

УДК 541(64+183.12)

КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА РАЗНОЗВЕННЫХ ТРИНИТРОФЛУОРЕНОНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ.

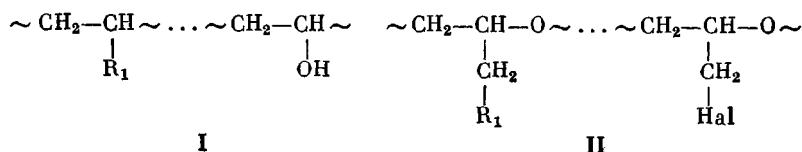
Пашкин И. И., Тверской В. А., Праведников А. Н.

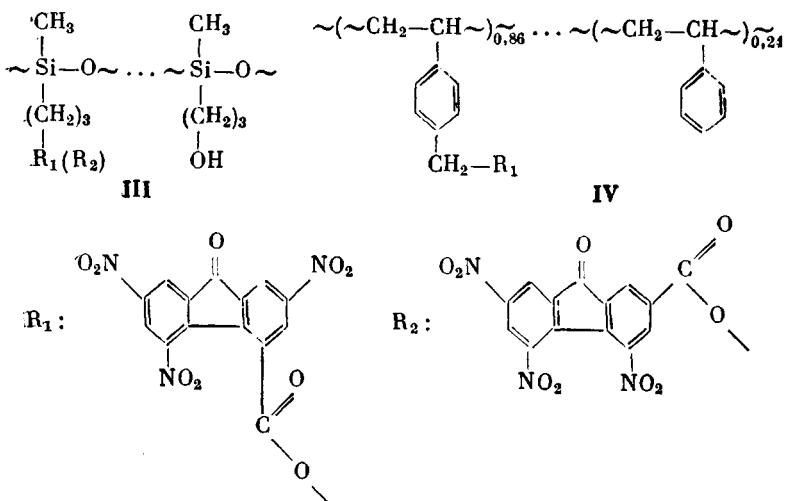
Изучены комплексы с переносом заряда разнозвездных π-электроноакцепторных триинитрофлуоренонсодержащих полимеров, полученных модификацией поливинилового спирта, полиметил(γ-гидроксипропил)-силиксана, полиэтихлоргидрина и хлорметилированного полистирола, с поли-N-винилкарбазолом, поли-N-эпоксипропилкарбазолом и N-Атилкарбазолом. По данным вискозиметрии и электронной спектроскопии определен состав комплексов. Исследовано влияние структуры полимеров на проявление положительного и отрицательного полимерных эффектов.

В последние годы опубликовано большое число работ, посвященных изучению комплексов с переносом заряда (КПЗ) полимерных доноров с низкомолекулярными акцепторами [1]. Особое внимание в них уделяется комплексам поли-*N*-винилкарбазола (ПВК) с 2,5,7-тринитрофлуореноном (ТНФ). Основные характеристики КПЗ, такие как максимум поглощения $\lambda_{\text{макс}}$, полосы переноса заряда (ППЗ) и константа устойчивости комплекса K_y , сравниваются с параметрами модельной системы *N*-этилкарбазол (ЭК) — ТНФ. Сравнительно недавно появились также и работы, в которых исследуются свойства КПЗ с участием полимерных π-электроноакцепторов, в частности нитрофлуоренонсодержащих [2–5].

Более высокая стабильность межмакромолекулярных КПЗ по сравнению с КПЗ с участием низкомолекулярных компонентов объясняется так называемым полимерным эффектом: кооперативным взаимодействием π-электронов донорных и акцепторных групп вдоль полимерной цепи; оно усиливается при структурном соответствии взаимодействующих полимеров и увеличении их ММ, а в ряде случаев приводит к образованию геля. Особенности полимерных донорно-акцепторных систем обусловлены также тем, что в них один из взаимодействующих компонентов или оба связаны с полимерной цепью. Поэтому свобода относительного перемещения компонентов, способы их взаимного расположения, которые должны влиять на характер взаимодействия в полимерных системах, оказываются иными, чем у низкомолекулярных, и зависят, в частности, от гибкости и конформации макромолекулы. Эти свойства в свою очередь зависят от структуры основной и боковой цепей полимера, расстояния между функциональными группами, относительного размера взаимодействующих групп, используемого растворителя и т. д.

