

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1981

УДК 541.64:546.14

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАЗИНА С СИСТЕМОЙ  
СОПРЯЖЕННЫХ КРАТНЫХ СВЯЗЕЙ С МОЛЕКУЛЯРНЫМ  
БРОМОМ**

*Панкратова Е. Т., Политова Н. Е., Шумовская Л. Г.,  
Морачевский А. А.*

Исследована реакция комплексообразования молекулярного брома и полиазина в интервале температур от  $-60$  до  $-10^\circ$ . Методом электронной спектроскопии установлено, что в изученной системе образуется донорно-акцепторный комплекс стехиометрического состава, устойчивый при температурах не выше  $-30^\circ$ . Положение полосы межмолекулярного переноса заряда и значение константы устойчивости комплекса с переносом заряда определяются длиной системы сопряжения и природой растворителя.

Ранее [1] нами была показана принципиальная возможность эффективного хлорирования насыщенных полимеров без освещения и нагревания в присутствии полиазина с системой сопряженных кратных связей.

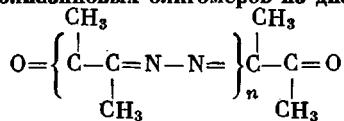
Кроме того, в результате систематического изучения взаимодействия полиазиновых олигомеров с молекулярными хлором и бромом было выявлено [2], что хлорирование и бромирование по реакции замещения, в частности полиазина из диацетила и гидразина, спонтанно протекает по цепному радикальному механизму при температурах от  $-20^\circ$  и выше.

Зарождение радикалов в системе было объяснено образованием нестабильного донорно-акцепторного комплекса молекулами полиазина и галогена.

Первая попытка изучить реакцию комплексообразования полиазинов с бромом и иодом по электропроводности смеси описана в работе [3]. Позднее [2] детальное исследование структуры, в частности, продуктов бромирования полиазина из диацетила и гидразина методами ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии позволило установить, что в рассматриваемых ус-

Таблица 1

## Характеристики полиазиновых олигомеров из диацетила и гидразина



Продукт; №	n	$T_{\text{пл}}^\circ$	$\overline{M}_n$		Содержание азота, %	
			найдено	вычислено	найдено	вычислено
1 *	1	38–39	180	168	16,9; 17,0	16,7
2	2	89–91	250	250	22,3; 22,7	22,4
3	3	149–155	330	332	25,0; 25,3	25,3
4	5	155–170	490	496	28,1; 28,4	28,2
5	7	223–238	650	660	29,4; 29,7	29,7

\* Синтезирован по методике [7].

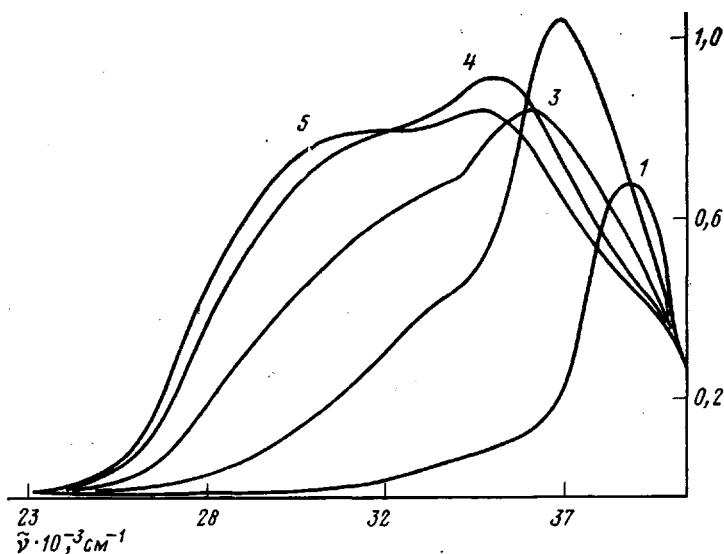


Рис. 1. Электронные спектры растворов полиазиновых олигомеров:  
1 — азин, 2 — димер, 3 — тример, 4 — пентамер, 5 — гептамер. Растворитель  $\text{CHCl}_3$ ,  
толщина кюветы 1 см. Концентрация  $10^{-4}$  г-авено/л,  $20^\circ$

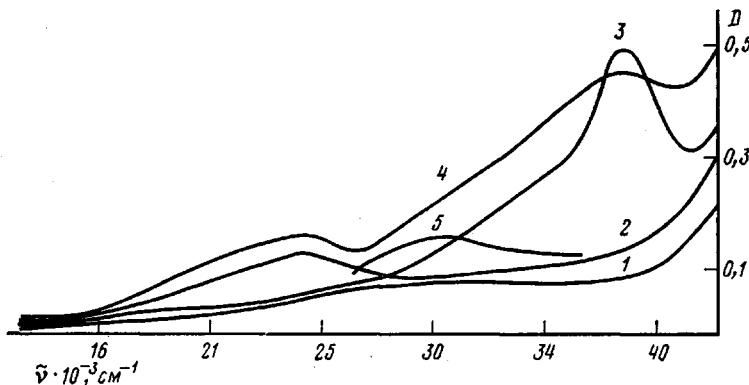


Рис. 2. Электронные спектры растворов исходных компонентов и системы димер — бром:

