остается неизменным как по форме, так и по ширине после возрастания концентрации ПМЦ при действии света. Из этого можно заключить, что исходные ПМЦ также являются ион-радикальными продуктами распада КПЗ, что согласуется с представлениями ряда авторов [4, 7, 8]. Ион-радикальная природа темновых ПМЦ в данной системе подтверждается зависимостью их концентрации от соотношения между донорными и акцепторными компонентами и от донорной способности пиридинового цикла (рис. 4), а также симбатным изменением оптической плотности в полосе переноса заряда и концентрацией ПМЦ при температурах выше 120° (рис. 5). Можно предположить, что поглощение в кватернизованным ПВП при $\lambda > 600$ нм обусловлено ион-радикалами, поскольку обращает на себя внимание идентичность изменения концентрации ПМЦ и оптической плотности в этой области спектра (рис. 5), где, как известно, часто лежат полосы поглощения ароматических ион-радикалов [9].

Устанавливающийся после продолжительного прогревания образцов обратимый температурный ход концентрации ПМЦ (рис. 3) можно объяснить наличием в системе наряду с изолированными ион-радикалами ион-радикальных пар. Распад этих пар, обусловленный увеличением подвижности фрагментов полимерной цепи при повышении температуры, ответствен за обратное возрастание концентрации ПМЦ в температурном интервале 0—120°. Судя по приведенной на рис. 3 температурной зависимости, переходу пары в регистрируемое методом ЭПР состояние соответствует энергия активации 0,04 эв.

В данной неупорядоченной структуре трудно ожидать сигнала ЭПР, связанного с синглет-триплетным возбуждением этих пар, поскольку соответствующий сигнал должен быть сильно уширен из-за анизотропии расщепления в нулевом поле.

Известно, что для радикальных пар возможно наблюдать переходы $\Delta M_s = 2$. В данной системе соответствующий сигнал в спектре ЭПР обнаружен не был. Однако этот факт также не опровергает сделанного предположения о существовании ион-радикальных пар, поскольку такие переходы являются запрещенными и, следовательно, малоинтенсивными.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно заключить, что в рассматриваемой системе обнаружены КПЗ сильного типа

между кватернизованными и некватернизованными эвеньями. Основное состояние КПЗ является по преимуществу нейтральным, а возбужденное — ионным. За сигнал ЭПР ответственны ион-радикалы — продукты распада комплексов.

Авторы глубоко признательны Н. А. Бах за ценные советы.

Институт электрохимии АН СССР

Поступила в редакцию
21 IX 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. N. C. Yang, Y. Gaoni, J. Amer. Chem. Soc., 86, 5023, 1964.
2. И. Д. Каухман, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 1456, 1971.
3. В. А. Рогинский, В. С. Червоненко, Ф. П. Выбойщиков, Химия высоких энергий, 4, 364, 1970.
4. Г. Б. Сергеев, И. А. Легенсон, Успехи химии, 41, 1567, 1972.
5. D. E. Ilten, M. Calvin, J. Chem. Phys., 42, 3760, 1960.
6. R. Potaschnik, C. R. Goldschmidt, M. Ottolenghi, J. Phys. Chem., 73, 3170, 1970.
7. F. E. Stewart, M. Eisher, W. R. Carper, J. Chem. Phys., 44, 2866, 1966.
8. F. E. Stewart, M. Eisher, Molek. Phys., 12, 173, 1967.
9. C. H. P. Rao, B. Калианараман, M. B. Джордж, Успехи химии, 41, 940, 1972.

УДК 541.64:547 (3 + 422)

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА С НЕКОТОРЫМИ МЕТАКРИЛАТАМИ

**Р. Г. Каржаубаева, Е. М. Шайхутдинов, Т. Л. Буданова,
Э. Ф. Осадчая**

В литературе практически отсутствуют данные по радикальной сополимеризации простых винильных эфиров глицидола. Между тем сополимеры на их основе представляют определенный интерес, поскольку наличие эпоксидной группы позволяет модифицировать эти полимеры.

В данной работе исследована сополимеризация винилглицидилового эфира (ВГЭ) с метил- (ММА), бутил- (БМА) и гептилметакрилатами (ГМА).

ВГЭ синтезировали по методике [1], затем перегоняли при атмосферном давлении, отбирая фракцию с т. кип. 138°, n_D^{17} 1,4458, $MR = 25,7$ (вычислено 25,9). MMA очищали обычным способом [2], перегоняли и использовали фракцию с т. кип. 42—43°/100 tor, n_D^{20} 1,4130. БМА и ГМА очищали по [2], перегоняли, для работы использовали фракции с т. кип. 51—52°/11 tor, n_D^{20} 1,4209 и с т. кип. 96°/8 tor, n_D^{20} 1,4370. Физические константы всех мономеров соответствуют литературным данным. Динитрил азотизомасляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме до постоянного веса; т. пл. 102—103°.

Сополимеризацию проводили в присутствии 0,4% ДАК при 60° в запаянных дилатометрах с остаточным давлением 10⁻³ tor.

Образующиеся сополимеры очищали трехкратным переосаждением из бензола в метанол и высушивали в вакууме при 20° до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по содержанию эпоксидных групп [3].

Сополимеризацию изучали при четырех-пяти различных начальных соотношениях мономеров при степенях превращения не более 10%. Воспроизводимость результатов проверяли в нескольких параллельных сериях опытов (рис. 1).

Поскольку степень превращения не превышала 10%, величины относительных активностей мономеров r_1 (ВГЭ) и r_2 (МА) определяли графически, используя дифференциальное уравнение определения состава сополимеров [4] (табл. 1).