

УДК 541.49;547.912.4

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

С. И. Передереева, И. Г. Орлов и М. И. Черкашин

Обобщены результаты исследования полимерных донорно-акцепторных комплексов как в твердом состоянии, так и в растворе. Полимерные комплексы с переносом заряда (КПЗ) в твердом виде (кристаллы, пленки) представляют собой полупроводниковые материалы, удовлетворяющие требованиям различных отраслей науки и техники.

Изучение КПЗ на основе полимеров в растворе открывает ряд специфических особенностей комплексообразования полимерных систем, а также позволяет подойти к объяснению электрофизических характеристик слоев на основе полимерных КПЗ с учетом механизма комплексообразования в растворах.

Кратко изложена теория КПЗ. Критически рассмотрены методы определения и расчета констант равновесия полимерных комплексов с переносом заряда.

Библиография — 172 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|-----|
| I. Введение | 602 |
| II. Теория комплексов с переносом заряда | 603 |
| III. Комплексы с переносом заряда на основе полимеров и их электрофизические свойства | 605 |
| IV. Физико-химия полимерных комплексов с переносом заряда в растворах | 609 |
| V. Общие принципы расчета констант равновесия КПЗ в растворах по спектрофотометрическим данным | 614 |
| VI. Применение ЭВМ к расчету равновесных реакций комплексообразования в полимерных системах | 617 |

I. ВВЕДЕНИЕ

По современным представлениям к комплексам с переносом заряда (КПЗ) относятся соединения, образующиеся при взаимодействии двух валентно насыщенных молекул донора (Д) и акцептора (А) электронов. Донор обладает достаточно высокой в энергетическом отношении заполненной молекулярной орбиталью и низким потенциалом ионизации, акцептор — достаточно низкой вакантной молекулярной орбиталью и значительным сродством к электрону ¹⁻⁷. При переносе заряда от донора к акцептору образуется межмолекулярная донорно-акцепторная связь; кроме того, по-видимому, проявляются все возможные силы взаимодействия, включая, поляризационные, диполь-дипольные, а также силы Ван-дер-Ваальса ⁸.

Свойства и строение (КПЗ) в значительной степени зависят от того, какие орбитали доноров и акцепторов участвуют в образовании межмолекулярной связи.

Этот принцип Малликен положил в основу классификации (КПЗ) ⁹, подразделив все доноры по структурному признаку на три группы: *n*, *σ*, *π*.

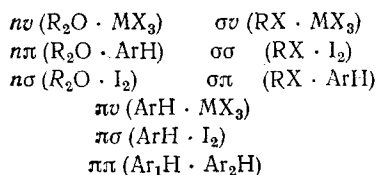
Наиболее высокой в энергетическом отношении орбиталью у первых является *n*-неподеленная пара электронов гетероатома (R_2O , R_2S , R_3N

и др.), у вторых — пара электронов σ -связи ($R-Hal$), у третьих — пара электронов ненасыщенных и ароматических соединений.

Акцепторы также разделяются на три группы: ν , σ , π . Наиболее низкой молекулярной орбиталью у первых является вакантная ν -валентная орбиталь атома металла (галогениды металлов, некоторые металлоорганические соединения), у вторых — σ -несвязывающая орбиталь (I_2 , ICl , Br_2 и др.), у третьих — π -система связей (ароматические и ненасыщенные соединения с электроноакцепторными заместителями).

Типичные органические акцепторы в основном относятся к третьей группе: нитропроизводные углеводородов, ангидриды и хлорангидриды ди- и поликарбоновых кислот, цианпроизводные углеводородов, а также хиноны и их производные. Типичные органические доноры входят во все три группы классификации Малликена.

Сочетание этих типов соединений дает все разнообразие донорно-акцепторных комплексов:



В настоящее время наиболее изучены $\pi-\pi$ - и $\pi-\sigma$ -комплексы, тогда как наименьшее число работ посвящено комплексам с σ -донорами.

Бриглеб и Чекалла разделяют КПЗ на сильные и слабые¹⁰. Чем слабее донорные и акцепторные свойства у компонентов, тем меньше выигрыш энергии при их взаимодействии и меньше доля перенесенного заряда, а, следовательно, тем слабее комплекс. Склонность к донорно-акцепторному взаимодействию увеличивается с уменьшением разности между потенциалом ионизации и сродством к электрону молекул ($I_d - E_A$)¹⁰. В случае очень сильных доноров и акцепторов возможен полный перенос электрона от донора к акцептору в основном состоянии с образованием соединений, которые называют сильными комплексами или ион-радикальными солями.

Блюменфельд и сотр. разделяют КПЗ на слабые и сильные, основываясь на определяющей роли полярных состояний при возникновении парамагнетизма и носителей тока¹¹.

Классификация комплексов на сильные (ионные) и слабые (неионные), по Макконелу, основана на характере упаковки молекул в кристаллах¹².

II. ТЕОРИЯ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Наиболее характерным признаком образования КПЗ является появление в электронном спектре полосы переноса заряда дополнительно к полосам поглощения исходных компонентов. Объяснение возникновения полосы переноса заряда вызвало появление ряда теорий донорно-акцепторного взаимодействия¹⁴⁻¹⁷, из которых в настоящее время общепринята квантово-механическая теория Малликена^{1, 13, 18-22}, разработанная им для слабых КПЗ.

По этой теории основное состояние КПЗ, имеющего стехиометрический состав 1 : 1, описывается волновой функцией Ψ_N , которую приближенно можно представить линейной комбинацией двух функций:

$$\Psi_N = a\Psi_0(D, A) + b\Psi_1(D^+ - A^-) \quad (1)$$

где Ψ_0 — волновая функция, соответствующая структуре комплекса с ван-дер-ваальсовским взаимодействием (волновая функция несвязанного состояния); Ψ_1 — волновая функция дативного (связанного) состояния. Для слабых комплексов $a \gg b$, для сильных $b > a$. Самое низкое возбужденное состояние комплекса описывается волновой функцией Ψ_E , являющейся также линейной комбинацией волновых функций Ψ_1 и Ψ_0 , соответствующих ионному и нейтральному состояниям:

$$\Psi_E = a^* \Psi_1 (D^+ - A^-) - b^* \Psi_0 (D, A) \quad (2)$$

Для слабых комплексов $a^* \approx a$, $b^* \approx b$.

Переход комплекса из основного состояния в возбужденное и обуславливает появление дополнительной полосы в спектре поглощения комплекса. Энергия такого перехода

$$E_{п.з.} = h\nu_{п.з.} = W_E - W_N \quad (3)$$

На рис. 1 приведена диаграмма энергетических переходов для слабых КПЗ³⁰.

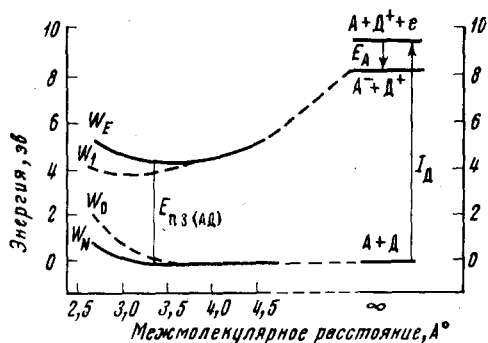


Рис. 1. Диаграмма, демонстрирующая энергетику слабых КПЗ между донором (Д) и акцептором (А). W_N — энергия, соответствующая основному состоянию волновой функции $\Psi_{N(AD)}$ и W_E — энергия, соответствующая возбужденному состоянию волновой функции $\Psi_{E(AD)}$. W_0 и W_1 — эти же энергии в отсутствие резонансной стабилизации. $E_{п.з. (AD)}$ — энергия оптического межмолекулярного перехода с переносом заряда²²

Квантово-механическое выражение для энергии переноса заряда имеет вид:

$$E_{п.з.} = h\nu_{п.з.} = \frac{(W_1 - W_0)}{(1 - S_{01}^2)} \left[1 + \frac{4\beta_0\beta_1}{(W_1 - W_0)^2} \right]^{1/2} \quad (4)$$

где W_1 — энергия дативной структуры, W_0 — энергия несвязанной структуры, $S_{01} \equiv \int \Psi_0 \Psi_1 d\tau$ — интеграл перекрытия, $\beta_0 = (H_{01} - S_{01}W_0)$, $\beta_1 = (H_{01} - S_{01}W_1)$, $H_{01} = \int \Psi_0 H \Psi_1 d\tau$, где H — гамильтониан для всей системы ядер и электронов. Малликен показал, что для взаимодействия между структурами Ψ_0 и Ψ_1 как S_{01} , так и H_{01} должны быть отличны от нуля; это означает, что во всех случаях, кроме сильного спин-орбитального спаривания, функции Ψ_0 и Ψ_1 относятся к одному и тому же спину. Квантово-механическими расчетами Малликен подтвердил, что перенос электрона происходит с сохранением спина.

