

УДК 541.(64+49):539.2

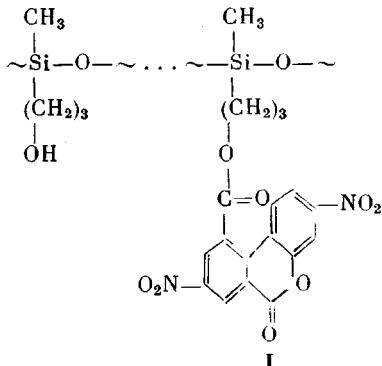
© 1991 г. А. В. Ткачев, В. А. Тверской, В. П. Зубов

**СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА**

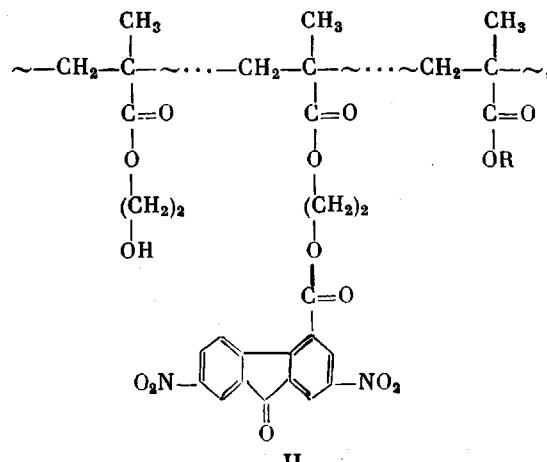
Изучены комплексы с переносом заряда полисилоксанов и полиметакрилатов, содержащих π -электроноакцепторные группы, с карбазолами, содержащими полимерами. Показано, что во всех случаях образуются комплексы состава 1 : 1, их стабильность определяется структурой цепи макромолекулы, содержанием в ней акцепторных групп, концентрацией и структурой экранирующих групп. Проведено сравнение с комплексами модельных низкомолекулярных соединений.

В настоящее время опубликовано большое число работ, посвященных рассмотрению комплексов с переносом заряда (КПЗ) полимерных π -электронодоноров (Δ) с низкомолекулярными π -электроноакцепторами (A) [1], и лишь в единичных работах [2, 3] рассмотрены КПЗ с участием полимерных A . Отличие свойств полимерных Δ - A систем от их низкомолекулярных аналогов обусловлено не только возможностью кооперативного взаимодействия π -электронов Δ - и A -групп вдоль полимерной цепи, которое усиливается при структурном соответствии взаимодействующих макромолекул, увеличении их степени полимеризации и в ряде случаев приводит даже к образованию термически обратимо спаренных систем [3], но и тем, что в полимерных КПЗ один или оба взаимодействующих компонента связаны с макромолекулой, что ограничивает способы их взаимного расположения, изменяет локальную концентрацию и т. д. Поэтому существенное влияние на свойства КПЗ оказывает структура макромолекулы, определяющая ее гибкость и конформацию, наличие групп, экранирующих Δ (A)-группы, стерические препятствия образованию КПЗ.

Нами рассмотрено влияние названных факторов на константу устойчивости (K_y) КПЗ динитродибензопирапонсодержащих полисилоксанов



и динитрофлуоренонсодержащих полиметакрилатов



где R=CH₃, *n*-C₄H₉, *n*-C₁₀H₂₁, с поли-N-винилкарбазолом (ПВК) и поли-N-эпоксипропилкарбазолом (ПЭПК), и их отличия от соответствующих модельных низкомолекулярных комплексов.

2,7-Динитрофлуорен-9-он-4-карбоновую кислоту (ДНФК) синтезировали по методике [4], а 3,8-динитро-6Н-дibenzo-[*b*, *d*]-пиран-6-он-4-карбоновую кислоту (ДНПК) – окислением ДНФК перекисью водорода в концентрированной серной кислоте. Хлорангидриды этих кислот получали взаимодействием с тионилхлоридом. Сополимеризацию 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) с алкилметакрилатами проводили в метаноле при 70° в присутствии инициатора персульфата аммония. ГЭМА, свободный от примеси диметакрилат этиленгликоля, синтезировали из этиленхлоридрина и калийметакрилата аналогично методике [5].

