

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1963

УДК 678.01:53+678.

К ВОПРОСУ ОБ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АРИЛЕНАЛКИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

I. ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

E. Ф. Козырева, И. И. Юкельсон, Ю. А. Нуждина

В данной работе было проведено изучение электронных спектров поглощения полифениленэтила (ПФЭ) в различных растворителях.

Как указывается в литературе [1, 2], природа растворителя оказывает различное воздействие на спектры веществ. Особо резких различий в спектрах следует ожидать в случае полярных и неполярных растворителей. Кроме того, растворитель может оказывать особое воздействие на поглощающую среду в зависимости от его диэлектрических свойств, а также от коэффициента преломления [3].

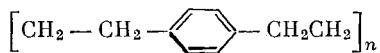
Поэтому, исследуя спектры веществ в разных растворителях, можно получить определенные выводы о характере взаимодействия молекул растворенного вещества, а в ряде случаев и о характере связи заместителей с основным звеном молекулы.

На рис. 1—4 представлены кривые поглощения ПФЭ и его растворов в различных растворителях.

Спектры снимали на фотоэлектрическом спектрофотометре СФ-4. Для выяснения всех возможных полос поглощения концентрацию ПФЭ изменили в пределах $3 \cdot 10^{-3}$ — $0,3$ г/мл, толщину слоя от $2 \cdot 10^{-2}$ до 10 мм. Растворителями служили бензол, толуол, ацетон, четыреххлористый углерод, диоксан, дихлорэтан*.

Характеристика этих растворителей приведена в таблице. Необходимо отметить, что во многих других растворителях ПФЭ нерастворим.

Было найдено, что ПФЭ с молекулярным весом порядка 1000 имеет структуру



В спектре ПФЭ на месте бензольного поглощения (*C*-полоса) наблюдается интенсивная полоса (235—270 мк). Расстояния между колебательными максимумами этой полосы не совпадают с таковыми в бензольном спектре. Со стороны длинноволновой части спектра к ней примыкает интенсивный максимум с длиной волны 285 мк.

Волновые числа четырех характерных максимумов этой области поглощения укладываются в следующую формулу:

$$\nu (\text{см}^{-1}) = 35\,000 + 2098m + 2m^2,$$

где $m = 0; + 1; + 2; + 3$.

* Спектр вещества в толуоле такой же как и в бензоле, и поэтому в дальнейшем этот растворитель не обсуждается.

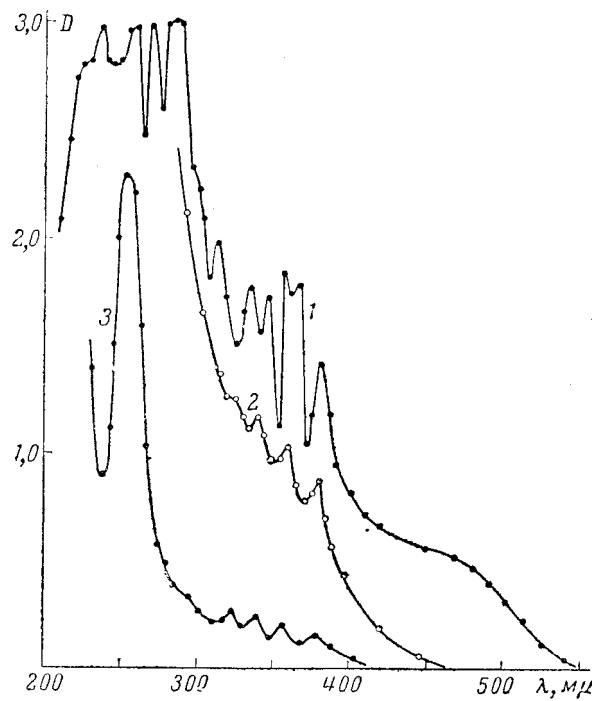


Рис. 1. Спектры поглощения:
1 — полифениленэтил (ПФЭ); 2 —
раствор ПФЭ в SCl_4 ; 3 — раствор
ПФЭ в диоксане

