

УДК 541(64+49)

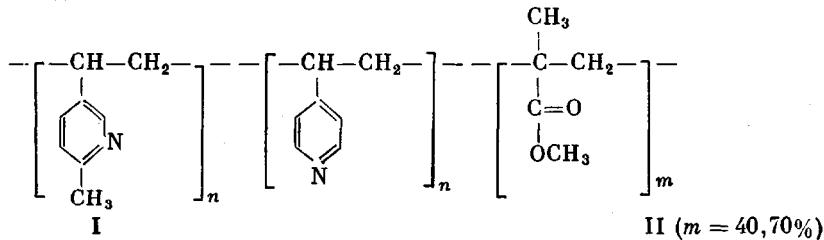
КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА И ДИПОЛЬ-ДИПОЛЬНАЯ АССОЦИАЦИЯ В СОЛЯХ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНИЯ

Калининъ К. К., Любимова Г. В.

Изучены электронные спектры иодистых солей пиридиния и соответствующих полимерных солей на основе поли-2-метил-5-винилпиридина (I) и сополимера 4-винилпиридида с метилметакрилатом (II), где $R=CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , $CH_2CH(CH_3)_2$ и $C_{10}H_{21}$. Высокочастотный сдвиг положения переноса заряда может служить характеристикой диполь-дипольных взаимодействий ионных пар. Спектры полимерных солей не чувствительны к концентрации раствора, однако энергия переноса заряда зависит от степени алкилирования p и природы R . Неассоциированные ионные пары наблюдаются при $p < 0,01$, димеры появляются при $p \sim 0,1$. Специфическое поведение полимерных солей объяснено кооперативными эффектами.

В электронных спектрах иодистых солей 1-алкилпиридиния наблюдаются полосы поглощения, отвечающие переносу электрона между ионами, причем энергия перехода резко увеличивается по мере роста полярности растворителя [1]. Частоту полосы переноса заряда предложено использовать в качестве меры полярности среды [2]. Фотоперенос электрона найден также в солях других гетероциклических катионов с рядом анионов [3]. Эффект среды на комплексы с переносом заряда (КПЗ) данного типа объясняется стабилизацией основного состояния КПЗ, имеющего ионный характер, в окружении полярных молекул растворителя и некоторой дестабилизацией возбужденного радикального состояния. Некоторые особенности ионных КПЗ, однако, недостаточно изучены, в частности, отсутствуют сведения о влиянии ассоциации ионных пар на положение полос переноса заряда, не рассмотрены КПЗ в полимерных солях. В настоящей работе предпринято исследование КПЗ в иодистых солях поливинилпиридиния и его низкомолекулярных аналогах с целью выяснения характера диполь-дипольной ассоциации ионных пар и эффектов растворителя.

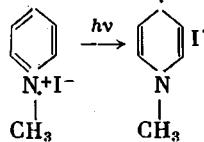
Электронные спектры получены на спектрофотометре Specord-UV-Vis в области 40 000–13 000 cm^{-1} . Полимерные соли получены обработкой полимеров I и II свежеперегнанными иодистыми алкилами



Степень замещения контролировали по полосам 1610 и 1640 см^{-1} в ИК-спектрах, относящимся к незамещенным и алкилированным звеньям соответственно. Для экспериментов использовали только свежеприготовленные растворы. Низкомолеку-

лярные иодистые и хлористые соли получали обработкой пиридина соответствующими иодистыми и хлористыми алкилами с последующей кристаллизацией.

Дублет, наблюдающийся в электронных спектрах иодистого алкилпиридиния (рис. 1), обусловлен переходом между орбиталью иодид-иона, расщепленной на величину примерно 1 эв [4], и π^* -орбиталью пиридинового кольца.