Феноменологическое рассмотрение процесса переноса заряда приводит к выражению:

$$h\nu_{п.з.} = I_D - E_A - \frac{e^2}{R_{D^+,A^-}} \quad (5)$$

где I_D — потенциал ионизации донора, E_A — сродство к электрону акцептора, $\frac{e^2}{R_{D^+,A^-}}$ — кулоновское притяжение.

Многочисленные эмпирические уравнения для энергии переноса заряда в КПЗ различных доноров с каким-либо определенным акцепто-

ром имеют общий вид ²³:

$$h\nu_{п.з.} = cI_D - e_A \quad (6)$$

где c и e_A — постоянные.

Дальнейшие успехи в теории КПЗ связаны с описанием энергетики комплексообразования по методу молекулярных орбиталей ²⁴, а также с применением к КПЗ концепции свободно-электронной модели ²⁵.

III. КОМПЛЕКСЫ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Многочисленные данные исследований свойств доноров и акцепторов, условий синтеза КПЗ в чистом виде, их структуры, стабильности и роли в органических реакциях и биохимических процессах обобщены в монографиях ^{1-5, 26}. Следует лишь выделить работы последних лет по применению КПЗ в качестве инициаторов реакций полимеризации мономеров, обладающих донорными свойствами, например, *N*-винилкарбазола ²⁷⁻³⁶ и пропиленсульфида ³⁷.

Особое внимание уделяется исследованию полупроводниковых свойств ³⁸⁻⁴² КПЗ. Оказалось, что КПЗ обладают повышенной электропроводностью ⁴³⁻⁴⁶, энергия активации которой (1,5—0,0 эв) линейно связана с энергией переноса заряда ⁴⁵⁻⁴⁷.

Теоретический и практический интерес к новым высокопроводящим материалам стимулировал в последнее время широкое развитие работ в области КПЗ на основе полимеров. Принцип введения полимерной молекулы в комплекс использован, например, в синтезе ряда хелатных соединений; так, в качестве лигандов применялись полимерный фталоцианин ⁴⁸, полипиромеллитимид ⁴⁹ и полимерный тетрацианэтилен ⁵⁰.

Интерес к полимерным комплексам связан с возможностью повышения проводимости за счет увеличения межмолекулярного взаимодействия при комплексообразовании цепных молекул ⁵¹ и использованием пленкообразующих свойств полимеров в технике полупроводников.

Все изученные полимеры-доноры удобно классифицировать по принципу структуры звена: I — полистирол (ПС) и его производные; II — полимеры с ароматическими ядрами в боковой цепи; III — полимеры с гетероатомом (как правило, атом азота) в боковой цепи, IV — полимеры с системой сопряжения в макроцепи (табл. 1). В качестве акцепторов обычно изучались производные бензохинона (хлоранил — ХА, броманил — БА, 2,3-дихлор-5,6-дициано-*p*-бензохинон — ДХДЦБХ; 7,7,8,8-тетрацианхинондиметан — ТЦХ); 1,3,5-тринитробензол — ТНБ; перхлорат серебра, молекулярный бром и иод, тетрацианэтилен — ТЦЭ.

Для всех комплексов (табл. 1) характерна экспоненциальная зависимость электропроводности от температуры:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\varepsilon/kT) \quad (7)$$

ε — энергия активации, имеющая значение 0,8—0,0 эв по Кнозелю ⁵², 1,5—0,01 эв по Паушкину ⁵³. Значения электропроводности этих комплексов лежат в пределах $5 \cdot 10^{-2}$ — $3 \cdot 10^{-14}$ ом⁻¹.см⁻¹.см⁻¹ ⁵² (10^2 — 10^{-15} ом⁻¹.см⁻¹ ⁵³). Наибольшей электропроводностью обладают ион-радикальные соли ТЦХ ^{69, 74}, а также КПЗ на основе полимеров с системой сопряжения ^{69, 75-79, 83}. В большинстве случаев наблюдается симбатность электрических и магнитных свойств КПЗ, имеющих характер ион-радикальных солей.

Кроме систем, представленных в табл. 1, были изучены КПЗ на основе поликонденсационных полимеров, ферроценсодержащих полимеров

ТАБЛИЦА 1

Комплексы с переносом заряда на основе полимерных доноров

| Полимерный донор | Акцептор | Ссылки на литературу |
|---|---------------------------------------|----------------------|
| I группа | | |
| Полистирол | ТЦЭ | 54, 55. |
| То же | ХА | 54 |
| » | ДХДЦБХ | 54 |
| » | AgClO ₄ | 54 |
| » | I ₂ , Br ₂ | 56 |
| Поли- <i>p</i> -диметиламиностирол | ХА, БА | 57, 58—60 |
| То же | ТЦХ | 61—63 |
| Поливинилтолуол | I ₂ , Br ₂ | 56 |
| Сополимер стирола и α -метилстирола | I ₂ , Br ₂ | 56 |
| Сополимер стирола и β -винилнафталина | I ₂ , Br ₂ | 56 |
| Поливинилмезитилен | ТЦЭ, ХА, ДХДЦБХ | 54 |
| II группа | | |
| Поливинилнафталин атактический | ТЦЭ, ХА | 54, 65. |
| То же | ДХДЦБХ | 54 |
| » | ТЦХ | 63 |
| » | ТНБ | 65. |
| Поливинилнафталин изотактический | ХА | 54 |
| Поливинилантрацен | ТНБ, I ₂ , Br ₂ | 66 |
| Полиаценафтилен | ТЦЭ, ХА | 54, 67 |
| Поли-2-винилнафталин | | |
| То же | ТЦХ | 62 |
| » | разные | 62 |
| III группа | | |
| Поли-4-винилпиридин | Разные | 69 |
| То же | ТЦХ, SbCl ₅ | 70, 64 |
| » | I ₂ | 68 |
| » | ХА, I ₂ , ТЦХ | 74 |
| Поли-2-винилпиридин атактический | ТЦХ | 74, 63. |
| Поли-2-винилпиридин изотактический | ТЦХ | 71 |
| Поли-N-винилкарбазол | SbCl ₅ , I ₂ | 72 |
| То же | I ₂ | 73. |
| » | ТЦЭ, ХА, ТНБ | 65. |
| » | | |
| IV группа | | |
| Полидифениламин | ТЦЭ, ХА, I ₂ | 75. |
| Полишиффовы основания | I ₂ , Br ₂ | 76 |
| Полифенилены | I ₂ | 77 |
| Полиэтилнифталин | ТЦХ, I ₂ | 78. |
| Радиационно-термический полиэтилен | I ₂ | 81 |
| Полифенилацетилен | I ₂ | 80. |
| Полиэтинилпиридин | ТЦХ | 69. |

(акцепторы — иод, пикриновая кислота и ТЦЭ)⁸², полиэфиров арилими-
нодиэтанолов (акцепторы — ТЦЭ, ХА, ДХДЦБХ)⁸³ и альбумина (акцеп-
тор — ХА)⁸⁴.

Рассматривались также системы, в которых полимер является ак-
цептором электронов, а донор — низкомолекулярным соединением⁸⁵,
например, КПЗ поли-2,4-динитростирола с аминами⁵⁵. Имеется сооб-
щение о получении стабильных КПЗ, обладающих полупроводниковы-
ми свойствами при сополимеризации мономеров с сильными электроно-

акцепторными (тринитростирол) и электронодонорными группами (4-винилпиридин, *p*-диметиламиностирол)⁸⁶.

К наиболее интересным полимерам относятся полифениленаминохлоранилы, содержащие в макромолекулярной цепи донорные и акцепторные группы⁸⁷.

Среди полупроводниковых полимеров наибольший интерес представляют системы с высокой фотопроводимостью⁸⁸. Хотя все изоляторы и полупроводники фоточувствительны, тем не менее, число веществ, пригодных для практического использования в качестве фотополупроводников, крайне ограничено. Это объясняется тем, что многие факторы, от которых зависит фоточувствительность вещества, связаны с дефектами его кристаллической структуры. Только в определенных веществах и структурах природа этих дефектов такова, что время жизни возбужденных носителей тока оказывается достаточно большим⁸⁸. Именно для полимеров специфическим свойством является наличие огромного числа дефектов в твердом состоянии (областей поворотов пачек, нерегулярностей в укладке пластин и лент и т. п.). Изучена фоточувствительность многих полимеров, в том числе, полисопряженных⁸⁹, биополимеров⁹⁰, ПС⁹⁰, поливинилкарбазола (ПВК)⁹¹. Механизм фотопроводимости в полимерах, по-видимому, можно представить в следующем виде. Первичным актом является возбуждение макромолекулы поглощенным фотоном. Возбужденное состояние (экситон) мигрирует до встречи со структурным или химическим дефектом, на котором происходит образование свободной пары носителей фототока⁹².

При исследовании фотопроводимости ПВК было обнаружено, что полимер, полученный в присутствии кислот Льюиса как инициаторов полимеризации, обладает большей фоточувствительностью, чем термический полимер⁹¹. Таким образом, наблюдается сенсibilизация фоточувствительности полимера, связанная с образованием КПЗ между акцептором (кислотой Льюиса) и полимером — донором электронов. Сообщается об эффекте сенсibilизации различными химическими соединениями ряда полимеров⁹¹, в частности полиаценафтилена⁹³, поливинилпиридина⁷⁴, ПС⁹⁰, полидифенилбутадина⁹⁴, β -иодфенилацетилена⁹⁵ и наиболее интенсивно изучавшегося за последние годы ПВК⁹⁶⁻¹⁰⁰.

