

ЛИТЕРАТУРА

1. Лаврентьев В. К., Троицкая А. В., Коржавин Л. Н., Сидорович А. В., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1007.
2. Котон М. М. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 2, с. 310.
3. Сидорович А. В., Баклагина Ю. Г., Стадник В. П., Струнников А. Ю., Жукова Т. И. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1010.
4. Адрова Н. А., Артухова А. И., Баклагина Ю. Г., Борисова Т. И., Котон М. М., Михайлова Н. В., Никитин В. Н., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1658.
5. Ванштейн Б. К. Дифракция рентгеновых лучей на цепных молекулах. М: Изд-во АН СССР, 1963, с. 253, 275.
6. Мартынов М. А., Вылеежанина Н. А. Рентгенография полимеров. М.: Химия, 1972, с. 48.
7. Ефанова Н. В., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 9, с. 611.
8. Лаврентьев В. К., Сидорович А. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2465.
9. Satoru Isoda, Shimeda H., Kohi H., Kambe H. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1981, v. 19, № 9, p. 1293.
10. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В., Котон М. М., Адрова Н. А., Баклагина Ю. Г., Ефанова Н. В., Надежин Ю. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1382.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.V.1982

УДК 541.64:542.943:546.56

ОКИСЛЕНИЕ ПОЛИ-Н-ВИНИЛКАРБАЗОЛА ТЕТРАФТОРБОРАТОМ МЕДИ

Колинов О. В., Колесникова В. В., Милинчук В. К.

Ранее [1] было исследовано фотохимическое окисление поли-*N*-винилкарбазола (ПВК) в присутствии электроноакцепторных добавок и установлено, что окисление полимера протекает по цепному механизму с участием комплексов с переносом заряда. На основе этой реакции был разработан фотографический процесс с химическим проявлением [2].

Для выяснения механизма окислительной реакции в данной работе методами электронной спектрофотометрии и ЭПР исследовали природу продуктов темнового окисления ПВК и кинетику их превращений. В качестве окислителя использовали тетрафторборат меди, так как он удобен для проведения спектральных исследований окислительно-восстановительной реакции в ПВК. Одиночная полоса поглощения этого окислителя при $13\,000\text{ см}^{-1}$ имеет низкую интенсивность ($\epsilon_{13\,000}=40\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и поэтому не мешает наблюдать за кинетическими превращениями продуктов реакции в широком диапазоне спектра.

Исследовали ПВК марки «Лювикан М-170». В качестве окислителя ПВК использовали соль меди $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Окисление проводили при комнатной температуре в стандартной оптической кювете толщиной 1 см. Для этого в кювету заливали 2,0 см³ раствора ПВК в метиленхлориде с концентрацией $c=10^{-5}-2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, добавляли 0,01 см³ раствора $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле ($c=2\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$). Затем раствор перемешивали и проводили измерение спектров поглощения. Метиленхлорид промывали концентрированной серной кислотой, сушили и подвергали перегонке. Ацетонитрил марки х.ч. сушили над молекулярными ситами. Электронные спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре SP-700 в диапазоне 27 000–4000 см⁻¹. Используемая скорость развертки позволяла записать весь

спектр в указанном диапазоне за 90 с. Спектры ЭПР продуктов окисления ПВК исследовали на радиоспектрометре ЭПР-3 с чувствительностью 10^{11} Э⁻¹. Концентрацию парамагнитных центров определяли по стандартной методике с помощью эталона $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. С этой целью растворы, приготовленные описанным выше способом, заливали в тонкостенные кварцевые ампулы. Измерение спектров ЭПР проводили при комнатной температуре.

Исследование спектральных изменений растворов в зависимости от концентрации исходных компонентов позволило обнаружить и изучить отдельные стадии реакции окисления ПВК.