В настоящей работе представлялось интересным рассмотреть влияние названных факторов на основные параметры КПЗ, образованных ЭК, ПВК, поли-*N*-эпоксипропилкарбазолом (ПЭПК) с синтезированными нами ранее разнозвездными тринитрофлуоренонсодержащими полимерами.





Полимеры структуры I и III получали ацилированием соответственно ПВС [6] и полиметил(γ-гидроксипропил) силоксана [7] хлорангидридами 2, 5, 7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты (ТНФК-4) и 4, 5, 7-тринитрофлуоренон-2-карбоновой кислоты (ТНФК-2). Полимеры структуры II и IV получали ацилированием соответственно полиэпихлоргидрина (ПЭХГ) [8] и хлорметилированного ПС [9] дезиевой солью ТНФК-4. ПВК и ПЭПК очищали на хроматографической колонке, элюент – бензол. $M_n = 4700$ и 2700 соответственно. К_т определяли по методу Бенеши – Гильдебранда [10] при концентрации акцептора $0,002$ – $0,003$ моль/л и переменной концентрации донора так, что мольный избыток донора к акцептору изменялся в диапазоне от 10 до 75 . При расчете оптической плотности делали поправку на поглощение компонентов КПЗ. При снятии спектров использовались только свежеприготовленные растворы комплекса и его компонентов. Спектры записывали на приборе «Specord UV-VIS». Выделение ППЗ комплекса осуществляли при помощи четырех кювет вычитанием поглощения растворителя, акцептора и донора из суммарного поглощения раствора комплекса.

В обзоре [1] отмечается, что одной из особенностей полимерных КПЗ является смещение в длинноволновую область их λ_{\max} ППЗ по сравнению с λ_{\max} КПЗ низкомолекулярных модельных соединений. Это смещение появляется лишь при достижении определенной степени полимеризации и зависит от структурных особенностей полимеров.

Наши исследования показали, что ППЗ комплексов ЭК, ПВК, ПЭПК с полимерными (I–IV) и модельными π-электроноакцепторами идентичны как по форме, так и по положению максимумов и представляют собой две перекрывающиеся полосы, характерные для всех КПЗ карбазолил-содержащих соединений. Отметим, что максимумы ППЗ сильно размыты, и кроме того, форма высокочастотного максимума может быть исказжена вследствие ошибки при выделении ППЗ из-за различий коэффициентов мольного поглощения компонентов комплекса в чистом растворителе и в растворе другого компонента.

Отсутствие сдвига ППЗ в исследуемых полимерных системах, по сравнению с модельными заключается скорее всего в особенностях структуры разнозвездных полимеров, а именно: неполной модификации исходных полимеров, из-за чего не достигается эффективное резонансное взаимодействие донорных компонентов с соседними акцепторными группами, приводящее к снижению энергии состояния с переносом заряда [11]. Кроме того, как отмечалось выше, батохромный сдвиг ППЗ появляется лишь при определенной степени полимеризации компонентов КПЗ и плавно растет с ее увеличением, что авторы работ объясняют возрастанием электронодонорных (электроноакцепторных) свойств полимеров в результате π-π-взаимодействия соседних боковых групп в макромолекуле. Синтезированные в работе полимеры II–IV имеют сравнительно низкие ММ ($M_n = (3–5) \cdot 10^4$), а полимеры на основе ПВС ($M_n \sim 3 \cdot 10^4$) невысокую степень замещения ОН-групп на тринитрофлуореноновые. По-видимому, совокупность указанных характеристик полимеров и обуславливает отсутствие сдвига ППЗ в изучаемых системах. Этот результат не является неожиданным. В работах [2, 12–14] были получены аналогичные