Полосы переноса заряда в хлористых солях смешены в высокочастотную сторону и перекрываются полосами поглощения катиона. Следует отметить, что иодистые соли не стабильны и разлагаются с образованием молекулярного иода, который взаимодействует с I⁻ и образует I₃⁻. Электронный спектр I₃⁻ также содержит дублет в той же области спектра, однако интенсивность полос в 20 раз выше. Ионы I₃⁻ представляют КПЗ между нейтральными молекулами I₂ и ионами I⁻ [5]. Поскольку как основное, так и возбужденное состояния полярны, электронные переходы с переносом заряда в этом случае малочувствительны к полярности растворителя. Так, замена хлороформа на воду приводит к высокочастотному сдвигу полосы переноса заряда всего на 1200 см⁻¹, что в 8 раз меньше соответствующего сдвига в комплексах алкилпиридиния. Последнее обстоятельство весьма важно, так как позволяет устанавливать присутствие I₃⁻.

Как видно из рис. 1, полосы переноса заряда проявляют сильную концентрационную зависимость. Этот результат объясняется равновесием

$$kM \rightleftharpoons (M)_k$$

между мономерными ионными парами N⁺I⁻ (M) и диполь-дипольными ассоциатами k -го порядка. В ионном ассоциате данная поглощающая молекула находится под воздействием диполя соседней молекулы, что приводит к стабилизации основного состояния КПЗ и, как следствие, к высокочастотному сдвигу полосы переноса заряда.

Оценим вклад в величину сдвига полосы переноса заряда за счет сольватации ионных пар. Энергия взаимодействия двух диполей с дипольными моментами μ_A и μ_B в ассоциате, составленном из двух молекул иодистого алкилпиридиния

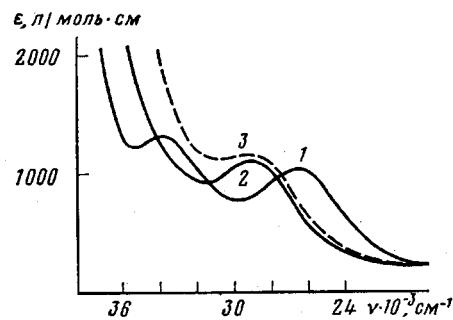
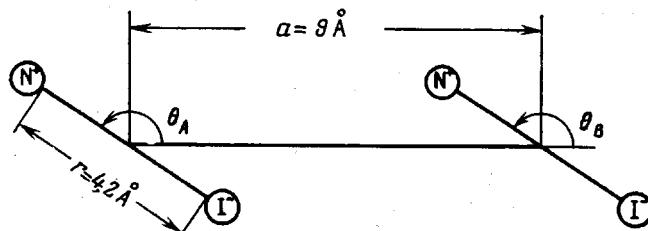


Рис. 1. Электронные спектры 1-CH₃Py+I⁻ в хлороформе при концентрациях:

1 — 0,0006; 2 — 0,01 моль/л; 3 — смесь 1-CH₃Py+I⁻ (0,004 моль/л) и 1-CH₃Py+Cl⁻ (0,012 моль/л)

выражается уравнением

$$E_{\text{дип-дип}} = - \frac{\mu_A \mu_B}{a^3} \cdot (2 \cos \theta_A \cdot \cos \theta_B - \sin \theta_A \cdot \sin \theta_B)$$

Межионное расстояние N^+I^- принято равным 4,2 Å; именно такая величина найдена для близкой по строению соли $N^+(CH_3)_4Br^-$ в растворе [6]. Что касается расстояния между диполями, то эта величина, как правило, не известна; несомненно, что она зависит от ряда факторов, таких, как размер органических радикалов и природа растворителя. При $a=9$ Å и углах $\theta_A=\theta_B=150^\circ$ получаем энергию $E_{\text{дип-дип}}=10,1$ ккал/моль.

