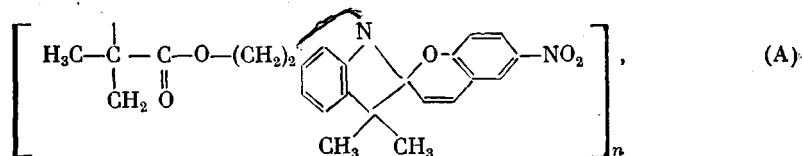


УДК 541(64+148)

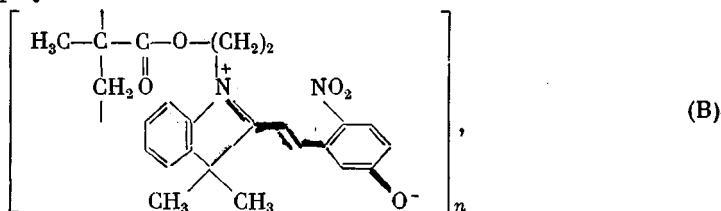
ФОТОДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА
В ПОЛИСПИРОПИРАНЕ*Гришина А. Д., Ермакова В. Д.*

В гомополимере поли-1-(β -метакрилоилоксистил)-3,3-диметил-6-нитроспиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензопиране) изучена энергетическая структура комплексов с переносом заряда между функциональными группами в неокрашенной и окрашенной форме. Эти комплексы являются контактными, так как имеют собственную полосу оптического поглощения, но степень переноса заряда в них близка в основном состоянии к нулю, а в возбужденном к единице. Возбужденный синглетный уровень является диссоциативным. Продукты фотодиссоциации комплексов – ион-радикалы гибнут после выключения освещения по первому порядку, подвергаясь рекомбинации в паре. Из температурного хода константы скорости рекомбинации установлено, что потенциальный барьер для рекомбинации составляет 0,164 эв.

Ранее [1] было установлено, что в поли-1-(β -метакрилоилоксистил)-3,3-диметил-6'-нитроспиро(индолин-2,2'-[2Н-1]бензопиране)



где $n \approx 6$, при возбуждении УФ-светом, приводящим к переходу части фрагментов А в форму



возникают комплексы с переносом заряда (КПЗ) между группами А и В. КПЗ имеют собственную полосу поглощения при $\lambda_{\max} \approx 480$ нм, лежащую между оптическим поглощением при 350 нм неокрашенной формы А и при 580 нм окрашенной В. Освещение в полосе поглощения КПЗ приводит к их фотодиссоциации на ион-радикалы, ответственные за фотосигнал ЭПР.

В настоящей работе изучена энергетическая структура КПЗ, а также характер его фотодиссоциации путем рассмотрения параметров фотосигнала ЭПР от интенсивности падающего света, температуры, продолжительности освещения и присутствия молекулярного кислорода. Рассмотрены бензольные растворы спиропирана концентрацией 30–60 мг/мл.

На рис. 1, а приведен спектр ЭПР ион-радикалов, трехкомпонентная структура которого обусловлена сверхтонким (СТ)-взаимодействием с яд-

ром азота. На рис. 1, б показано возрастание интенсивности центральной компоненты I' (см. рис. 1, а) при включении света, ограниченного пропусканием светофильтра СЗС-20 в сочетании с НС-1-3 ($\Delta\lambda=420-510$ нм), и гибели после выключения.

В темновых условиях в растворах свежесинтезированного полиспиропирана сигнал ЭПР отсутствует, но появляется, постепенно возрастает по интенсивности и достигает максимального значения, составляющего $\sim 15\%$ от интенсивности фотосигнала, в результате ~ 20 мин. суммарного освещения. Последующее освещение, приводящее к разложению полиспиропирана [1], вызывает постепенное снижение интенсивности и темнового и

