

УДК 541(14+64)

**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРАМИ**

***Колников О. В., Милинчук В. К., Струков Е. Г.,
Колесникова В. В.***

Методами ИК- и электронной спектроскопии изучали фотохимическое окисление поли-Н-винилкарбазола электроноакцепторами (иод, иодоформ, четырехбромистый углерод) в растворе в области длин волн 300–500 нм . Предложена кинетическая схема фотохимического окисления поли-Н-винилкарбазола иодоформом, согласно которой фотораспад комплексов с переносом заряда между поли-Н-винилкарбазолом и электроноакцепторами инициирует сшивание полимера через 3-, 6- положения карбазольного кольца по цепному механизму с образованием окрашенного продукта ($v_{\max}=15\,000\,\text{см}^{-1}$) в местах сшивок в виде димерной формы аминокатионной соли. Эти окрашенные центры инициируют цепную темновую окислительно-восстановительную реакцию. Данна оценка длины цепи ~ 20 . Квантовый выход продукта окисления поли-Н-винилкарбазола составляет величину порядка единицы.

Поли-Н-винилкарбазол (ПВК) все шире используется для записи информации в электрофотографическом режиме [1, 2], входит в светочувствительные свободнорадикальные композиции [3]. В работе [4] сообщается о создании светочувствительной бумаги на основе Н-винилкарбазола. Поэтому изучение реакций, инициируемых светом в ПВК, представляет интерес для выяснения механизма процессов, ответственных за образование продуктов, дающих изображение, а также за химические превращения, претерпеваемые полимером и мономером.

Особый интерес представляет изучение механизма реакций, протекающих в ПВК в присутствии добавок. Облучение светом таких композиций может приводить к необратимым или обратимым изменениям оптических свойств ПВК вследствие сшивания, деструкции и т. д.

В настоящей работе мы исследовали влияние электроноакцепторных добавок (CHI_3 , CBr_4 , I_2) на фотохимические реакции в ПВК.

Исследовали ПВК марки «Лювиан М-170». Фотоокисление ПВК проводили в растворе дихлорэтана в присутствии CHI_3 , CBr_4 , I_2 . Коммерческие CHI_3 и CBr_4 очищали перекристаллизацией из спиртового раствора. Дихлорэтан промывали концентрированной серной кислотой, сушили и подвергали перегонке. Растворы с концентрациями исходных компонентов 10^{-3} – $8\cdot10^{-1}\text{ моль/л}$ экспонировали светом в интервале 300–500 нм через монохроматор МДР-3 от лампы ДКсЭл 1000. Интенсивность монохроматического света измеряли термоэлектрическим актинометром М-3 в паре с микровольтметром Ф-116/1. В указанном интервале длин волн интенсивность изменялась от $6\cdot10^{14}$ до $1,5\cdot10^{15}\text{ квант}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Время экспонирования составляло 10–300 с. Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре SP-700, ИК-спектры – на спектрофотометре ИКС-29. Дифференциальный квантовый выход продукта окисления ПВК измеряли по стандартной методике [5], используя монохроматический свет. Длину волн выбирали в интервале 400–440 нм таким образом, чтобы интенсивность поглощенного света не превышала 20% от интенсивности падающего. Количество поглощенного света вычисляли по закону Ламберта – Бера.

Известно, что ПВК вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с CBr_4 [3], иодом [6, 7], образуя с ними комплексы с переносом заряда. Мы

изучали процесс комплексообразования ПВК с CHI_3 , CBr_4 и I_2 в дихлорэтане. Методом Бенеци — Гильдебранда [8] были определены константы равновесия K и коэффициенты экстинкции ϵ комплексов. Концентрацию компонентов подбирали в интервале $1 \cdot 10^{-2}$ — $2 \cdot 10^{-1}$ моль/л при мольном соотношении донора к акцептору $D : A > 5$. Полученные значения ϵ и K приведены в таблице.

