

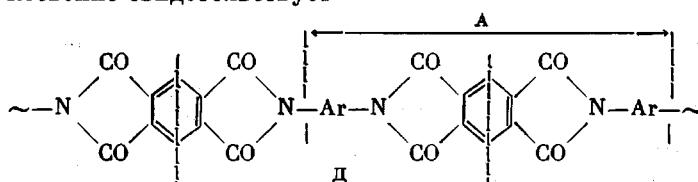
УДК 541.64 : 543.422.27

© 1991 г. Д. В. Пебалк, Б. В. Котов

СПЕКТРЫ ЭПР АНИОН-РАДИКАЛОВ КАРДОВЫХ ПОЛИИМИДОВ

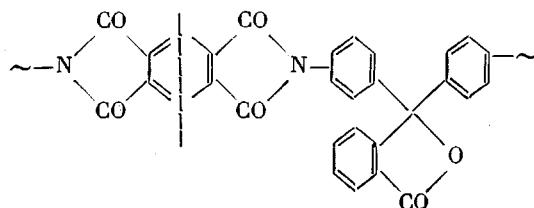
Проведен анализ сверхтонкой структуры спектров ЭПР электрохимически генерированных анион-радикалов кардовых ПИ и соответствующих модельных имидных соединений и установлено влияние химического строения полимерной цепи на распределение спиновой плотности. Показано, что спиновая плотность локализована в области дифенилдиимида фрагмента полимерной цепи независимо от химического строения остатка кардового диамина. В случае дифенилдиимида фрагментов, имеющих мостиковое строение, спиновая плотность делокализована по всему фрагменту, если электроноакцепторная мостиковая группа содержит кратные связи; при наличии электронодонорных мостиковых групп спиновая плотность локализуется в одной фталимида группе этого фрагмента.

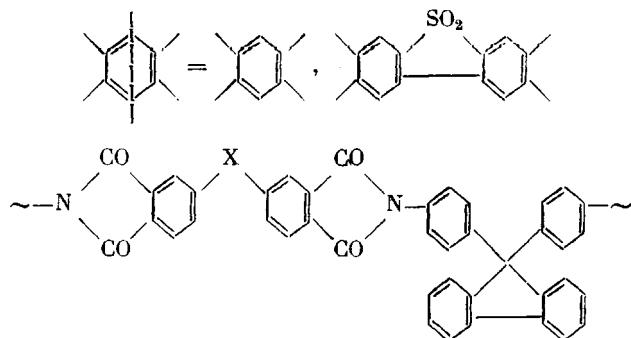
Окраска, фото- и полупроводниковые свойства ароматических ПИ связаны с донорно-акцепторным взаимодействием звеньев макромолекул [1] и определяются особенностями строения их граничных молекулярных орбиталей. Электроноакцепторные свойства полимеров, как следует из результатов работ [2–4], обусловлены наличием в их структуре N,N'-диарилдиимида фрагментов (A) и практически не зависят от химического строения N,N'-ариленбисфталимида фрагмента (D) полимерной цепи, что косвенно свидетельствует



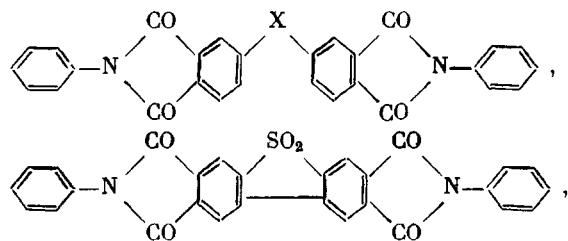
о локализованном характере низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО) ПИ; с этим также согласуются результаты квантово-химического расчета [5]. Для экспериментальной проверки этого предположения и исследования строения НВМО в настоящей работе методом ЭПР были изучены полученные методом электрохимического генерирования анион-радикалы кардовых ПИ на основе 3,3-бис-(*n*-аминофенил)фталида (I) или анилинфталеина и 9,9-бис-(*n*-аминофенил)флуорена (II) или анилинфлуорена, а также ряд N,N'-дифенилдиимидов ароматических тетракарбоновых кислот, моделирующих диарилдиимида фрагмент полимерной цепи. Исследование анион-радикалов кардовых ПИ представляет и самостоятельный интерес как для интерпретации данных по фотопроводимости ПИ [6], так и ввиду потенциальной возможности применения ПИ в качестве перспективных электрохромных материалов [7].