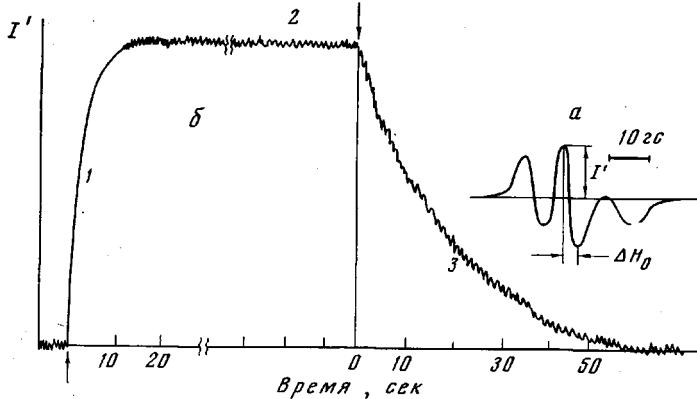


Рис. 1. Фотосигнал ЭПР полиспиропирана (а) и изменение высоты I' центральной компоненты спектра при включении ↑ и выключении ↓ освещения (б) (пояснения к участкам 1-3 в тексте)

фотосигнала до недетектируемой величины. Форма темнового и фотосигнала ЭПР одинакова, что свидетельствует об идентичности ответственных за спектр парамагнитных частиц.

Как ранее обсуждалось [1], показанная на рис. 1, а форма спектра указывает на то, что СТ-взаимодействие модулируется вращением азотсодержащей группы. Такая модуляция возможна в случае сосредоточения неспаренного электрона в бензоциклизированном фрагменте и отвечает формированию анион-радикалов A^+ из неокрашенной формы А и катион-радикала B^+ из окрашенной формы В. Переход электрона от А к В соответствовал бы сосредоточению неспаренного электрона в индолиновой части, так как избыточный электрон может быть захвачен в положительно заряженной области диполя В, а местом образования и пребывания дырки в форме А могла бы быть также обладающая донорными свойствами индолиновая часть. Анализ кривой насыщения [2] ($I' \cdot \Delta H_0 = \sqrt{P}$, где P – уровень мощности СВЧ-колебаний) показал, что отдельная компонента СТС, имеющая $\Delta H_0 = 6,4$ Гц, является огибающей 3 линий шириной $\sim 2,8$ Гц и что время спин-решеточной релаксации $T_1 = 5,3 \cdot 10^{-6}$ сек. в температурном интервале $20-80^\circ$, но заметно сокращается при дальнейшем повышении температуры.

Предположение о наличии в спиропиранах продуктов полного переноса заряда между фрагментами А и В высказывалось ранее Паршуткиным и др. [3] на том основании, что при помещении освещаемого раствора в электрическом поле окрашенная форма перемещалась в сторону положительно заряженного электрода. Авторы предположили образование частиц A^+ и B^- , однако отмечают [3], что экспериментальные результаты могут быть объяснены, исходя и из противоположного направления перехода заряда.

Неизменность формы при переходе от темнового к фотосигналу ЭПР позволила отнести изменение интенсивности I' (рис. 1) к соответствующему изменению концентрации ион-радикалов $A^+ + B^+$. Как видно из рис.

2, a, увеличение интенсивности сигнала при включении света (участок 1, рис. 1, б) соответствует линейной зависимости

$$\lg \left(1 - \frac{[A^- + B^+]}{[A^- + B^+]_0} \right) = \beta_1 t, \quad (1)$$

где $[A^- + B^+]_0$ — равновесная концентрация парамагнитных частиц в условиях освещения (плато 2 рис. 1, б). Последняя, как показано на рис. 2, б, линейно возрастает при увеличении интенсивности падающего света L

$$[A^- + B^+]_0 = aL \quad (2)$$

Следует заметить, что в условиях проведения опыта использованным в работе концентрациям растворенного полимера отвечает почти полное по-