Спектры поглощения комплексов, измеренные компенсационным методом, приведены на рис. 1. В соответствии с уменьшением энергии средства

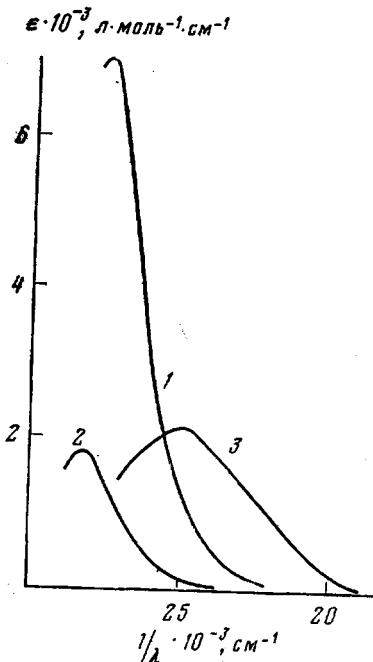


Рис. 1

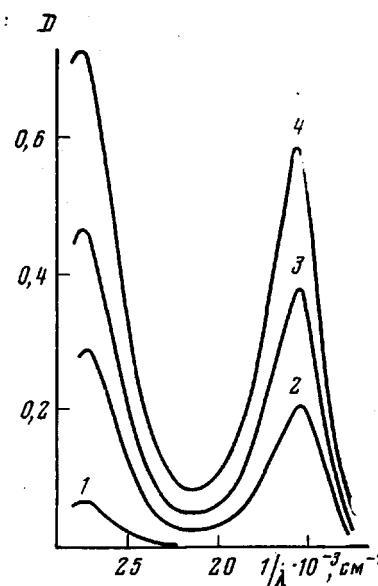


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения комплексов ПВК с CHI_3 (1), CBr_4 (2), I_2 (3) в дихлорэтане

Рис. 2. Спектры поглощения компенсированного раствора ПВК и CHI_3 с концентрациями 0,1 и $0,01$ моль/л (1), после облучения светом при 400 нм в течение 30 (2), 60 (3) и 90 с (4); D — оптическая плотность

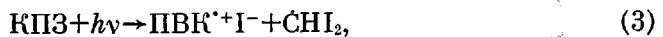
E_A акцепторы CBr_4 и CHI_3 образуют с ПВК более слабые комплексы с переносом заряда по сравнению с иодом. Максимумы их полос поглощения смещены в коротковолновую область, а константы равновесия имеют величину на порядок меньше. Методом изомольных серий [10] было установлено, что все исследуемые комплексы имеют состав $1 : 1$.

При экспонировании светом растворы ПВК с электроноакцепторами приобретали голубую окраску, а в электронном спектре наблюдали полосу поглощения с $\lambda_{\max} = 670$ нм, ответственную за изображение. С увеличением экспозиции наблюдали углубление окраски и соответствующее возрастание поглощения при 670 нм (рис. 2). Окисление ПВК галогенпропи-

