

УДК 541.64:543.422.6

© 1991 г. Н. Н. Ржевская, А. Е. Соколов, Н. М. Родионова,
В. Л. Цайлингольд, А. Н. Петров, В. Н. Крейцберг

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА С ПОЛИИОДИДНЫМИ
ЦЕПЯМИ**

На основании анализа ИК-спектров и электронных спектров диффузного отражения твердых комплексов иода с ПАН, поливинилпиридином и рядом сополимеров 2-винилпиридина с азот- и серосодержащими мономерами доказано, что в условиях механического смешения полимер: $I_2=1:10$ образуются «внешние» комплексы с переносом заряда, которые в условиях получения катодных масс (423 К, 2 ч) переходят во «внутренние» комплексы. Обсуждены строение и состав катионной и анионной составляющих «внутренних» комплексов с переносом заряда. Кондуктометрическим методом определены энергии активации реакции комплексообразования I_2 с исследуемыми (со)полимерами и удельная электрическая проводимость катодных масс.

В настоящее время иодно-литиевые элементы широко применяют для электропитания как имплантируемых кардиостимуляторов, так и другой микропроцессорной техники. Для увеличения проводимости в элементе иод связывается в комплекс с переносом заряда (КПЗ) с донорными полимерными веществами. В КПЗ обычно используют поливинилпиридин, полихинолины [1, 2], ПА [3], политиенилены [4] и многие другие полимерные агенты. Важнейшим показателем работы является электрическая проводимость катодной массы. Поскольку ее значение в большей степени определяется типом полимера, представляет несомненный интерес исследование катодных масс, приготовленных на основе различных полимерных носителей.

Исследовали образцы, полученные радикальной полимеризацией при 303–313 К: поли-2-винилпиридин с $M=5 \cdot 10^5$ (ПВП), сополимер 2-винилпиридина с паратолилизоэтиленом (70:30) с $M=1 \cdot 10^5$ (ПВП – ПТТЭ), сополимер 2-винилпиридина с 2-пиридилэтилметакрилатом (70:30) с $M=1 \cdot 10^5$ (ПВП – ПЭМА), сополимер 2-винилпиридина с акрилонитрилом (70:30) с $M=2 \cdot 10^5$ (ПВП – АН), ПАН с $M=1 \cdot 10^5$.

Приготовление катодной массы проводили следующим образом. Образцы (со)полимеров и металлического иода сушили над P_2O_5 , тщательно истирали и просеивали через сито (100 меш). Компоненты в мольном соотношении (со)полимер: $I_2=1:10$ помещали в продутые азотом стеклянные ампулы и подвергали термической обработке в течение 2 ч при 423 К. Соотношение (со)полимер: $I_2=1:10$ было выбрано на основании данных работ [5, 6], так как оно характеризует высокую удельную электропроводность и максимальный коэффициент использования иода в литийодидных химических источниках тока.

Измерение энергий активации комплексообразования (со)полимеров с иодом и удельной электрической проводимости катодных масс проводили кондуктометрическим методом по методике, приведенной в работе [6].

Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов записывали на спектрофотометре «Specord UV-VIS» (M-40) с использованием приставки с фотометрическим шаром в шкале поглощения. В качестве стандарта использовали порошок MgO . Образцы помещали в герметическую кювету с кварцевым стеклом. Электронные спектры поглощения растворов (со)полимеров записывали на регистрирующем спектрофотометре «Hitachi» (модель 323). ИК-спектры поглощения образцов получены на спектрофотометре IR-435 («Shimadzu») в области 4000–500 cm^{-1} . Образцы (со)полимеров и их смеси с иодом готовили в виде пасты в вазелиновом масле. Катодные массы наносили в качестве пленки на пластинки KRS-5 или NaCl.