Анилинфталеин использовали для получения растворимых ПИ с диангидридами конденсированного строения; с анилинфлуореном получены





($X=-CO-$, $-SO_2-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$, $-Si(CH_3)_2-$) — растворимые ПИ с ароматическими диангидридами, содержащими мостиковые группы между фталангидридными группировками. В дальнейшем при обсуждении используют сокращенные обозначения ПИ, состоящие из двух цифр, первая из которых соответствует номеру остатка ароматического диангидрида в таблице, а вторая — диамину. В качестве модельных соединений были исследованы N,N'-дифенилдиимиды двух структур



где $X=-CO-$, $-SO_2-$, $-N=N-$, $-O-$, $-S-$, $-Si(CH_3)_2-$, а также пиromеллитимид ввиду его повышенной растворимости по сравнению с соответствующим N,N'-дифенилдиимидом.

ПИ синтезировали путем конденсации ароматических диангидридов с карбодиимирами в амидном растворителе с последующей циклизацией полиамидокислоты смесью уксусного ангидрида и пиридина; вязкость 0,5%-ных растворов ПИ при комнатной температуре в N,N-диметилакетамиде составляла ~1 дL/g. N,N'-дифенилдиимиды получали конденсацией анилина и диангидрида в среде N-метилпирролидона (МП) или уксусной кислоты. Пиromеллитимид синтезировали из мочевины и пиromеллитового диангидрида в ледяной уксусной кислоте с последующей перекристаллизацией из МП, промывкой эфирем и сушкой в вакууме при 100°.

Анион-радикалы получали электрохимическим восстановлением в соответствии с результатами предварительного полярографического исследования [2–4] в среде сухого ДМФА; концентрация исследованных соединений и поддерживающего электролита — тетрабутиламмоний перхлората составляла соответственно $1 \cdot 10^{-3}$ и 0,1 моль/л. Спектры ЭПР исследовали на радиоспектрометре РА-100.

При электрохимическом восстановлении N,N'-дифенилдиимидов пиromеллитовой и дibenзотиофендиоксидететракарбоновой кислот и высокорасстворимых из-за наличия в полимерной цепи бисфенилфталидной группировкой карбодиимидов, синтезированных из диангидридов этих кислот и анилинфталеина, были получены интенсивные и хорошо разрешенные спектры ЭПР анион-радикалов. Спектр ЭПР анион-радикала ПИ 1-1 (рис. 1, а) состоит из 11 компонент и легко интерпретируется как результат сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными атомами N и двумя протонами ароматического кольца (таблица). Этот спектр полностью идентичен спектру ЭПР анион-радикала пиromеллитимида, который приведен для сравнения на рис. 1, б. Константы СТС анион-радикалов как ПИ, так и модельного соединения довольно близко совпадают со значениями констант, установленными при исследовании спектров ЭПР химически восстановленного N,N'-дифенилдиимida пиromеллитовой кислоты в среде ДМФА и равными $a_N=0,1$ мТл и $a_H=0,05$ мТл [8].