При малых концентрациях ПВК (10^{-5} — 10^{-4} моль·л⁻¹) помимо полос исходных компонентов в спектрах поглощения появлялась новая полоса при $23\ 500\text{ cm}^{-1}$ вследствие образования комплекса с переносом заряда

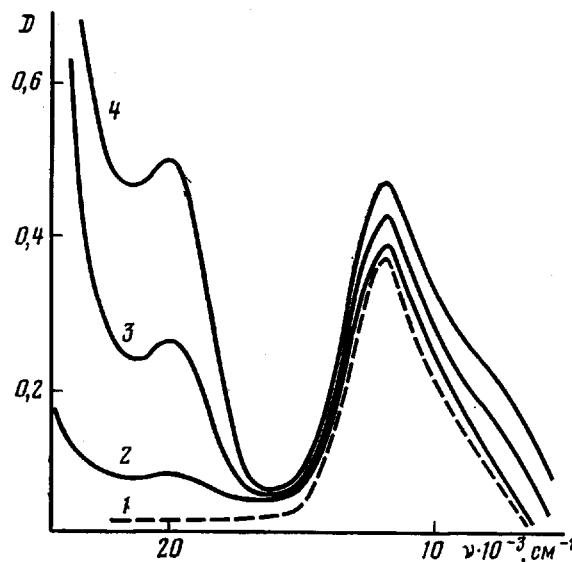


Рис. 1. Спектры поглощения растворов исходного $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с концентрацией 10^{-2} моль·л⁻¹ (1) и с ПВК при $[\text{ПВК}] = 10^{-5}$ (2), $5 \cdot 10^{-5}$ (3), 10^{-4} моль·л⁻¹ (4)

(КПЗ) между карбазольной группой полимера и ионом меди (рис. 1). По данным работы [3], гидратированные соли вида $\text{M}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (M — ионы ряда двухвалентных металлов) состоят из координационных комплексных катионов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и связанных с ними анионов BF_4^- . Аналогичная структура, вероятно, характерна и для соли меди. Наблюдаемая одиночная полоса для $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $13\ 000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 1) идентична полосе поглощения октаэдрических комплексов $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, которая возникает благодаря электронным переходам $d-d$ с t_{2g} на полузаполненную $1g$ орбиталь [4]. С точки зрения влияния поля лигандов, образование КПЗ и появление в спектре соответствующей полосы с переносом заряда при $23\ 500\text{ cm}^{-1}$ можно объяснить как результат замещения молекулы воды, находящейся в координации с ионом меди, на другой лиганд — атом азота, принадлежащий карбазольной группе полимерной молекулы



Методом изомольных серий [5] было установлено, что КПЗ имеет состав 1:1, соответствующий реакции (1). Константу устойчивости $K_p = \frac{k_1}{k_{-1}}$ и коэффициент экстинкции комплекса ϵ_{23500} измеряли спектро-

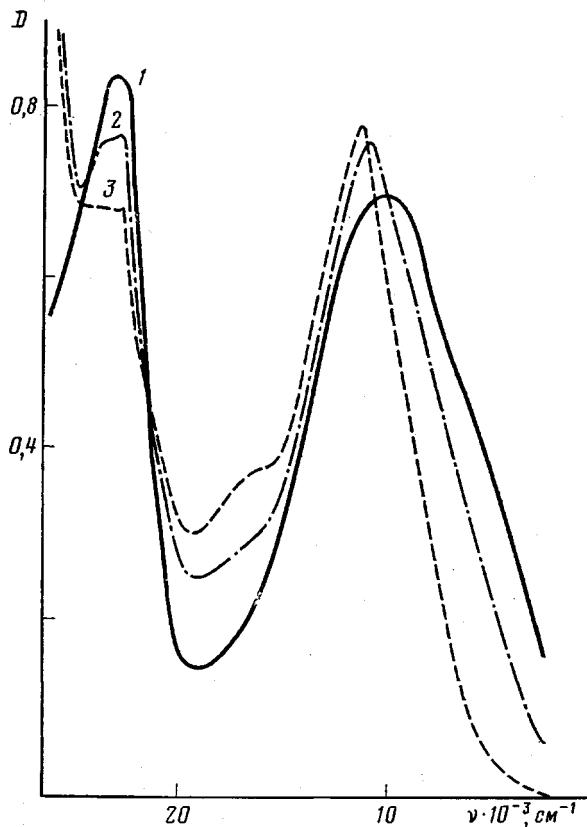


Рис. 2. Изменение спектров поглощения раствора ПВК и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при концентрациях $5 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ во времени сразу после приготовления раствора (1) и через 5 (2) и 10 мин (3)