Сополимеры структуры I и II получали ацилированием поли(γ-гидроксипропил)-метилсилоксана и сополимеров ГЭМА с метил- (ММА), бутил- (БМА) и децилметакрилатами (ДМА), хлорангидридами ДНПК и ДНФК аналогично работе [3]. \bar{M}_n ацилированных полисилоксанов – 3·10³, а ацилированных полиметакрилатов – (2,7–4,9)·10⁴. Содержание А-групп в синтезированных сополимерах определяли по данным элементного анализа и УФ-спектроскопии. (2,7-Динитрофлуорен-9-он-4-карбокси)этилметакрилат (ФЭМА) получали взаимодействием ГЭМА с хлорангидридом ДНФК в присутствии пиридина. Полимеризацию ФЭМА проводили в ДМФА при 70° в присутствии инициатора ДАК (1%). ПВК и ПЭПК очищали на хроматографической колонке, элюент – бензоль. \bar{M}_n равны 4,7·10³ и 2,7·10³ соответственно. КПЗ определяли по методу Бенеши–Гильдебранда [6] при концентрации А-групп 2–4 ммоль/л и переменной концентрации Д-групп, так что мольное отношение Д- и А-групп изменялось в диапазоне 10–100. При определении оптической плотности КПЗ делали поправку на индивидуальное поглощение компонентов комплекса. Выделение полосы переноса заряда комплекса проводили методом четырех кювет. При снятии спектров использовали только свежеприготовленные растворы компонентов в ТГФ при 25°. Спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

Из рис. 1 видно, что в электронных спектрах поглощения растворов смеси низкомолекулярных модельных N-этилкарбазола (ЭК) и *n*-пропиловых эфиров ДНПК и ДНФК появляются новые полосы с максимумами $\lambda_{\max}=410$ и 420 нм соответственно, относящиеся к полосе переноса заряда. Эти электронные спектры по форме и положению максимумов полностью идентичны спектрам смеси полимерного А с низкомолекулярным или полимерным Д. Образование слабых межмолекулярных КПЗ подтверждается характерным отклонением от линейной зависимости оптической плотности раствора смеси Д и А от суммарной концентрации в нем Д- и А-групп. Как в растворе, так и в конденсированной фазе – твердых пленках из смеси Д- и А-полимеров, КПЗ имеют состав 1:1. Для растворов это было подтверждено линейной зависимостью в координатах уравнения Бенеши – Гильдебранда [6], для пленок – методом Остромысленского – Жоба: максимальную оптическую плотность в области полос переноса заряда имеет смесь полимеров с эквимольным соотношением Д- и А-групп, как это показано на рис. 2 для пленок переменного состава из смесей ПЭПК с ПФЭМА.