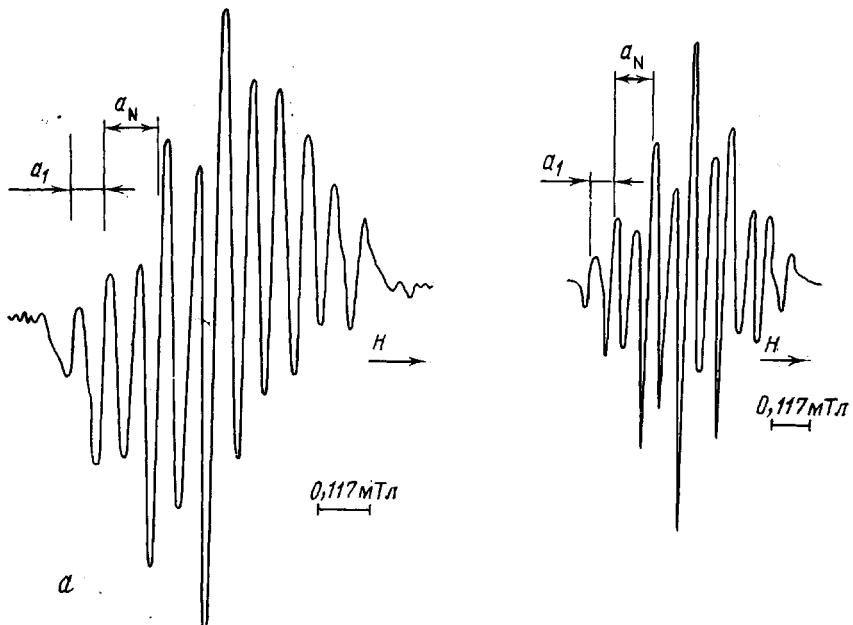


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР анион-радикала кардового полипиромеллитимида 1-І (а) и пиромеллитимида (б)

Рис. 2. Спектр ЭПР анион-радикала кардового ПИ на основе диангидрида дифенилдиоксид-2,3,6,7-тетракарбоновой кислоты

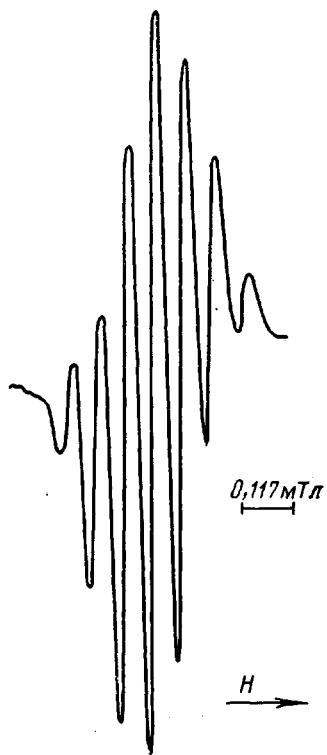


Рис. 2

Спектр анион-радикала ПИ 2-І совпадает со спектром анион-радикала соответствующего модельного соединения. Спектры этих соединений (таблица, рис. 2) представляют собой семь равноотстоящих компонент с соотношением относительных интенсивностей $1 : 4 : 8 : 10,5 : \dots$ и их суммой ~ 36 , что возможно, если константы СТС на двух атомах N и двух атомах H равны. Полученные результаты по исследованию ПИ этого типа и соответствующих модельных соединений хорошо согласуются с уста-