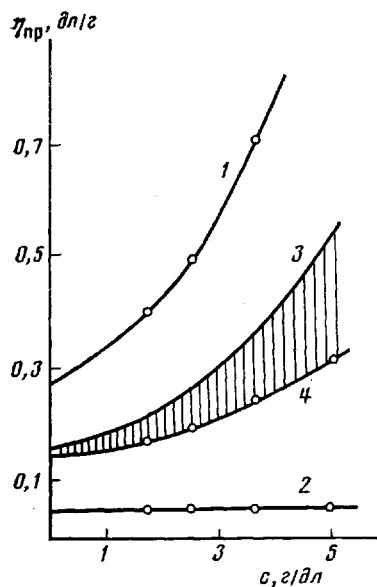


Рис. 1

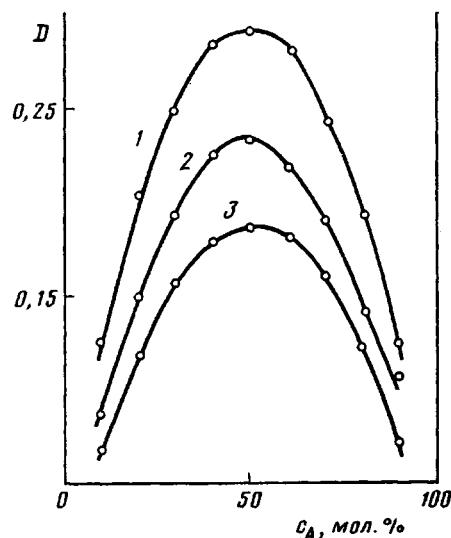


Рис. 2

Рис. 1. Отклонение экспериментальных значений приведенной вязкости смеси ПВК и полимера IV от рассчитанных по правилу аддитивности (диоксан, 25°): 1 — полимер IV, 2 — ПВК, 3, 4 — соответственно расчетные и экспериментальные значения приведенной вязкости

Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации донора и акцептора (ТГФ, 25°): 1 — ПЭПК — III-3, $c_{общ}=0,02$ моль/л; 2 — ЭК — III-3, $c_{общ}=0,02$ моль/л; 3 — ПВК — III-3, $c_{общ}=0,03$ моль/л. Здесь и на рис. 3 структуры полимеров указаны в таблице

данные, в частности для КПЗ с участием тринитрофлуоренонсодержащего полимера [2].

Обычно образование КПЗ подтверждается появлением ППЗ, отсутствующей в спектрах поглощения исходных компонентов. В настоящей работе взаимодействие донорного и акцепторного полимеров было отчетливо продемонстрировано и при изучении зависимости вязкости растворов полимеров от концентрации. На рис. 1 показано отклонение экспериментальных значений вязкости раствора смеси ПВК и полимера IV от рассчитанных по правилу аддитивности. В работе [15] такой эффект наблюдался при изучении межцепочечного комплексообразования полиэфиров и объяснялся взаимодействием донорных и акцепторных групп вдоль полимерных цепей. Важно подчеркнуть, что в наших исследованиях все значения вязкостей смесей донора и акцептора оставались неизменными при повторных измерениях, что подтверждает отсутствие структурно-химических изменений полимеров в процессе изучения КПЗ.

Существенным вопросом при определении параметров КПЗ является выяснение его состава, поскольку графические методы расчета K_y , в частности приближенный метод Бенешчи — Гильдебранда, применимы к системам, в которых образуются лишь комплексы состава 1 : 1. Состав КПЗ в работе определяли по методу изомольных серий Остромысленского — Жоба на нескольких длинах волн в области ППЗ. Для комплексов ЭК, ПВК, ПЭПК с модельными эфирами, а также полимерами структуры III, были получены симметричные кривые с максимумом при эквимольном соотношении донора и акцептора, что свидетельствует об образовании КПЗ состава 1 : 1 (рис. 2). Для некоторых полимеров структуры II также был установлен эквимольный состав КПЗ спектрофотометрическим методом. Однако в ряде случаев для этих полимеров (и для полимеров структуры I) определить состав указанным методом не удается. Это связано со значительным их поглощением в исследуемой области спектра, причиной которого могут быть побочные реакции, протекающие в процессе синтеза [16, 17]. Для таких полимеров состав КПЗ определен по

