

聚N-乙烯吡唑与硝基苄酮类在 不同溶剂中形成的电荷转移复合物

李桂芳 赵扬 刘昌炎

(中国科学院化学研究所 北京)

前文^[1]提出了不同溶剂中电荷转移复合物平衡常数 (K_{CT}) 与溶剂极性的关系。但是实验限于小分子体系, 未曾涉及高分子化合物。高分子电荷转移复合物的研究, 由于它的实际应用而得到迅速发展, 并且深入到生物高分子领域。

本文的目的是研究溶剂极性对高分子电荷转移复合物 (CTC) 平衡的影响。以聚 N-乙基吡唑为给体, 恰好前文中的乙基吡唑是其模型化合物, 两个研究结果可以进行有意义的比较。

实 验 部 分

聚乙烯吡唑 (PVK) 由通常的自由基聚合制备, 以气相渗透仪 (VPO) 测定分子量为 $7200 \pm 3\%$ 。受体硝基苄酮类, 各参数见文献[2]。所用溶剂与前文同。用 VPO 在 25°C 测量平衡常数, 数据处理方法见文献[3]。

结 果 和 讨 论

测量各体系平衡常数表观值 (计以 K'_{CT}) 列于表 1。以 $\ln K'_{CT}$ 对溶剂偶极矩平方 μ_s^2 作图 (见图 1), 得到四条非常好的直线。其规律与小分子体系相同。用最小二乘法处理, 各线性相关系数 r (见表 2) 值都很满意。得到的斜率 B 和截距 ($\ln K_{CT} - C$) 也列入表 2。为了进一步讨论, 重引前文的公式:

$$\ln K'_{CT} = A - B\mu_s^2 \quad (1)$$

式中 $A = \ln K_{CT} - C$; $B = \delta(\mu_A^2 + \mu_D^2) + \tau(\alpha_A + \alpha_D)$, δ 和 τ 为两个常数, α 为分子的极化率, 下标 A 和 D 分别表示属于受体和给体的相应参量。可以看出, B 是 μ_s^2 和 α_1 的函数。如果给体相同, μ_D 和 α_D 不变, 以 B 对 μ_s^2 作图 (见图 2), 线性相关系数 r 为 0.99。看来 α_A 在这些体系中对 B 的影响不很显著, 没有超出实验误差范围, 其原因还有待进一步研究。

设式(1)中 C 为一常数, 或与 $\ln K_{CT}$ 相比为很小, 外推所得的值可以比较。在四硝基苄酮作受体时, 乙基吡唑的 K_{CT} 是聚合物的 2.5 倍。三硝基苄酮的是 3 倍。聚乙烯吡唑较大的侧基引起空间位阻, 是产生 K_{CT} 差别的主要原因。如果受体分子越大, 差别也越大。如果

PVK 立体结构 (构型) 不同, 空间位阻也不同, 这方面的工作还将另文发表^[5]。另外, 还可以想见分子量不同, K_{CT} 也会不相同, 即有分子量依赖性^[3,6]。

PVK 的平衡常数分子依赖关系, 文献中已有报道^[6], 但未定量描述。为了更深入地讨论, 我们试图找出 K_{CT} 与分子量间的关系方程。设一条高分子链, 侧基参与 CTC 的反应。就位阻而言, 链中间各反应中心与两端是不相同的。两端的显然与模型化合物相同, 设摩尔生成自由能为 ΔG° , 中间的为 ΔG^∞ 。又设每个链节的分子量为 M_0 , 体系中有 n 个高分子, 第 i 个高分子的分子量为 M_i , 第 i 个分子在反应时自由能的变化为:

$$\Delta G_i = 2 \Delta G^\circ + \left(\frac{M_i}{M_0} - 2 \right) \Delta G^\infty \quad (2)$$

整个体系自由能的变化为 n 个分子的和, 再计算摩尔生成自由能, (2) 式则变为:

$$\Delta G = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta G_i}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{M_0}} \quad (3)$$

经过简化, 可得到:

$$\Delta G = 2 \frac{M_0}{\bar{M}_n} \Delta G^\circ + \left(1 - \frac{2 M_0}{\bar{M}_n} \right) \Delta G^\infty \quad (4)$$

\bar{M}_n 为数均分子量。将 ΔG 与 K_{CT} 关系代入, 经过整理得到:

$$\ln K_{CT} = \ln K_{CT}^\infty + 2 \frac{M_0}{\bar{M}_n} (\ln K_{CT}^\circ - \ln K_{CT}^\infty) \quad (5)$$

K_{CT} 上标的意义与 ΔG 相同。从式 (5) 看出当 \bar{M}_n 趋向无穷大时, 得到的平衡常数为 K_{CT}^∞ 。 K_{CT} 与分子量倒数的指数关系, 与文献结果^[3,6] 是一致的。文献^[6] 以不同分子量的 PVK 为给体, 四硝基对苯醌二甲烷 (TCNQ) 为受体, 在二氯甲烷中, 25°C 测量的平衡常数 (见表 3)。用 (5) 式计算得到的理论值与其比较, 最大误差小于 4%。

本文所得 PVK 和乙基吡啶的 K_{CT} 差异, 比文献 [6] 中的大, 原因是我们采用的是外推值进行比较, 上面已经叙述过。而文献 [6] 中是一定溶剂的 K_{CT} 比较, 未考虑溶剂影响因素, 另一方面, 硝基芴酮类分子比 TCNQ 大, 空间位阻也大, 从式 (5) 看出, $(\ln K_{CT}^\circ - \ln K_{CT}^\infty)$ 反应了位阻大小, 其值越大, 分子量依赖关系越显著。本文所有的 PVK 分子量为 7200, 仍然属于 K_{CT} 随分子量变化的范围。如果使用更大的分子量, K_{CT} 之差将会更大些。