Характеристики спектров ЭПР анион-радикалов карбовых ПИ и N,N'-дифенилдинимидов

Ост- ток, №	Исходный диангидрид (ДА) аромати- ческой тетракарбоновой кислоты	Характер расцепления	Константа СТС(мТл)·10			Характер расцепления	Константа СТС(мТл)·10		
			a_1	a_2	a_N		a_1	a_2	a_N
			карбовый ПИ				N,N'-дифенилдинимид		
1	Пиромеллитовый ДА	$3_H \cdot 5_N$	0,68		1,33	$3_H \cdot 5_N$	0,72 (0,5)*		1,27 (1,0)
2	Дибензотиофен-9,9-диоксид-2,3,6,7-тет- ракарбоновый ДА	$3_H \cdot 5_N$	0,71		0,71	$3_H \cdot 5_N$	0,68		0,68
3	Бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоновый ДА	Спектр плохо разрешен Расстояние между компонентами 0,65				$3_H \cdot 3_H \cdot 5_N$	2,11	0,22	0,61
4	Дифенилсульфон-3,3',4,4'-тетракарбо- новый ДА	$3_H \cdot 5_N$	1,92		0,96	$3_H \cdot 5_N$	1,92		0,96
5	Азобензол-3,3',4,4'-тетракарбоновый ДА	$5_H \cdot 5_N$	2,10		4,20	$5_H \cdot 5_N \cdot 3_N$	2,36	4,11	0,14
6	Диметилдифенилсилан-3,3',4,4'-тетра- карбоновый ДА	$3_H \cdot 3_H \cdot 3_N$	1,31	2,62	1,31	$3_H \cdot 3_H \cdot 3_N$	1,33	2,66	1,33
7	Дифенилоксид-3,3',4,4'-тетракарбо- новый ДА	$3_H \cdot 3_H \cdot 3_N$	1,38	2,76	1,38	$3_H \cdot 3_H \cdot 3_N$	1,44	2,88	1,44
8	Дифенилсульфид-3,3',4,4'-тетракарбо- новый ДА	$3_H \cdot 3_H \cdot 3_N$	1,35	2,70	1,35	$2_H \cdot 2_H \cdot 3_N$	1,75	4,17	1,23 **

* В скобках указаны константы СТС N,N'-дифенилпиромеллитимида [8].

** Приведены константы и характер спектра продуктов электролиза.

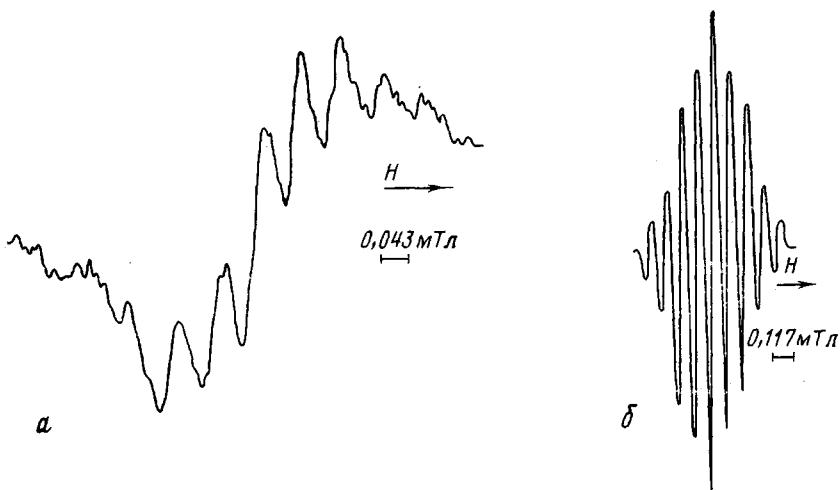


Рис. 3. Спектры ЭПР анион-радикала карбового ПИ на основе диангидрида дифенилсульфона-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты 4-II (а) и соответствующего дифенилдиимида (б)

новленной в работах [2, 9] высокой электроноакцепторной способностью этих соединений.

Из анализа спектров ПИ 1-І и 2-І и соответствующих модельных соединений вытекает, что неспаренный электрон делокализован в области диарилдиимидных фрагментов ПИ-цепи, которые практически не взаимодействуют друг с другом.

Для анион-радикалов ПИ на основе анилинфлуорена и диангидридов с мостиковыми группами, содержащими кратные связи $X=-CO-$, $-SO_2-$, $-N=N-$, были получены спектры с недостаточно разрешенной СТС (таблица), несмотря на их относительно высокое средство к электрону [2, 9], что, по-видимому, связано с увеличением жесткости полимерной цепи и уменьшением степени свободы вращения диарилдиимидных фрагментов. В то же время для соответствующих модельных дифенилдиимидов были получены разрешенные спектры ЭПР, константы СТС которых приведены в таблице. СТС спектра анион-радикала с $X=-CO-$ обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с атомами обоих фталimidных фрагментов молекулы. Характер спектра (таблица) соответствует основному триплету от двух равноценных протонов, далее каждая линия расщепляется на квинтет от двух эквивалентных атомов N, линии которого в свою очередь расщепляются на триплет от двух других эквивалентных протонов.