В крайне разбавленных растворах иодистого алкилпиридиния (10^{-4} – 10^{-5} моль/л), по-видимому, следует ожидать существования только мономерных ионных пар. Поскольку экспериментальное изучение ассоциации

Зависимость частоты полосы переноса заряда $v_{\text{пз}}$ от природы заместителя $N-R^+I^-$

R	$v_{\text{пз}}, \text{см}^{-1}$		
	I-RPy+I-, CHCl_3 , моль/л		Полимер I ($p=0,01$); CHCl_3
	0,006	0,04	
CH_3	26 400	29 500	31 000
C_2H_5	26 300	29 100	28 500
$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	26 200	28 500	28 500
C_4H_9	26 400	28 600	28 200
$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	26 300	28 000	28 300

при столь малых концентрациях затруднено, для решения этого вопроса был изучен ряд солей, отличающихся размером алкильного заместителя в положении 1 (таблица). Можно полагать, что с увеличением R будет ослабляться электростатическое взаимодействие ионных пар N^+-RI^- и, следовательно, понижаться степень их ассоциации. Как видно из таблицы, положение низкочастотной полосы переноса заряда слабо зависит от природы R в разбавленном растворе; это обстоятельство указывает на преимущественно мономерное состояние ионных пар. Необходимо отметить, что в случае объемных радикалов концентрационная и температурная зависимости частоты полосы переноса заряда слабо выражены, что также является следствием отмеченного выше ослабления взаимодействия ионных пар.

Таким образом, поглощение изолированной ионной пары RPy^+I^- в инертной среде составляет $\sim 26\ 300\ \text{см}^{-1}$. Высокочастотный сдвиг $\Delta v=v-v_m$, отсчитываемый от этого значения, необходимо связывать с возмущением, вызванным диполь-дипольным взаимодействием ионных пар. В отношении дипольного момента возбужденного состояния μ_e в литературе не имеется данных, можно лишь сказать, что он либо равен нулю, либо мал по величине и составляет угол 90° с дипольным моментом основного состояния μ_g [1]. Тогда суммарный дипольный момент сольватной оболочки также перпендикулярен μ_e и энергия сольватации возбужденной молекулы невелика. При этом предполагается, что за время электронного перехода ($\sim 10^{-15}$ с) молекулы сольватной оболочки не успевают переориентироваться. В этом случае обоснованно приписывать основную часть спектрального сдвига Δv взаимодействию ионной пары N^+I^- с полярным окружением.

Концентрационная зависимость полосы переноса заряда достаточно размазана из-за эффекта дальнодействия. Заметим, что аналогичная картина наблюдается в ИК-спектрах диполь-дипольных ассоциатов [7]. Тщательные измерения контуров полос, однако, позволили выделить полосу $\sim 29\ 000\ \text{см}^{-1}$, вероятно, отвечающую димерной форме соли. Даль-

нейший высокочастотный сдвиг полосы с ростом концентрации обусловлен образованием ассоциатов более высокого порядка. Величина $\Delta\nu = -2700 \text{ см}^{-1}$ (6,7 ккал/моль), таким образом, характеризует энергию взаимодействия двух диполей, что близко к расчетной величине 10,1 ккал/моль. Температурная зависимость спектра соли в CHCl_3 (рис. 2) подобна изменению спектра при вариации концентрации, что подтверждает диполь-дипольный механизм спектральных сдвигов. С этой точки зрения становится понятным то, что в смешанных иодистых и хлористых солях