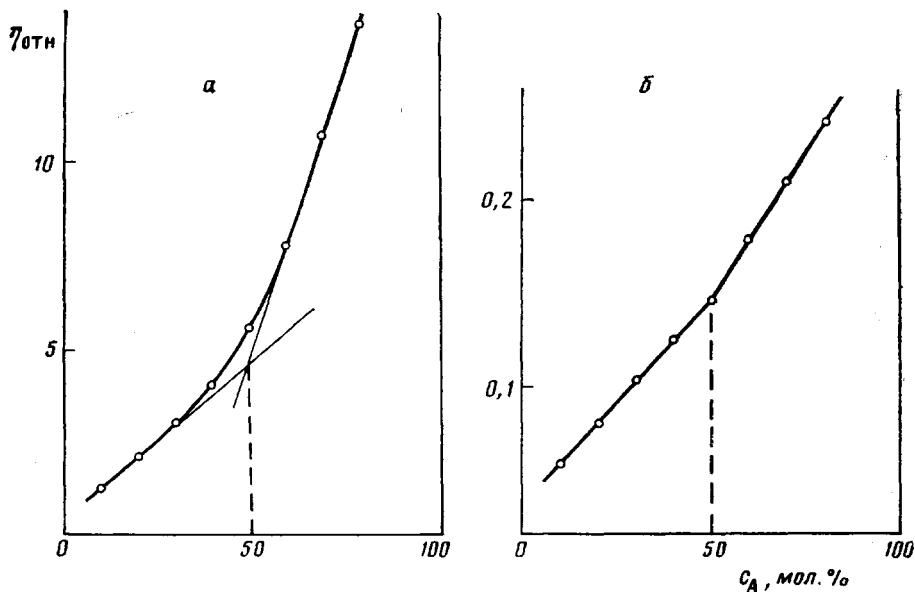


Рис. 3. Зависимость относительной вязкости раствора от содержания в нем донора и акцептора (ТГФ, 25°): *a* – донор – ПВК, акцептор – I-2, $c_{\text{общ}}=0,155$ моль/л; *b* – донор – ПЭПК, акцептор – II-3, $c_{\text{общ}}=0,05$ моль/л

данным измерения относительной вязкости растворов с различной концентрацией донора и акцептора, но при постоянной их суммарной концентрации. Из рис. 3 видно, что точка излома на этих графиках соответствует эквимольному составу КПЗ.

Эквимольное соотношение компонентов в КПЗ подтверждается также и прямолинейностью самих графиков Бенеши – Гильдебранда, построенных в достаточно большом концентрационном интервале.

Однако нет оснований исключать образование КПЗ высшего порядка ($\bar{D}_n A$ и $(A)_n \bar{D}$, но вероятность их существования уменьшается, когда $n > 2$. По мнению авторов работы [18] комплексы высшего порядка едва ли будут существенно увеличивать стабильность аддуктов, если уже в комплексе 1 : 1 связывающие силы слабые.

Константы устойчивости КПЗ тринитрофлуореноносодержащих полимеров с ЭК, ПВК и ПЭПК (ТГФ, 25°)

Акцептор	Содержание акцепторных групп в полимере, мол. %	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$K_y, \text{л}/\text{моль}$		
			ЭК	ПВК	ПЭПК
Изопропиловый эфир ТНФК-4	–	–	1,2	0,3	0,6
I-1	22	–	3,2	5,0	–
I-2	29	31	3,8	7,8	–
I-3	31	–	3,0	5,6	–
Пропиловый эфир ТНФК-4	–	–	1,1	0,1	0,8
II-1	6	–	0,5	0,4	1,6
II-2	19	5,6	0,6	–	3,4
II-3	35	5,1	0,7	0,6	4,0
II-4	46	4,4	1,2	1,1	4,5
II-5	78	3,9	1,9	1,9	6,8
III-1	18	3,3	1,2	0,1	0,8
III-2	41	3,8	1,2	–	4,0
III-3	59	4,6	1,2	0,3	3,1
III-4	74	3,6	1,2	0,6	2,0
Пропиловый эфир ТНФК-2	–	–	1,0	0,1	0,9
III-5	50	4,2	1,5	1,8	5,6
III-6	59	3,7	1,5	1,5	5,3

На величину K_y полимерных комплексов (таблица) значительно влиять стерические эффекты основной и боковой цепей полимера, которые могут вызывать отрицательный или положительный полимерный эффект: соответственно уменьшение либо увеличение K_y по сравнению с K_y комплекса, образованного модельными низкомолекулярными соединениями.