1 —  $\text{CHCl}_3$ , 2 —  $\text{Br}_2$ , 3 — димер, 4 — спектр смеси растворов димера и  $\text{Br}_2$ , 5 — спектр комплекса с переносом заряда. Растворитель  $\text{CHCl}_3$ , толщина кюветы 175 мкм, концентрация брома  $25 \cdot 10^{-3}$ , а димера  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $-60^\circ$

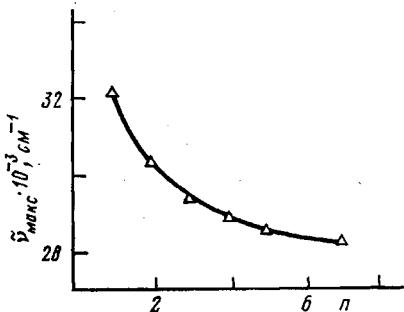
ловиях развивается сложный химический процесс, сопровождающийся образованием бромированного полиазосоединения, электропроводность которого также на один-два порядка выше электропроводности исходного полиазина. Это ставит под сомнение сделанные в работе [3] выводы.

В настоящем сообщении изложены результаты исследований комплексообразования полиазина с молекулярным бромом методом электронной спектроскопии.

По разработанной ранее методике были синтезированы полиазиновые олигомеры с концевыми карбонильными группами из диацетила и гидразина; проведено фракционирование олигомеров по молекулярным массам методом последовательной исчерпывающей экстракции [1]. Характеристики полиазиновых фракций приведены в табл. 1.

УФ-спектры снимали на приборе M-402 фирмы «Perkin — Elmer» в специальной кювете, термостатируемой парами жидкого азота [4], в интервале температур от  $-60$  до  $-10^\circ$ . Константы устойчивости комплекса с переносом заряда рассчитаны по десяти точкам при соблюдении условий насыщения Пирсона [5].

Рис. 3. Зависимость положения полосы межмолекулярного переноса заряда от числа звеньев  $n$  в цепи донора. Растворитель —  $\text{CHCl}_3$ , толщина кюветы — 175 мкм,  $-60^\circ$



В электронных спектрах фракций (рис. 1), снятых в порядке возрастания числа звеньев в цепи олигомера от 1 до 7, наблюдается батохромное смещение длинноволнового крыла полосы, что является следствием увеличения длины системы сопряжения в цепи [6].

В электронном спектре смеси димера (табл. 1, продукт 2) с бромом (рис. 2), снятом при  $-60^\circ$ , появляется полоса с  $\tilde{\nu}_{\text{макс}} \approx 30 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующая в спектрах исходных компонентов. Интенсивность ее существенно зависит от концентрации донора и акцептора и уменьшается при повышении температуры до  $-30^\circ$ , но достигает прежней величины при охлаждении до  $-60^\circ$ , что свидетельствует от отсутствии необратимых изменений в системе. Перечисленные свойства полосы поглощения указывают на принадлежность ее к спектру комплекса с переносом заряда.

Как показал эксперимент, повышение температуры до  $-10^\circ$  и выдергивание смеси при этой температуре в течение получаса приводит к необратимым изменениям в спектре, что говорит о протекании в этих условиях химической реакции.

Обращает на себя внимание и тот факт, что характер изменения положения полосы межмолекулярного переноса заряда (рис. 3) коррелирует с изменением донорной способности полиазинов с ростом длины системы сопряжения [6]. Это согласуется с известными [8] зависимостями положения полосы межмолекулярного переноса заряда от потенциала ионизации донора, а именно с уменьшением энергии переноса заряда при уменьшении потенциала ионизации донора, и служит надежным тестом для отнесения изучаемой полосы к полосе межмолекулярного переноса заряда.

Представлялось интересным выяснить природу комплекса с переносом заряда в основном и возбужденном состояниях. Известно [9, 10], что зависимость положения полосы межмолекулярного переноса заряда от природы растворителя в рамках теории универсальных межмолекулярных взаимодействий описывается выражением

$$\tilde{\nu}_{\text{макс}} = C_2^a F(n_D) + \text{const}$$

$$C_2^a = \frac{\mu_g^2 - \mu_e^2}{hCa^3}$$

$$F(n_D) = \frac{2n_D^2 + 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2},$$

где  $\mu_g$ ,  $\mu_e$  — дипольные моменты комплекса с переносом заряда соответственно в основном и возбужденном состояниях,  $a$  — эффективный радиус (радиус Онзагера),  $n_D$  — показатель преломления растворителя.