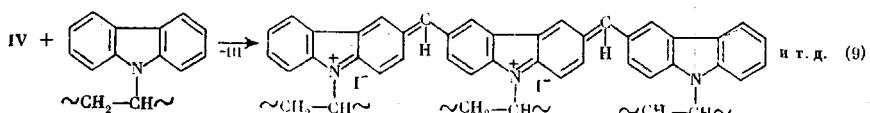
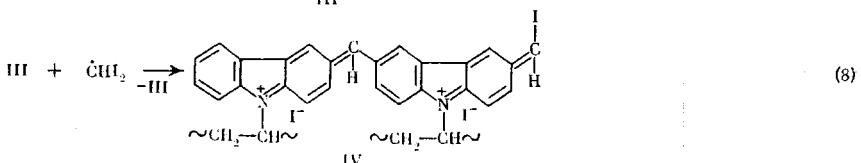
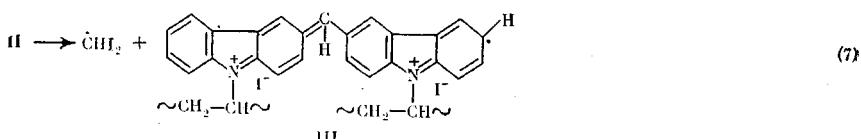
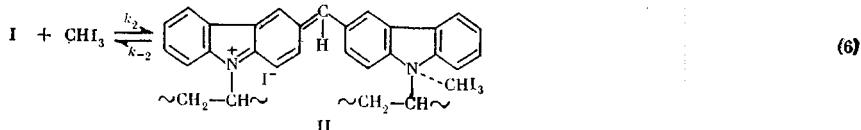
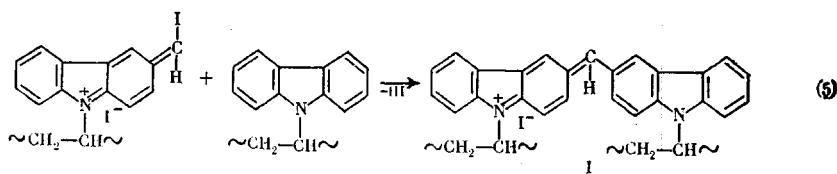
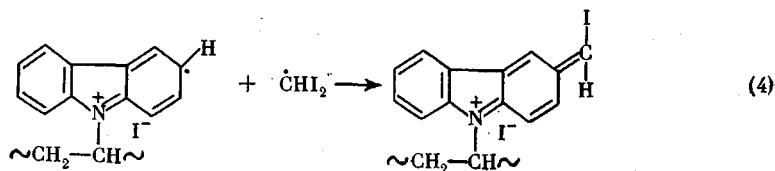
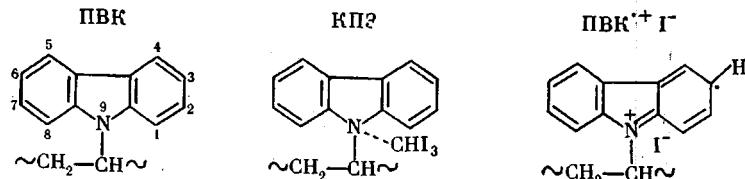
Образование комплексов ПВК с электроноакцепторами в дихлорэтане

Акцептор	$E_A \cdot 10^3$ [9]	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	K при 20° , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}$
I_2	2,58	400	2100	2,0
CBr_4	2,06	355	1900	0,2
CHI_3	—	360	7000	0,2

водными метана, образующими слабые комплексы с переносом заряда, происходит гораздо эффективнее, нежели иодом, что согласуется с константами равновесия для соответствующих комплексов (таблица). На основании экспериментальных данных, которые будут изложены ниже, была предложена схема процесса фотоокисления ПВК иодоформом



где КПЗ – комплекс с переносом заряда.



Из реакции (1) видно, что в исходном растворе содержится как свободный иодоформ, так и связанный в комплекс. И тот и другой, по-видимому, играют определенную роль в фотоокислительном процессе. В некоторых

растворителях, в бензоле [11] или в гексане [12], иодоформ распадается при действии ультрафиолетового света с высоким квантовым выходом, порядка единицы с образованием иода. Однако в исследуемом растворе не удалось обнаружить полос поглощения ни свободного иода вблизи 500 нм, ни иода, связанного в комплекс с ПВК, при 400 нм. Поэтому мы считаем, что комплекс из возбужденного состояния распадается на ионрадикальную соль $\text{ПВК}^+ \text{I}^-$ и радикал CHI_2 (реакция (3)). Максимумы полос поглощения иодоформа и комплексов с переносом заряда лежат примерно в одной и той же области 350–360 нм. Наблюданное возрастание поглощения в этой

