УДК 541(64+515)

ПОЛИ(КАТИОН-РАДИКАЛ)БЕНЗИЛВИОЛОГЕНА

Дзараева Л. Б., Бумбер А. А., Климов Е. С., Катаев В. А., Охлобыстин О. Ю.

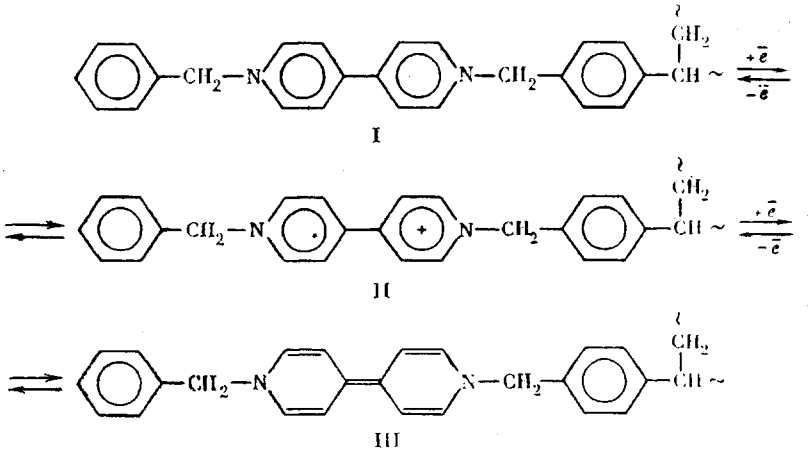
Синтез и изучение физико-химических свойств полимеров, содержащих катионные органические группы, представляет интерес в нескольких аспектах. Такие полимеры находят применение в различных фоточувствительных композициях для записи и размножения информации, они имеют перспективы при использовании в системах преобразования солнечной энергии в химическую или электрическую. Полимеры с виологеновыми группами, например, используются в электрохромных и фотогальванических устройствах [1].

Взаимодействием *n*-хлорметилполистирола (M=13 600, содержание хлорметилированных групп 85%, количество хлора определено разложением образца с последующим титрованием $AgNO_3$) с 4,4-дипиридилом синтезировали *n*-дибензил-4,4-дипиридиний полиэтилен (I) – порошок белого цвета, $T_{размягч}$=210–220°, нерастворимый в эфире и бензоле, умеренно растворимый в диметилформамиде и ацетонитриле.

Согласно данным полярографии, полимер I содержит ~25 паракватных фрагментов на 100 звеньев полимера. Электрохимические исследования проводили в очищенном по известной методике [2] ДМФА в присутствии электролита 0,1 м. перхлората тетраэтиламмония. Циклические вольтамперограммы снимали на потенциостате П-5827М с источником треугольных импульсов, описанном в работе [3], на платиновом дисковом электроде диаметром 1 мм; в качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Число электронов оценивали сравнением высот пиков изучаемых соединений с заведомо одноэлектронным восстановлением трифенилпирилия [4]. Спектры ЭПР снимали в вакууме 10 мм рт. ст. при комнатной температуре на модифицированном спектрометре РЭ-1301 (клистрон К-52 с длиной волны 3,2 см, разрешающей способностью 0,1 Э).

Для мономерных солей дипиридиния известна редокс-триада: дикатион — катион-радикал — нейтральная молекула, члены которой связаны одноэлектронными переходами [5, 6].

Как видно из рис. 1, *а*, бензилвиологен восстанавливается в четыре стадии, из которых первые две обратимые и одноэлектронные. Третья и четвертая ступени восстановления полностью необратимы. Восстановление полимерного виологена I в режиме циклической вольтамперометрии протекает в две одноэлектронные (в расчете на звено виологена) ступени с потенциалами катодных пиков –0,40 и –0,78 В (рис. 1, *б*). Наличие двух анодных пиков с потенциалами –0,35 и –0,74 В указывает на полную обратимость процессов переноса электрона на обеих стадиях



Известно, что величины максимальных токов в вольтамперометрии пропорциональны концентрации деполяризатора в объеме раствора [7].

Сравнивая высоты пиков восстановления виологена I и мономерного бензилвиологена, можно заключить, что число виологенных групп составляет 1 на 4—5 звеньев полистирола. В отличие от бензилвиологена, нейтральная форма поливиологена III дальнейших стадий восстановления не имеет. По-видимому, виологеновые группы, связанные цепью полистирола, менее активны, чем соответствующие им мономерные соединения.

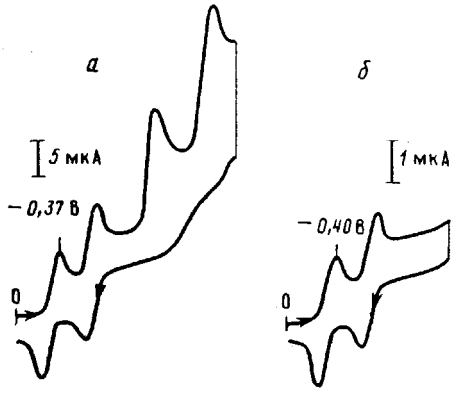


Рис. 1

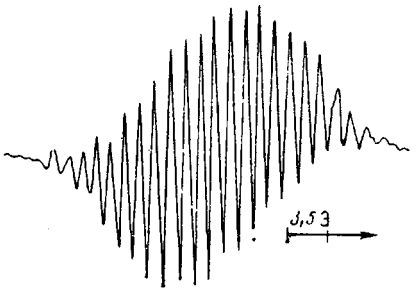


Рис. 2

Рис. 1. Циклическая вольтамперограмма 0,54 мг/мл (10^{-3} м.) перхлората бензилвиологена (*а*) и полибензилвиологена (*б*) в 0,1 м. растворе перхлората тетраэтиламмония в ДМФА