ПВК обладает термопластичностью, образует фоточувствительные прозрачные пленки и находит в настоящее время практическое применение в электрофотографии^{91, 101-105}. (Электрофотографический процесс заключается в создании электростатического изображения запоминающими фоточувствительными слоями с последующим его проявлением посредством красителей¹⁰⁶⁻¹⁰⁸).

Принципиальным моментом в изучении работы полимерных КПЗ в электрографическом режиме является выяснение механизмов образования КПЗ и фотопроводимости. Вейгель, например, считает, что комплексы при возбуждении их квантом света инжектируют дырки в валентную зону полимера, цепочки которого становятся проводящими¹⁰⁹. Хегль рассматривает механизм фотопроводимости в зависимости от типа донора и акцептора⁹¹. Однако обилие полимерных систем не позволило до сих пор выработать единый взгляд на механизм фотопроводимости. Одной из важных проблем является установление корреляции между фотопроводимостью и физико-химическими свойствами компонентов электрографического слоя, а также его структурой. Многие авторы связывают величину фотопроводимости с электронными свойствами акцепторов. Так, Мейер и Альбрехт¹¹⁰ изучали влияние акцепторов электронов на фоточувствительность тонких пленок *p*-типа мероцианина и фта-лоцианина и показали, что существует только грубая корреляция меж-

ду средством к электрону акцептора и его способностью сенсibilизировать фотопроводимость. Смит и Вейгль¹¹¹ попытались провести корреляцию между спектральной fotocувствительностью и средством к электрону акцептора. В ряде работ авторы приходят к выводу, что на fotocувствительность и стабильность КПЗ оказывает влияние не столько средство к электрону, сколько стерические размеры компонентов. Так,

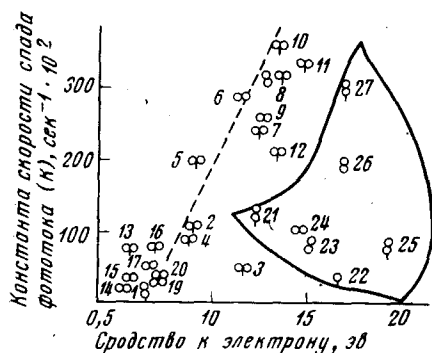
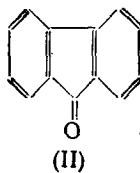
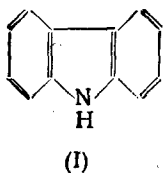


Рис. 2. Зависимость константы скорости спада фототока в КПЗ поливинилкарбазола от средства к электрону ряда акцепторов¹¹³: 1—20 — производные нитрофлуоренона; 21 — 3,3',5,5'-тетраметилдифенохинон; 22 — о-хлоранил; 23 — *p*-хлоранил; 24 — 2-дицианометил-1,3-индандион; 25 — 2,3-дихлор-5,6-дициан-*p*-бензохинон; 26 — (ТЦЭ); 27 — ТЦХ

ка, чем средство к электрону акцептора. Интересные данные получены Вагнером и Гаснером¹¹³, изучавшими fotocувствительность ПВК с рядом акцепторов, в том числе нитропроизводными флуоренона. Важно отметить, что карбазол (I) и флуоренон (II) имеют подобные структуры:



Оказалось, что на графике зависимости константы скорости спада фототока от средства к электрону все производные флуоренона, имеющие различное средство к электрону, укладываются на прямую, в то время как отклоняющиеся от корреляции точки, очерченные сплошной линией (рис. 2), соответствуют акцепторам, размеры молекул которых меньше размеров карбазольного звена. Таким образом, корреляция электронных свойств акцептора и фотопроводимости имеет место только лишь в гомологическом ряду акцепторов с учетом стерических факторов компонентов. Для КПЗ поливинилкарбазола и ПС с различными акцепторами электронов показано, что корреляция между их термодинамическими характеристиками и фотоэлектрической чувствительностью в электрографическом режиме отсутствует¹¹⁴. В последнее время исследователи все чаще приходят к выводу, что на fotocувствительность сло-

показано¹¹², что КПЗ двух подобных π -систем более стабильны, чем КПЗ между донором и акцептором, отличающимися по размерам. Пирен образует более сильные комплексы с ТЦХ ($K=78,4$ л/моль), чем с ТЦЭ ($K=29,5$ л/моль). Хайяши с сотр. установили, что сенсibilизирующая способность акцепторов ряда — *p*-бензохинон, 1,4-нафтохинон, 9,10-антрахинон — уменьшается с увеличением их средства к электрону⁹⁷. Поскольку по средству к электрону (соответственно 0,5; 0,7; 0,77) эти акцепторы сравнительно мало отличаются между собой, следовательно, размер π -систем — важный фактор их сенсibilизирующей способности. Это может быть указанием на то, что константа устойчивости комплекса является более важным параметром при выборе эффективной добавки для данного электронодонорного фотопроводника.

ев должна влиять физическая макроструктура слоя¹¹⁵. Крижевски, например, считает, что все структурные дефекты могут рассматриваться как ловушки внутри запрещенной энергетической зоны¹¹⁶. С помощью метода электронной микроскопии показано возникновение надмолекулярных образований дендритного типа в пленках КПЗ на основе полифенилметакрилата, поли-2-нафтилметакрилата¹¹⁷, ПВК и ПС¹¹⁸. В пленках чистых полимеров такие дендритные образования отсутствуют. Предполагается, что формирование надмолекулярных структур связано с увеличением жесткости цепи полимерных КПЗ в процессе реакции комплексообразования в растворе.

IV. ФИЗИКО-ХИМИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА В РАСТВОРАХ

Известно, что технология получения электрографических слоев на основе полимерных КПЗ связана с растворами полимеров, поэтому изучение особенностей образования КПЗ на молекулярном уровне в растворе с последующей интерполяцией полученных данных на твердые КПЗ имеет большое теоретическое и практическое значение.

За последнее время опубликовано немало работ по химии полимерных КПЗ в растворах.

Изучая комплексообразование поли-2-винилпиридина и его сополимера со стиролом с галогенид-ионами в растворе 0,5*N* H₂SO₄, Слог¹¹⁹ отметил, что для гетероароматических систем возможен как π -, так и n -перенос заряда; это приводит к получению более сильных комплексов по сравнению с чисто ароматическими системами. Интенсивность полосы переноса заряда при 280—400 нм увеличивалась симбатно поляризуемости галогенид-ионов в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Различная сила взаимодействия ионов с полимером может быть использована для создания избирательных анионнопроницающих мембран¹²⁰.

Клепфер и Вилликс¹²¹ провели широкое исследование спектров комплексов ряда полимерных доноров и их низкомолекулярных аналогов с различными акцепторами электронов. По их данным, комплексы ТЦЭ с поли-*N*-метил-3-винилфенотиазином и с *N*-метилфенотиазином имеют двойную полосу поглощения в области 9600 см⁻¹. Авторы объясняют этот эффект расщеплением энергетического уровня донора в основном состоянии, вследствие чего обнаруживаются два потенциала ионизации. К особенностям системы на основе поли-*p*-диметиламиностирола (ППДА) относится наличие в спектре раствора комплекса этого полимера с ТЦХ двойной полосы в области 11 750—13 200 см⁻¹, которая приписывается анион-радикалу ТЦХ. Полосы поглощения в области 25 000—23 800 см⁻¹ в комплексе ППДА — ТЦЭ указывают на образование пентацианпропен-ид-аниона, продукта превращения ион-радикала ТЦЭ. В спектре комплекса ППДА — ДХДЦБХ полоса в области 25 600 см⁻¹ также отнесена к поглощению анион-радикала акцептора. Показано, что не всегда прочность комплексов определяется разностью ($I_d - E_A$); так потенциал ионизации поли-*N*-метил-3-винилфенотиазина (7,0 эв), образующего с ТЦЭ только слабый комплекс, меньше потенциала ионизации ППДА (7,2 эв), при взаимодействии с которым тот же акцептор дает сильный ион-радикальный комплекс. Вероятно, это связано с различием энергии поляризации отдельных состояний.

При изучении ион-радикальных солей японскими исследователями^{70,74} найдено, что ТЦХ с поливинилпиридинами образует два типа комплексов: простой H^+ (ТЦХ)₂⁺ и двойной BH^+ (ТЦХ)₂⁺, где В — группа органического основания. Отсутствие в УФ-спектрах полосы поглощения

для нейтрального ТЦХ указывает на то, что в двойном комплексе молекула и анион-радикал ТЦХ образуют межмолекулярную связь и присоединяются к одному и тому же звену полимера. По соотношению $\frac{\epsilon_{\lambda 842}}{\epsilon_{\lambda 395}}$,

где $\epsilon_{\lambda 842}$ и $\epsilon_{\lambda 395}$ — соответственно коэффициенты экстинкции анион-радикала и нейтральной молекулы ТЦХ, установлено, что двойной комплекс образует лишь каждое четвертое звено полимера. При хранении комплексов на воздухе значение $\epsilon_{\lambda 395}$ уменьшается, а отношение $\frac{\epsilon_{\lambda 842}}{\epsilon_{\lambda 395}}$ уве-

личивается, что соответствует переходу двойного комплекса в простой ⁷⁰.