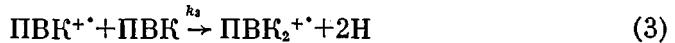
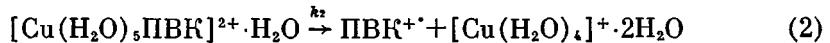
фотометрически, используя уравнение Бенеши — Гильдебранда при условии, что акцепторный компонент находится в избытке [5]. Концентрацию исходных компонентов варьировали в следующих пределах для $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $c=10^{-3}-10^{-2}$ моль·л⁻¹, для ПВК $c=10^{-5}-10^{-4}$ моль·л⁻¹. При этом скорость окисления ПВК была незначительна, и поэтому равновесие между КПЗ и исходными компонентами практически не нарушалось. Реакцию (1) исследовали в эквимольной смеси метиленхлорида и ацетонитрила. Значения $\epsilon_{23500}=5000$ л·моль⁻¹·см⁻¹ и $K_p=300$ моль⁻¹·л⁻¹ определены с ошибкой измерения $\pm 20\%$.

Спектральные измерения, связанные с образованием продуктов окисления ПВК, наблюдали при более высоких концентрациях полимера $10^{-4}-2 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ в смешанных растворителях, содержащих ацетонитрил и метиленхлорид в весовом соотношении 1:100. Исходную концентрацию окислителя при этом сохраняли постоянной $c=10^{-4}$ моль·л⁻¹. При $[\text{ПВК}]=10^{-4}-5 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ растворы приобретали зеленую окраску, а в спектрах появлялась полоса при 10000 см^{-1} , которая при дальнейшем протекании реакции исчезала, и вместо нее вырастал пик при 12000 см^{-1} .

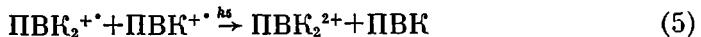
Одновременно в высокоэнергетической области спектра появлялся пик при 22800 см^{-1} и маскировал поглощение КПЗ (рис. 2). Полосы при $12\,000$ и $22\,800 \text{ см}^{-1}$ характерны для дикарбазольной катионрадикальной соли $\text{PVK}_2^+ \cdot \text{BF}_4^-$ [6, 7]. Она образуется в результате спшивания полимера через положения 3 и 6 карбазольного кольца при участии реакционноспособного катион-радикала PVK^+ . Кольцевое спшивание считается преобладающим направлением реакции карбазольных катионов как для низкомолекулярных карбазолов [6, 7], так и для PVK [8]. Во всех случаях карбазольный катион-радикал, являющийся первичным активным промежуточным продуктом реакции, образуется в результате одноэлектронного окисления исходной карбазолсодержащей молекулы.

Из данных спектрального анализа установлено, что продукт, поглощающий при $10\,000 \text{ см}^{-1}$, имеет одиночную полосу в исследованном диапазоне спектра в отличие от соли $\text{PVK}_2^+ \cdot \text{BF}_4^-$. Предполагая, что пик при $22\,800 \text{ см}^{-1}$ обусловлен переносом заряда в ионной паре $\text{PVK}_2^+, \text{BF}_4^-$, продукт, имеющий одиночную полосу при $10\,000 \text{ см}^{-1}$, можно рассматривать как сольватированный свободный катион-радикал PVK_2^+ . Спектр ЭПР этого продукта представляет собой одиночную линию с $\Delta H = 10 \text{ Гц}$. Из параллельных измерений концентрации paramagnитных центров и оптической плотности раствора, содержащего $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ PVK и $10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ окислителя, определен коэффициент экстинкции катион-радикала PVK_2^+ ($\varepsilon_{10\,000} = 4 \cdot 10^4 \pm 10\,000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

Полученные результаты находятся в соответствии со следующей схемой окислительного процесса:



Катион-радикал PVK^+ как первичная активная промежуточная частица, возникающая при диссоциативном распаде КПЗ в растворе, инициирует спшивание полимера с образованием в местах спивок более стабильного дикарбазольного катион-радикала PVK_2^+ . Взаимодействие с растворителем приводит к установлению равновесия между свободными ионами и ионной парой с константой равновесия K_4 . Изменения спектров в зависимости от времени протекания реакции (рис. 2) отражает уменьшение степени диссоциации ионных пар по мере накопления их в растворе. Дальнейшее увеличение концентрации PVK в растворе до $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ изменяло направление смещения равновесия в сторону свободных ионов так, что вклад сольватированных свободных катион-радикалов в результирующее поглощение в низкоэнергетической части спектра возрастал (рис. 3). Такое нарушение равновесия соответствует принципу Ле Шателье и должно происходить только при условии расходования продукта PVK_2^+ в результате вступления его в реакцию. Эту реакцию удобно наблюдать при $[\text{PVK}] = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Она приводит к превращению дикарбазольного катион-радикала в новый продукт голубого цвета с пиком поглощения при $16\,000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Кривые поглощения пересекаются в изобарической точке, свидетельствующей о том, что продукты этой реакции взаимодействуют в определенном стехиометрическом соотношении. В отличие от своего предшественника голубой продукт является диамагнитным. Его происхождение, вероятно, связано с окислением PVK_2^+ в дикатион с помощью катион-радикала PVK^+ .



