

УДК 541.64:539.2:537.6

СОПОЛИМЕРЫ ТЕТРАНИТРИЛА ПИРОМЕЛЛИТОВОЙ КИСЛОТЫ С МОЧЕВИНОЙ. ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

© 2011 г. А. И. Шерле*, Ю. А. Кокшаров**,***, В. К. Имшенник*, В. В. Промыслова*

*Учреждение Российской академии наук
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН
119991 Москва, ул. Косыгина, 4

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

***Учреждение Российской академии наук Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 16.11.2009 г.
Принята в печать 29.06.2010 г.

Разработаны методы синтеза безметаллических, а также медь-, железо- и марганецсодержащих сополимеров тетранитрила пиромеллитовой кислоты с мочевиной и тиомочевиной. Исследованы структура, физические и физико-химические свойства полученных сополимеров. Выявлено, что сополимеры имеют различную кристалличность, устойчивы при нагревании на воздухе до 300–400°C, обладают парамагнитными свойствами, в некоторых обнаруживается слабый ферромагнетизм при комнатной температуре.

Известно [1], что мочевина, обычно используемая в качестве инициатора полициклотетрамеризации тетранитрила пиромеллитовой кислоты (ТНПК), не только ускоряет реакцию, но и участвует в образовании сшитых полимеров с азапорфиновыми макроциклами.

Предварительные опыты показали, что при проведении реакции с достаточно большим количеством мочевины, превышающим обычно используемое для инициирования полимеризации, ее фрагменты, внедряясь в цепь макромолекулы, оказывают существенное влияние на свойства образующихся продуктов [2, 3].

Очевидно, что в таких случаях процесс следовало бы называть сополимеризацией, а образующиеся при этом вещества – сополимерами ТНПК с мочевиной.

Представляло интерес изучить структуру и свойства таких сополимеров, а также их аналогов – сополимеров ТНПК с тиомочевиной, полученных при различных соотношениях сомономеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию ТНПК с мочевиной проводили двумя методами.

По первому методу, тщательно растертую смесь ТНПК с мочевиной, взятую в мольном соотношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 9, 1 : 17, 1 : 27, 1 : 55 и 1 : 60, нагревали в предварительно откачанных до

10⁻³ мм рт. ст. ампулах при 145, 150, 165, 175 и 300 ± 5°C в течение 5, 10, 20, 30, 40 и 70 ч. По окончании нагревания реакционную массу очищали от не вступивших в реакцию реагентов кипящим спиртом, а затем фракционировали ацетоном и ДМФА.

Подобным образом при 200 и 300 ± 5°C и продолжительности реакции 10 и 18 ч проводили сополимеризацию ТНПК с тиомочевиной.

По второму методу, смесь сомономеров в мольном соотношении 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 8, 1 : 16, 1 : 32 и 1 : 60 растворяли в нитробензоле и нагревали при 140 и 150 ± 5°C в течение 10 ч. По окончании нагревания реакционную массу отфильтровывали, и осадок обрабатывали так же, как в первом методе.

Для получения металлосодержащих сополимеров в реакционную смесь добавляли хлориды меди, марганца, железа или хлористое железо. Выделение продуктов проводили аналогично изложенному выше способу.

Одновременно были поставлены контрольные опыты: нагревание в аналогичных сополимеризации условиях отдельно мочевины и ТНПК. При нагревании мочевины при 145, 150 и 200°C в течение 10–35 ч было выделено вещество серо-белого цвета, температура плавления которого составляла 130–131°C ($T_{пл}$ мочевины 132.7°C [4]). При 145–200°C ТНПК не претерпевал каких-либо заметных изменений. Нагревание при 300°C в течение 10 ч приводило к образованию незначительного количества растворимого в спирте вещества

E-mail: ais@polymer.chph.ras.ru (Шерле Алла Ильинична).

Таблица 1. Характеристики некоторых сополимеров ТНПК и мочевины, полученных в массе при 145 и 300°C (сополимер 1)

Сополимер, №	Условия получения		$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	$K_{кр}$, %	$\lambda_{макс}$, нм	ϵ , л/г см	$[\eta]$, мл/г
	мольное соотношение ТНПК : мочевины	время, ч					
1*	1 : 1	10	0	10	765	2.5	—
2*	1 : 60	10	0.26	55	766	3.1	—
3**	1 : 60	10	0	20	758	—	9.7
4***	1 : 60	10	0.50	80	762	—	9.3
5***	1 : 60	18	0.45	75	762	3.8	—
6*	1 : 60	28	0.8	60	775	5.6	9.2
7*	1 : 60	70	0.24	65	765	19.2	—

* Нефракционированный продукт.