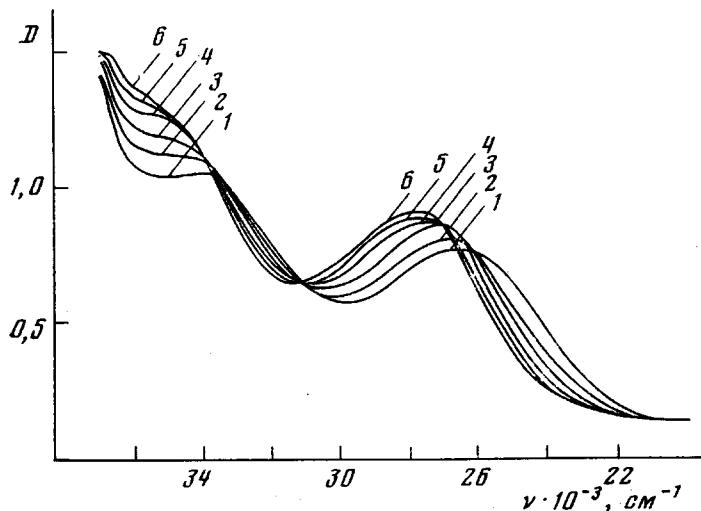


Рис. 2. Электронные спектры $1\text{-CH}_3\text{Py}^+\text{I}^-$ (0,0008 моль/л) в хлороформе при 25 (1), 3 (3), -18 (3), -28 (4), -38 (5) и -51° (6)

с одним и тем же катионом (рис. 1) частота полосы переноса заряда определяется не концентрацией иодистой соли, а общей концентрацией двух солей.

В полярных растворителях отмечается слабая чувствительность спектра к концентрации и температуре раствора. В подобных средах положение полосы переноса заряда определяется не столько макроскопической диэлектрической проницаемостью, сколько сольватационными характеристиками молекул растворителя. Из рис. 3 видно, что в смешанной среде спирт – хлороформ наибольший сдвиг полосы переноса заряда наблюдается при малых добавках спирта. Этот результат указывает на специфическое взаимодействие $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с ионами RPy^+I^- .

Рассмотренные выше особенности низкомолекулярных солей весьма существенны для понимания спектров полимерных солей. Одной из характерных черт иодистого поливинилпиридиния является отсутствие концентрационной зависимости спектра (рис. 4), в то же время на положение полосы переноса заряда $\nu_{\text{пп}}$ резко влияет содержание групп N^+I^- в полимере, т. е. степень алкилирования p (рис. 5). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в инертной среде преобладает внутрицепочечная ассоциация ионных пар. Энергия перехода, отвечающая изолированной ионной паре $\sim 26\ 300 \text{ см}^{-1}$, в полимере реализуется только при самых малых степенях алкилирования (0,01). Можно предполагать, что в этих условиях стерические и энтропийные факторы препятствуют сближению ионных пар и образованию устойчивых ассоциатов.

Высокочастотный сдвиг полосы переноса заряда по мере роста степени алкилирования объясняется появлением агрегатов $(\text{N}^+\text{I}^-)_n$ различной сложности, причем плавность этого сдвига указывает на постепенное усложнение структур. Образование димеров ионных пар становится возможным в макромолекуле, содержащей 5–10% ионогенных групп. При боль-

ших p наступает насыщение (рис. 5), и по существу можно говорить о некотором усредненном поле, действующем на рассматриваемую ионную пару. Предельное значение энергии перехода (в данном полимере $31\ 500\ cm^{-1}$) в определенном смысле является характеристикой диэлектрической постоянной среды. Так, для полимера I $\nu_{\text{пред}}=31\ 500\ cm^{-1}$, такая же величина была бы получена для слабоалкилированного полимера (невзаимодействующие ионные пары), растворенного в нитрометане ($\epsilon=37$). Следовательно, с точностью до характера взаимодействия можно говорить о близости диэлектрических свойств этих двух систем.