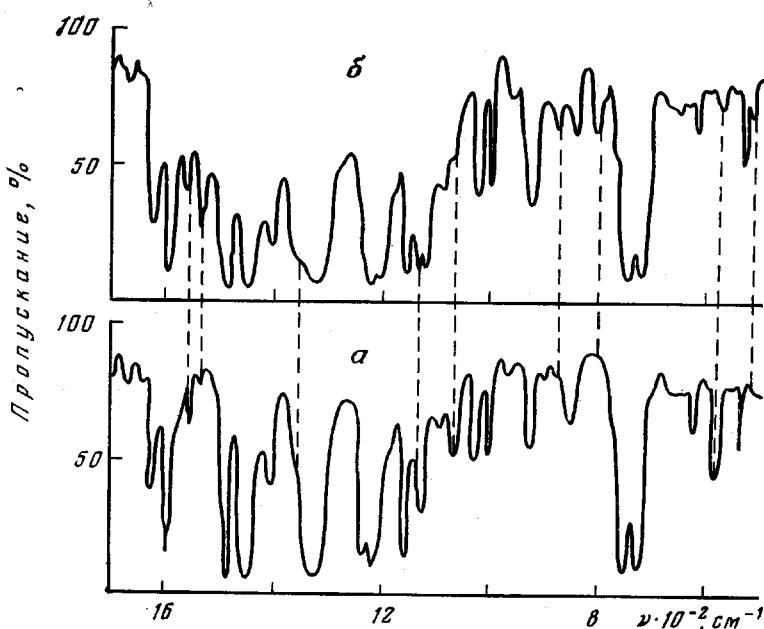


Рис. 3. ИК-спектры композиции ПВК с CHI_3 (a), после облучения светом при 400 нм (б)

области по мере экспонирования образца (рис. 2) в общем не противоречит реакции (3), так как окисление ПВК вполне может сопровождаться образованием определенного количества I_3^- иона, который имеет высокий коэффициент экстинкции $\varepsilon = 26\,400 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при 352 нм [13]. Измеряемое поглощение характеризует суммарный процесс, т. е. является кажущимся поглощением иодоформа и комплекса. Фактически иодоформ в реакции расходуется, что отчетливо проявляется в уменьшении интенсивности его колебательных полос поглощения при 580 и 1070 см⁻¹ для облученного образца (рис. 3). Вероятно, обе реакции (2) и (3) имеют место. Они поставляют активные частицы CHI_2 и $\text{ПВК}^+ \text{I}^-$, которые инициируют темновые реакции (4)–(6), приводящие к спшиванию полимера с одновременным образованием соли (I). Сшивание полимера непосредственно доказывается гелеобразованием в местах окрашивания раствора. Предполагается, что спшивание осуществляется между боковыми группами соседних макромолекул через 3-,6-положения кольца. На это указывает появление при фотоокислении ПВК ИК-полос при 803 и 877 см⁻¹ в области поглощения внеплоскостных деформационных колебаний C—H-связей, которые являются характеристическими для 3,3-дикарбазола и его N,N'-замещенных производных [14]. Кроме того, это предположение подтверждается сильным снижением эффективности окисления поли-N-винил-3,6-дибромкарбазола (на 3 порядка).

Другие изменения в ИК-спектре связаны в основном с областью поглощения валентных C=C колебаний карбазольного кольца ($1500-1600 \text{ см}^{-1}$). Исходный ПВК показывает полосу средней интенсивности при 1625 см^{-1} , сильную полосу при 1595 см^{-1} и две слабые полосы при 1555 и 1530 см^{-1} . Фотохимическое окисление ПВК вызывает заметное увеличение интенсивности слабых полос, особенно низкочастотной, и уменьшение частоты последней до 1527 см^{-1} . Такие изменения в спектре могут быть вызваны электронной перестройкой в карбазольном кольце и образованием новой, высокосопряженной конфигурации. В электронном спектре ей соответствует полоса при 670 нм .

Продуктом реакции (5) является аминокатионная соль, которая так же, как и ПВК, вступает в донорно-акцепторное взаимодействие с иодоформом по реакции (6) с образованием комплекса (II).

Окисление продукта (I) иодоформом должно происходить легче, чем окисление ПВК. Из-за наличия высокосопряженной системы возбужден-

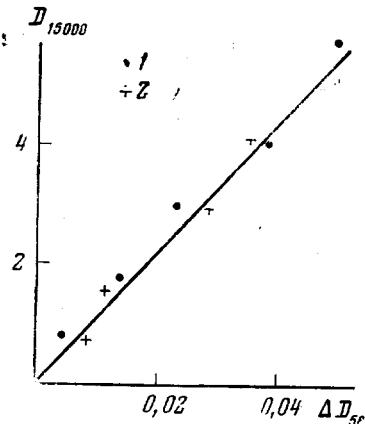


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D продукта фотоокисления ПВК при $v_{\max}=15000 \text{ см}^{-1}$ от уменьшения оптической плотности при $v=580 \text{ см}^{-1}$ при облучении светом ($\lambda=400 \text{ нм}$) растворов ПВК и CHI_3 с концентрациями 0,3 (1), 0,2 моль/л (2)

ное состояние с переносом заряда комплекса (II) будет расположено энергетически значительно ниже ($<2 \text{ эв}$), чем для комплекса ПВК – CHI_3 . В результате этого в исследуемой системе создаются условия для темнового окисления ПВК по цепному механизму (7) – (9). Темновое окисление ПВК наблюдали в виде постреакции после прекращения светового воздействия со спадающей скоростью во времени. Рост цепи представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, инициируемую термическим распадом комплекса (II). Конечным продуктом окисления ПВК является спиртый по объему полимер с катионами хиноидного типа в местах образования спивок, стабилизованными отрицательно заряженными ионами иода.