** Продукт после пересадки из концентрированной H_2SO_4 в воду.

*** Сополимер, не растворимый в органических растворителях.

Таблица 2. Характеристики некоторых сополимеров ТНПК и мочевины (1–4) и ТНПК и тиомочевины (5–7), полученных в растворе в нитробензоле при 150°C в течение 10 ч

Сополимер, №	Условия получения		$A_{C\equiv N}$, отн. ед.	$[\eta]$, мл/г (мм)	$\lambda_{макс}$, нм	$K_{кр}$, %	S, %
	мольное соотношение ТНПК : мочевины (тиомочевины)	концентрация раствора, мол. %					
1*	1 : 8	8.2	0.40	—	760	10	—
2**	1 : 8	8.2	1.02	(1100)	765	15	—
3**	1 : 16	4.0	0.50	(1050)	765	15	—
4***	1 : 16	4.0	1.10	3.8	765	10	—
5*	1 : 4	5.0	0	—	770	<10	7.4
6**	1 : 4	5.0	0	(1200)	770	<10	7.3
7***	1 : 4	5.0	0	6.3	770	<10	7.8

* Нефракционированный продукт.

** Сополимер, растворимый в ДМФА.

*** Сополимер, не растворимый в органических растворителях.

светло-зеленого цвета с $T_{пл} = 256^\circ C$ ($T_{пл}$ ТНПК 266–267°C [5]).

Характеристика некоторых полученных соединений показана в табл. 1–4.

Идентификацию всех полученных продуктов проводили с помощью инфракрасных спектров, снятых для таблеток с KBr (1.5 : 400) на приборе "Spercord M-80", электронных спектров поглощения, которые снимали в концентрированной H_2SO_4 в кварцевых кюветках на спектрофотометре "Spercord UV-VIS", и мессбауэровских спектров. Последние получали на установке с постоянным ускорением с использованием источника $^{57}Co(Cr)$.

Содержание свободных (не участвующих в реакции с мочевиной) периферийных групп $-C\equiv N$ (A_{CN}) оценивали по величине коэффициента ин-

тегральной интенсивности полосы 2230 cm^{-1} в ИК-спектрах.

Молекулярные массы растворимых в ДМФА фракций измеряли на осмометре фирмы "Кнауер" (Германия) в ДМФА при 95.5°C с использованием в качестве стандарта полиэтиленгликоля $M = 1000$.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ сополимеров измеряли в концентрированной H_2SO_4 с помощью вискозиметра Уббелодде при 25.3°C.

Мольный коэффициент экстинкции ϵ рассчитывали по формуле $\epsilon = D/CL$, где D – оптическая плотность, L – толщина слоя (см), C – концентрация исследуемого вещества (моль/л или г/л, если мольная масса вещества неизвестна). В последнем случае использовали символ ϵ^* .

Таблица 3. Характеристики некоторых медь- (1–3), марганец- (4) и железосодержащих (5–10) сополимеров ТНПК и мочевины (1–7) и ТНПК и тиомочевины (8–10), полученных в массе (сополимеры 1, 2, 4) и в растворе в нитробензоле (сополимеры 3, 5–10). $\lambda_{\text{макс}} = 755\text{--}775 \text{ нм}$; $K_{\text{кр}} < 10\%$ (для сополимера 10 $K_{\text{кр}} = 20\%$)

Сополимер, №	Условия получения			Концентрация раствора, мол %	Металл, %	$A_{\text{C}\equiv\text{N}}$, отн. ед.	S, %
	мольное соотношение исходных реагентов	время, ч	T , °C				
1*	1 : 59 : 0.4	10	145	—	8.8	0	—
2*	1 : 59 : 0.4	40	145	—	10.1	0	—
3*	1 : 8 : 0.6	10	150	—	22.2	0.88	—
4*	1 : 59 : 0.4	25	145	—	6.3	0	—
5**	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	17.3	0.78	—
6***	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	13.5	0.32	—
7*	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	17.7	2.34	—
8**	1 : 32 : 0.6	10	150	6.0	2.1	1.43	2.8
9**	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	11.1	2.33	5.3
10***	1 : 4 : 0.6	10	140	3.5	3.0	1.25	3.4

* Сополимер, не растворимый в органических растворителях.