ЭСДО образцов ПВП, ПВП – ПТТЭ, ПВП – ПЭМА, ПВП – ПЭМА, ПВП – АН, ПАН приведены на рис. 1. В УФ-области ЭСДО со-

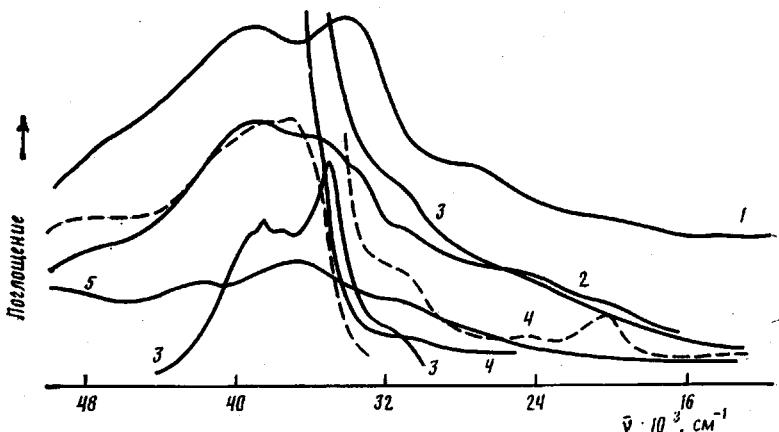


Рис. 1. ЭСДО (со)полимеров: 1 – ПВП, шкала 0–2; 2 – ПВП – ПТТЭ, шкала 0–2; 3 – ПВП – ПЭМА, шкала 1–3 (УФ-область), шкала 0–2 (видимая область); 4 – ПВП – АН (пунктир), шкалы 0–2 и 0–0,5 (видимая область); 5 – ПАН, шкала 0–1

полимеров ВП положение высокочастотной полосы ν_1 , пиридинового кольца, как и второй полосы ν_2 , зависит от природы второго мономера. Для ПВП $\nu_1=39 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=34 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; для ПВП – ПТТЭ $\nu_1=38.6 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=35 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; для ПВП – ПЭМА $\nu_1=38.5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=35 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$; для ПВП – АН $\nu_1=38.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $\nu_2=37.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. Полосу ν_2 в спектральном интервале $(34–35) \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ можно отнести к молекулярному взаимодействию между пиридиновыми циклами в полимерных цепях. В растворах это взаимодействие нарушается. Спектры растворов исследуемых (со)полимеров ВП практически одинаковы и состоят из одной полосы с тонкой колебательной структурой, характерной для замещенного пиридина с $\lambda=265 \text{ нм}$ ($\nu=37.74 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность поглощения ν_2 уменьшается в ряду: ПВП – ПЭМА > ПВП – ПТТЭ. Максимальное взаимодействие в ПВП – ПЭМА объясняется появлением дополнительной связи между N -донорной и $C=O$ -акцепторной группами в звене сополимера. Этим же объясняется гипсохромный сдвиг ν_2 относительно ее положения в спектре ПВП. Для ПВП – ПТТЭ межмолекулярное взаимодействие уменьшается из-за стерического фактора, вызванного присутствием второго ароматического кольца в звене сополимера.

Для ПАН также характерно сильное межмолекулярное взаимодействие. Полосы $\nu_1=37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_1=270 \text{ нм}$) и $\nu_2=32.3 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda_2=310 \text{ нм}$), имеющиеся в ЭСДО для ПАН, согласно работе [7], отнесены к ассоциатам с $n=3$ и 4 соответственно между нитрильными группами различных макромолекул (рис. 1, кривая 5). Сильная полоса $\nu_2=37 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{пп}}=-32 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ в ЭСДО образца ПВП – АН (рис. 1, кривая 4) свидетельствуют о преобладании взаимодействия этого типа над ассоциацией между пиридиновыми циклами. В ЭСДО в видимой области имеется несколько слабых и широких полос, однозначно не идентифицируемых. Они могут быть отнесены к другим типам межмолекулярных взаимодействий в межцепных и внутрицепных полимерных КПЗ.

Известно, что спектр раствора I_2 в инертном растворителе имеет одну полосу с $\lambda=520 \text{ нм}$ ($\nu=19.2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). ЭСДО иода в твердом состоянии (рис. 2, кривая 1) существенно сложнее и по своей структуре обнаруживает большое сходство со спектрами полиинодидных цепей в комплексах, исследуемых в работе [8]. Авторы работы [8] делают отнесение полос в спектрах для шести возможных переходов в соответствии со схемой молекулярных орбиталей для элемента цепи $(I_3^- - I_2)_n$ в полииодных комплексах. Это позволяет предположить наличие таких же цепей в кристаллическом I_2 , так как молекулы иода создают достаточно сильное электрическое поле ($\epsilon_{I_2}^{29^\circ}=10.3$), и ионы I_3^- индуцируются благодаря избыточной поляризации I_2 .