Из рассматриваемых полимеров наиболее высокую подвижность как главной, так и боковой цепи макромолекулы имеют полисилоксаны. Вследствие высокой подвижности тринитрофлуоренового фрагмента в этих полимерах, K_y их комплексов с ЭК не зависит от содержания в них акцепторных звеньев и практически не отличаются от K_y комплекса ЭК с модельным пропиловым эфиром ТНФК-4, т. е. акцепторные группы в названных полимерах ведут себя при комплексообразовании как независимые единицы. Полимеры на основе ПЭХГ имеют несколько меньшую подвижность главной и особенно боковой цепей, и поэтому для них, как видно из таблицы, при содержании акцепторных звеньев <46 мол. % стерические помехи, обусловленные полимерной цепью, приводят к появлению отрицательного полимерного эффекта при взаимодействии с ЭК. Положительный полимерный эффект при высокой степени замещения (78 мол. %) вызван, по-видимому, возможностью расположения молекул донора между двумя относительно близко расположенными соседними акцепторными группами полимерной цепи, что приводит к их резонансному взаимодействию и повышает тем самым стабильность КПЗ. Комплексы ЭК с полимерами структуры I более устойчивы по сравнению с предыдущими. В этих полимерах значительную роль играют внутри- и межмолекулярные водородные связи, способствующие образованию соединений включения с ЭК и повышающие K_y . Некоторое отличие между собой K_y комплексов ЭК с полимерами I-1, I-2 и I-3, объясняется различием их ММ, оцениваемой по приведенной вязкости 1%-ного раствора в DMAA (7,4; 11,5 и 2,0 дл/г соответственно).

В полимерных КПЗ (где как донор, так и акцептор — полимеры) наряду с рассмотренными факторами, влияющими на проявление положительного либо отрицательного полимерного эффекта, приобретает особо важное значение структурное соответствие взаимодействующих полимеров. Известно [4], что КПЗ образуются более устойчивые в случае структурно-соответствующих полимеров, т. е. когда расстояния в основной цепи макромолекулы, разделяющие боковые донорные и акцепторные группы, одинаковые. С другой стороны, «закрепление» электронодонора и электроноакцептора на цепи макромолекулы затрудняет возможность их ориентации в пространстве при образовании КПЗ. Безусловно, что влияние каждого из этих факторов будет зависеть от особенностей структуры полимеров, образующих КПЗ. Структурное соответствие с ПВК имеют полимеры структуры I, а с ПЭПК — структуры II. Как видно из данных таблицы, для указанных структурно-соответствующих донорно-акцепторных пар полимерный эффект — положительный, причем на примере комплексов ПВК с полимерами структуры I наглядно проявляется влияние рассмотренных выше факторов на K_y . Так, K_y КПЗ полимера I-1 с ЭК несколько выше, чем K_y комплекса ЭК с полимером I-3, хотя степень ацилирования в последнем больше.

Следовательно, для КПЗ полимерного акцептора с низкомолекулярным донором на величине K_y существенное отражаются различия в ММ полимера, чем различия в степени ацилирования. Однако когда донор и акцептор — полимерные, более важным фактором, влияющим на K_y , стерически соответствующих полимеров, становится степень ацилирования. Напротив, КПЗ полимеров структуры II с ПВК имеют устойчивость даже немногим меньшую, чем комплексы этих полимеров с ЭК, что связано не только со стерическим несоответствием указанных полимеров, но и стерическими помехами, которые возникают при комплексообразовании. Последние вызваны плотной упаковкой карбазолильных групп в ПВК, что препятствует эффективному взаимодействию донорных групп с акцепторными. Комpleксы полимеров структуры I с ПЭПК не изучались ввиду их выделения из раствора при смешении компонентов.

При комплексообразовании ПВК и ПЭПК с полисилоксанами III-1 – III-4 проявляется как отрицательный, так и положительный полимерные эффекты. Однако в отличие от КПЗ полимеров структуры II с полимерными донорами, зависимость K_y от содержания тринитрофлуореновых звеньев в полисилоксана имеет иной характер. В данном случае основными факторами, влияющими на величину K_y , являются высокая гибкость основной и боковой цепи полимеров, за счет которой акцепторные группы при комплексообразовании ведут себя почти как независимые молекулы, и отсутствие стерического соответствия основных цепей с ПВК и ПЭПК. Совокупность этих факторов и значительная жесткость цепи ПВК обусловливают для его комплексов с полисилоксанами III-1 – III-4 проявление только отрицательного полимерного эффекта. При взаимодействии с ПЭПК стерическое несоответствие цепей полимеров компенсируется возможностью взаимной ориентации ввиду гибкости простой эфирной и полисилоксановой цепей, что видно по экстремальной зависимости K_y от степени ацилирования полимеров. По-видимому, существует оптимальная степень ацилирования, при которой расположение донорных и акцепторных звеньев относительно друг друга будет наиболее выгодным. Соответственно и K_y при таком расположении будет максимальной.