** Нефракционированный продукт.

*** Сополимер, растворимый в ДМФА.

Таблица 4. Содержание серы, свободных групп CN и магнитные характеристики некоторых сополимеров ТНПК и тиомочевины, полученных в массе (1–3, 5, 6) и в растворе в нитробензоле (4, концентрация раствора 5 мол. %)

Сополимер, №	Условия получения			S, %	$A_{\text{C}\equiv\text{N}}$, отн. ед.	ΔH , Э	$I \times 10^{-19}$, спин/г
	мольное соотношение ТНПК : тиомочевина	время, ч	T , °C				
1*	1 : 1	10	300	9.8	0	4.7	22.9
2*	1 : 2	10	300	11.4	0	5.0	6.3
3**	1 : 3	18	200	8.7	0	5.2	2.7
4*	1 : 4	10	150	7.5	0.38	4.6	1.9
5**	1 : 50	18	200	14.3	0	6.0	0.7
6*	1 : 60	18	200	11.3	0	5.9	3.2

* Сополимер, не растворимый в органических растворителях.

** Нефракционированный продукт.

Рентгенограммы снимали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр). Скорость сканирования 2 град/мин. Степень кристалличности $K_{\text{кр}}$ рассчитывали по соотношению суммы интенсивностей всех дифракционных максимумов к суммарной интенсивности аморфной и кристаллической составляющих спектра.

Измерения спектров ЭПР выполняли на спектрометре X-диапазона “Varian E-4” (рабочая частота $\approx 9.15 \text{ ГГц}$). Ширину ΔH и амплитуду резонансных линий определяли по методу “peak-to-peak” (рис. 1). Поскольку линия ЭПР имела форму, близкую к лоренцевой, для оценки интенсивности $I_{\text{эпр}}$ сигнала ЭПР использовали произведение амплитуды сигнала на квадрат его ширины.

В качестве стандарта был взят образец “strong pitch” в виде цилиндра, в каждом сантиметре которого содержится 6×10^{15} парамагнитных центров [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тот факт, что при 145–300°C ни ТНПК, ни мочевины полимеров не образуют, и продукты, полученные при нагревании смеси тиомочевины с ТНПК, содержат в своем составе серу (табл. 2–4), свидетельствует о химическом взаимодействии названных соединений с образованием соответствующих сополимеров.

Следует отметить, что выход сополимеров, рассчитанный на суммарную загрузку сомономер-

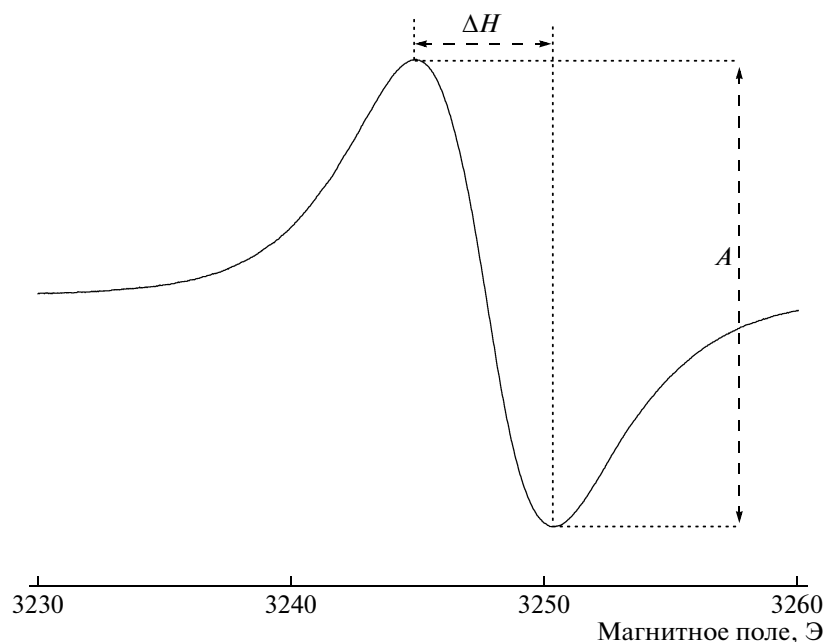


Рис. 1. Типичный спектр сигнала ЭПР безметаллических образцов ОФЦ, ПФЦ и полученных сополимеров при $g \approx 2.0$. Показан способ измерения ширины сигнала ΔH .