Проведена оценка коэффициента экстинкции соли (I). Для этого исследованы кинетика накопления этого продукта и кинетика распада CHI_3 одновременно для одного и того же образца. Использовали оптическую кювету толщиной 10^{-2} см . Измеряли последовательно оптическую плотность окисленной формы ПВК при $v=15000 \text{ см}^{-1}$ и соответствующее уменьшение оптической плотности колебательной полосы CHI_3 при $v=580 \text{ см}^{-1}$. Линейная зависимость между количеством образующегося продукта (II) и количеством распавшегося иодоформа (рис. 4) указывает на прямую связь обоих процессов. Поскольку в соответствии со схемой фотохимического процесса на каждый окисленный центр (I) приходится одна молекула иодоформа, коэффициент экстинкции вычисляли по формуле

$$\varepsilon_{15000} = \varepsilon_{580} \cdot \frac{D_{15000}}{\Delta D_{580}}$$

Здесь $\varepsilon_{580}=150 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ – коэффициент экстинкции иодоформа при $v=580 \text{ см}^{-1}$, ΔD_{580} – убыль оптической плотности иодоформа; D_{15000} –

соответствующая величина оптической плотности продукта окисления ПВК; величина коэффициента экстинкции оказалась равной $\varepsilon_{15\text{000}} = -2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Предполагаемая схема фотохимического окисления ПВК находится в соответствии с кинетическими кривыми накопления окисленного продукта (I), форма которых является характерной для цепных радикальных реакций. Кинетические кривые включают индукционный период, участок стационарной скорости, где она приобретает максимальное значение, и область, где скорость снижается по мере расходования исходных продуктов.

Исследована кинетика накопления продукта (I) при постоянной концентрации одного из компонентов раствора в зависимости от содержания другого компонента (рис. 5). Установлено, что с увеличением концентра-

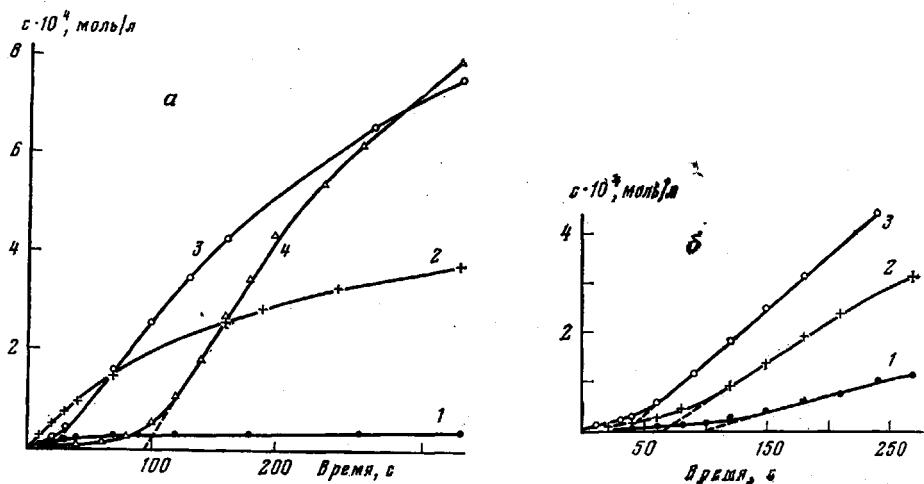


Рис. 5. Кинетика накопления продукта фотоокисления ПВК при постоянной концентрации иодоформа (а) и ПВК (б):
а: $\text{c}_{\text{PVC}}=0,003$ (1); 0,02 (2); 0,2 (3); 0,45 моль/л (4); $\text{c}_{\text{CHI}_2}=0,01$ моль/л; б: $\text{c}_{\text{CHI}_2}=0,002$ (1); 0,06 (2); 0,1 моль/л (3); $\text{c}_{\text{PVC}}=0,1$ моль/л