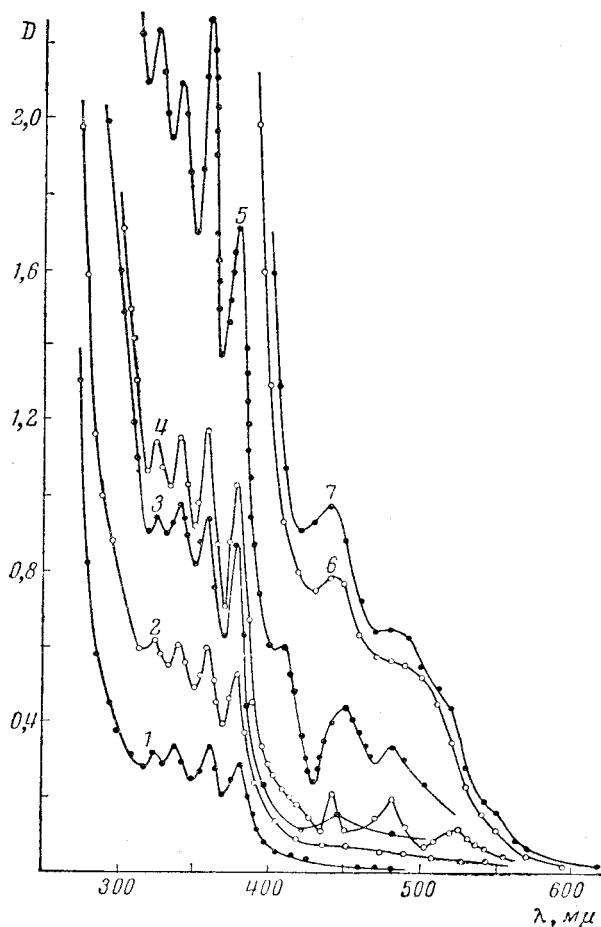


Рис. 2. Спектры поглоще-
ния растворов ПФЭ в бен-
золе различной концен-
трации (%):
1 — 0,3; 2 — 0,6; 3 — 1; 4 — 5;
5 — 12; 6 — 20; 7 — 30

Можно считать, что положение максимума 285 мкм ($\nu = 35000 \text{ см}^{-1}$) отвечает $O - O$ -полосе).

Полоса спектра ПФЭ, расположенная в области $300 - 400 \text{ мкм}$, не имеет своего аналога в исследованных до сих пор соединениях. Она имеет колебательную структуру с максимумами $310; 335; 345; 355; 365; 380 \text{ мкм}$.

Свойства растворителей

Растворитель	Показатель преломления, n	Диаметрическая проекция, ϵ	Дипольный момент, $P \cdot 10^3$
Ацетон	1,36	21,0	2,71
1,2-Дихлорэтан	1,44759	10,36	2,06
Диоксан	1,42241	2,209	0,45
Толуол	1,50	2,35	0,40
Бензол	1,504	2,25	0
Четыреххлористый углерод	1,46	2,24	0

При переходе к растворам колебательная структура видоизменяется ($\nu = 1540 \text{ см}^{-1}$) и появляются максимумы $340, 360$ и 380 мкм , а в некоторых растворителях — максимум 325 мкм . Максимум, соответствующий $\lambda = 310 \text{ мкм}$, исчезает. Повидимому, некоторые из максимумов этой полосы обусловлены вращательным движением отдельных сегментов цепи, которое в растворе может быть заторможено. Наибольшей интенсивностью, как правило, обладает колебательный максимум 360 мкм .

В ацетоне все указанные максимумы смещаются в среднем на 380 см^{-1} в коротковолновую область. Как видно из таблицы, ацетон из всех применяемых нами растворителей является самым полярным. Полоса эта малоподвижна, так как дихлорэтан ($P = 2,06 \cdot 10^{-18}$) не смещает ее.

«Синее» смещение полосы $300 - 400 \text{ мкм}$ при переходе к сильно полярным растворителям, а также ее малая подвижность, позволяют отнести ее к $n - \pi$ -переходу. Ее сравнительно большая интенсивность может быть отнесена за счет большого числа звеньев в молекуле полимера. Если эти соображения верны, то данная полоса может быть отнесена к D -полосе, как это имеет место в некоторых замещенных бензола [4].

