

В. Ф. ИВАНОВ, А. Д. ГРИШИНА, А. Ф. ЛУНИН,
академик АН БССР Я. М. ПАУШКИН

**ПРИРОДА ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ В НЕКОТОРЫХ
ПОЛИНИТРИЛАХ**

Настоящая работа посвящена выяснению природы парамагнитных центров (п.м.ц.) в полинитрилах, синтезированных на основе амидов или аммонийных солей карбоновых кислот.

Парамагнетизм полисопряженных систем может быть обусловлен разрывными связями, (¹, ²), носителями тока (¹⁻³) триплетным возбуждением и стабилизацией неспаренных спинов за счет обменных взаимодействий (⁴, ⁵). В некоторых случаях наблюдаемые п.м.ц., по-видимому, являются ион-радикалами, т. е. продуктами донорно-акцепторных взаимодействий (⁶, ⁷). В общем природа п.м.ц. в полисопряженных системах определяется природой вещества, а также условиями его обработки (главным образом температурой).

В рассмотренных полинитрилах определенная информация о природе п.м.ц. была получена на основании изучения как характера зависимости концентрации п.м.ц. от температуры измерения, так и связи этой зависимости со структурой, которая во многом определяется температурой синтеза. Синтез полинитрилов проводится в автоклаве в вакууме при различных температурах в интервале 300—500° С в присутствии водоотнимающих агентов в течение 5 час. (⁸).

Во всех полученных таким способом образцах обнаружен сигнал э.п.р., представляющий собой одиночную симметричную линию с *g*-фактором, близким к *g*-фактору свободного электрона. Было установлено, что основные характеристики сигнала (ширина и интенсивность) зависят от степени вакуумирования образцов перед измерениями. По мере увеличения времени и повышения температуры вакуумирования образцов ширина линии

Таблица 1

Концентрация п.м.ц. *R* (1/г) и ширина линий ΔH_{\max} при -196° и $+20^\circ$ С
в зависимости от температуры синтеза полинитрилов

Полимер	Строение звена	Т-ра синтеза, °С	<i>R</i> · 10 ⁻¹⁸		ΔH_{\max} , э	
			при -196° С		при 20° С	
Полибензонитрил	$\begin{array}{c} -C=N- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	300	4,9	12,3	9,3	10,1
		450	2,0	6,1	7,1	6,1
		500	2,3	5,3	5,2	5,3
Полиацетонитрил	$\begin{array}{c} -C=N- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	300	2,6	10	8,4	8,8
		400	2,0	4,5	7,0	3,0
		450	3,5	2,1	4,4	2,1
Полицианфениламид	$\begin{array}{c} -C=N- \\ \\ \text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	350	3,1	10	18	8,2
		400	13	6,5	7,0	5,6

во всех случаях уменьшается, а интенсивность в разных образцах меняется по-разному. Обе характеристики достигают постоянного значения после примерно десятичасового откачивания при температуре на $100-120^\circ\text{C}$ ниже температуры синтеза и при вакууме $10^{-5}-10^{-6}$ тор. Учитывая это обстоятельство при подготовке образцов к измерениям, их вакуумирование в указанных условиях продолжалось 16 час. Перед отпайванием в ампулы напускали гелий для улучшения теплового контакта.

В таких образцах были определены концентрации п.м.ц., ширина и форма линий (табл. 1), а также изучен характер насыщения. По мере повышения температуры синтеза постепенно уменьшается ширина линий, ее

Т а б л и ц а 2

Тангенс угла наклона ($\text{tg } \alpha$)
зависимости $\lg R = f(1/T)$
для полинитрилов с различными
температурами синтеза

Полимер	Т-ра синтеза, °C	$\text{tg } \alpha$
Полибензонитрил	300	+0,12
	450	-0,18
	500	-0,24
Полиацетонитрил	300	+0,10
	400	-0,16
	450	-0,24
Полицианфенил-амид	350	+0,22
	400	-0,10

форма переходит от смешанной (лоренцова в центре, гауссова на краях) к чисто лоренцовой и сплывается насыщение, что свидетельствует о соответствующем усилении обменных взаимодействий. Зависимость концентрации п.м.ц. от температуры измерения приведена на рис. 1. Нами впервые установлено, что концентрация п.м.ц. возрастает при повышении температуры измерения, если температура синтеза составляет $300-350^\circ$, но убывает, если образцы были синтезированы при $400-500^\circ$. Соответствующие величины тангенса угла наклона ($\text{tg } \alpha$) линейной зависимости $\lg R = f(1/T)$ приведены в табл. 2.