ции полимера индукционный период возрастает, а с увеличением концентрации иодоформа падает. Эти данные объясняются тем, что с увеличением концентрации полимера, а следовательно, вязкости раствора повышается скорость рекомбинации активных частиц вследствие клеточного эффекта. С другой стороны, понижение индукционного периода по мере увеличения концентрации иодоформа при постоянной концентрации полимера, когда вязкость раствора не изменяется, обусловлено возрастанием концентрации комплексов с переносом заряда и, как следствие этого, скорости образования активных частиц (реакции (2), (3)). Таким образом, индукционный период, по-видимому, определяется соотношением скоростей образования и рекомбинации активных частиц CHI_2 и $\text{PVC}^+ \text{I}^-$.

Проводили измерение дифференциального квантового выхода продукта окисления ПВК в зависимости от концентрации исходных компонентов раствора (рис. 6). Образцы экспонировали монохроматическим светом. Квантовый выход относили ко всему поглощенному свету.

Обнаружено, что с увеличением концентрации ПВК при постоянном содержании иодоформа (0,1 моль/л) квантовый выход возрастает, достигает максимального значения, порядка единицы, и при концентрации полимера $\sim 0,5$ моль/л начинает падать (кривая 1). Начальный участок кривой при невысокой вязкости реакционной среды характеризуется линейным нарастанием квантового выхода. Скорость окисления на этом участ-

ке зависит в основном от скорости инициирования и определяется концентрацией комплексов с переносом заряда.

Выражение для квантового выхода можно записать

$$\Phi = \frac{k_x \cdot [\text{КПЗ}]}{k_\Phi + k_x \cdot [\text{КПЗ}]},$$

где k_x — эффективная константа скорости химического превращения возбужденных частиц; k_Φ — эффективная константа скорости процесса дезактивации возбужденного состояния комплекса. При малых концентрациях $[\text{КПЗ}] \ll k_\Phi/k_x$,

$$\Phi = \frac{k_x}{k_\Phi} \cdot [\text{КПЗ}] = \frac{k_x k_1}{k_\Phi} [\text{ПВК}] \cdot [\text{CHI}_3],$$

т. е. при постоянной концентрации полимера величина Φ будет линейно зависеть от концентрации акцептора.

Влиянием диффузии на скорость реакции можно объяснить уменьшение квантового выхода при больших концентрациях ПВК. Зависимость Φ

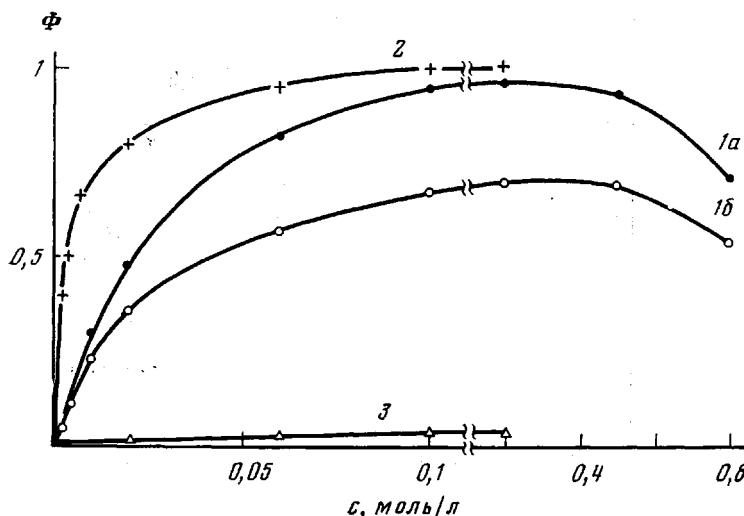


Рис. 6. Зависимость квантового выхода Φ продукта фотоокисления ПВК от концентраций:

ПВК при постоянном содержании иодоформа 0,1 (1а), 0,01 моль/л (1б), иодоформа при сПВК = 0,1 моль/л (2) и СВ₄ при сПВК = 0,1 моль/л (3)

от концентрации иодоформа при постоянном содержании ПВК (0,1 моль/л) имеет аналогичный характер (рис. 6, кривая 2).