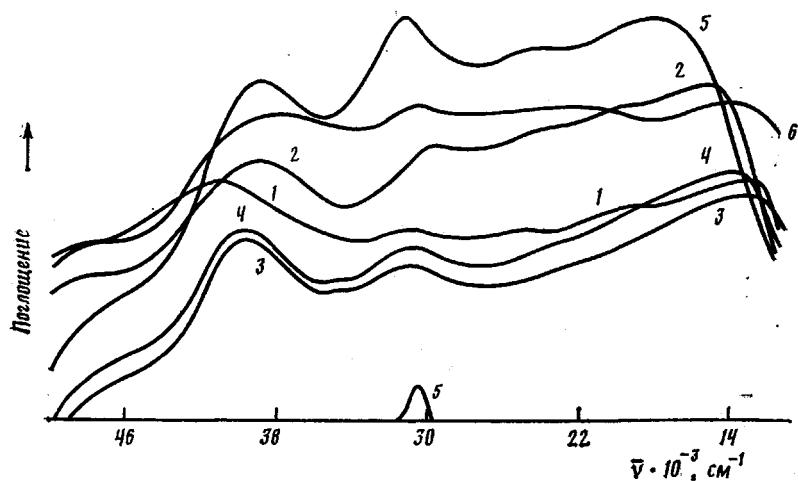


Рис. 2. ЭСДО I_2 и его твердых смесей с (ко)полимерами (состав 1 : 10):
1 – I_2 (кристалл), шкала 0–2; 2 – ПВП : I_2 , шкала 0–1; 3 – ПВП – ПТГЭ :
 I_2 , шкала 0–2; 4 – ПВП – ПЭМА : I_2 , шкала 0–2; 5 – ПВП – АН : I_2 ,
шкалы 0–2 и 2–3; 6 – ПАН : I_2 , шкала 0–1

При смешении I_2 с (ко)полимерами низкочастотная полоса перехода электрона с заполненной несвязывающей молекулярной орбитали I_3^- на вакантную антисвязывающую орбиталь I_2 [8] смещается в высокочастотную область относительно $v=12\,600\text{ cm}^{-1}$ в ЭСДО кристаллического I_2 . Это свидетельствует об образовании «внешних» КПЗ разной прочности. Гипсохромный сдвиг полосы наблюдается и при уменьшении содержания I_2 в комплексе (табл. 1).

В УФ-области ЭСДО твердых смесей (ко)полимер – I_2 (рис. 2) наблюдаются две хорошо разрешенных и интенсивных полосы: $v_1=(38-39)\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$, $v_2=31\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ и слабое плечо с $v=(34-35)\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$. Как было показано выше, поглощение в области $(34-35)\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ отнесено к ассоциатам в ПВП и его сополимерах, образующихся вследствие взаимодействия между пиридиновыми циклами. При избытке I_2 большая часть пиридиновых циклов образует КПЗ с I_2 , поэтому полоса в области $(34-35)\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ присутствует как слабое плечо. Появление интенсивного поглощения в области $31\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ можно отнести к ассоциированным КПЗ. Образование последних приводит к дополнительной делокализации электронной плотности в пиридиновом кольце, что вызывает смещение полосы с $v_2=(34-35)\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ в спектрах (ко)полимеров до $v_2=31\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ в спектрах полимерных КПЗ. Авторы работы [9] относят полосу $v=31,5\cdot 10^3\text{ cm}^{-1}$ к поглощению ассоциатов $(N^+I^-)_n$ различной сложности. Однако, как будет показано ниже, в ИК-спектрах исследуемых систем при комнатной температуре полос ионов пиридиния не обнаружено.