ров, составляющий 70–90% при соотношении ТНПК : мочевины (тиомочевина) = 1 : 1–1 : 4, постепенно падает при увеличении доли мочевины (тиомочевины) в реакционной смеси, достигая 10–15% при сверхвысоком их содержании (1 : 50–1 : 60).

Это, по-видимому, свидетельствует о том, что количество молекул мочевины (тиомочевины), взаимодействующих с ТНПК, ограничено, и, если исходить из содержания серы, обнаруженной в сополимерах ТНПК и тиомочевины, составляет 1–4 молекул на макроцикл.

При этом не вступившая в реакцию мочевины (тиомочевина) может играть роль матрицы, ограничивающей размеры образующихся молекул сополимеров и способствующей возникновению своеобразных отдельных пространственно не связанных доменов. Такие домены могут существенно отличаться по своим свойствам от сополимеров, полученных при значительно меньших концентрациях мочевины.

Все полученные соединения представляли собой темно-окрашенные неплавкие порошкообразные вещества, частично растворимые в ДМФА. Они растворялись в концентрированной H_2SO_4 и могли быть высажены из сернокислотного раствора в воду. Степень их растворения зависела от способа получения и соотношения используемых в реакции реагентов. Если некоторые, как правило, полученные в растворе, растворялись полностью и довольно быстро, то для других требовалось длительное время, а неко-

торые образцы, при обработке кислотой в течение 18–20 ч, растворялись лишь на 80–90%.

Длительная обработка в кислоте сопровождалась частичным разрушением продукта, о чем убедительно свидетельствует падение оптической плотности характеристических полос в электронных спектрах поглощения сополимеров при их обработке кислотой. При этом в пределах 0.5–2 ч сополимеры были практически устойчивы: уменьшение интенсивности характеристической полосы не превышало 5–7%. Исходя из этих данных, все исследования сернокислотных растворов проводили в этом временном интервале.

Длительная обработка полученных соединений ДМФА также сопровождается частичным изменением структуры: уменьшается содержание серы в сополимерах с тиомочевинной, увеличиваются значения ϵ в их электронных спектрах. При этом концентрация периферических групп SN остается неизменной (табл. 5). Можно предположить, что при обработке ДМФА происходит удаление из макромолекулы слабо связанных фрагментов мочевины (тиомочевины), не соединенных с макроциклами, количество которых остается неизменным.

Молекулярные массы диметилформамидных фракций сополимеров, полученных в растворе, составляли 1100–1200, а величина характеристической вязкости не растворимых в органических растворителях фракций сополимеров составляла 8.5–10.5 и 6.5–11 мл/г для сополимеров с мочевиной, полученных в массе и растворе соответственно.

Таблица 5. Содержание серы и свободных групп CN в сополимерах ТНПК и тиомочевины до (числитель) и после (знаменатель) обработки ДМФА*

Сополимер №	S, %	A _{C≡N} , отн. ед.
1	8.66/5.87	0/0
2	8.79/6.39	0.20/0.19
3	14.29/11.25	0/0
4	13.85/11.75	0/0

* Сополимеры получены в массе при 200°C в течение 18 ч при соотношении ТНПК : тиомочевина = 1 : 3 (сополимеры 1, 2) и 1 : 50 (сополимеры 3, 4).

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, металлсодержащие сополимеры содержали от 2 до 22% металла (табл. 3 и 6).

По данным термогравиметрического анализа, сополимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 300–400°C. Потери при этих температурах не превышали 5–10% и были связаны с выделением воды, остатков растворителя и пр. адсорбированных веществ.

Исследование структуры

В отличие от аморфных полифталоцианинов (ПФЦ), полученных при 300°C в массе, и сополимеров, синтезированных в растворе, сополимеры, образующиеся в расплаве мочевины при более низкой температуре, характеризуются заметной структурной упорядоченностью. Как видно из табл. 1, степень их кристалличности составляет 20–80%.

По данным ИК-спектров относительное количество свободных периферических групп CN в сополимерах (A_{C≡N}) в зависимости от способа получения различна. В то время как для образцов, синтезированных в массе, A_{C≡N} составляет 0–0.9 и 0–0.2 для сополимеров мочевины и тиомочевины соответственно, для сополимеров, образующихся в растворе, эта величина значительно выше и колеблется в пределах 0.4–3.2.

Низкие значения A_{C≡N} сополимеров, полученных в массе, наряду с чрезвычайно низкой их растворимостью указывают на высокую степень сшивки макромолекул за счет полноты взаимодействия ТНПК с мочевиной (тиомочевинной) в массе в отличие от сополимеризации в растворе (табл. 1–3).