В случае фотоинициирования скорость инициирования v_i пропорциональна количеству поглощенного света

$$v_i = \beta \cdot I_n$$

где I_n — число квантов света, поглощенных в единицу времени в единице объема; β — эффективность фотоинициирования, т. е. число зарождающихся цепей на один поглощенный квант света (квантовый выход инициирования) [15]. Согласно схеме фотохимического окисления ПВК, цепи зарождаются комплексом (II), который является термодинамически неустойчивым. Скорость инициирования оценивали из кинетики накопления продукта (I) в течение индукционного периода.

Из кинетических кривых было получено: $v_i = 2 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с, стационарная скорость $v = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л·с, эффективность фотоинициирования $\beta = 0,05$, средняя длина реакционных цепей $L = v/v_i \approx 20$. На основании

полученных данных следует, что квантовый выход инициирующих центров ($\beta=0,05$) значительно меньше квантового выхода окисленной формы ПВК, дающей изображение ($\Phi=1$). Замена окислителя CH_3 на CBr_4 понижает квантовый выход в ~ 30 раз при одинаковых составах растворов. Однако характер концентрационных зависимостей оставался прежним (рис. 6, кривая 3). В связи с тем, что константы равновесия для комплексов ПВК с CH_3 и с CBr_4 одинаковы, причина снижения квантового выхода может быть связана с более низкими константами фотораспада CH_3 , и комплексов с переносом заряда (реакции (2), (3)) или с другими факторами. Но схема фотохимического окисления ПВК четырехбромистым углеродом, по-видимому, принципиально не изменяется.

Авторы благодарят Е. Е. Сироткину за синтез поли- N -винил-3,6-дигалогенкарбазола.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
30 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. R. M. Shaffert, J. IBM Pes Develop., 15, 1, 1971.
2. Пат. США № 3928035, 1975.
3. G. J. Smets, J. Thoen, A. Aerts, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 51, 119, 1975.
4. R. Sano, Sh. Matsuda, M. Honma, K. Hasagawa, Photogr. Sci. Engng, 20, 4, 194, 1976.
- 5 Г. О. Беккер, Введение в фотохимию органических соединений, «Химия», 1976, стр. 106.
6. A. Rembaum, A. M. Herman, R. Haack, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1955, 1968.
7. A. M. Herman, A. Rembaum, J. Polymer Sci., C 17, 107, 1967.
8. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2703, 1949.
9. Л. В. Гуревич, Г. В. Корачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, Энергии разрыва химических связей, Потенциалы ионизации и средство к электрону, «Наука», 1974, стр. 305.
10. В. Б. Колычев, В. Н. Парамонова, Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, под ред. В. М. Вдовенко, «Химия», 1964.
11. K. E. Gibson, T. Iredale, Trans. Faraday Soc., 32, 571, 1936.
12. H. Kornweitz, M. Britth, H. Friedman, J. Photochem., 6, 221, 1977.
13. D. Meyerstein, A. Treinin, Trans. Faraday Soc., 59, 114, 1963.
14. J. F. Ambrose, R. F. Nelson, J. Electrochem. Soc., 1968, 1159.
15. X. C. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 60.

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF POLY-N-VINYLCARBAZOLE BY ELECTRONOACCEPTORS

*Kolnинов О. В., Мильчук В. К., Струков Я. Г.,
Колесников В. В.*

Summary

The photochemical oxidation of poly-*N*-vinylcarbazole by electroenoacceptors (iodine, iodoform, tetrachloromethane) in solution has been studied by IR and electronic spectroscopy in the range 300-500 nm. The kinetic scheme of photochemical oxidation of poly-*N*-vinylcarbazole by iodoform was proposed. According to this scheme the photodecay of charge-transfer complexes of poly-*N*-vinylcarbazole and electroenoacceptors initiates cross-linking of a polymer via 3,6-positions of carbazole ring following the chain mechanism with the formation of coloured product ($\nu_{\max}=15000 \text{ cm}^{-1}$). The chain length is estimated (≈ 20). The quantum yield of the oxidation product is equal approximately to unity.