Экспериментальные данные показали (рис. 4), что полоса межмолекулярного переноса заряда испытывает значительное батохромное смещение при увеличении функции показателя преломления растворителя  $F(n_D)$ . Это свидетельствует о значительной степени переноса заряда в возбужденном состоянии по сравнению с основным. Анализ коэффициента  $C_2^a$  по соответствующей зависимости для азина показывает, что в возбужденном состоянии имеет место практически полный перенос заряда

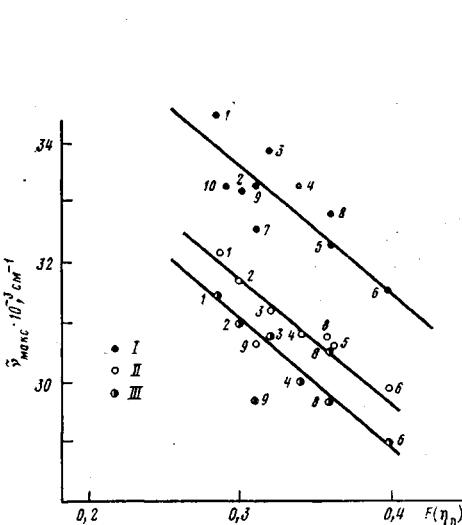


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость положения полосы межмолекулярного переноса заряда в системах азин — бром (I), димер — бром (II) и тример — бром (III) от функции универсальных межмолекулярных взаимодействий растворителей:

1 — диэтиловый эфир, 2 — пентан, 3 — гексан, 4 — гептан, 5 — 1-хлорпропан, 6 — тетрагидрофuran, 7 — хлористый метилен, 8 — 1,2-дихлорэтан, 9 — хлороформ, 10 — 1,1,2,2-тетраклорэтан.  
Толщина кюветы — 175 мкм,  $-30^\circ$ .

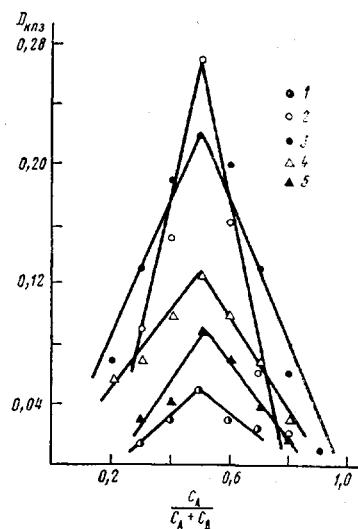


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость оптической плотности комплекса с переносом заряда (КПЗ) от состава раствора в системах азин — бром (1), димер — бром (2), тример — бром (3), пентамер — бром (4) и гептамер — бром (5)

Концентрации донора и акцептора, моль/л: 1 —  $7 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $1 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $2 \cdot 10^{-3}$  и 5 —  $1 \cdot 10^{-3}$ . Растворитель  $\text{CHCl}_3$ ,  $-50^\circ$ .

( $\mu_e \approx 20 \pm 5 D$ ), что характерно для неполярных в основном состоянии комплексов с переносом заряда маллиkenовского типа.

При определении составов указанных комплексов нами использован метод изомольных серий [11]. Как видно из рис. 5, при изменении числа звеньев в цепи донора от 1 до 7, состав комплекса с переносом заряда не меняется и равен 1 : 1 в расчете на макромоль полиазина.

Расчет констант устойчивости проводили по уравнению Кетелаара [12]

$$\frac{1}{\varepsilon_a - \varepsilon_d} = \frac{1}{K_p C_A (\varepsilon_{da} - \varepsilon_d)} + \frac{1}{\varepsilon_{da} - \varepsilon_d},$$

где  $K_p$  — константа устойчивости комплекса;  $\varepsilon_a$  — «кажущийся» коэффициент экстинкции, определяемый как наблюдаемая оптическая плотность, деленная на исходную концентрацию донора и толщину кюветы;  $\varepsilon_d$  — коэффициент экстинкции донора при той же длине волн;  $\varepsilon_{da}$  — коэффициент экстинкции комплекса.

Экспериментальные данные обрабатывались методом наименьших квадратов. Рассчитанные константы устойчивости и коэффициенты экстинкции комплексов с переносом заряда приведены в табл. 2. Линейная зависимость  $1/(\varepsilon_a - \varepsilon_d)$  от  $\frac{1}{C_A}$  косвенно подтверждает мольный состав

комплекса 1 : 1 и свидетельствует о наличии в системе полиазин — бром комплекса с переносом заряда преимущественно одного типа. Необходимо отметить, что величины констант практически не зависят от выбранной длины волны в области полосы межмолекулярного переноса заряда. Как видно из табл. 2, в пределах изучаемой серии константы устойчивости возрастают по мере роста длины цепи донора. Симбатно возрастают и коэффициенты экстинкции.