Рис. 2. Спектр ЭПР поликатион-радикала *п*-бензилвиологена

Существование катион-радикалов изучаемых виологенов подтверждено методом ЭПР-спектроскопии. Восстановление на цинковом зеркале полибензилвиологена в ДМФА (при 10 мм рт. ст. приводит к возникновению спектра ЭПР катион-радикала (рис. 2). Сверхтонкая структура этого спектра мало отличается от ранее полученных для катион-радикалов бипиридиния [8] — распределение спиновой плотности по молекуле почти не зависит от природы заместителей у атомов азота. Спектр ЭПР обусловлен взаимодействием энергетических уровней неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами ^{14}N (a=4,2 Э), восемью эквивалентными протонами в положениях 2,2,6,6,3,3,5,5 (a=1,4 Э) и двумя метиленовыми группами (4 эквивалентных протона) бензильных N,N′-заместителей (a=2,8 Э). Из сверхтонкой структуры спектра следует, что неспаренный электрон делокализован по всему катион-радикальному остову бипиридиниевого фрагмента и бензильным заместителям у атомов азота. Расщепление от фенильных колец в условиях эксперимента не наблюдается и вносит вклад в ширину индивидуальной линии спектра. Величина g-фактора сигнала ЭПР близка к значению для свободного электрона и составляет 2,0033. Аналогичный спектр регистрируется при восстановлении цинком модельного N,N′-дибензил-4,4-дипиридинийдихлорида.

Регистрация спектра ЭПР с описанными параметрами свидетельствует о том, что обменное взаимодействие неспаренными электронами в поликатион-радикале затруднено.

Таким образом, на основании электрохимических данных и наличия сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР можно сделать вывод, что парамагнитные центры, входящие в боковую цепь полимера и не связанные цепями сопряжения, друг с другом существенно не взаимодействуют.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ванников А. В., Гришин А. Д.* Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. М.: Наука, 1984, с. 4.
2. *Манн Ч.* Неводные растворители в электрохимии. В кн.: Электрохимия металлов в неводных растворах / Под ред. Колотыркина Я. М. М.: Мир, 1974.
3. *Трошин Г. Е., Лакомов Ф. Ф., Сосонкин И. М.* Электрохимия, 1981, т. 27, с. 894.
4. *Pragst F., Ziebig R., Seydewitz U., Driesel G.* Electrochem. Acta, 1980, v. 25, p. 341.
5. *Michaelis L., Hill E. S.* J. Gen. Physiol., 1933, v. 16, p. 859.
6. *Bird C. L., Kuhn A. T.* Chem. Rev., 1981, v. 10, № 1, p. 49.
7. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии. М.: Мир, 1965.
8. *Шапиро Б. И., Минин В. В., Сыркин Я. К.* Журн. структур. химии, 1973, т. 14, с. 642.

Северо-Осетинский государственный университет им. К. Л. Хетагурова

Поступила в редакцию 1.VII.1985

УДК 541.64:536.7

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРИЗУЮЩЕГОСЯ АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Барсуков И. А., Сметанина И. Е., Емельянов Д. Н., Камский Р. А., Подмогаева Т. Н.

В литературе подробно описаны закономерности изменения реологических свойств в процессе полимеризации систем в гомогенной фазе, когда образующийся полимер растворим в своем мономере или растворителе [1, 2]. Существенное влияние на реологическое поведение системы оказывает изменение ее фазового состояния, происходящее непосредственно в ходе полимеризации. Однако информация по этому вопросу в литературе очень малочисленна [3]. Так, на примере полимеризации ММА в смеси растворитель — осадитель было показано, что выделение полимерной фазы с повышением глубины превращения мономера в полимер приводит к резкому уменьшению вязкости системы [3]. При этом наблюдается образование дисперсии с частицами, обладающими достаточной агрегативной устойчивостью.

Представляло интерес рассмотреть роль студнеобразования в реологическом поведении полимеризующихся масс. Исследовали АН, полимеризующийся в водном растворе роданида натрия. Выбор объекта обусловлен широким использованием полимеризации АН и сополимеризации его с виниловыми мономерами в водном растворе NaCNS при производстве синтетических волокон.

АН, очищенный перегонкой при атмосферном давлении, имел т. кип. 77° и n_D^{20} 1,392. Полимеризацию АН в водном растворе NaCNS проводили при 80°, а для предотвращения вскипания мономера при повышенном давлении (0,25 МПа). Инициатором полимеризации служил ДАК (0,7%), регулятором ММ образующегося ПАН — изопропиловый спирт в количестве 4–6% от веса мономера. Концентрация мономера 10% от веса солевого раствора. Варьируя концентрацию NaCNS (квалификации х. ч.) в воде от 38 до 54 вес. %, изменяли растворяющую способность среды [4]. Молекулярную массу ПАН определяли вискозиметрическим методом в растворе ДМФА при 35° [5]. Концентрацию полимера и глубину конверсии находили по общепринятой методике [6]. Вязкость в процессе полимеризации АН измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест» со специальной приставкой, позволяющей проводить измерения при повышенном давлении. Фазовый переход системы фиксировали по изменению оптической плотности (мутности). Мутность измеряли в процессе полимеризации на фотоэлектрическом калориметре с автоматической записью.