При температурах ниже 0° приведенные на рис. 1 линейные зависимости сменяются нелинейными, при этом абсолютная величина $\frac{\partial \lg [R]}{\partial (1/T)}$

постепенно убывает по мере снижения температуры.

Для выяснения природы п.м.ц. и объяснения наблюдаемых закономерностей необходимо сравнить полученные результаты с данными электрических измерений. Из этих данных (⁹) следует, что в рассматриваемых полинитрилах носителями тока являются электроны, концентрация которых на 6-7 порядков ниже концентрации п.м.ц., таким образом, наблюдаемые парамагнитные центры нельзя отождествить с носителями тока.

Если предположить, что парамагнитными центрами являются разорванные связи, то уменьшение концентрации п.м.ц. можно было бы объяснить температурным переходом электронов из валентной зоны на уровень радикалов (¹⁰), приводящим к спариванию спинов. Однако такое предположение также требует сравнимой концентрации п.м.ц. и носителей тока и следовательно, не может быть принято.

К рассматриваемым системам трудно применить и представления о триплетном возбуждении сопряженных связей (⁴, ⁵), так как они не предусматривают случая уменьшения концентрации п.м.ц. с ростом температуры измерения.

Обнаруженные закономерности температурного хода концентрации п.м.ц. в полинитрилах можно объяснить только исходя из представления о существовании в них комплексов с переносом заряда (к.п.з). Можно отметить, что для к.п.з. снижение концентрации п.м.ц. при повышении температуры измерения было предсказано Коммандером (¹¹).

Известно, что по мере развития областей полисопряжения потенциал понижения падает одновременно с возрастанием сродства к электрону (¹²). При достаточно большой величине областей сопряжения создаются условия, благоприятные для образования к.п.з. п-п-типа. В этом случае, согласно представлениям Малликена (¹³) на кривой зависимости потенциаль-

ной энергии основного состояния W_N от обобщенного параметра Q (рис. 2) возможно существование двух минимумов, отвечающих состояниям с различной степенью ионности. Как видно из сопоставления схем, приведенных на рисунке, взаимное положение минимумов может быть различным и зависит в основном от взаимного положения ионного и нейтрального уровней W_1 и W_0 . Энергия ионного состояния определяется выражением

$$W_1 = I_D - E_A - C \quad (1)$$

и, как следует из этой формулы, снижается с уменьшением разности между потенциалом ионизации донора I_D и сродством к электрону акцептора E_A (здесь C — член, включающий энергию кулоновского взаимодействия, поляризации и т. п.).

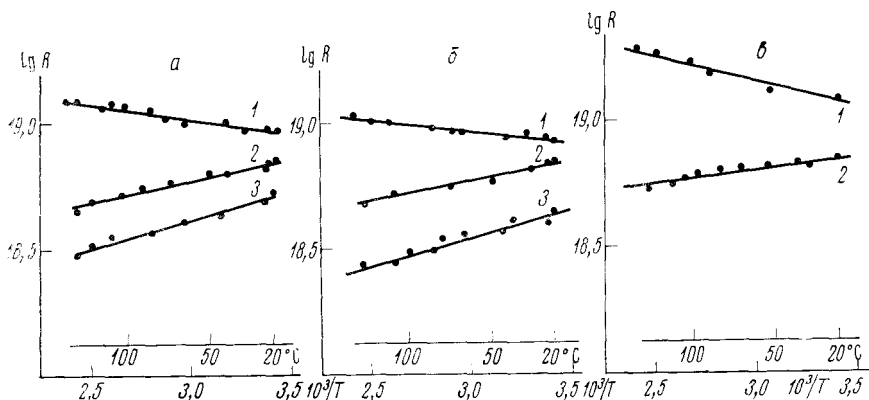


Рис. 1. Зависимость концентрации п.м.ц. ($\lg R$) в полинитрилах от температуры: а — полибензонитрил: 1 — 300°; 2 — 450°; 3 — 500°; б — полиацетонитрил: 1 — 300°; 2 — 400°; 3 — 450°; в — полиацетифениламид: 1 — 350°; 2 — 400° С