Изучая комплексы ППДА с ХА спектрофотометрическим методом, Кнозель ⁵⁸ наблюдал, что в свежеприготовленных растворах полосы переноса заряда для комплексов ППДА и его низкомолекулярного аналога совпадают, тогда как через некоторое время полоса поглощения полимерного комплекса смещалась в красную область. Этот факт автор объяснил уплотнением упаковки акцептора между донорными группами полимера и назвал это явление «полимерным эффектом».

Смещение полосы переноса заряда ППДА с ХА, а также с ДХДЦБХ подтверждает Клеппер ¹²¹

Халленслебен выделил ¹²² и изучил ¹²³ в растворе метанола и хлорированных углеводов комплексы поли-4-винилпиридина с ТЦЭ. Изменение УФ-спектров комплексов коррелировалось с кривыми зависимости вязкости от времени. При низких концентрациях полимера вязкость стремилась к постоянным значениям, а для высоких проходила через максимум. Коэффициенты экстинкции растворов комплекса возрастали до постоянного значения. Экспериментальные данные объяснены конформационными превращениями макромолекулярной цепи при взаимодействии с акцептором.

По своей стройности и завершенности выделяется работа Цвика ¹²⁴, изучавшего спектрофотометрическим методом комплексы поливинилового спирта (ПВС) с иодом в присутствии борной кислоты. Цвик показал, что положение главного максимума поглощения комплекса в области 580—700 нм зависит от соотношения концентраций ионов иода, борной кислоты и полимера, а также от температуры; все это свидетельствует о сложности процесса комплексообразования. В присутствии борной кислоты происходит выход молекулы ПВС из конформации клубка, образование спиралей, ассоциация спиралей и конечная их кристаллизация, в процессе которой каналы внутри спирали полимерной молекулы заполняются полийодидными цепочками и становятся более длинными и регулярными; все это сопровождается возникновением характерной синей окраски. Предельная интенсивность окраски достигается в том случае, когда одна молекула иода приходится на 24 мономерных звена (два витка спирали) макромолекулы ПВС.

Рассмотренные выше работы не затрагивали особенностей комплексообразования в полимерных системах с точки зрения термодинамики; между тем, термодинамические свойства низкомолекулярных КПЗ изучены очень тщательно ¹⁻⁶. Известно, что важнейшей термодинамической характеристикой комплексных соединений, вообще, и макромолекулярных, в частности, является константа равновесия (нестойкости, устойчивости) этих соединений — мера свободной энергии при комплексообразовании, хотя надежность этого параметра в ряде случаев оспаривается (³, стр. 383).

Первые константы равновесия для полимерных КПЗ (ПС — иод, каучук — иод) определил Эванс по методу Бенеша — Гильдебранда ¹²⁶, ко-

торый ранее применялся для низкомолекулярных комплексов. По Эвансу, константы равновесия и коэффициенты экстинкции для полимеров имели те же значения, что и для модельных соединений (этилбензол, пропилбензол, *цис*- и *транс*-бутены) — вследствие изолированности электронодонорных групп в полимере и отсутствия дополнительных стерических препятствий в полимерных комплексах.

Крижевски¹²⁷ получил отличающиеся значения констант равновесия для комплексов полимеров и их низкомолекулярных аналогов с AgClO_4 . Значения констант равновесия для КПЗ атактического и изотактического ПС и поли- α -метилстирола с I_2 равны соответственно (л/моль) 0,14; 0,18; 0,26, а для толуола, бензола, стирола и этилбензола находятся в хорошем согласии с данными Эванса¹²⁶ и равны соответственно (л/моль) 0,16; 0,14; 0,15; 0,17. Предполагается, что в растворе образуются комплексы различных конфигураций, наименее симметричная из которых является малостабильной. Поэтому наименьшими значениями констант равновесия обладают комплексы на основе низкомолекулярных аналогов и атактического ПС. В соответствии с теорией контактного переноса заряда¹²⁸ большим константам стабильности соответствуют меньшие значения интенсивности поглощения:

$$K_{\text{ПС}_{\text{атакт.}}} < K_{\text{ПС}_{\text{изотакт.}}} < K_{\text{П-}\alpha\text{-МС}} \approx \epsilon_{\text{ПС}_{\text{атакт.}}} > \epsilon_{\text{ПС}_{\text{изотакт.}}} > \epsilon_{\text{П-}\alpha\text{-МС}}$$

Спектрофотометрическим методом показано, что КПЗ 1,4-бензохинона с азотсодержащими полимерами, такими как поли-2-винилпиридин, поли-4-винилпиридин, поли-2-метил-5-винилпиридин, поли-N-диметилметакриламид более стабильны, чем соответствующие комплексы их модельных соединений¹²⁰.

Маркова⁶⁹, однако, из кинетических данных получила константу равновесия для комплекса поли-4-винилпиридина с ТЦЭ несколько меньшую (0,5 л/моль), чем для 4-этилпиридина (0,6 л/моль). Рембаум с сотр., изучавшие КПЗ N-этилкарбазола ($K=5,83 \text{ л/моль}$) и поли-N-винилкарбазола ($K=1,3 \text{ л/моль}$) с ТЦЭ в метилхлориде, связывают меньшее значение константы равновесия для полимерного комплекса со стерическими затруднениями в полимерной цепи¹³⁰. Аналогичное объяснение дается и в случае КПЗ полистирола и ПВК с акцепторами хинового ряда, константы равновесия которых имеют меньшие значения по сравнению с комплексами модельных аналогов — этилбензола, кумола, N-изо-пропилкарбазола¹³¹.

Сметс с сотр. изучали комплексы ПВК поли-2-винилнафталина, поли-2-нафталидена и их низкомолекулярных аналогов с рядом органических акцепторов⁶⁵. Константы равновесия для полимерных комплексов были всегда меньше, чем для модельных соединений. Надо отметить, что это соотношение сохранялось и тогда, когда константы определялись методом ЯМР¹³².

Оригинальный подход к изучению полимерных донорно-акцепторных комплексов избрали Браун и Стерзел¹³³. Они изучали образование донорно-акцепторных комплексов сополимера стирола и ПДА с ХА и ДХДЦБХ в зависимости от состава сополимера. Оказалось, что константы равновесия (\bar{K} — обозначение константы равновесия авторами¹³³), рассчитанные по методу Бенеша — Гильдебранда, являются функцией состава сополимера. Наиболее высокие значения \bar{K} наблюдались для комплекса сополимера, содержащего 80 моль. % ПДА (рис. 3).

На основании полученных данных в работе¹³³ сделан вывод о том, что на термодинамические параметры (константа равновесия \bar{K} , энтальпия образования комплекса ΔG) существенное влияние оказывает сольвата-

ция донора, акцептора и комплекса. При комплексообразовании подвижность полимерной цепи снижается, энтропия уменьшается, вследствие чего возрастает абсолютная величина ΔG .

Следует отметить, что значения \bar{K} для комплексов с ДХДЦБХ на 4—5 порядков больше, чем для комплексов с ХА, что объясняется различием сродства к электрону этих акцепторов (1,95 и 1,37 эв соответственно).

Для выяснения «полимерного эффекта» Ивацуки и Араи¹³⁴ использовали комплексы сополимера ПДА и стирола с рядом акцепторов (хлоранил, тринитротолуол, иод, малеиновый ангидрид). Авторы обнаружили

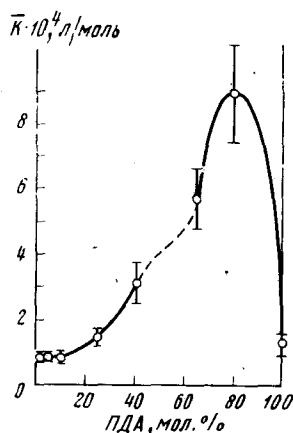


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость \bar{K} от содержания *p*-диметиламиностирола (ПДА) в сополимере ПДА и стирола; акцептор — 2,3-дихлор-5,6-дициана-*p*-бензохинон; растворитель — циклогексанон¹³³

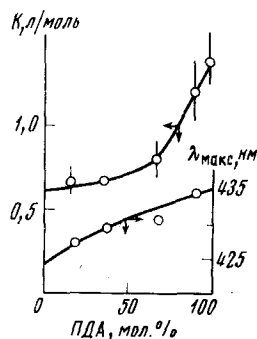


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость \bar{K} и $\lambda_{\text{макс}}$ КПЗ сополимера *p*-диметиламиностирола (ПДА) и стирола с малеиновым ангидридом от состава сополимера; растворитель — бензол¹³⁴

батохромный сдвиг максимума полосы переноса заряда и увеличение константы равновесия при возрастании длины последовательности звеньев ПДА и их мольной доли в сополимере (рис. 4).