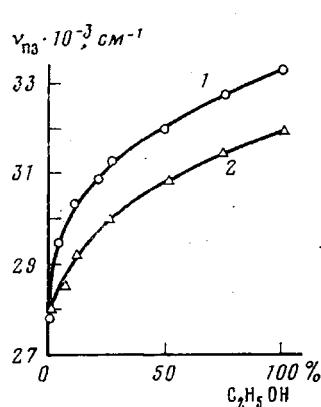


Рис. 3

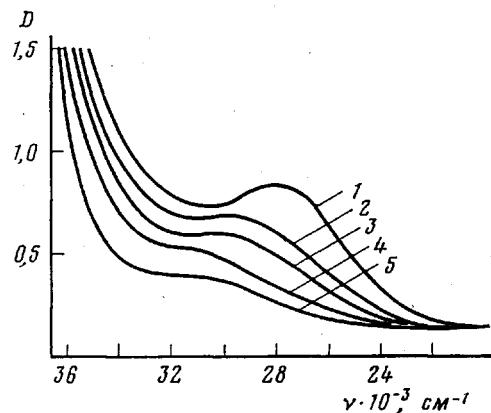


Рис. 4

Рис. 3. Влияние состава растворителя хлороформ – этанол на частоту полосы переноса заряда: 1 – $1-C_2H_5Py+I^-$, 2 – сополимер II ($m=40\%$), $R=C_2H_5$, $p=0,1$

Рис. 4. Электронные спектры частично алкилированного сополимера II ($p=0,1$) в смешанном растворителе хлороформ – этанол в мольном соотношении 1:0 (1); 0,75:0,25 (2); 0,5:0,5 (3); 0,25:0,75 (4); 0:1 (5); спектр 1 получен в интервале концентраций 0,0005–0,01 моль/л

Положение полос переноса заряда помимо прочих факторов зависит также от типа заместителей в пиридиновом кольце. В данной работе изучены низкомолекулярные соли на основе пиридина; в полимерных солях пиридиновое кольцо содержит заместители в положениях 2, 5 (I) и 4 (II). Как следует из работы [1], заместители типа CH_3 или CH_2-C несколько ослабляют акцепторные свойства кольца и приводят к высокочастотному сдвигу полос переноса заряда. Этот сдвиг, однако, невелик, что дает основание в данном ряду соединений пренебречь влиянием заместителей. Такой вывод подтверждается также и тем обстоятельством, что при малых степенях алкилирования сополимера II объемными радикалами C_4H_9 или $C_{12}H_{25}$ частота полосы переноса заряда составляет $26\ 500$ – $27\ 000\ cm^{-1}$; эта величина близка к величине, найденной для разбавленного раствора низкомолекулярной соли.

Характер диполь-дипольных взаимодействий в полимерных солях существенно зависит от химической структуры полимера и алкилирующего агента (таблица). На это указывает также растворимость соответствующих солей. В отличие от полимера I, иодистые соли поли-4-винилпиридина нерастворимы в хлороформе даже при небольших степенях алкилирования. Теряют растворимость и хлористые соли, которые получаются при добавлении низкомолекулярной хлористой соли к раствору полимера. В статистическом сополимере II электростатические взаимодействия между ионными парами ослабляются благодаря естественному разбавлению, что улучшает растворимость в неполярном растворителе, причем хорошим критерием прочности взаимодействия является положение полосы переноса заряда. При одинаковой степени алкилирования энергия переноса заряда зависит от природы R (таблица).

Добавка полярного растворителя в хлороформенный раствор полимерной соли приводит к высокочастотному сдвигу полосы переноса заряда (рис. 3 и 4). Как и в случае низкомолекулярной соли, эффект объясняется стабилизацией основного состояния КПЗ в результате сольватации ионной пары. Рис. 3 выявляет некоторое различие между поведением низкомолекулярной и полимерной солями. Возможно, в макромолекуле сольватация ионной пары затруднена из-за влияния соседних звеньев, поэтому одинаковый с низкомолекулярной солью спектральный сдвиг до-

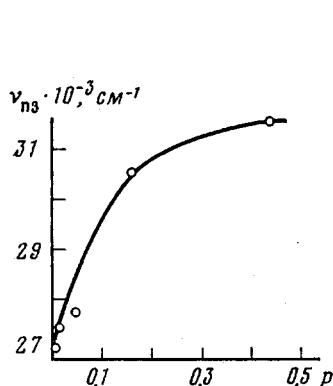


Рис. 5

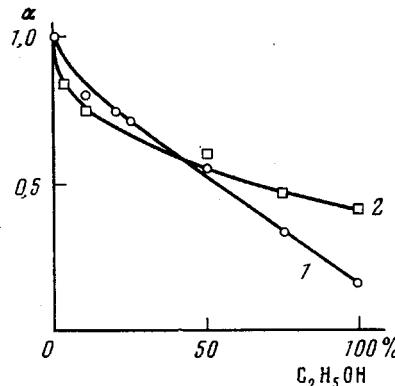


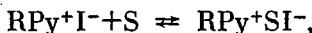
Рис. 6

Рис. 5. Зависимость частоты полосы переноса заряда от степени алкилирования полимера p в хлороформе