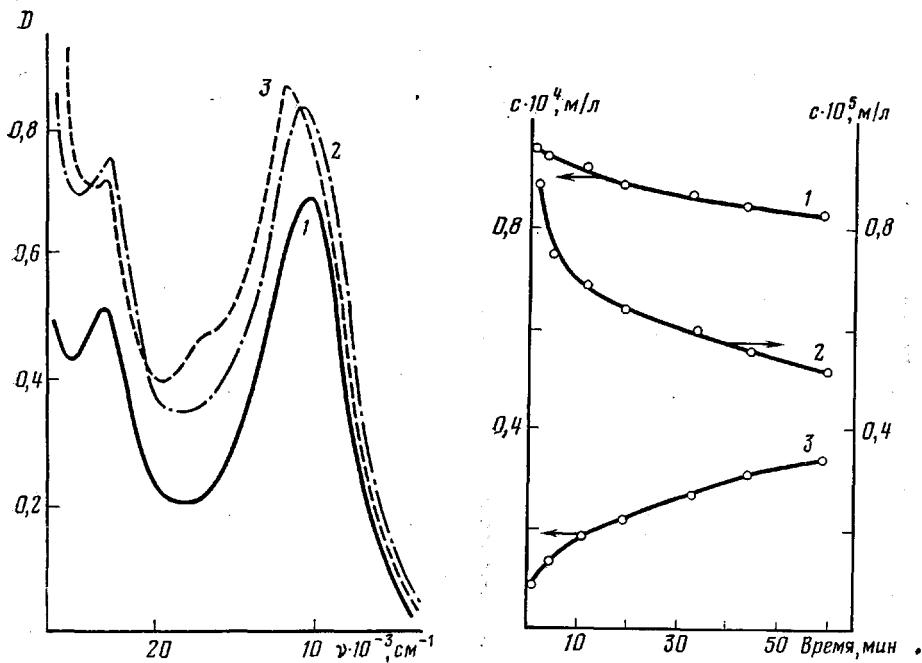


Рис. 3

Рис. 5

Рис. 3. Изменение спектров поглощения раствора ПВК и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при концентрациях 10^{-3} и $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ во времени сразу после приготовления раствора (1) и через 3 (2) и 25 мин (3)

Рис. 4. Изменение спектров поглощения раствора ПВК и $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при концентрациях $2 \cdot 10^{-2}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ во времени сразу после приготовления раствора (1), через 5 (2), 10 (3) и 20 мин (4)

Рис. 5. Кинетика превращения продуктов реакции окисления ПВК: КПЗ (1), PVK_2^+ (2), PVK_2^{2+} (3)

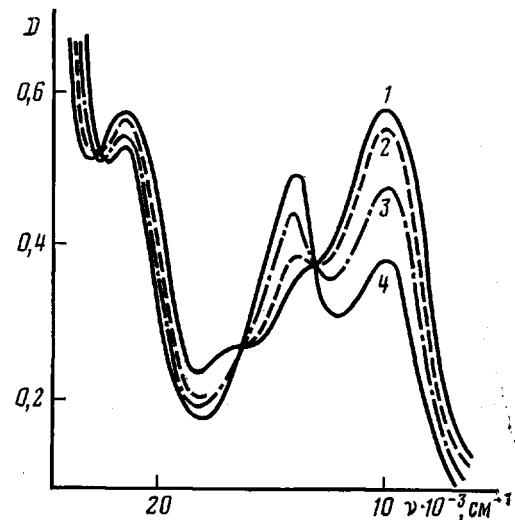


Рис. 4

Участие карбазольного катион-радикала в окислении PVK_2^+ подтверждается спектральными изменениями вблизи $19\ 000\ \text{см}^{-1}$ (рис. 4). Как известно [9, 10], в этой области поглощают катион-радикалы карбазола и его N-замещенных производных. Можно заметить небольшое снижение оптической плотности вблизи $19\ 000\ \text{см}^{-1}$ в зависимости от времени протекания реакции (5). Результатом этой реакции является также исчезновение полос поглощения ионной пары и появление возможности следить за поглощением КПЗ при $23\ 500\ \text{см}^{-1}$.