Таблица 1

Положение низкочастотной полосы v в ЭСДО твердой смеси
(ко)полимер – I_2 и величины гипсохромных сдвигов Δv

Сополимер	Соотношение сополимер : I_2	$v \cdot 10^{-3}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta v \cdot 10^{-2, \text{ см}^{-1}}$
ПВП	1 : 10	15	2,4
	1 : 4	16	3,4
	1 : 1	17,4	4,8
ПАН	1 : 10	13	0,4
ПВП – ПТГЭ	1 : 10	13,2	0,6
ПВП – ПЭМА	1 : 10	13,8	1,2
ПВП – АН	1 : 10	17,8	5,2

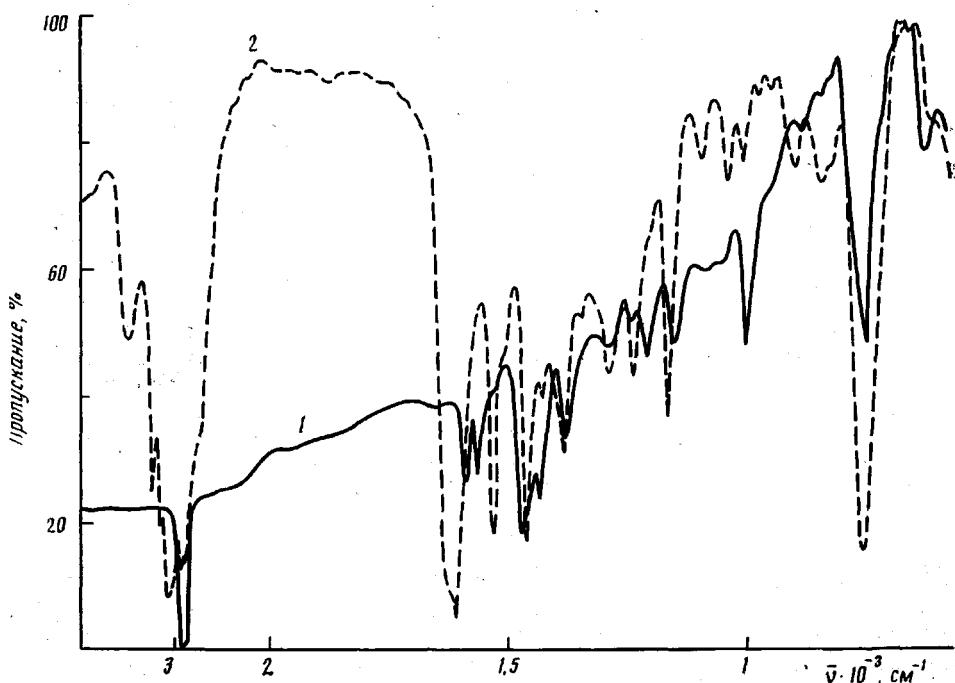


Рис. 3. ИК-спектры поглощения механической смеси ПВП : $I_2 = 1 : 10$ (1) и катодной массы на основе ПВП : $I_2 = 1 : 10$ (2)

Характер изменений в ИК-спектрах различных (со)полимеров с I_2 в механической смеси и катодных масс аналогичен ПВП, на примере которого были подробно рассмотрены ИК-спектры (рис. 3). Механическое смешение ПВП с I_2 вызывает высокочастотное смещение полос 620, 1040, 1140 см^{-1} до 630, 1050 и 1150 см^{-1} . Одновременно появляются новые полосы поглощения 760, 1210, 1245 см^{-1} и исчезают полосы исходного ПВП при 790 и 1070 см^{-1} . Эти изменения характерны при образовании «внешнего» КПЗ типа RuI_2 [10]. Полосы скелетных колебаний пиридинового кольца (1560, 1585 см^{-1}) остаются без изменения, что свидетельствует о неизменности пиридинового цикла при комплексообразовании.

В ИК-спектре катодной массы полосы 1560 и 1585 см^{-1} исчезают и появляется очень интенсивная полоса 1610 см^{-1} , пик средней интенсивности 1530 см^{-1} , а также поглощение при 1230, 3240 см^{-1} и в области 2600–2700 см^{-1} . Наблюдаемые изменения в спектре катодной массы вызваны образованием ионной формы комплекса типа Ru^+I^- («внутренний» КПЗ) [11]. Авторами работы [12] идентифицировано образование в подобных системах положительно заряженных кластеров $(\text{PVP})_2I^+$. Интенсивное поглощение при 1610 см^{-1} может быть вызвано как ионом пиридиния, так и образованием системы сопряженных связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array}$ в результате деструкции части пиридиновых циклов. В работе [13] было показано, что при получении поликомплексов с иодом побочными реакциями могут быть деструкция ПВП и внедрение иода в бензольное кольцо.