Рис. 6. Зависимость степени диссоциации КПЗ α от состава смешанного растворителя хлороформ – этанол (об. %): 1 – низкомолекулярная соль $1\text{-C}_2\text{H}_5\text{Py}^+\text{I}^-$. 2 – сополимер II ($m=40\%$, $R=\text{C}_2\text{H}_5$), $p=0.1$

стигается при большей концентрации спирта. Следует, однако, отметить, что это различие невелико и частично может быть объяснено погрешностью определения максимума полосы переноса заряда в спектрах полимерных солей (рис. 4).

Наконец, следует обратить внимание на то, что при добавках спирта или другого полярного растворителя наблюдается уменьшение интенсивности полос переноса заряда (рис. 4). Типичные зависимости показаны на рис. 6. Поскольку нет оснований ожидать значительных изменений в мольных экстинкциях полос переноса заряда при сольватации ионных пар, падение интенсивности необходимо объяснить диссоциацией ионных пар, что эквивалентно диссоциации КПЗ; при этом образуются сольватно-разделенные пары



где S – растворитель. Константы равновесия для некоторых солей определены в работе [8]. Степень диссоциации КПЗ α , вычисленная в предположении неизменности экстинкции полосы, различным образом зависит от концентрации спирта для полимерной соли и его низкомолекулярного аналога (рис. 6). Этот результат, как и приведенный выше на рис. 3, по-видимому, обусловлен кооперативностью макромолекулярных систем.

Таким образом, КПЗ с полярным основным состоянием типа RPy^+I^- весьма чувствительны к диполь-дипольным взаимодействиям и могут давать полезную информацию о внутрицепных взаимодействиях в макромолекулах.

Авторы выражают благодарность Е. Ф. Панарину и Ю. Э. Киршу за предоставление образцов.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
26 XI 1979

Литература

1. Э. М. Косовер, Новые проблемы физической органической химии, «Мир», 1969, стр. 36.
 2. E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc., 80, 3153, 1958.
 3. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., 72, 600, 1950.
 4. J. Jortner, M. Ottolenghi, G. Stein, J. Phys. Chem., 66, 2029, 1962.
 5. H. Toma, Canad. J. Chem., 57, 2079, 1979.
 6. H. K. Bodenseh, J. B. Ramsey, J. Phys. Chem., 69, 543, 1965.
 7. K. K. Калниньш, Ж. прикл. спектроскопии, 26, 503, 1977.
 8. E. M. Kosower, P. E. Klinedinst, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3493, 1956.
-

CHARGE-TRANSFER COMPLEXES AND DIPOLE-DIPOLE ASSOCIATION IN POLYVINYL PYRIDINIUM SALTS

Kalnin'sh K. K., Lyubimova G. V.

Summary

The electronic spectra of pyridinium iodates RPy^+I^- and corresponding polymer salts made of poly-2-methyl-5-vinylpyridine and copolymer of 4-vinylpyridine with methylmethacrylate, where R is CH_3 , C_2H_5 , C_4H_9 , $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ and $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, have been studied. The high-frequency shift of the charge-transfer band can characterize the dipole-dipole interactions of ionic pairs. The spectra of polymer salts are not sensitive to the solution concentration, but the energy of charge transfer depends on the degree of alkylation p and on the nature of R. Non-associated ionic pairs are observed at $p < 0.01$, while dimers appear at $p \sim 0.1$. The characteristic behaviour of polymer salts is explained by cooperative effects.