Окисление ПВК по схеме (1)–(5) можно описать кинетическими уравнениями, которые в квазистационарном приближении имеют следующий вид:

$$\frac{d[\text{ПВК}_2^{+}]}{dt} = \frac{k_2[\text{КПЗ}]\{k_3[\text{ПВК}]-k_5[\text{ПВК}^{+}]\}}{k_3[\text{ПВК}]+k_5[\text{ПВК}_2^{+}]}, \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{ПВК}_2^{2+}]}{dt} = \frac{k_2 k_5 [\text{КПЗ}] [\text{ПВК}_2^{+}]}{k_3 [\text{ПВК}]+k_5[\text{ПВК}_2^{+}]}, \quad (7)$$

где [КПЗ] — концентрация комплекса двухвалентной меди $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}^{2+}]$. В уравнения (6), (7) для скоростей изменения продуктов ПВК_2^{+} и ПВК_2^{2+} входят в качестве независимых параметров константа скорости образования активной промежуточной частицы k_2 и отношение констант скоростей последующих ее превращений k_3/k_5 . Отсюда следует, что лимитирующей стадией реакции окисления ПВК является диссоциативный распад комплекса, т. е. стадия (2). Уравнение материального баланса, связывающее концентрации комплекса (ПВК_2^{+} и ПВК_2^{2+}), можно записать

$$[\text{ПВК}]_0 - [\text{ПВК}] = [\text{КПЗ}] + 2[\text{ПВК}_2^{+}] + 2[\text{ПВК}_2^{2+}] \quad (8)$$

Используя экспериментальные кинетические данные для продуктов реакции КПЗ, ПВК_2^{+} и ПВК_2^{2+} (рис. 5) с помощью выражений (6) — (8) были определены параметры $k_2=2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $k_3/k_5=2,9 \cdot 10^{-4}$. Для определения концентрации ПВК_2^{2+} использовали коэффициент экстинкции $\epsilon_{16000}=-2 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ из работы [1]. Поскольку равновесная концентрация комплекса меди с лигандом $[\text{КПЗ}]_p$ устанавливается быстро, а равновесие реакции (1) мало нарушается расходованием комплекса $\Delta[\text{КПЗ}]$ на образование продукта ПВК_2^{2+} ($[\text{КПЗ}]_p \gg \Delta[\text{КПЗ}]$) (рис. 5), можно считать медленную стадию (2) с константой скорости k_2 независимой от первой стадии. В таком квазиравновесном приближении нетрудно определить порядок реакции (2). Построенная полулогарифмическая анаморфоза в координатах $\lg \frac{[\text{КПЗ}]_p}{[\text{КПЗ}]}$ и времени представляет собой прямую, проходящую через начало координат, т. е. отвечает уравнению первого порядка, что находится в соответствии с предложенной схемой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кодининов О. В., Милинчук В. К., Струков Е. Г., Колесникова В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2042.
2. Кодининов О. В., Милинчук В. К., Колесникова В. В., Осипова Н. И. А. с. 729544 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1980, № 15.
3. Манеша М. Monatsh. Chemie, 1975, B. 106, № 4, S. 915.
4. Картмэлл Э., Фоулс Г. В. Валентность и строение молекул. М.: Химия, 1979. 359 с.
5. Свердлова О. В. Электронные спектры в органической химии Л.: Химия, 1973. 247 с.
6. Ambrose J. F., Nelson R. F. J. Electrochem. Soc., 1968, v. 115, № 11, p. 1159.
7. Iles D. H., Ledwith A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1968, v. 9, № 8, p. 498.
8. Williams D. J., Abkowitz M., Pfister G. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, № 23, p. 7970.
9. Ledwith A., Sambhi M. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1965, v. 4, № 1, p. 64.
10. Shirota J., Kowai K., Yamamoto N. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, № 9, p. 2683.

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

Поступила в редакцию
13.VII.1982.