Наличие длинноволновых максимумов в области 660–770 нм в электронных спектрах (табл. 1–3) указывает на то, что в структуре всех рассматриваемых соединений имеются азапорфиновые макроциклы.

Это подтверждает и совпадение характеристических полос ИК-спектров сополимеров и ПФЦ, полученных при полициклотетрамеризации ТНПК.

В табл. 6 представлены параметры мессбауэровских спектров некоторых железосодержащих сополимеров ТНПК с мочевиной. Там же для сравнения приведены параметры спектров олиго- и полифталоцианинов железа (ОФЦ-Fe и ПФЦ-Fe). Из таблицы видно, что величины изомерного сдвига *I*, квадрупольного расщепления *E* сополимеров и представленных гомополимеров практически одинаковы и соответствуют двух- и

Таблица 6. Общее содержание металла и параметры мессбауэровских спектров некоторых железосодержащих ПФЦ (1, 3), ОФЦ (2), сополимеров ТНПК и тиомочевины (4 и 5), полученных в растворе в нитробензоле

Сополимер, №	Время синтеза, ч	ΣFe, мас. %	<i>I</i> , мм/с	<i>E</i> , мм/с	Тип иона железа	Концентрация ионов железа, %
1*	9	8.06	0.34	0.76	Fe ⁺³	74
			0.15	2.31	Fe ⁺²	26
2**	9	3.4	0.38	0.90	Fe ⁺³	84
			0.19	1.84	Fe ⁺²	16
3***	9	6.9	0.33	0.84	Fe ⁺³	65
			0.25	2.19	Fe ⁺²	35
4*	10	10.3	0.32	0.80	Fe ⁺³	81
			0.13	1.90	Fe ⁺²	19
5*	10	17.3	0.33	0.19	Fe ⁺³	84
			0.80	1.82	Fe ⁺²	16

Примечание. Концентрация раствора в нитробензоле 3.5–6.0 мол. %; *T* = 140°C; соотношение исходных реагентов 1 : 2 : 0.6 (сополимер 4) и 1 : 4 : 0.6 (сополимер 5).

* Нефракционированный продукт.

** ОФЦ-Fe, растворимый в ДМФА.

*** ПФЦ-Fe.

Таблица 7. Содержание свободных групп CN и магнитные характеристики некоторых ПФЦ (1, 2) и сополимеров ТНПК и мочевины (3–8), полученных при соотношении ТНПК : мочевина = 1 : 60 (3–6) и 1 : 56 (7 и 8)

Образец, №	Условия получения		$A_{C=N}$, отн. ед.	ΔH , Э	$I \times 10^{-19}$, спин/г
	время, ч	T , °C			
1*	7	285	1.6	2.0	2.3
2*	7	305	1.3	1.6	8.2
3**	10	145	0	3.5	2.0
4***	18	145	0.6	4.6	0.2
5***	28	145	1.9	4.2	0.5
6***	18	145	0.3	4.4	0.3
7*	10	145	0	5.8	0.02
8*	20	145	0	9.0	0.1

* Не растворим в органических растворителях.

** Сополимер, после переосаждения из концентрированной H_2SO_4 в воду.

*** Нефракционированный продукт.

трехвалентному железу, присутствующему в этих образцах в разных соотношениях.

Ранее [7] аналогичные параметры мессбауэровских спектров были обнаружены как у ОФЦ-Fe и ПФЦ-Fe, так и у фталоцианина Fe (ФЦ-Fe). На основании того, что во ФЦ-Fe ионы железа могут находиться только в окне азапорфинового цикла, в работе [7] был сделан вывод, что найденные значения I и E характеризуют ионы железа, находящиеся в окне азапорфинового цикла. Сопоставляя величины I и E из работы [7] и полученные в настоящей работе, можно сделать вывод, что и в исследуемых сополимерах ионы железа присутствуют в центре азапорфинового макроцикла. При этом, если Fe^{+3} аналогичен иону железа в ФЦ-Fe, то Fe^{+2} , находясь в цикле, связан с дополнительными аксиальными электронодонорными лигандами, которыми могут быть и фрагменты мочевины или тиомочевины. При обработке сополимеров ДМФА часть последнего также может координировать с некоторыми ионами железа, изменяя спиновое состояние части Fe^{+2} от $S = 1$ на $S = 0$.