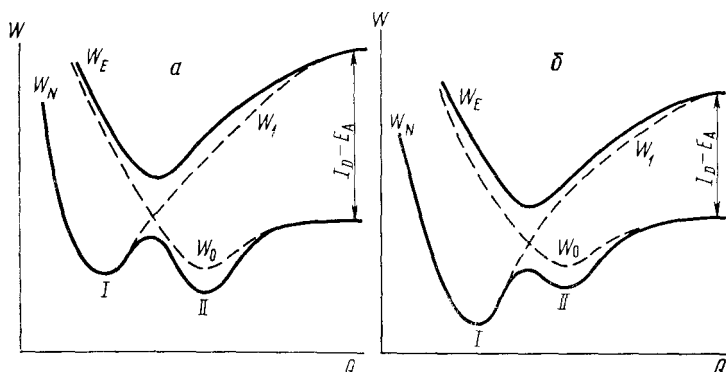


Рис. 2. Энергетическая схема для полинитрилов, отвечающих температурам синтеза 300° (а) и 500° (б)

Вклад ионного и нейтрального состояния в основное состояние комплекса в общем случае неодинаков. В каждом конкретном случае вклад того состояния больше, энергия которого ниже (¹⁴). В соответствии с этим отношение ионного вклада (b^2) к нейтральному (a^2) может быть представлено выражением

$$b^2/a^2 \approx (W_0 - W_N)/(W_1 - W_N). \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что вклад ионного состояния должен возрастать по мере уменьшения энергии W_1 .

В рассматриваемых полинитрилах закономерное изменение зависимости концентрации п.м.ц. от температуры измерения можно объяснить, предположив, что один из изображенных на рис. 2 минимумов потенциальной энергии отвечает полностью ионному состоянию (I), а второй — состоянию относительно малой степени ионности (II) и что спектр э.п.р. обусловлен ион-радикалами, соответствующими ионному состоянию системы (I). Повышение температуры синтеза полинитрилов приводит к развитию областей полисопряжения и вследствие этого к уменьшению разности $I_d - E_A$, т. е. к снижению уровня W_1 и постепенному переходу от состояния, изображенного на рис. 2а к состоянию, показанному на рис. 2б. Как видно из взаимного расположения минимумов потенциальной энергии, для первого случая повышение температуры измерения должно приводить к термическому переходу системы энергетически более выгодного состояния (II) в ионное состояние (I), т. е. повышению концентрации ион-радикалов. Это наблюдается для полинитрилов с температурами синтеза 300—350°. В случае, показанном на рис. 2б, повышение температуры измерения будет приводить к обратному процессу — уменьшению заселенности нижнего уровня за счет перехода системы в состояние с малой степенью ионности (II) и снижением концентрации ион-радикалов. Снижение концентрации п.м.ц. при повышении температуры наблюдается для высокотемпературных полинитрилов (рис. 1). Установленное на опыте возрастание обратного наклона при повышении температуры синтеза (табл. 2) можно объяснить дальнейшим уменьшением разности $I_d - E_A$, т. е. дальнейшим снижением положения минимума ионного состояния относительно положения второго минимума, отвечающего состоянию с малой степенью переноса.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
18 XII 1974

Институт нефтехимической и газовой промышленности
им. И. М. Губкина
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Бах, А. В. Ванников, А. Д. Гришина, Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников, М., 1971. ² А. С. Котосюнов, ДАН, т. 211, 893 (1973). ³ Р. М. Власова, А. В. Айрапетянц, ФТТ, т. 7, 3079 (1965). ⁴ М. Е. Дяткина, Я. К. Сыркин, Усп. хим., т. 16, 29 (1947). ⁵ А. А. Берлин, Г. А. Виноградов, А. А. Овчинников, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1398. ⁶ Б. В. Соловьев, Б. Г. Тарасов, Р. М. Асеева, Высокомолек. соед., т. А14, 2534 (1973). ⁷ Л. А. Бибкулатова, Автореф. канд. дисс., Алма-Ата, 1973. ⁸ Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова и др., Органические полимерные полупроводники, М., 1971. ⁹ А. Ф. Лукин, В. Г. Черных и др., ДАН, т. 197, 1366 (1971). ¹⁰ А. Д. Гришина, Н. А. Бах, Электрохимия, т. 8, 352 (1972). ¹¹ Дж. Командер, В сб: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, М., 1968. ¹² А. А. Берлин, М. А. Гейдрих и др., Химия полисопряженных систем, М., 1972, стр. 43. ¹³ R. S. Mulliken, W. B. Person, Molecular Complexes, N. Y., 1969. ¹⁴ К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум, Квантовая органическая химия, М., 1967.