Таблица 2

**Константы устойчивости и коэффициенты экстинкции комплекса  
с переносом заряда (КПЗ)  
(Растворитель  $\text{CHCl}_3$ ,  $-60^\circ$ )**

Продукт, №	<i>n</i>	$\varepsilon_D \cdot 10^{-3}$ , л/моль·см	$\tilde{\nu}_{\text{макс КПЗ.}} \cdot 10^{-3}$ , см $^{-1}$	$K_p$ , л/макромоль	$\varepsilon_{\text{КПЗ}} \cdot 10^{-3}$ , л/макромоль·см	Коэффициент корреляции
1	1	18,1	32,3	$90 \pm 35$	$13,6 \pm 1,9$	0,93
2	2	34,5	30,5	$126 \pm 45$	$17,2 \pm 1,7$	0,97
3	3	—	29,4	$192 \pm 46$	$23,3 \pm 2,5$	0,98
4	5	—	28,6	$441 \pm 147$	$32,6 \pm 3,2$	0,95
5	7	—	28,1	$549 \pm 266$	$42,2 \pm 7,3$	0,91

*Примечание.* Погрешности рассчитаны для 95%-ного доверительного интервала.

Как видно из приведенной в табл. 1 структурной формулы полиазина, в изучаемой системе возможно образование как  $\pi - \sigma$ -, так и  $\pi - \sigma$ -комплексов. Установленный состав в равной мере соответствует комплексам с переносом заряда, образующимся как по системе C=N-сопряженных кратных связей, так и по неподеленным электронным парам концевых атомов кислорода. Для ответа на поставленный вопрос нами были сняты электронные спектры модельной системы ацетон — бром. Необходимо отметить, что даже при концентрациях ацетона на порядок более высоких, чем концентрации концевых групп в изученной серии полиазинов, мы не обнаружили новых полос в электронных спектрах.

Проведенный эксперимент, а также отсутствие в длинноволновой части спектра полосы галогена в комплексе с переносом заряда, характерной для комплексов  $\pi - \sigma$ -типа [13], позволяют отнести обнаруженный нами комплекс к  $\pi - \sigma$ -типу.

Из всего сказанного выше можно сделать вывод о существовании в системе полиазин — бром донорно-акцепторного комплекса малликеновского типа, устойчивого при температурах не выше  $-30^\circ$ . Положение полосы межмолекулярного переноса заряда и значение константы устойчивости комплекса определяются длиной системы сопряжения донора и природой растворителя.

Авторы благодарны Б. И. Тихомирову за полезные советы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Фазульжанова С. Б., Харькова А. М. Высокомолек. соед., A18, 1586, 1976.
- Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И. Высокомолек. соед., A17, 335, 1975.
- Карпачева Г. П., Давыдов Б. Э. Электрохимия, 2, 598, 1966.
- Александян В. Т., Геворкян Б. З. Ж. структ. химии, 17, 732, 1976.
- Person W. B. J. Amer. Chem. Soc., 87, 167, 1965.
- Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А., Карпачева Г. П., Кренцель Б. А., Хутарева Г. В. Химия полисопряженных систем, «Химия», 1972.
- Diels O., Pflaum K. Chem. Ber., 48, 223, 1915.
- Foster R. Organic Charge-Transfer Complexes, London, 1969.
- Бахшиев Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий, «Наука», 1972.
- Городынский В. А., Сирецкий Ю. Г., Фадеева И. И., Козлов Л. П. Ж. физ. химии, 48, 801, 1974.
- Вдовенко В. М. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», 1964.
- Krishna V. C. J. Phys. Chem., 67, 1067, 1963.
- Romaus D., Kruining W. H., Michejda C. J. J. Amer. Chem. Soc., 91, 3859, 1969.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
26.II.1980

**FORMATION OF COMPLEXES BETWEEN POLYAZINE  
WITH THE CONJUGATED MULTIPLE BONDS SYSTEM  
AND MOLECULAR BROMINE**

*Pankratova Ye. T., Politova N. K., Shumovskaya L. G.,  
Morachevskii A. A.*

**S u m m a r y**

The formation of complexes between molecular bromine and polyazine has been studied in the temperature range from  $-60$  up to  $-10^{\circ}$ . The formation of stoichiometric donor-acceptor complex being stable below  $-30^{\circ}$  is indicated by electronic spectroscopy method. The position of intermolecular charge transfer band and the value of the constant of charge-transfer complex stability depend on the length of the conjugation system and on the solvent nature.

---