Отметим, что исследуемые соединения всегда содержат ионы как двух-, так и трехвалентного железа, независимо от того, какая соль была использована в реакции – хлорное или хлористое железо. Это с очевидностью свидетельствует, что сополимеризация ТНПК с мочевиной (тиомочевиной), как и полициклотетрамеризация ТНПК, сопровождается окислительно-восстановительными процессами.

Таким образом, наличие азапорфиновых макроциклов в структуре полученных соединений с очевидностью вытекает из спектральных данных, представленных выше.

О том, что структура сополимеров содержит фрагменты второго сомономера, указывает нали-

чие серы в сополимерах тиомочевины. Концентрация серы в таких сополимерах, определенная титрометрическим методом сожженных по Шонингеру образцов, составляла 3–12% в зависимости от способа получения (табл. 2–4).

Наиболее четкое подтверждение наличия фрагментов мочевины и тиомочевины в макромолекуле было получено при изучении спектров ЭПР исследуемых сополимеров.

Поскольку ширина сигнала ЭПР соотносится со степенью делокализации носителя “спина” (так называемое “сужение движением”), спектры ЭПР могут характеризовать размеры областей непрерывного сопряжения в образце, а сравнение спектров полученных сополимеров и ПФЦ, имеющих, как известно, непрерывную цепь сопряжения по макромолекуле, может указывать на сходство или различия в строении макромолекул этих объектов.

Характеристики спектров ЭПР ряда полученных сополимеров приведены в табл. 4 и 7. Видно, что величина ΔH для сополимеров колеблется в пределах 5–9 Э, в то время как для ПФЦ и ОФЦ она заметно меньше и находится в интервалах 1.5–2 и 2.5–3 Э соответственно [8–10].

Ранее [9] при сопоставлении характеристик спектров ЭПР безметаллических фталоцианинов (ФЦ), олиго- и полифталоцианинов было обнаружено сужение сигнала в ряду ФЦ–ОФЦ–ПФЦ. Это свидетельствует, по нашему мнению, о большей степени делокализации электронов в этом ряду и хорошо согласуется с данными более ранних работ. Так, в работе [10] показано, что уменьшение ширины линии ЭПР коррелирует с увеличением размеров областей сопряжения в исследуемых соединениях.

Тот факт, что ширина линии ЭПР сополимеров значительно больше, чем в случае ПФЦ и

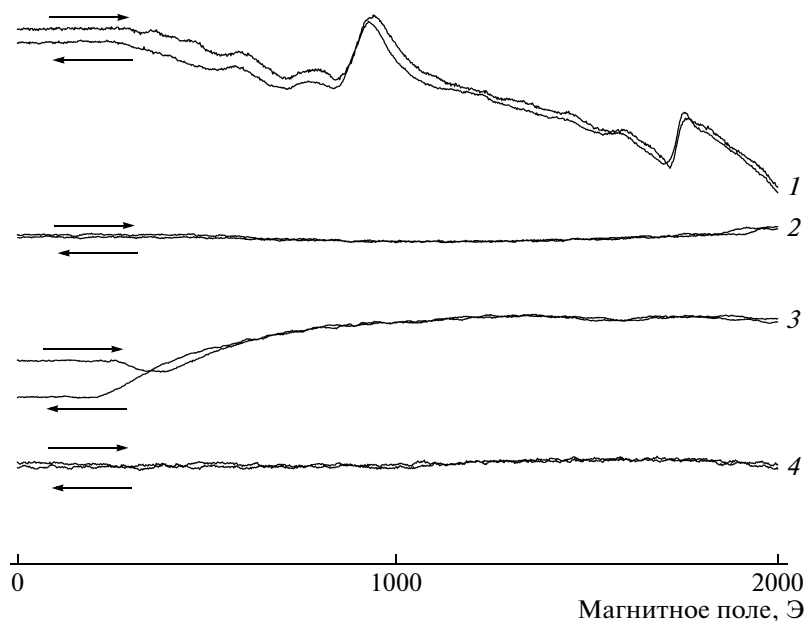


Рис. 2. Гистерезис сигнала ЭПР безметаллических образцов некоторых сополимеров ТНПК и мочевины (1–3), сополимеров ТНПК и тиомочевины (4), указывающий на существование остаточной намагниченности. Стрелками показано направление изменения магнитного поля (табл. 7, образцы 8 (1), 7 (2) и 6 (3); табл. 4, образец 5 (4)).

ОФЦ, доказывает то, что область непрерывного сопряжения в сополимерах значительно меньше, чем в полифталоцианинах и даже в олигофталоцианинах.