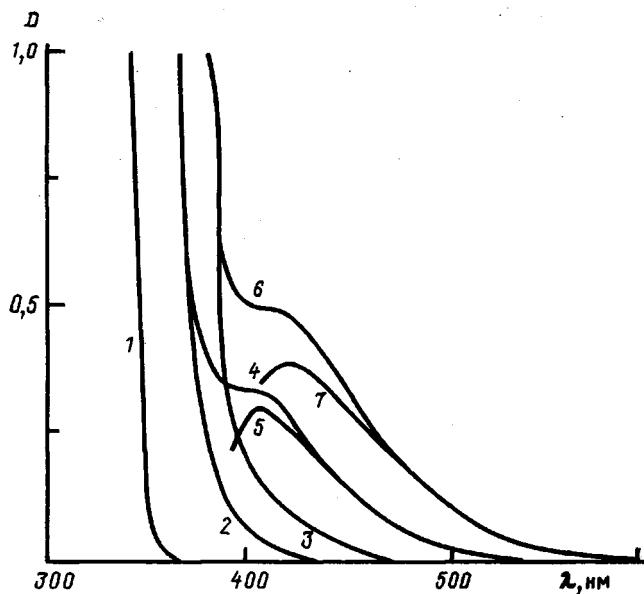


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов: 1 – ЭК (0,40 моль/л), 2 – η -пропиловый эфир ДНПК (0,004 моль/л), 3 – η -пропиловый эфир ДНФК (0,002 моль/л), 4 – смесь ЭК (0,4 моль/л) с η -пропиловым эфиром ДНПК (0,004 моль/л), 5 – полоса переноса заряда комплекса ЭК с η -пропиловым эфиром ДНПК, 6 – смесь ЭК (0,12 моль/л) с η -пропиловым эфиром ДНФК (0,002 моль/л), 7 – полоса переноса заряда комплекса ЭК с η -пропиловым эфиром ДНФК

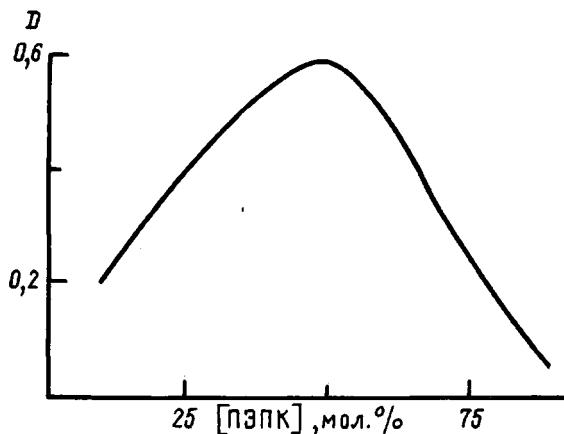


Рис. 2. Оптическая плотность пленок переменного состава ПЭПК – ПФЭМА

Причиной отмеченного выше отсутствия батохромного сдвига полосы переноса заряда у межмолекулярных полимерных КПЗ относительно низкомолекулярных могут быть как низкие молекулярные массы полисилоксанов I [3, 7], так и большое расстояние между А-группами в полиметакрилатах II, вследствие чего отсутствует резонансное взаимодействие между А-группами и нет выигрыша от расположения А-групп вблизи двух Д-групп [3, 8].

В то же время в исследуемых полимерных системах (таблица) отчетливо проявляются полимерные эффекты, что находит свое отражение в увеличении или уменьшении величины K , КПЗ, образованных модельными соединениями. Переменное содержание А-групп в сополимерах I и II, удаленность этих групп от цепи макромолекулы, обладающей в слу-

**Значения K_y π-электроноакцепторных сополимеров с ЭК, ПВК и ПЭПК
(ТГФ, 25°)**

Акцептор	Алкилметакрилат	Содержание звеньев в сополимере, мол. %		K_y , л/моль		
		А	алкилметакрилат	ЭК	ПВК	ПЭПК
н-Пропиловый эфир ДНПК	—		—	0,74±0,10	0,10±0,05	0,40±0,05
Сополимер I	—	35	—	0,73±0,07	0,12±0,02	1,10±0,05
	—	50	—	0,73±0,05	0,23±0,02	1,10±0,05
н-Пропиловый эфир ДНФК			—	1,75±0,05	0,70±0,10	1,20±0,05
Сополимер II	MMA	24	74	1,40±0,05	0,60±0,10	Выделение КПЗ
	BMA	24	76	1,30±0,05	0,40±0,05	
	DMA	23	77	1,20±0,05	0,30±0,05	
	MMA	44	45	1,70±0,05	0,70±0,10	
	BMA	48	50	1,80±0,05	0,60±0,05	
	DMA	44	56	1,76±0,10	0,40±0,05	

чае полисилоксанов и полиметакрилатов различной гибкостью и молекулярными массами, наличие в полиметакриатах экранирующих боковых групп, различающихся как размером, так и их содержанием,— все это позволяет в целом рассмотреть совокупность фактов, влияющих на изменение K_y межмолекулярных полимерных КПЗ.