В более длинноволновой части ($400 - 500 \text{ мкм}$) имеется еще одна полоса. Как видно из рисунков, эта полоса появляется далеко не во всех растворителях в выбранном интервале концентраций, причем в разных растворителях она начинает проявляться при разных концентрациях. В бензole, например (рис. 2), довольно отчетливо выступает колебательная структура этой полосы при концентрации $0,05 \text{ г/мл}$. Эти максимумы приходятся примерно на область 440 и 480 мкм ; при повышении концентрации максимумы полосы становятся все более размытыми и, наконец, в спектре ПФЭ полоса полностью теряет свою колебательную структуру (см. рис. 1). В четыреххлористом углероде, диоксане полоса хотя и заметна, но колебательная структура ее отсутствует.

В дихлорэтане (рис. 3) начинают намечаться максимумы, но при более высоких концентрациях ($0,1 \text{ г/мл}$). Примерно при той же концентрации ПФЭ появляется колебательная структура полосы, когда растворитель более полярен (ацетон, рис. 4). Положение максимумов остается тем же самым (440 и 480 мкм). Эти соображения, а также тот факт, что в спектре ПФЭ колебательная структура полосы отсутствует, заставляют думать, что появление полосы обусловлено межмолекулярным взаимодействием молекул ПФЭ. А так как в более полярном растворителе структура полосы проявляется при более высоких концентрациях, то эффект взаимодействия молекул носит либо ориентационный, либо индукционный характер. Следовательно, ПФЭ — вещество полярное.

Вследствие того, что большинство растворителей поглощает в области бензольной C -полосы ($230 - 270 \text{ мкм}$), нам не удалось проследить за изменением поглощения ПФЭ в этой области при переходе к растворам. Однако там, где исследование оказалось возможным (диоксан, рис. 1, дихлорэтан, рис. 3), появляется полоса с одним характерным максимумом $\lambda = 255 \text{ мкм}$, а колебательная структура полосы ПФЭ отсутствует.

Рис. 3. Спектры поглощения растворов ПФЭ в дихлорэтане (%):

1 — 0,3; 2 — 1,0; 3 — 5; 4 — 10

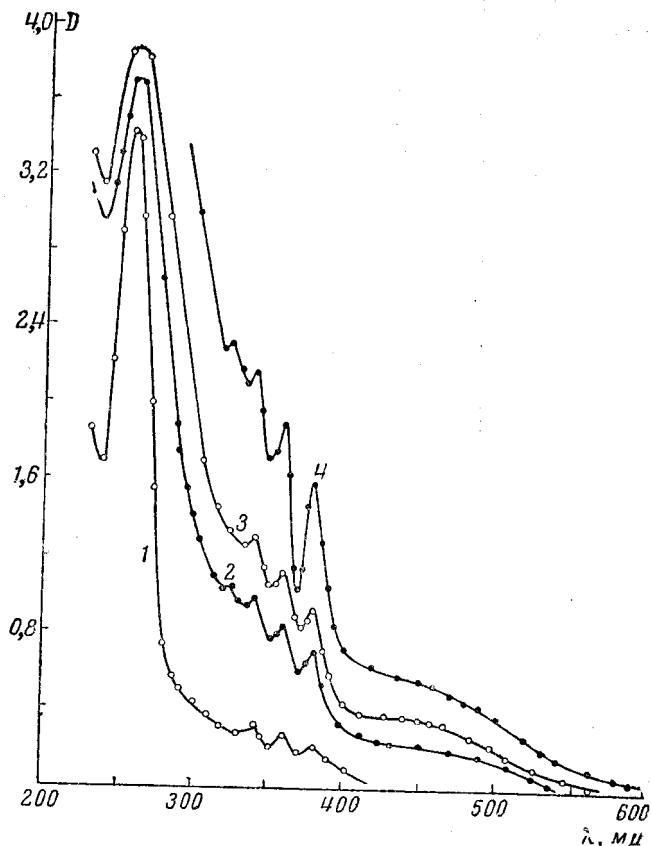
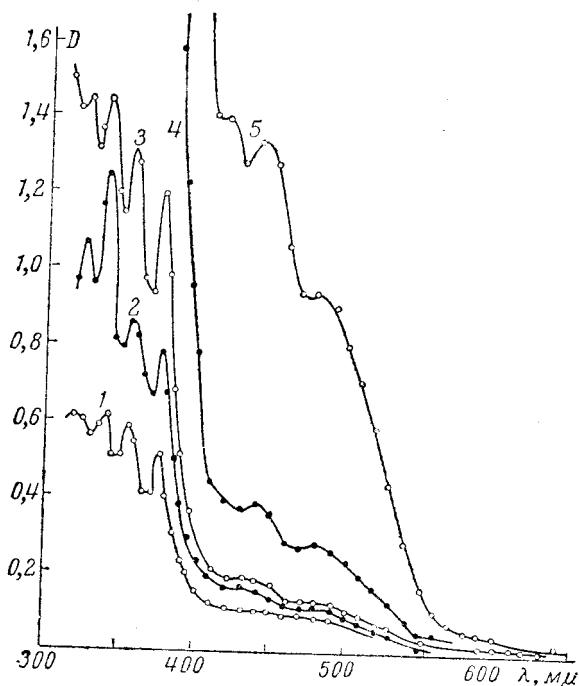