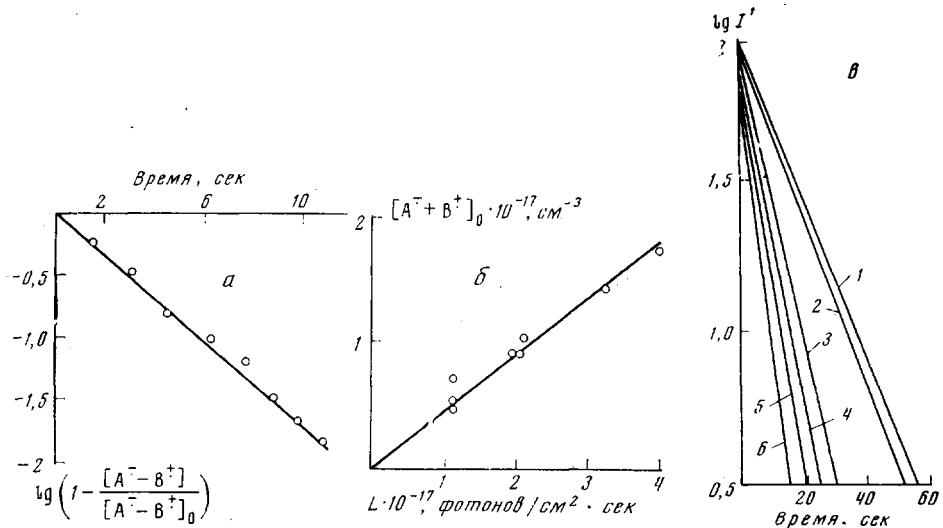


Рис. 2. Анализ кривой рис. 1, б. Логарифмическое представление участка 1(а), зависимость равновесной концентрации ион-радикалов (участок 2), логарифмические представления участка 3 при $T, ^\circ\text{C}$: 1—20, 2—26, 3—48, 4—60, 5—81, 6—95° (в)

глощание в объеме образца падающего светового потока с $\lambda \sim 420-510 \text{ нм}$ [1]. Наклон зависимости (2) составляет $a=0,4 \text{ сек}$.

Таким образом, изменение концентрации ион-радикалов при включении освещения соответствует уравнению

$$\frac{d(A^- + B^+)}{dt} = \varphi L - \beta(A^- + B^+), \quad (3)$$

где φ — квантовый выход ион-радикалов и $\beta = \beta_1 / \lg e$. Согласно уравнению (3), установление равновесной концентрации в условиях освещения обусловлено гибеллю ион-радикалов по первому порядку, по-видимому, путем рекомбинации в парах. По наклону зависимости (1) определено, что в условиях освещения $\beta = 0,39 \text{ сек}^{-1}$. Квантовый выход может быть рассчитан как произведение коэффициентов в уравнениях (2) и (3) $\varphi = a\beta$. (Концентрация $[A^- + B^+] = [A^- + B^+]_0$ при $d(A^- + B^+)/dt = 0$.) Полученное значение $\varphi = 0,16$ следует считать нижней границей, поскольку в выделяемое светофильтрами оптическое поглощение (его плотность изменяется мало в этой области) могут давать вклад частицы другой природы.

Измерения хода кривых представленного на рис. 1, б вида были проведены в температурном интервале 20—96°. На рис. 2, в показано, что ги-

бель ион-радикалов после включения освещения также соответствует первому порядку

$$\lg(A^- + B^+) = -k_1 t, \quad (4)$$

т. е. протекает вследствие термической рекомбинации ион-радикалов в парах. Значения константы скорости рекомбинации $k = k_1 / \lg e$ при различных температурах следующие.

$T, ^\circ\text{C}$	20	26	48	60	81	95
k, cek^{-1}	0,058	0,063	0,10	0,13	0,18	0,23

Из температурной зависимости константы k (рис. 3, а) оценено, что потенциальный барьер для термической рекомбинации ион-радикалов составляет $\sim 0,164$ эВ.