В спектре анион-радикала дифенилдиимида при $X=-SO_2-$ наблюдается девять равноотстоящих компонент с соотношением интенсивностей $1:2:5:6:7.5:\dots$ и их суммой ~ 36 . Такая структура спектра возможна при условии, что константа СТС двух равноценных протонов в 2 раза больше константы атомов N. На рис. 3 приведены спектры ЭПР анион-радикалов карбового ПИ и дифенилдиимида при $X=-SO_2-$, из которого видно, что несмотря на значительно худшее разрешение в случае полимера основная структура спектра сохраняется (таблица). Несколько лучшее разрешение наблюдается в спектре анион-радикала ПИ при $X=-N=N-$, который совпадает со спектром соответствующего модельного N,N'-дифенилдиимида. Спектры ЭПР этих анион-радикалов могут быть интерпретированы как результат расщепления на двух эквивалентных атомах N и двух группах протонов. Однако значения a_N превосходят значения азотных констант рассмотренных выше соединений в ~ 4 раза, что позволяет предположить, что расщепление в этом случае связано с атомами N азо-группы. Константы СТС протонов для этих анион-радикалов также больше по величине соответствующих констант в спектрах анион-радикалов при $X=-CO-$ или $-SO_2-$, что по сравнению с ними указывает на

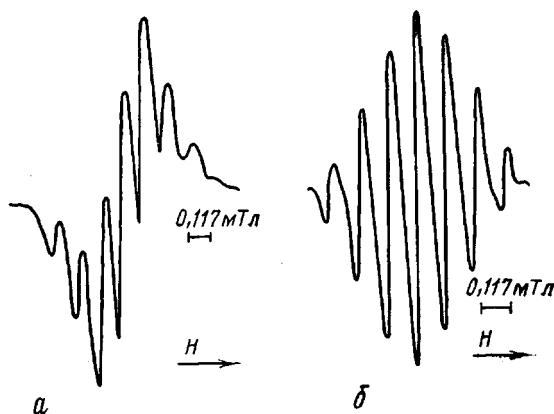


Рис. 4. Спектры ЭПР анион-радикалов карбового ПИ на основе диангидрида диметилдифенилсилан-3,3',4,4'-тетракарбоновой кислоты 6-II (а) и соответствующего дифенилдиимида (б)

перераспределение спиновой плотности из области имидных циклов в область ароматических ядер.

Из исследования спектров ЭПР анион-радикалов ПИ и N,N'-дифенилдиимидов, содержащих электроноакцепторные мостиковые группировки с кратными связями между фталимидными фрагментами одного звена (молекулы), видно, что неспаренный электрон делокализован между ними, однако область его делокализации не распространяется на другие звенья.

Спектры ЭПР анион-радикалов ПИ на основе анилинфлуорена и диангидридов с электронодонорными мостиковыми группами с $X=-O-$, $-S-$, $-Si(CH_3)_2-$ и соответствующих модельных соединений существенно отличаются по своему характеру от рассмотренных выше. При исследовании модельных дифенилдиимидов было установлено, что наиболее стабильным является анион-радикал с диметилсилильной мостиковой группой. Спектр этого анион-радикала состоит из семи равноотстоящих компонент с соотношением интенсивностей равным $1:2,8:5:6:\dots$ и суммой компонент ~ 24 . Такое распределение компонент спектра возможно, если константы СТС двух протонов и атомов N равны, а константа СТС одного протона в 2 раза больше. Из этого следует, что в отличие от рассмотренных выше соединений неспаренный электрон локализуется в одном фталимидном фрагменте.