Рис. 4. Спектры поглощения полифениленэтила в ацетоне (%):

1 — 0,6; 2 — 1; 3 — 5; 4 — 10;
5 — 20



Представляет интерес относительное расположение групп ПФЭ. Ряд авторов считает, что этиленовые мостики в ПФЭ находятся в *пара*-положении [5]. Однако прямых исследований по этому вопросу не проводилось. Этот вопрос может быть решен при исследовании спектров других соединений ряда ариленкалилов.

В данной работе был снят спектр полихлорфенилэтила (ПХФЭ), полученного на основе хлорбензола; молекулярный вес ПХФЭ порядка 1350—1400. На рис. 5 приведен спектр этого вещества; там же для сравнения приведен спектр ПФЭ. При сравнении спектров этих веществ наблю-

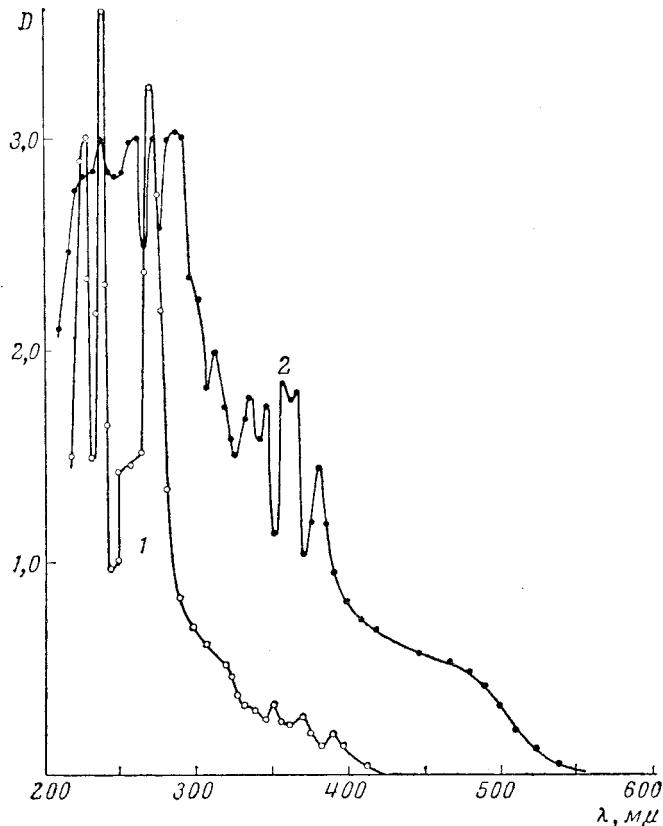
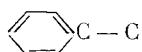