Отсутствие экстремума в величинах K_y комплексов структурно несоответствующих полимеров II и ПВК можно отнести как за счет жесткости цепи ПВК, так и за счет меньшей (по сравнению с силоксанами) подвижности тринитрофлуореновых фрагментов. Вследствие этого взаимодействующие донорные и акцепторные группы лишены возможности занимать в пространстве благоприятное расположение относительно друг друга и рост K_y с увеличением степени замещения в полимерах связан лишь с созданием областей повышенной концентрации взаимодействующих компонентов комплекса.

При изучении КПЗ полисилоксанов, полученных ацилированием хлорангидридом ТНФК-2 (III-5, III-6) и, следовательно, имеющих иное пространственное расположение тринитрофлуореновых фрагментов относительно полимерной цепи, по сравнению с полисилоксанами III-1 – III-4, полимерный эффект – положительный для всех изучаемых КПЗ. Очевидно, в данном случае расположение π -электронов тринитрофлуоренового и карбазолильного фрагментов относительно друг друга при их взаимодействии более выгодное, чем в предыдущем случае, и именно это является основной причиной столь заметного отличия K_y .

Таким образом, стабильность полимерных КПЗ с участием разнозвездных полимеров зависит от структурных особенностей указанных полимеров, их ММ, степени модификации и ориентации заместителя в макромолекуле. Показано, что полимерный эффект для комплексов, образованных структурно-соответствующими полимерами, всегда положителен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Передереева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 5. С. 537.
2. Turner S. R. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 782.
3. Schulz R. S. // Pure Appl. Chem. 1974. V. 38. № 1/2. P. 227.
4. Tazuke S., Nagahara H. // Makromolek. Chem. 1980. B. 181. № 10. S. 2217.
5. Abe K., Haibara S., Itoh Y., Senoh S. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 7. S. 1505.
6. Пащкин И. И., Тверской В. А., Андриевский А. М., Праведников А. Н. Электроника органических материалов. М., 1985. С. 353.
7. Пащкин И. И., Школьник М. И., Тверской В. А., Копылов В. М., Андриевский А. М., Балабанов Е. И. А. с. 976421 СССР // Б. И. 1982. № 43.
8. Пащкин И. И., Тверской В. А., Праведников А. Н., Грехова Н. Г., Андриевский А. М., Струкова М. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1858.
9. Пащкин И. И., Тверской В. А., Праведников А. Н., Грехова Н. Г., Андриевский А. М., Струкова М. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 6. С. 1307.
10. Benesi H. A., Hildebrand J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 8. P. 2703.
11. Litt M. N., Summers I. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1359.
12. Furue M., Nakajima K., Saeki M., Nozakura S. // Polymer J. 1978. V. 10. № 1. P. 13.
13. Schulz R. S., Tanaka H. // Pure Appl. Chem. 1972. V. 30. № 1/2. P. 239.

14. Орлов И. Г., Передореева С. И., Черкашин М. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 11. С. 2523.
15. Sulzberg T., Cotter R. I. // Macromolecules. 1968. V. 1. № 6. P. 554.
16. Minoura Y., Hironaka H., Kasabo T., Ueno Y. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 9. P. 2505.
17. Turner S. R., Auclair C. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 5. P. 868.
18. Pearson J. M., Turner S. R., Ledwith A. // Molecular Association/Ed. by Foster R. N. Y., 1979. V. 2. Ch. 2. P. 85.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
11.III.1986

CHARGE-TRANSFER COMPLEXES OF UNIT-TYPE HETEROGENEOUS TRINITROFLUORENONE-CONTAINING POLYMERS

Pashkin I. I., Tverskoi V. A., Pravednikov A. N.

Summary

The charge-transfer complexes of unit-type heterogeneous π -electron-acceptor trinitrofluorenone-containing polymers obtained by modification of PVAI, polymethyl (γ -hydroxypropyl)-siloxane, polyepichlorohydrin and chlormethylated polystyrene with poly-N-vinylcarbazol, poly-N-epoxypropylcarbazol and N-ethylcarbazol have been studied. The composition of complexes was determined by viscometry and electron spectroscopy methods. The influence of the polymer structure on manifestation of positive and negative polymer effects was studied.