Предполагается, что батохромный сдвиг $\lambda_{\text{макс}}$ обусловлен уменьшением потенциала ионизации I полимерного донора в результате π — π -взаимодействия диметиланилиновых групп с фенильными ядрами. Двухступенчатый характер изменения K авторы связывают с вкладом в общую свободную энергию комплексообразования энергии броуновского движения полимерной цепи донора.

Роли конформационных превращений макромолекулярных цепей в процессе комплексообразования посвящены работы^{114,135}. На примере комплексов ПС, П- α -МС и ПВК различного молекулярного веса с рядом акцепторов хинонового ряда и ТЦЭ показано, что характер температурной зависимости K связан с молекулярным весом полимерного донора. Для полимеров со сравнительно низким молекулярным весом (например, ПВК с $\bar{M}_n = 1000$) значения K комплексов уменьшаются с ростом температуры так же, как и в случае низкомолекулярных КПЗ. Для комплексов полимеров среднего молекулярного веса (ПВК с $\bar{M}_n = 30\,000$) величины K очень слабо зависят от температуры. Для КПЗ полимеров с высоким молекулярным весом (ПВК с $\bar{M}_n = 460\,000$, ПС с $\bar{M}_n = 10\,000$ — $860\,000$) константы равновесия увеличиваются с повышением температу-

ры (рис. 5). Наличие конформационных превращений ПС ПВК и их КПЗ в растворах подтверждено исследованием температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Учитывая данные по изменению конформации полимеров с температурой и влиянию этих конформационных переходов на процессы комплексообразования, авторы делают вывод о некорректности метода Вант-Гоффа для расчета изменения энтальпии процессов комплексообразования, где один из компонентов (или оба) являются высокомолекулярными соединениями. Для определения ΔH

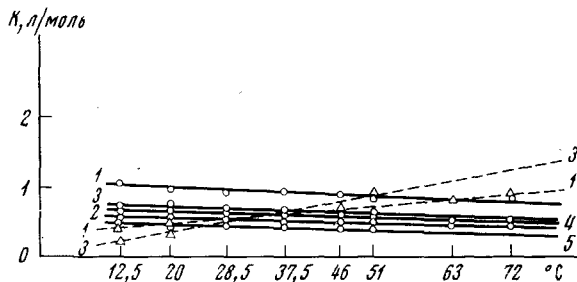


Рис. 5. Температурная зависимость констант равновесия КПЗ ПВК различного молекулярного веса с рядом акцепторов в дихлорэтаноле: — $\bar{M}_n = 30\,000$; — $\bar{M}_n = 460\,000$; 1 — ТЦЭ, 2 — ТЦХ, 3 — ХА, 4 — БА, 5 — фторанил (ФА) ¹³⁵

таких процессов следует привлекать методы, обеспечивающие изотермичность эксперимента. Таким методом является микрокалориметрия в растворе.

В последнее время начаты кинетические исследования полимерных КПЗ. Баудевска и Нейчев ¹³⁷ спектрометрическим методом «остановленной струи» изучали кинетику комплексообразования ТЦЭ с ПВК, полинафтилметакрилатом (ПНМА) и соответствующими низкомолекулярными аналогами в растворах хлороформа. Для всех комплексов константы скорости имели высокий порядок ($\sim 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$) и не зависели от молекулярного веса доноров. Константы скорости образования комплексов ТЦЭ с ПВК и N-этилкарбазолом (N-ЭК) были несколько больше, чем с ПНМА и нафтиметакрилатом, на основании чего авторы сделали вывод о зависимости скорости комплексообразования от электронодонорной способности комплексообразующего звена.

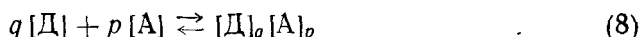
Способность полимерных донорно-акцепторных комплексов к обратимому равновесию может быть использована для хроматографического разделения сложных смесей химических соединений, в частности для разделения нитрованного полистирола ¹²⁵.

Таким образом, основные направления исследования полимерных КПЗ связаны с прикладными задачами полупроводниковой техники и электрографии, физико-химией образования и поведения КПЗ в растворе. При изучении полимерных КПЗ применялись методы микрокалориметрии, ЯМР-, УФ-, видимой и ИК-спектроскопии ¹³⁸. Полученные в различных лабораториях термодинамические параметры, рассчитанные по методу Вант-Гоффа, для одних и тех же полимерных комплексов не воспроизводятся (табл. 2). Поскольку макромолекулы в растворе в зависимости от температуры могут претерпевать сложные конформационные превращения, влияющие на термодинамику процессов комплексообразования, все термодинамические характеристики таких процессов должны быть функциями температуры, и следовательно, метод Вант-Гоффа для определения значений ΔH нельзя считать корректным. Для определения

теплот образования необходимо использовать микрокалориметрические методы, позволяющие определять их в изотермичных условиях. Главный вопрос — о соотношении констант равновесия полимерных комплексов и их низкомолекулярных аналогов — не всегда решается определенно. Вполне вероятно, что такое состояние количественных данных по полимерным КПЗ связано с рядом неточностей общепринятых методов определения констант равновесия. В связи с этим рассмотрим вкратце общие принципы расчета констант равновесия для реакций комплексообразования в растворах.

V. ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТ РАВНОВЕСИЯ КПЗ В РАСТВОРАХ ПО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ДАННЫМ

При исследовании КПЗ в растворах, где возможна диссоциация комплексов, экспериментально определяемые параметры характеризуют не индивидуальный комплекс, а равновесную смесь, содержащую, наряду с комплексом, исходные продукты. Описанию методов исследования равновесных смесей посвящен ряд монографий^{5,139-141}. Для случая, когда в системе осуществляется только одно равновесие, успешно решена задача одновременного определения физико-химических параметров и констант равновесия,



причем для наиболее простого и часто встречающегося случая коэффициенты $p=q=1$.

Если исходить из предположения, что коэффициенты активности всех веществ, находящихся в растворе, равны 1, константа равновесия, выраженная в молярных концентрациях, имеет вид:

$$K = \frac{[AD]}{[D][A]} \quad (9)$$

Материальный баланс системы выражается соотношениями

$$[A]_0 = [A] + [AD] \quad (10)$$

$$[D]_0 = [D] + [AD] \quad (11)$$

где $[A]_0$, $[D]_0$ — исходные концентрации компонентов А и Д. Если оптическая плотность подчиняется правилу аддитивности, то

$$D = \epsilon_{AD} [AD] + \epsilon_A [A] + \epsilon_D [D] + \epsilon_S \quad (12)$$

где D — оптическое поглощение.

Уравнения (9—12) содержат для случая спектрофотометрии пять неизвестных: $[A]$, $[D]$, $[AD]$, ϵ_{AD} , K_{AD} . Определение ϵ_{AD} и K_{AD} возможно лишь путем совместного решения уравнения для двух экспериментальных точек, относящихся к различным концентрационным условиям. Из-за громоздкой формы получающегося уравнения прибегают к различным приемам аппроксимации, зависящим от прочности комплекса.

Для слабых комплексов уравнения (9) и (12) сводят к одному, содержащему два неизвестных: ϵ_{AD} и K_{AD} . Величины ϵ_A и ϵ_D определяют экспериментально, а затем путем введения упрощающих предположений на условия эксперимента приводят это уравнение к форме, позволяющей решить его графически.

ТАБЛИЦА 2

| Донор | Конц. донора моль/л | Акцептор | Конц. акцептора моль/л | K_p , л/моль | $\varepsilon_{\text{макс}}$ | $\delta_0 - \delta_{\text{АД}}$ ЯМР | Растворитель | Ссылки на литературу |
|-------------------------------------|--|----------|------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------|----------------------|
| N — ЭК | $4,0 \cdot 10^{-2} - 9,6 \cdot 10^{-2}$ | ТЦЭ | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | 5,85 20° | 1090 | | Метиленхлорид | 130 |
| ПВК | $3,1 \cdot 10^{-2} - 6,2 \cdot 10^{-2}$ | ТЦЭ | $8,0 \cdot 10^{-3}$ | 1,3 | 1060 | | | |
| N — ЭК | $3,0 \cdot 10^{-2} - 2,4 \cdot 10^{-1}$ | ТЦХ | $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 2,87 | 2770 | | | |
| ПВК | $3,0 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-1}$ | ТЦХ | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | 1,19 | 1310 | | | |
| N — ЭК | | ТЦЭ | | 10,8 25° | 1460 | | | |
| ПВК | | ТЦЭ | | 2,9 | 1245 | | | |
| N — ЭК | | ТНБ | | 2,75 | | 1,821 | ХФ | 65 |
| ПВК | | ТНБ | | 1,5 25° | | | | |
| N — ЭК | $0,26 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ | ТЦЭ | | 94,1 | 500 | | ХФ | 136 |
| ПВК | $0,39 \cdot 10^{-2} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ | ТЦЭ | | 261,0 | 80 | | | |
| N — ЭК | $3,0 \cdot 10^{-2} - 7,0 \cdot 10^{-2}$ | ТЦЭ | $3,0 \cdot 10^{-3}$ | 5,25 20° | 927 | | | |
| ПВК ($\bar{M}_n = 3 \cdot 10^4$) | $3,0 \cdot 10^{-2} - 1,2 \cdot 10^{-1}$ | ТЦЭ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | 0,94 | 1250 | | ДХЭ | 135 |
| ПВК ($\bar{M}_n = 46 \cdot 10^4$) | $9,0 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-1}$ | ТЦЭ | $1,0 \cdot 10^{-1}$ | 0,15 20° | 1820 | | | |
| * ДМТ | | ХА | | 1,75 | 1490 | | Бензол | 134 |
| ППДА | | ХА | | 4,38 | 610 | | Бензол | |
| ППДА | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | ХА | $2,0 \cdot 10^{-2}$ | 2,77 | 785 | | | |
| ППДА | | ДХДЦБХ | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $3,89 \cdot 10^4$ | 5700 | | Бензол | 133 |

* ДМТ — N, N-диметил-р-толуидин, модельное соединение ППДА.