На меньшие размеры областей непрерывного сопряжения в сополимерах сравнительно с ПФЦ и даже ОФЦ указывает и уменьшение величин электрической проводимости сополимеров сравнительно с ОФЦ и ПФЦ [11].

Это может быть связано с тем, что в ходе сополимеризации фрагменты мочевины (тиомочевины), внедряясь в макромолекулу, располагаются между азапорфиновыми макроциклами, препятствуя переносу носителя “спина” между макроциклами. Вполне вероятно, что указанные фрагменты могут и обрамлять макроциклы, тем самым препятствуя и межмолекулярному переносу носителя.

Уменьшение размеров и областей непрерывного сопряжения в сополимерах сравнительно с ПФЦ и даже ОФЦ служит бесспорным доказательством образования соединений, содержащих азапорфиновые макроциклы с фрагментами мочевины (тиомочевины) между ними.

Магнитные свойства

Исследование магнитных свойств методом ЭПР показало, что все полученные сополимеры парамагнитны. Спектр ЭПР всех безметаллических соединений представляет собой одиночную линию с $g \approx 2.003$ (рис. 1).

Интенсивность сигнала в зависимости от способа получения составляет 10^{18} – 10^{20} спин/г (табл. 4 и 7). Такое содержание парамагнитных центров соответствует литературным данным [12], полученным для различных типов соединений, содержащих азапорфиновые макроциклы (моно- и поликристаллы фталоцианинов, полиазапорфины и пр). Концентрация парамагнитных центров существенно увеличивается с ростом температуры и времени синтеза, что согласуется с данными температурных измерений спектров ЭПР в ОФЦ и ПФЦ [8, 9].

Большая степень локализации электронов в сополимерах, по сравнению с образцами ОФЦ и ПФЦ, подтверждается также результатами исследования релаксационных характеристик спектров ЭПР, полученных методом “кривых насыщения” [13].

В целом зависимости амплитуды и ширины линии ЭПР от микроволновой мощности для полученных сополимеров указывают на неоднородный характер насыщения. Форма линий ЭПР ближе к лоренцевой, чем к гауссовой, с заметными отклонениями на “крыльях” спектра.

Кроме узкого сигнала некоторые образцы, а именно полученные в массе при 145–200°C, обнаруживают гистерезис микроволнового поглощения (рис. 2), что свидетельствует о ненулевой остаточной намагниченности образца и на присутствие в нем ферромагнитной фазы [14–17]. Следует отметить, что сополимеры, синтезированные в нитробензоле при той же температуре

или в массе при более высокой температуре (например, при 300°C), ферромагнетизмом не обладали. Интересно, что в образцах, демонстрирующих ферромагнетизм, меньше концентрация парамагнитных центров, дающих узкий сигнал. При этом появляются заметные сигналы поглощения в области низких полей (рис. 2), что характерно для ферромагнетиков.

Можно предположить, что в расплаве мочевины (тиомочевины) при низких температурах синтеза (145–200 и 200°C) создаются условия для образования своеобразных зародышей, способствующих возникновению магнитноупорядоченных областей, обуславливающих ферромагнитные свойства образующихся сополимеров.

В настоящее время обнаружено значительное число случаев ферромагнетизма соединений, для которых магнитное упорядочение, с точки зрения классической теории магнетизма, представляется чем-то необычным [18]. Общим свойством таких систем является пространственная неоднородность, сопровождающаяся наличием дефектов структуры. Это характерно в частности для наночастиц или кластеров [19]. Возможно, в исследованных нами сополимерах существуют пространственно ограниченные области типа кластеров, в которых реализуются условия, необходимые для возникновения магнитного упорядочения. В пользу возможности возникновения пространственно ограниченных областей в сополимерах свидетельствует, в частности, уширение линии ЭПР, обусловленное, как мы полагаем, уменьшением степени делокализации электронов из-за прерывания цепи сопряжения. Низкая температура синтеза, благоприятствующая появлению ферромагнитных свойств, возможно, способствует образованию пространственно ограниченных областей (кластеров), создающих связанную структуру при более высокой температуре синтеза.

О том, что ферромагнитные свойства полученных сополимеров не связаны с возможными примесями, косвенно свидетельствуют следующие проведенные нами опыты. При делении образца на несколько частей в каждой порции был обнаружен такой же сигнал, как и до деления. Кроме того, величина гистерезиса для некоторых сополимеров, полученных в ходе разных синтезов, была практически одинаковой. Это в свою очередь указывает на то, что предложенный метод синтеза позволяет получать полимеры, воспроизводимые по структуре и свойствам. Последнее подтверждается также и совпадением различных электрических и физико-химических характеристик таких образцов сополимеров [20].