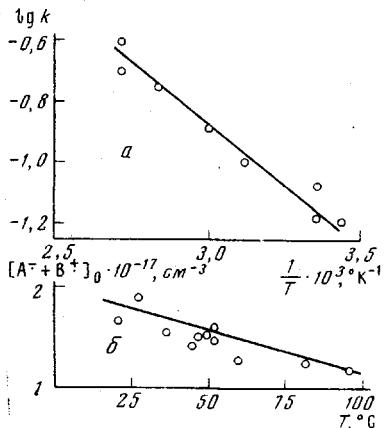


FIG. 3

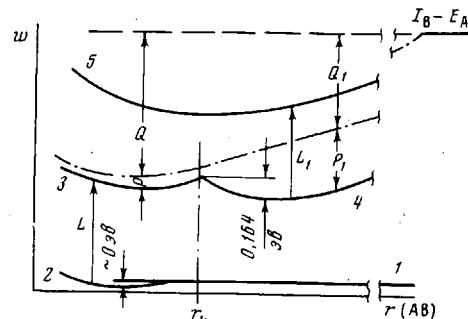


Рис. 4

Рис. 3. Температурная зависимость константы скорости темновой рекомбинации ион-радикалов (а) и равновесной концентрации ион-радикалов (б)

Рис. 4. Энергетическая схема комплекса типа АВ и процесса его фотодиссоциации.

Уровни соответствуют: 1 — разделенным A^- и B^+ , 2 — контактному комплексу AB , 3 — синглетному возбуждению в состояние диполя $^1(A^-B^+)$, 4 — разделенным ионам A^- и B^+ , 5 — состоянию A^-B^+ или A^+B^{*-} . L — переход 1—3 соответствует поглощению фотонов с энергией 2,6 эВ, энергия перехода L близка к 2,6 эВ.

Из значительного превышения константы β над k следует, что в установление равновесной концентрации в условиях освещения термическая рекомбинация вносит лишь небольшой вклад.

$$\beta = \beta_0 + k \quad (5)$$

Одним из возможных механизмов, обусловливающих эффективную гибель ион-радикальных пар при освещении, может быть рекомбинация через возбужденное состояние одной из ее компонент A^-B^+ или A^-B^{+*} . К сожалению, из-за невысокой сравнительной концентрации ион-радикалов нам не удалось выделить положение их спектров оптического поглощения. На рис. 3, б приведена температурная зависимость равновесной концентрации $[A^- + B^+]_0$. Видно, что ее небольшое снижение при повышении температуры совпадает с ходом зависимости, рассчитанной исходя из приведенных выше значений k по формуле

$$[A^- + B^+]_{0,T} = \frac{[A^- + B^+]_{0,20^\circ} (\beta_0 + k_{20^\circ})}{\beta_0 + k}$$

и $\beta_0 = \beta_{20^\circ} - k_{20^\circ} = 0,33$ (индекс указывает на величину параметра при 20°). Совпадение свидетельствует о том, что небольшое снижение равновесной

концентрации обусловлено вкладом термической рекомбинации, возрастающим с повышением температуры.

Можно предположить, что отмеченное выше накопление слабого темнового сигнала ЭПР связано со значительным увеличением продолжительности жизни одного из ион-радикалов в результате распада пары из-за реакции с примесями второй его компоненты. В противоположность «быстрому» фотосигналу ЭПР концентрация темновых ион-радикалов, как отмечалось ранее [1], возрастает при повышении температуры с энергией активации 0,07 эв. Возможно, эта энергия соответствует теплоте димеризации темновых ион-радикалов. Поскольку ход кривой «быстрого» фотосигнала (рис. 1, б) ни на одном из участков не обнаруживает квадратичной зависимости от концентрации (уравнения (1)–(4)), то, следовательно, скорость димеризации значительно меньше скорости рекомбинации.

Представление о спиновом состоянии диссоциативного уровня было получено путем рассмотрения влияния молекулярного кислорода. Эффективное участие O_2 в реакции дезактивации триплетной энергии обуславливает значительное снижение квантового выхода в том случае, если диссоциативным является триплетный уровень [4]. Измерения, проведенные при 20°, показали, что в атмосфере воздуха также возникает сигнал ЭПР при включении света. Он имеет приведенную на рис. 1 форму и, так же как и в вакууме, отвечает гибели по первому порядку и при освещении, и в темноте. Константы скоростей рекомбинации ион-радикалов при введении воздуха уменьшаются до значений: в условиях освещения до $\beta_0 = -0,8\beta$, термической до $k_{02} = 0,01 \cdot k_{20}$ [1]; равновесная концентрация (на плато 2 рис. 1, б) — $[A^- + B^+]_{02}$; ϕ_0 возрастает в ~1,4 раза [1]. По-видимому, небольшое снижение константы β_0 происходит за счет исключения вклада k (уравнение (5)).