При выводе уравнения Бенеси — Гильдебранда (13) упрощающим условием является $[D]_0 \gg [A]_0$.

$$\frac{[A]_0}{D} = \frac{1}{K_{AD} \cdot \epsilon_{\lambda}^{AD}} \cdot \frac{1}{[D]_0} + \frac{1}{\epsilon_{\lambda}^{AD}} \quad (13)$$

Метод Бенеси — Гильдебранда¹⁴² требует экстраполяции к концентрированным растворам; Скотт¹⁴³ предлагает более предпочтительный вариант:

$$\frac{[D]_0 [A]_0}{D} = \frac{[D]_0}{\epsilon_{\lambda}^{AD}} + \frac{1}{K_{AD} \cdot \epsilon_{\lambda}^{AD}} \quad (14)$$

В этом случае оценка ϵ_{λ}^{AD} и K_{AD} включает экстраполяцию к разбавленным растворам.

Существует ряд модификаций уравнения (13), связанных с особенностями экспериментальных условий^{143–147}.

Показано, что все приближенные методы дают¹⁴⁸ значение суммарной константы равновесия K , относящейся ко всем изомерным 1:1 комплексам, в том числе и контактному, и усредненный коэффициент экстинкции

$$K_{AD} = \Sigma K_i \quad (15)$$

$$\epsilon_{\lambda}^{AD} = \Sigma K_i \epsilon_{M/K}$$

Концепция контактных комплексов, или контактного переноса заряда, введена Оргелом и Малликоном¹⁴⁸ для объяснения возникшего противоречия в соотношении значений K и ϵ .

Еще Малликен¹⁹ отмечал, что возрастание величины константы K должно сопровождаться увеличением квантово-механического дипольного момента и силы осциллятора перехода в переносом заряда. По мере возрастания K можно ожидать соответствующего повышения интенсивности полосы переноса заряда¹⁴⁹. Однако для слабых комплексов расчетные значения K и ϵ находятся в обратном соотношении¹⁵⁰. Оргел и Малликен предложили, что обмен электронов, имеющий место при поглощении света, может происходить не только между связанными в комплексе донорами и акцепторами, но и при хаотическом столкновении свободных доноров и акцепторов. Чем слабее комплекс, тем существеннее вклад контактного переноса заряда в общее поглощение комплекса. Когда все характерное для донорноакцепторного взаимодействия поглощение возникает благодаря контактному переносу заряда, метод Бенеси — Гильдебранда дает $K=0$ и $\epsilon=\infty$. Таким образом, главные недостатки приближенных графических методов расчета для слабых систем определяются «эффектом конспирации ошибок», когда общие экспериментальные неточности искажают истинные значения K и ϵ ^{151–155}. В течение последнего времени литература по слабым КПЗ переполнилась критическими исследованиями двухпараметровых уравнений, используемых для определения K и ϵ ^{156–163}, при этом были предложены различные критерии надежности определения K для слабых комплексов. Пирсон, например, утверждает¹⁶¹, что наиболее точные значения констант равновесия полу-

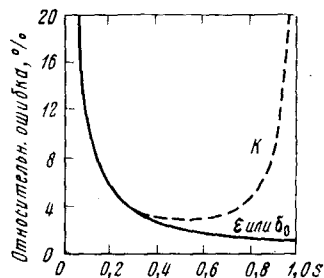


Рис. 6. Зависимость относительной ошибки от соотношения концентраций компонентов S ¹⁶²

Рис. 6. Зависимость относительной ошибки от соотношения концентраций компонентов S ¹⁶²

чаются, когда концентрация донора лежит в интервале $0,1 (1/K) - 9(1/K)$. При концентрации донора, меньшей, чем $0,1 (1/K)$, графическое решение уравнений (13) и (14) будет давать отрицательные величины. Деренло¹⁶² провел анализ теоретически минимальной ошибки как функции соотношения концентраций компонентов S и показал, что большинство достоверных значений K и ϵ лежит в интервале S $0,2-0,8$ (рис. 6).

Из того же рис. 6 видно, что относительные ошибки для опытов, проведенных в пределах S $0,01-0,1$ будут изменяться на $100-101\%$ соответственно, и попытки получить графическим путем точные значения K и ϵ лишены смысла.

Далее, как показано выше, при выводе уравнения Бенеша — Гильдебранда предполагается наличие только одного равновесия, однако линейность уравнения (13) вовсе не означает отсутствия сложного равновесия^{164, 165}. Это упрощение может привести к неадекватности предполагаемого механизма реакции и уравнения, описывающего реакцию.

VI. ПРИМЕНЕНИЕ ЭВМ К РАСЧЕТУ РАВНОВЕСНЫХ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В последнее время в противоположность приближенным методам оценки K и ϵ был предложен метод проб и ошибок, предполагающий применение ЭВМ. Графическим вариантом этого метода является метод Драго¹⁶⁶, в котором для получения K и ϵ произвольно выбираются значения концентраций компонентов и рассчитываются соответствующие значения константы K для каждой серии опытов; затем строится график в координатах K и ϵ . В идеальном случае линии всех опытных серий должны пересечься в одной точке, которая и определит истинное значение K и ϵ . Однако подобная процедура крайне громоздка.

Метод проб и ошибок с использованием ЭВМ изложен в работах¹⁶⁷⁻¹⁷². Он имеет ряд преимуществ по сравнению с приближенными методами: решение может быть найдено для комплексов иного, чем $1:1$, состава; необходимость аппроксимации и ограничения экстремальными условиями $[D]_0 \gg [A]_0$ отпадает. Конроу¹⁶⁸, например, находит $[AD]$ из первоначального подсчета K_{AD} . Затем величина $[AD]$ используется для нахождения наиболее подходящего значения ϵ^{AD} в уравнении (12). Нужно значение K и ϵ находится подсчетом поглощения в каждой опытной точке и накоплением сумм квадратов отклонений рассчитанных значений от экспериментальных. Расчет прекращается тогда, когда изменение разности (16) становится произвольно малым:

$$F_{\min.} = \sum_{i=1}^N (D_{\text{расч.}} - D_{\text{эксп.}})^2 \quad (16)$$

Описанные нелинейные методы расчета равновесных параметров применялись до сих пор к низкомолекулярным системам¹⁶⁷⁻¹⁷². Сложность равновесия полимерных систем, связанная с возможностью присутствия различных комплексов, и невозможность опубликовать данные делают необходимым обращение к ЭВМ.

Метод минимизации функции для полимерных систем применен пока только для растворов комплексов полифенилметакрилата, ПНМА, ПВК и их модельных аналогов с ТЦЭ¹³⁶. Исходные концентрации компонентов брались эквимольными, что, по мнению автора, позволяло рассматривать реакцию как простой одностадийный процесс образования $1:1$ комплекса. Однако значения констант равно-

вёсия, полученные в работе ¹³⁶ оказались на два порядка выше, чем обычно, что не соответствует представлениям о слабых комплексах. В то же время соотношения констант K для полимерных и низкомолекулярных комплексов были противоположны найденным Рембаумом ¹³⁰ и Сметсом ⁶⁵.

Рассмотрение методов исследования КПЗ в растворах выявляет сложность изучения равновесных реакций комплексообразования в полимерных системах, где, кроме обычных для низкомолекулярных комплексов явлений (контактный перенос заряда), проявляется специфика поведения цепных молекул (изменение конфигурации макромолекулы, подвижность цепи и т. д.).