В наибольшей степени увеличение K_y полимерных КПЗ связано с высокой локальной концентрацией Д- и А-групп по сравнению с низкомолекулярными аналогами. Поэтому в отсутствие значительных стерических препятствий — когда Д- и А-группы удалены от полимерной цепи на гибких спейсерах, наблюдается положительный полимерный эффект. Такая ситуация реализуется при взаимодействии сополимеров I и II с ПЭПК (таблица). В последнем случае происходит даже выделение из раствора твердой фазы, что связано с образованием большого количества межмолекулярных связей за счет комплексообразования. Причем в более полярном растворителе (ДМФА) этот осадок растворяется.

К увеличению локальной концентрации взаимодействующих групп приводит возрастание содержания А-групп в сополимерах. Так, при увеличении степени ацилирования как полисилоксанов I, так и полиметакрилатов II, K_y КПЗ с ПВК возрастает, хотя в последнем случае и остается ниже или не превышает величину K_y в комплексах модельных соединений. В данном случае увеличение K_y происходит на фоне отрицательного полимерного эффекта при переходе от низкомолекулярных модельных КПЗ к их полимерным аналогам [9], который в конечном счете определяется стерическими препятствиями образованию КПЗ при плотной упаковке Д- и А-групп вдоль цепи макромолекулы, экранирования их другими группами и т. д. Во всех случаях КПЗ с участием ПВК, имеющего плотную упаковку карбазолильных групп вдоль полимерной цепи, K_y ниже, чем в аналогичных низкомолекулярных КПЗ. При увеличении расстояния между карбазолильными группами, как в случае ПЭПК, K_y возрастает.

В случае сополимеров II значительное влияние на величину K_y оказывают стерические препятствия, связанные с наличием объемных звеньев алкилметакрилата, затрудняющих выгодное для комплексообразования расположение Д- и А-групп. Из таблицы видно, что при высоком содержании в сополимерах II звеньев алкилметакрилата (74–77 мол. %) отрицательный полимерный эффект проявляется даже в случае КПЗ с ЭК, причем с увеличением длины алкильного радикала, т. е. при переходе от сополимеров с MMA к сополимерам с BMA и далее DMA, этот эффект возрастает.

Таким образом, стабильность полимерных КПЗ зависит от совокупности особенностей структуры полимерных доноров и акцепторов: содер-

жания взаимодействующих групп в полимере, их удаленности от основной полимерной цепи, экранирующих эффектов объемных заместителей в боковой цепи и т. д. При этом могут проявляться как положительные, так и отрицательные полимерные эффекты. С учетом изученных в настоящей работе фактов, влияющих на K_y КПЗ, появляется возможность направленного регулирования стабильности Д-А межмолекулярных полимерных КПЗ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Передереева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. И. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. № 5. С. 537.
2. Abe K., Haibara S., Itoch Y., Senon S. // Markomolek. Chem. 1985. В. 186. № 7. С. 1505.
3. Пашкин И. И., Тверской В. А., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1631.
4. Мигачев Г. И., Грехова Н. Г., Докунихин Н. С. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. № 11. С. 2360.
5. Бондарюк Ф. Н., Коршунов М. А., Колчина К. Н., Михлин В. С. // А. с. 331057 СССР // Б. И. 1972. № 9. С. 68.
6. Benesi H. A., Hildebrandt J. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. № 8. P. 2703.
7. Turner S. R. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 782.
8. Litt M. H., Summers I. W. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 6. P. 1359.
9. Tasuke S., Nagahara H. // Makromolek. Chem. 1980. В. 181. № 10. С. 2217.

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

Поступила в редакцию 18.12.89

A. V. Tkachev, V. A. Tverskoi, V. P. Zubov

STRUCTURAL EFFECTS IN FORMATION OF INTERMOLECULAR CHARGE-TRANSFER COMPLEXES

Summary

Charge-transfer complexes of polysiloxanes and polymethacrylates containing π -electroenoacceptor groups with carbazolyl-containing polymers have been studied. For all cases the complexes of the 1 : 1 composition are shown to be formed, their stability depends on the structure of the macromolecule chain, on the content of acceptor groups in it and on the concentration and structure of shielding groups. The comparison with complexes of model low-molecular compounds is made.