表1 聚乙炔吡啶 (PVK) 在不同溶剂中与各硝基芴酮电荷转移反应各参数

Table 1 The parameters of CT complexes of PVK and nitrofluorenones

SOLVENT	n_s/D	$K'_{CT}/Lmol^{-1}$			
		*MNF	DNF	TNF	TeNF
CHCl ₃	1.01	1.3	2.8	5.4	11.2
CH ₂ I ₂	1.48	0.6	1.8	4.1	7.8
CH ₂ Cl ₂	1.60	0.5	1.3	3.1	5.7
(CH ₂ Cl) ₂	1.86	0.3	0.7	2.5	3.9

* MNF, 2-硝基芴酮; DNF, 2,5-二硝基芴酮; TNF, 2,4,7-三硝基芴酮; TeNF, 2,4,5,7-四硝基芴酮

表2 由 $\ln K_{CT}$ 对 μ_s^2 作图所得各参数
Table 2 The values obtained from the plot of $\ln K_{CT}$ vs. μ_s^2

Donor	Acceptor			
	TeNF	TNF	DNF	MNF
r	0.98	0.98	0.98	0.98
PVK ($\ln K_{CT}-C$)	2.9053	2.0133	1.6913	0.8535
$-B$	0.4387	0.3171	0.5679	0.5795
r	0.99	0.98		
NECA ($\ln K_{CT}-C$)	3.8165	3.1326		
$-B$	0.4015	0.4032		
μ_A^*	4.10	1.40	6.00	6.09

★参见文献 [4]

表3 文献 [6] 数据与式 (5) 计算值比较
Table 3 The comparison between the values obtained from ref. [6] and calculated based on the equation (5)

Donor	M_n	$K_{CT}(\text{exp.})$	$K_{CT}(\text{cal.})$
NECA	195	2.60	
PVK	1200	1.39	1.43
	2700	1.19	1.21
	15000	1.13	1.09
	52000	1.06	1.08
	174000	1.06	1.07
	320000	1.07	1.07

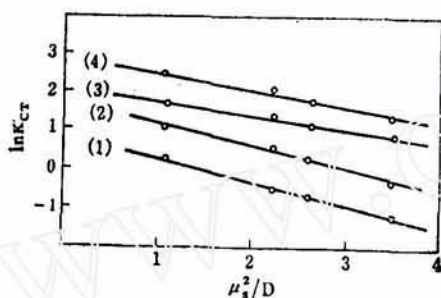


图1 K_{CT}' 与溶剂 μ_s^2 之间的关系
Fig. 1 The relationship between K_{CT}' and μ_s^2
(1) PVK/MNF (2) PVK/DNF
(3) PVK/TNF (4) PVK/TeNF

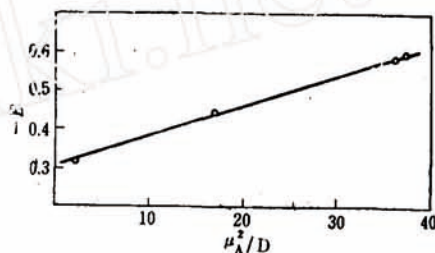


图2 表2中 $-B$ 对 μ_A^2 作图
Fig. 2 The plot of $-B$ vs μ_A^2 from table 2

参 考 文 献

- [1] 刘昌炎、李桂芳、赵 扬, 化学学报, 42 (1), 1 (1984)
- [2] 刘昌炎、胡日恒, 化学学报, 41, 290 (1983)
- [3] 刘昌炎、李桂芳、赵 扬, 化学通报, 12, 18 (1981)
- [4] Rogers, M.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3681 (1955);
Hughes, E.D., Le Fevre C.G., and Le Fevre, R.J.W., *J. Chem. Soc.*, 202 (1937)
- [5] 鲍焕升、刘昌炎、胡日恒, “不同立体构型的聚乙烯咪唑与多硝基苯酮的电子给受体络合反应的研究”, 待发表。
- [6] Takamichi Enomoto and Masahiro Hatano, *Makro. Chem.*, 175, 57 (1974)

**THE CHARGE-TRANSFER COMPLEXES OF POLY
(N-VINYL-CARBAZOLE) AND NITROFLUORENONES
IN DIFFERENT SOLVENTS**

Li Guifang Zhao Yang Liu Changyan
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The charge-transfer complexes of poly(*N*-vinylcarbazole) ($M_n = 7200$) and nitrofluorenones were studied with VPO in different solvents. The relationship between equilibrium constant and solvent dipole moment was examined. The results obtained from polymer and model compound were compared, and the reason of their difference was explained. The relationship between the equilibrium constant and the molecular weight was given,

$$\ln K_{CT} = \ln K_{CT}^0 + 2 \frac{M_0}{M} (\ln K^0 - \ln K^\infty)$$

第四届全国催化学术讨论会征文通知

由中国化学会主办的第四届全国催化学术讨论会订于1988年8月在天津举行。有关征文事项通知如下：

征文截止日期：1988年3月31日（邮戳为凭）

征文要求：寄论文详细摘要（2000字左右）一式二份。

论文应未在国内外杂志发表过或国际及全国性学术会议上报告过，论文作者至少有一名是中国化学会会员。

征文范围：金属催化剂，氧化物催化剂，分子筛催化剂，络合催化，催化反应动力学。吸附态及催化剂研究方法，工业催化剂基础研究。

论文投寄地点：天津南开大学化学系 李赫喧

中国化学会催化委员会

1987年8月