Очевидно, что в области изучения комплексообразования между полимерными донорами и низкомолекулярными акцепторами требуется дальнейшее углубление исследований с использованием последних достижений физико-химических методов и методов расчета с помощью ЭВМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Mulliken, W. B. Person, *Molecular complexes*. N. Y. Willy Intersci. Publ., 1969.
2. R. Foster, *Organic charge-transfer complexes*. N. Y. Acad. Press, 1969.
3. G. Briegleb, *Electronen — Donator — Acceptor — Komplexe*, Berlin, 1961.
4. Л. Эндрюс, Р. Кифер, *Молекулярные комплексы в органической химии*, М., «Мир», 1967.
5. Е. Н. Гурьянова, И. П. Гольдштейн, И. П. Ромм, *Донорно-акцепторная связь*, М., «Химия», 1973.
6. С. П. Мак-Глинн, *Усп. химии*, 29, 1149 (1960).
7. Л. П. Залукаев, *Гомолизация органических молекул*, изд. Воронежского ун-та, 1968.
8. Е. Н. Гурьянова, *Усп. химии*, 37, 1981 (1968).
9. R. S. Mulliken, *J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol.*, 61, 20 (1964).
10. G. Briegleb, J. Checalla, *Angew. Chem.*, 72, 401 (1960).
11. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, П. А. Стунжас, *Ж. структ. химии*, 7, 686 (1966).
12. H. M. McConnell, B. M. Hoffman, R. M. Metzger, *Proc. National Acad. Sci. USA*, 53, 46 (1965).
13. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 600 (1950).
14. D. L. Hummel, R. B. Yule, *J. Chem. Soc.*, 1940, 1539.
15. N. S. Bayliss, C. L. Brackenridge, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3959 (1955).
16. J. Weiss, *J. Chem. Soc.*, 1942, 245; 1943, 462.
17. W. Brackman, *Rec. trav. chim.*, 68, 147 (1949).
18. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 19, 514 (1951).
19. R. S. Mulliken, *Там же*, 23, 397 (1955).
20. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 811 (1952).
21. R. S. Mulliken, *J. Phys. Chem.*, 56, 801 (1952).
22. R. S. Mulliken, W. B. Person, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 13, 107 (1962).
23. *Органические полупроводники*, под ред. В. А. Карпина, «Наука», М., 1968, стр. 339.
24. M. I. S. Dewar, A. R. Lepley, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4560 (1961).
25. I. C. A. Boeyens, *J. Phys. Chem.*, 71, 2969 (1967).
26. Э. М. Косовер, *Новые проблемы физической органической химии*, «Мир», М., 1969, стр. 45.
27. H. Scott, G. A. Miller, M. M. Labes, *Tetrahedron Letters*, 1963, 1073.
28. L. P. Ellinger, *Polymer*, 5, 599 (1964); 6, 549 (1955).
29. H. Noguchi, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, Bd 3, 271, (1965).
30. H. Nomori, M. Natano, S. Kambara, *J. Polymer Sci.*, B4, 261 (1966).
31. Y. Shirota, K. Kawai, N. Yamamoto, K. Tada, H. Mikawa, H. Tsubomura, *Chem. Letters*, 1972, 145; C. A., 76, 141378K (1973).
32. J. Pac, P. H. Pleash, *Polymer*, 8, 237 (1967).
33. S. Tasuke, S. Okamura, *J. Polymer Sci.*, A1, 6, 2907 (1968).
34. M. Fujimatsu, T. Matsumae, H. Hirata, Y. Shirota, S. Kusabayashi, H. Mikawa, *Там же*, A1, 8, 3349 (1970).
35. I. W. Breitenbach, O. F. Obay, H. Horacek, *Monatsh. Chem.*, 102, 5 (1971).
36. K. Tada, Y. Shirota, H. Mikawa, *J. Polymer Sci.*, B10, 691 (1972).
37. Т. А. Ситникова, *Канд. диссерт.*, ИХХС, АН СССР, 1970.
38. Ф. Гутман, Л. Лайонс, *Органические полупроводники*, «Мир», М., 1970, гл. 8.

39. Ж. П. Сюше, Физическая химия полупроводников, «Металлургия», 1969, стр. 206.
40. А. А. Дулов, А. А. Сликин, Органические полупроводники, «Наука», М., 1970.
41. Органические полупроводники, под ред. Г. Ф. Дворко, «Мир», М., 1965.
42. Х. Инокути, Х. Акамату, Электропроводность органических полупроводников, ИЛ, М., 1963.
43. R. M. Labes, R. Sehr, M. Rose, J. Chem. Phys., 33, 868 (1960).
44. R. G. Kepler, P. Bierterdt, R. E. Merrifield, Phys. Rev. Letters, 5, 503 (1960).
45. H. Kuroda, M. Kobayashi, M. Kinoshita, S. Takemoti, J. Chem. Phys., 36, 457 (1962).
46. G. C. Martin, A. R. Ubbelode, J. Chem. Soc., 1961, 4948.
47. В. А. Бедерский, Л. А. Блюменфельд, И. Б. Шевченко, Т. С. Альтишлер, ФТТ, 6, 1542 (1964).
48. Б. Д. Березин, Л. П. Шорманова, Высокомол. соед., 11А, 1033 (1969).
49. М. М. Котон, Л. П. Гаврюченкова, Л. А. Лайтус, А. И. Артюхов, ДАН, 200, 118 (1971).
50. M. Hatano, T. Nozawa, T. Yamamoto, S. Kambara, Makromol. Chem., 115, 1 (1968).
51. M. M. Labes, J. Polymer Sci., C17, 95 (1967).
52. R. Knoesel, Theses, Université de Strasbourg, 1966.
53. Я. М. Паушкин, Т. П. Вишнякова, А. Ф. Лукин, С. А. Низова, Органические полимерные полупроводники, «Химия», М., 1971.
54. W. Slogh, Trans. Faraday Soc., 58, 2360 (1962).
55. G. Smets, V. Balogh, Y. Castille, J. Phymer Sci., C4, 1497 (1963).
56. Ю. И. Василенок, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, Б. И. Сажин, Высокомол. соед., 4, 625 (1965).
57. R. Knoesel, Theses, Université de Strasbourg, 1966.
58. R. Knoesel, Bull. soc. chim. France, 33, 4299 (1966).
59. J. Parrod, R. Rempp, R. Knoesel, C. r., 259, 1121 (1964).
60. J. Parrod, P. Rempp, R. Knoesel, J. Polymer Sci., C16, 4049 (1969).
61. W. Klöpffer, H. Rabenhorst, J. Chem. Phys., 46, 1362 (1967).
62. I. H. Lupinski, K. D. Kopple, Science, 146, 3647 (1964).
63. I. H. Lupinski, K. D. Kopple, J. J. Hertz, J. Pelymer Sci., C16, 1561 (1967).
64. A. Mizoguchi, H. Morida, T. Shimizu, Y. Amano, Natl. Techn. Repts, Matsushita Elec. Ind. Co., Osaka, 9, 407 (1964).
65. G. Smets, B. Zeegers, A. Navarra, Bull. Inst. Politechn., Jasi, 16, 81 (1970).
66. H. Inoue, K. Noda, T. Takuchi, E. Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 65, 1286 (1962); C. A., 58, 1539a (1963).
67. A. Inami, K. Morimoto, Y. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 842 (1962).
68. S. B. Mainthia, P. L. Kronick, M. M. Labes, J. Chem. Phys., 41, 2206 (1964).
69. Н. А. Маркова, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, 1970.
70. H. Nomori, M. Hatano, S. Kambara, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1608 (1964); C. A., 62, 11277f (1965).
71. A. Tanaguchi, S. Kanda, T. Nogaito, S. Kusabayashi, H. Mikava, K. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1386 (1964).
72. Y. Yamamoto, S. Kanda, S. Kusabayashi, T. Nogaito, K. Ito, M. Mikawa, Там же, 38, 2015 (1965).
73. A. M. Herman, A. Rembaum, J. Polymer Sci., C17, 107 (1967).
74. H. Inoue, Y. Kida, M. Yamamoto, M. Okamura, E. Imoto, Kogyo Kagaku Zasshi, 69, 774 (1966); C. A., 66, 2943x (1967).
75. K. Kiwata, I. Sato, K. Kuroda, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1391 (1964).
76. Г. П. Карначева, Б. Э. Давыдов, Электрохимия, 2, 598 (1966).
77. B. Maintia, P. L. Kronick, H. Chapman, E. F. Ur, H. H. Labes, Preprints of Paper Presented at the Meeting of the Am. Chem. Soc. Division of Polymer Chemistry, Los-Angeles, 4, 208 (1963).
78. S. Kambara, M. Hatano, Preprints of Paper Presented at the 10th Annual Meetings of the Society of Polymer Science, Japan, June, 1962.
79. В. В. Пеньковский, В. С. Куц, Теор. эксперим. химия, 1, 254 (1965).
80. Р. М. Насиров, Кандид. диссерт., ИНХС АН СССР, 1956.
81. А. В. Ванников, Н. А. Бах, ДАН, 149, 357 (1963).
82. Т. П. Вишнякова, Я. М. Паушкин, Л. С. Поллак, Т. А. Соколинская, И. А. Голубева, Тезисы докладов на симпозиуме по макромолекулярной химии, Токио, 1966.
83. T. Sulzberg, R. I. Cotter, Macromolecules, 1, 554 (1968); 2, 150 (1969).
84. K. M. S. Davis, D. D. Eley, R. S. Snart, Nature, 26, 44 (1960).
85. M. Benes, I. Peska, O. Wichterle, Chem. a. Ind., 1962, 562.
86. N. C. Yang, Y. Gaoni, J. Am. Chem. Soc., 86, 5022 (1964).
87. M. Kryszewski, P. Wojcechowski, S. Sapieha, Disc. Faraday Soc., 51, 144—155, 156—163 (1971).
88. Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, ИЛ, М., 1962.
89. Л. И. Богуславский, А. В. Ванников, Органические полупроводники, и биополимеры, «Наука», М., 1968.