Для плато 2 рис. 1, б, когда $d(A^- + B^+)/dt = 0$, в условиях одинакового светового потока можно написать по уравнению (3) соотношение

$$\frac{[A^- + B^+]_{02}}{[A^- + B^+]_0} = \frac{\phi_0}{\varphi} \left(1 + \frac{k_{20}}{\beta_0} \right)$$

После подстановки приведенных выше полученных на опыте значений оказывается, что $\phi_0 = \varphi$.

Отсутствие влияния молекулярного кислорода на квантовый выход продуктов диссоциации дает основание для заключения, что диссоциативным и, следовательно, соответствующим достаточно полному разделению заряда является возбужденный синглетный уровень. В соответствии с развитой теорией [5] эти комплексы являются контактными, так как они имеют собственную полосу оптического поглощения (с $\lambda_{\max} = 480 \text{ нм}$), но в них степень переноса заряда от B к A в основном состоянии близка к нулю. Последнее соответствует близости к нулю теплоты образования комплекса.

На основании изложенной выше совокупности данных энергетическая схема комплекса и процесса его фотодиссоциации имеет вид, представленный на рис. 4. На рис. 4 показаны r_k — координата разделения диполя '(A⁻B⁺) на два ион-радикала A⁻+B⁺ Q и Q_1 — энергия кулоновского притяжения между A⁻ и B⁺ в состоянии диполя '(A⁻B⁺) и в разделенной паре соответственно. Энергия поляризации диполя '(A⁻B⁺) составляет $P = \frac{2(\epsilon-1)}{2\epsilon+1} \cdot \frac{'(A^-B^+)^2}{b^3}$, а разделенной пары $P_1 = \frac{2e^2}{r} \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right)$. Здесь

$\epsilon = 2,6$ — диэлектрическая постоянная бензола, b — радиус полости, поляризованной диполем '(A⁻B⁺), r — радиус заряженного фрагмента ион-радикала, $I_B - E_A$ — разность между потенциалом ионизации окрашенной формы B и сродством к электрону неокрашенной A.

Контактный комплекс AB в результате возбуждения светом с энергией 2,6 эв переходит в синглетное возбужденное состояние, соответствующее

полному разделению зарядов ${}^1(A^-B^+)$, из которого с квантовым выходом $\varphi > 0,16$ диссоциирует с образованием ионной пары $A^- + B^+$ ($3 \rightarrow 4$). Константа скорости рекомбинации в условиях освещения значительно превышает темновое значение, по-видимому, за счет процесса L_1 и последующей рекомбинации $5 \rightarrow 2$. Потенциальный барьер для темновой рекомбинации пары по схеме $A^- + B^+ \rightarrow {}^1(A^-B^+) \rightarrow AB$ ($4 \rightarrow 3 \rightarrow 2$) составляет 0,164 эв.

Рассмотренные донорно-акцепторные взаимодействия следует учитывать при анализе физико-химических свойств полимерных спироциранов, отличающихся высокой плотностью функциональных фрагментов.

Авторы благодарят А. В. Ванникова за полезные обсуждения результатов в ходе выполнения работы.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию
8 XII 1976

Институт химической физики
АН СССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Чернов, А. Д. Гришина, В. Д. Ермакова, В. Д. Арсенов, Высокомолек. соед., 418, 2192, 1976.
2. О. П. Жидков, Я. С. Лебедев, А. И. Михайлов, Б. М. Провоторов, Теорет. и эксперим. химия, 3, 240, 1976.
3. A. A. Parshutkin, V. A. Krongaus, Molek. Photochem., 6, 437, 1974.
4. С. Мак-Глиин, Т. Адзути, М. Киносита, Молекулярная спектроскопия триплетного состояния, «Мир», 1972.
5. R. S. Mulliken, W. S. Person, Molecular Complexes, N. Y., 1969.