Результаты исследования образцов с железом, марганцем и медью выявили свойство, характерное для металлсодержащих моно- и поликристаллических фталоцианинов [12]: в образце, содер-

жащем парамагнитный ион (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+}), наблюдается только сигнал ЭПР этого иона; узкий сигнал свободных радикалов обнаружен не был. Исчезновение узкого сигнала можно объяснить открытием дополнительного канала релаксации магнитной энергии для системы магнитных центров со спином $S = 1 : 2$ через магнитную подсистему переходных ионов. Аналогичное явление наблюдается, например, в сложных оксидах меди $\text{R} = \text{Ba}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, для которых при замещении немагнитного $\text{R} = \text{Y}$ на магнитные $\text{R} = \text{Gd}$, Ho , Er исчезает сигнал ЭПР меди [21].

Таким образом, при проведении сополимеризации ТНПК с мочевиной или тиомочевиной образуются сополимеры, макромолекулы которых состоят из азапорфиновых макроциклов, соединенных между собой фрагментами мочевины или тиомочевины.

Полученные сополимеры устойчивы при нагревании на воздухе до 300–400°C, характеризуются различной кристаллическостью и парамагнитными свойствами.

Сополимеры, полученные в массе при 145–200°C, обнаруживают слабые ферромагнитные свойства (остаточную намагниченность).

Предложенный метод синтеза рассматриваемых сополимеров может быть перспективным для дальнейших поисков ферромагнитных полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шерле А.И., Промыслова В.В., Шапиро Н.И., Эпштейн В.Р., Берлин А.А. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1258.
2. Шерле А.И., Промыслова В.В., Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н. // Матер. комплексов науч. мероприятий стран СНГ. Науч. конф. Одесса, 1997. С. 54.
3. Шерле А.И., Кокшаров Ю.А., Промыслова В.В., Щербакова И.М. // Тр. науч. конф. отдела полимеров и композиционных материалов. Звенигород, 2006. С. 27.
4. Краткий справочник химика. Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
5. Norrel S.I., Pohl H.U. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. P. 913.
6. Eaton S.S., Eaton G.R. // Analytical Instrumentation Handbook / Ed. by G.W. Ewing. New York: Marcel Dekker, 1997. P. 767.
7. Эпштейн В.Р., Копыловский Ю.Б., Кучеров А.В., Суздальев И.П., Шерле А.И. // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64. № 10. С. 2699.
8. Кокшаров Ю.А., Шерле А.И., Тихонов А.Н. // Synth. Met. 2005. Т. 149. С. 19.
9. Кокшаров Ю.А., Промыслова В.В., Шерле А.И. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1067.

10. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д., Нижний С.В. // Успехи химии. 1965. Т. 34. № 10. С. 1733.
11. Дулов А.А., Кокшаров Ю.А., Абрамова Л.А., Шерле А.И. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 8. С. 1506.
12. Boas J.F., Fielding P.E., MacKay A.G. // Aust. J. Chem. 1974. V. 27. P. 7.
13. Weil J.A., Bolton J.R. Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications. Hoboken; New Jersey: Wiley-VCH, 2007.
14. Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 5. С. 913.
15. Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И. // Тр. 5 Всерос. конф. "Физика и химия элементарных химических процессов". Черноголовка, 1997. С. 315.
16. Кокшаров Ю.А., Блюменфельд Л.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 10. С. 185611.
17. Блюменфельд Л.А., Кокшаров Ю.А., Тихонов А.Н., Шерле А.И. // Конф. стран СНГ. "Вибротехнология 1999". Одесса, 1999. С. 10.
18. Coey J.M.D. // Solid State Sci. 2005. № 7. P. 660.
19. Shinohara T., Sato T., Taniyama T. // Phys. Rev. Lett. 2003. № 91. P. 197201.
20. Шерле А.И., Абрамова Л.А., Промыслова В.В. // Тр. науч. конф. отдела полимеров и композиционных материалов. М., 2008. С. 47.
21. Koksharov Yu.A., Gippius A.A., Moshchalkov V.V., Mill B.V., Zoubkova J., Gudenko S.V., Mezhuiev A.N. // Physica. С. 1991. V. 185–189. P. 1151.