90. Ю. А. Черкасов, Л. Н. Винокурова, О. М. Сорокин, В. А. Бланк, ФТТ, 11, 1977 (1969).
91. H. Hoegl, J. Phys. Chem., 69, 755 (1965).
92. M. Kryszewski, H. Kasica, J. Patora, J. Piotrowski, J. Polymer Sci., C, No 30, 243 (1970).
93. A. Inami, K. Morimoto, Y. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 842 (1964).
94. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. А. Драбкин, Л. Д. Розенштейн, М. Г. Чаусер, П. П. Кисилица, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1967, 1339.
95. И. А. Драбкин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, А. А. Берлин, Электрохимия, 4, 1426 (1968).
96. Y. Hayashi, M. Kuroda, T. Imura, A. Inami, Chem. High Polymer (Tokyo), 21, 577 (1964).
97. Y. Hayashi, M. Kuroda, A. Inami, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1660 (1966).
98. K. Morimoto, A. Inami, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 1938 (1964); C. A., 62, 13996C (1965).
99. P. Regensburger, Photochem. Photobiol., 8, 429 (1968).
100. S. Oka, Electrophotography (Japan), 5, 19 (1964).
101. И. Б. Сидаравичус, Кандид. диссерт., ГОИ им. Вавилова, Л., 1968.
102. И. Б. Сидаравичус, Вопросы радиоэлектроники, 12, 105 (1964).
103. W. Lacnicke, B. Lonent, Ztschr. Electrochem., 65, 493 (1961).
104. R. Arneith, B. Lorentz, Reprographia, 3, 199 (1963).
105. Y. Oyama, T. Kurita, Y. Takehashi, Nippon Shashin Gakka Kaishi, 24, 22 (1961); C. A., 56, 5565c (1962).
106. Р. Шафферт, Электрофотография, «Мир», М., 1968.
107. С. Г. Гренишин, Электрофотографический процесс, «Наука», М., 1970.
108. С. Г. Гренишин, Ю. Г. Черкасов, Тезисы III Всес. совещ. по органическим полупроводникам, Киев, 1971.
109. I. W. Weigle, Intern. Kolloquium über Wissenschaftliche Photographie, Zürich, 1961.
110. H. Meier, W. Albrecht, Ztschr. Physik Chem. (Frankfurt), 39, 247 (1963).
111. M. Smith, I. Weigle, Xerography and Related Processes, Demmawer and Clark Eds., N. Y., 1965, гл. VI, стр. 194.
112. L. R. Melby, R. I. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel, J. Am. Chem. Soc. 84, 3374 (1962).
113. W. I. Wagner, E. L. Gasner, Photogr. Science and Eng., 14, 205 (1970).
114. С. И. Передереева, Кандид. диссерт., ИХФ АН СССР, 1974.
115. M. Kryszewski, A. Szymanski, J. Polymer Sci., D4, 197, 145 (1970).
116. Ю. К. Вишчакас, Тезисы I Всес. конф. Бессеребряные и необычные фотографические процессы, Киев, 1972.
117. H. Baudevska, J. Mater. Sci., 6, 1136 (1971).
118. С. И. Передереева, Б. П. Уланов, И. Г. Орлов, М. И. Черкашин, Г. Е. Зайков, ДАН, 210, 154 (1973).
119. W. Slogh, Trans. Faraday Soc., 55, 1030 (1959).
120. W. Slogh, Там же, 57, 366 (1961).
121. W. Klopffer, W. Willies, Makromol. Chem., 115, 156 (1968).
122. M. L. Hallensleben, Europ. Polymer J., 7, 1197 (1971).
123. M. L. Hallensleben, A. Kuppel, Makromol. Chem., 143, 86 (1972).
124. N. M. Zwick, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2393 (1965).
125. I. T. Ayres, C. K. Mann, Analytic Chem., 36, 2185 (1964); 38, 859 (1966).
126. D. F. Evans, J. Chem. Phys., 24, 1244 (1956).
127. M. I. Kryszewski, J. Polymer Sci., B4, 595 (1966).
128. L. E. Orgel, Quart. Revs, 8, 422 (1954).
129. H. Sugiyama, H. Kamogawa, J. Polymer Sci., A — 1, 4, 2281 (1966).
130. A. Rembaum, A. M. Herman, R. Haack, Там же, A — 1, 6, 1955 (1968).
131. И. Г. Орлов, С. И. Передереева, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1973, 2523.
132. M. W. Hanna, A. L. Ashbaugh, J. Phys. Chem., 67, 811 (1964).
133. D. Braun, H. — J. Sterzel, Ber. Bunserges. Phys. Chem., 76, 551 (1972).
134. S. Iwatsuki, K. Arai, J. Polymer Sci., A10, 3329 (1972).
135. И. Г. Орлов, О. В. Солиенко, С. И. Передереева, Изв. АН СССР, Сер. хим., 1974, 2218.
136. H. Boudevska, Makromol. Chem., 143, 11 (1971).
137. V. Neitchev, H. Boudevska, Makromol. Chem., 157, 147 (1972).
138. М. Н. Кусаков, Л. М. Перекальская, сб. докладов Всес. симп. по спектроскопическим методам исследования структуры полимеров, Киев, 1968.
139. Ф. Россотти, Х. Россотти, Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворе, «Мир», М., 1965.
140. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, изд. АН УССР, Киев, 1955.
141. Г. Л. Шлефер, Комплексообразование в растворах, «Мир», М. — Л., 1964.

142. H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 71, 2703 (1948).
143. R. Scott, D. V. Fenby, Ann. Rev. Phys. Chem., 20, 111 (1969).
144. R. Foster, D. L. Hammick, A. A. Wardley, J. Chem. Soc., 1953, 3817.
145. G. Gilento, D. L. Samioto, Ztschr. Phys. Chem. (Leipzig), 223, 333 (1963).
146. J. A. Ketelaar, C. van de Stolpe, A. Goudsmit, W. Dzcubas, Rec. trav. chim., 71, 1104 (1952).
147. R. Foster, Nature, 173, 222 (1954).
148. L. E. Orgel, R. S. Mullican, J. Am. Chem. Soc., 79, 4839 (1957).
149. G. Briegleb, J. Chekalla, Ztschr. Phys. Chem. (Frankfurt), 24, 37 (1960).
150. J. N. Murrel, J. Am. Chem. Soc., 81, 5037 (1959).
151. L. A. Burkardt, P. R. Hammond, R. R. Lake, J. Chem. Soc., A, 1971, 3789.
152. P. R. Hammond, J. Chem. Soc., 1964, 479.
153. J. N. Murrel, Quart. Revs., 15, 191 (1961).
154. P. R. Hammond, L. A. Burkardt, J. Phys. Chem., 74, 639 (1970).
155. J. E. Prue, J. Chem. Soc., 1965, 7534.
156. P. R. Hammond, J. Phys. Chem., 72, 2272 (1968).
157. L. L. Ferstandig, W. C. Toland, C. D. Heaton, J. Am. Chem. Soc., 83, 1151 (1961).
158. M. Tamres, J. Phys. Chem., 65, 654 (1961).
159. R. A. La Budde, M. Tamres, J. Phys. Chem., 74, 4009 (1970).
160. S. Carter, J. N. Murrel, E. J. Rosch, J. Chem. Soc., 1965, 2048.
161. W. B. Person, J. Am. Chem. Soc., 87, 167 (1965).
162. D. Derenleau, Там же, 91, 4044 (1969).
163. Э. Г. Полле, II Всес. совещ. по КПЗ и нон-радикальным солям, Тезисы докладов, «Зияфатне», Рига, 1973.
164. H. J. Hayman, J. Chem. Phys., 37, 2290 (1962).
165. C. D. Johnson, R. E. Bowen, J. Am. Chem. Soc., 87, 1655 (1965).
166. N. J. Rose, R. S. Drago, Там же, 81, 6138 (1959).
167. P. A. D. de Maine, R. D. Seawright, Digital Computer Programs for Physical Chemistry, I, II, Macmillan, N. Y., 1963.
168. K. Conrow, C. D. Johnson, R. E. Bowen, J. Am. Chem. Soc., 86, 1025 (1964).
169. W. E. Wentworth, W. Hirsch, E. Chen, J. Phys. Chem., 71, 218 (1967).
170. D. R. Rossiensky, H. Kellawi, J. Chem. Soc. (A), 1969, 1207.
171. W. L. Stone, Thesis, Marchall University, 1968.
172. E. Grunwald, W. C. Coburn, J. Am. Chem. Soc., 80, 1322 (1958).

Институт химической физики
АН СССР, Москва