В ИК-спектре катодных масс на основе ПАН полностью исчезает полоса валентных колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ при 2240 см^{-1} и появляется интенсивное поглощение 1590 см^{-1} , свидетельствующее о деструкции ПАН и об образовании системы сопряженных связей $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array}$. Это подтверждается полным сходством ИК-спектров катодных масс и деструктированного ПАН.

В ЭСДО катодных масс на основе ПВП, ПАН и сополимеров ВП

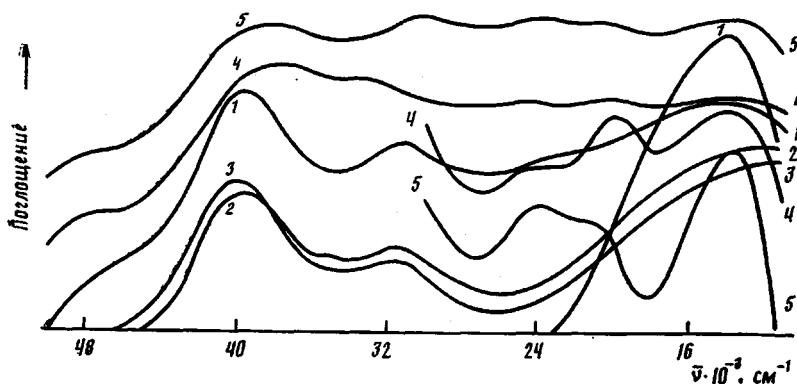


Рис. 4. ЭСДО катодных масс (при соотношении со(полимер) $I_2 = 1 : 10$) на основе: ПВП, шкалы 0–2 и 0,8–1,2 (видимая область) (1); ПВП – ПТТЭ, шкала 0–2 (2); ПВП – ПЭМА, шкала 0–2 (3); ПВП – АН, шкалы 0–1 и 0,55–0,65 (видимая область) (4); ПАН, шкалы 0–1 и 0,7–0,8 (видимая область) (5)

(рис. 4) по сравнению со спектрами механических смесей (рис. 2) наблюдаются следующие изменения: гипсохромный сдвиг полосы ν_1 от $(38\text{--}39)\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ до $(39\text{--}40)\cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, значительное уменьшение интенсивности полосы ν_2 без изменения ее положения в спектре, сильный батохромный сдвиг низкочастотной полосы. Смещение полосы ν_1 пиридинового кольца в высокочастотную область может свидетельствовать как об образовании иона пиридиния, так и о частичной деструкции полимерной цепи, приводящей к уменьшению влияния заместителя на положение пиридиновой полосы. Это согласуется с выводами, сделанными из ИК-спектров катодных масс. Уменьшение поглощения в области ν_2 связано с частичным разрушением ассоциатов «внутренних» КПЗ при повышении температуры.

Для лучшего разрешения широких полос в видимой области дополнительно проводили запись спектров в узком интервале шкалы поглощения (рис. 4) с распечаткой положений максимумов (табл. 2). Смещение низкочастотной полосы к ближней ИК-области свидетельствует об уменьшении энергии переноса электрона цепи $(I_3^- - I_2)_n$ и связанным с этим увеличением проводимости системы [8].

В видимой области спектра катодной массы на основе сополимера ПВП – АН (рис. 4, кривая 4) кроме низкочастотной полосы с $\nu = 14,4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ отчетливо выражены полосы с $\nu = 20 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ – переход электрона со связывающей молекулярной орбитали I_2 на антисвязывающую молекулярную орбиталь I_2 [8]. Увеличение содержания изолированных молекул I_2 , не связанных в полиодидную цепь $[I_3^- - I_2]_n$, приводит к значительному снижению электропроводности катодной массы на основе сополимера ПВП – АН, несмотря на низкую энергию активации комплексообразования (табл. 2). Образование I_2 , как было показано в работе [14], наблюдается при деструкции полиароматических комплексов с иодом и сопровождается ростом поглощения в области 420 нм ($23,8 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$). Причиной низкой электропроводности систем на основе ПАН с I_2 при комнатной температуре является очень слабое комплексообразование ($\Delta\nu = -400 \text{ см}^{-1}$) вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий между группами $C \equiv N$ соседних макромолекул. В условиях получения катодной массы происходит сильная деструкция ПАН и его КПЗ с выделением иода (рис. 4, кривая 5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Климентова Л. П. // Электротехн. пром-сть. Сер. хим. и физ. источники тока. 1981. № 5. С. 13.
2. Kelly R. G., Maron P. Y., Poneleit K. M., Streinz C. C., Wagner Y. W. // J. Electrochem. Soc. 1987. V. 134. № 8. С. 403.
3. Yamamoto T., Hishinuma M., Osakada K., Yamamoto A. // Inorgan. Chim. Acta. 1983. V. 77. № 5. Р. 179.