Анион-радикал дифенилдиимида с $X=-O-$ менее стабилен, и вид его спектра, сходный со спектром анион-радикала с диметилсилильной группой, легко видоизменяется при увеличении напряжения, даже незначительно превышающего область потенциалов, соответствующих площадке предельного тока первой волны полярографического восстановления. Получить анион-радикал дифенилдиимида с $X=-S-$ не удается несмотря на попытки варьирования условий восстановления (растворитель, понижение температуры). В этом случае спектр полученного радикала имеет дублетный характер, отражающий результат сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с двумя неэквивалентными протонами и одним атомом N. Спектр с аналогичной структурой, но несколько другими константами СТС наблюдается при электролизе дифенилдиимида с $X=-O-$ при повышенных напряжениях, что позволяет отнести наблюдаемый спектр к вторичным продуктам. В отличие от низкомолекулярных модельных соединений анион-радикалы ПИ с аналогичными мостиковыми группами значительно более стабильны и имеют одинаковую структуру, совпадающую со структурой спектра анион-радикала N,N'-дифенилдиимида при $X=-Si(CH_3)_2-$ (таблица). На рис. 4 для сравнения приведены спектры ЭПР анион-радикалов полиимида 6-II и соответствующего дифенилдиимида ($X=-Si(CH_3)_2-$). Константы СТС в анион-радикалах ПИ этой группы сравнительно мало изменяются и определяются в основ-

ном фталимидным фрагментом, при этом влияние мостиковой группы сравнительно невелико.

Таким образом, в анион-радикалах ПИ на основе анилинфлуорене и диангидридов с электронодонорными мостиковыми группами, не содержащими кратных связей, и модельных N,N'-дифенилдиимида плотность неспаренного электрона полностью локализуется в области одной фталимидной группы; с этим согласуется низкое сродство к электрону этих соединений [2, 9].

Из исследования спектров ЭПР анион-радикалов ПИ кардового строения и модельных N,N'-дифенилдиимида следует, что неспаренный электрон локализуется в области N,N'-диарилдиимида фрагмента полимерной цепи. При этом делокализация неспаренного электрона в пределах этого фрагмента наблюдается в том случае, если он имеет конденсированное строение или его фталимидные группы соединены электроноакцепторными мостиковыми группами с кратными связями; в том случае, когда фталимидные группы соединены электронодонорными мостиковыми группами, не содержащими кратных связей, неспаренный электрон локализуется в одной фталимидной группе. Таким образом, выводы, полученные при исследовании электроноакцепторных свойств и анион-радикалов ПИ, хорошо согласуются друг с другом и указывают на локализацию НВМО в N,N'-диарилдиимида фрагменте полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Праведников А. Н., Котов Б. В., Пебалк Д. В. // Физическая химия. Современные проблемы/Под ред. Колотыркина Я. М. М., 1987. С. 165.
2. Пебалк Д. В., Спасибин Ю. Л., Котов Б. В., Выгодский Я. С., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
3. Пебалк Д. В., Котов Б. В., Праведников А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 2. С. 313.
4. Пебалк Д. В., Котов Б. В., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1170.
5. Bredas J. L., Clarke T. C. // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. № 1. P. 253.
6. Freilich S. C. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 5. P. 973.
7. Viehbeck A., Goldberg M. J., Kovac C. A. // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. № 5. P. 1460.
8. Haushalter R. C., Krause L. J. // Polyimides: Synthesis, Characterization, Applications. V. 2/Ed. by Mittal K. L. N. Y.; L., 1984. P. 735.
9. Ламская Е. В., Пебалк Д. В., Котов Б. В., Выгодский Я. С., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 288.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21.12.90

D. V. Pebalk, B. V. Kotov ESR SPECTRA OF ANION-RADICALS OF CARD POLYIMIDES

Summary

Superfine structure of ESR spectra of electrochemically generated anion-radicals of card PI and corresponding model imide compounds has been analysed. Influence of the chemical structure of the polymer chain on the distribution of the spin density localized in the region of the diphenyldiimide fragment of the polymer chain independently on the chemical structure of the card diimine residue is shown. For the bridge-like structure of the diphenyldiimide fragments the spin density is delocalized along all the fragment if the electronoacceptor bridge group contains the multiple bonds; for the electronodonor bridge groups the spin density is localized on the one phthalimide group of this fragment.