Таблица 2

Спектральные и электрические характеристики катодных масс

Строение звена (ко)полимера	(Со)полимер	Положение низкочастотной полосы перехода $I_1 \rightarrow I_2$ $\nu \cdot 10^{-3}$, см^{-1}	Интенсивность $v_2 (34-35) \cdot 10^3$ см^{-1} в ЭСДО (ко)полимеров	Энергия активации E , кДж/моль (полосы, в см^{-1})	Температурный интервал, К	Удельная электрическая проводимость $\times 10$ при 310 К, $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$\sim [~\text{CH}-\text{CH}_2]_n$ 	ПВП	14	1,9	124,3 (10 390)	323-363	0,95
$\sim [\text{CH}-\text{CH}_2]_n \sim [\sim \text{CH}-\text{CH}_2]_m \sim$ 	ПВП - ПТТЭ	12	1,2	103 (8610)	343-363	0,44
$\sim [\text{CH}-\text{CH}_2]_n \sim [\sim \text{C}(\text{CH}_2)_m \sim$ 	ПВП - ПЭМА	11,8	2,3	87 (7270)	343-363	2,5
$\sim [\sim \text{CH}-\text{CH}_2]_n \sim [\text{CH}-\text{CH}_2]_m \sim$ 	ПВП - АН	14,4	-	58,7 (4910)	343-363	0,12
$\sim [\sim \text{CH} \sim]_n \sim$ 	ПАН	13,6	-	-	-	$0,1 \cdot 10^{-6}$

4. Умамото Т., Зама М., Умамото А. // Chem. Letters. 1984. № 9. Р. 1577.
5. Крейцберг В. Н., Петров А. Н., Кукушкина Н. Д., Соколов А. Е., Ершов А. А., Цайлингольд В. Л. Черкассы, 1987, 10 с.-Деп. в ОНИИХЭХИМ 16.12.87, № 1349-хп-87.
6. Крейцберг В. Н., Петров А. Н., Сапунов Е. А., Ершов А. А., Соколов А. Е. // Основной органический синтез и нефтехимия. Вып. 22. Ярославль, 1986. С. 86.
7. Андреева О. А., Буркова Л. А., Платонова Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2536.
8. Oza A. T. // Thin Solid Films. 1986. V. 142. № 2. P. 153.
9. Калниш К. К., Любимова Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 200.
10. Haque J., Wood Y. L. // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23. № 9. P. 2523.
11. Cook D. // Canad. J. Chem. 1961. V. 39. № 10. P. 2009.
12. Aronson S., Wilensky S. B. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1988. V. 26. № 4. P. 1259.
13. Герасимов С. Б., Згонник В. Н., Никольский В. А., Сергеева Т. М. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. С. 1104.
14. Аргуманян А. М., Арутюнян И. Л., Маттишян А. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2372.

Научно-производственное
объединение «Ярсинтер»

Поступила в редакцию
14.10.89

N. N. Rzhevskaya, A. Ye. Sokolov, N. M. Rodionova,
V. L. Tsailingol'd, A. N. Petrov, V. N. Kreitsberg

**SPECTRAL STUDY OF CHARGE-TRANSFER COMPLEXES
WITH POLYIODIDE CHAINS**

S u m m a r y

IR-spectra and electronic spectra of diffusional reflection of solid complexes of iodine with PAN, polyvinylpyridine and some copolymers of 2-vinylpyridine with nitrogen- and sulfur-containing monomers have been studied. Under mechanical mixing for the ratio polymer : I₂=1 : 10 the «external» charge-transfer complexes are shown to be formed transiting in «internal» ones in conditions of catode masses obtaining (423 K, 2 h). The structure and composition of cationic and anionic components of «internal» charge-transfer complexes are discussed. The activation energies of complex formation and specific electrical conductivity of catode masses have been determined by conductometry method.