Рис. 5. Спектры поглощения:
1 — полихлорфениленэтила, 2 — полифениленэтила

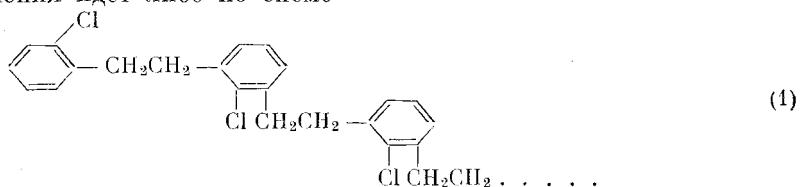
даются резкие различия. В случае ПХФЭ электронно-колебательные максимумы в области 230—270 м μ становятся уже; некоторые из них изменяют свое положение (270, 240 и 230 м μ). Колебательный максимум 235 м μ ПФЭ со слабой ротационной структурой становится более интенсивным и смешен на 972 см $^{-1}$ в коротковолновую сторону. Таким образом, появление атома хлора в бензольном кольце приводит к разрешению структуры колебательной полосы 230—270 м μ . Полоса 300—400 м μ в ПХФЭ смешена в среднем на 734 см $^{-1}$. Расстояние между колебательными максимумами остается прежним ($v = 1540$ см $^{-1}$), однако интенсивность их резко падает. Отсюда можно сделать вывод, что данная полоса (D) в случае обоих соединений обусловлена колебаниями CH₂-групп. Точнее говоря, она должна быть отнесена непосредственно к колебаниям связи атомов углерода бензольного кольца и этиленового мостика



Это подтверждается тем, что интенсивность данной полосы чувствительна к концентрации вещества (например, ПФЭ), колебательная структура ($\nu = 1540 \text{ см}^{-1}$) довольно стабильна во всех растворителях и, наконец, тем, что происходит резкое изменение интенсивности полосы при переходе от ПФЭ к ПХФЭ.

Последнее обстоятельство свидетельствует о различии в положениях групп в этих соединениях, к которому особо чувствительна, очевидно, указанная С—С-связь. Наличие хлора в бензольном кольце смещает спектр в длинноволновую область вследствие различия электроотрицательностей хлора по отношению к атому углерода. Вследствие резонансного эффекта возмущения бензольного кольца заряд мигрирует в сторону кольца и концентрируется в *ортого*- и *пара*-положениях.

Следовательно, в ПХФЭ заместители (CH_2 -группы) по отношению к хлору должны быть либо в *ортого*-, либо в *пара*-положении, т. е. образование этого соединения идет либо по схеме



либо по схеме



Вторая схема, как видно, не приемлема и остается первой, т. е. по отношению к атому хлора заместители CH_2 должны быть в *ортого*- положении (схема, в которой CH_2 -группы присутствуют и в *ортого*- и в *мета*-положении по отношению к атому хлора, как это приводится в работе [6], маловероятна; в этом случае резкого изменения интенсивности *D*-полосы не должно быть, так как *ортого*- и *пара*-положения групп должны быть идентичны в оптическом отношении).

Если принять схему (1), то в ПХФЭ CH_2 -группы находятся в *мета*-положении относительно друг друга. Об этом свидетельствует то обстоятельство, что при *мета*-положении CH_2 -групп должна нарушаться симметрия бензольного ядра, что должно приводить к увеличению интенсивности поглощения в области бензольного поглощения. Рис. 5 как раз и свидетельствует об этом. Но тогда группы CH_2 в ПФЭ находятся очевидно в *пара*-положении; *ортого*-положение вряд ли может иметь место, так как в этом случае молекулы ПФЭ не будут линейными, что противоречит данным о коэффициентах асимметрии светорассеяния этого соединения.

Нами также рассчитаны спектроскопические моменты CH_2 -групп в этих соединениях. Векторы суммарных спектроскопических моментов определяют интенсивность полосы. Этот расчет для *пара*- и *мета*-расположения CH_2 -групп приводит к тому, что отношение интенсивностей при *мета*-(I_m) и *пара*-расположении (I_n) должно быть $I_m/I_{n<1}$, т. е. расположение групп CH_2 в *пара*-положении должно давать гораздо большую интенсивность, чем в случае *мета*-положения, что и соответствует действительности.

Выводы

- Проведено исследование влияния растворителя на спектр поглощения полифениленэтила. При этом оказалось, что ни показатель преломления, ни диэлектрическая проницаемость растворителя не оказывают заметного влияния на спектр полимера.

2. Лишь в некоторых случаях (полоса 300—400 м μ) сильно полярный растворитель (ацетон) оказывает влияние на спектр, смещаая его в коротковолновую сторону.

3. Этот факт, а также малая подвижность полосы, позволяет отнести ее к $n - \pi$ -переходу.

4. Обнаружена и исследована полоса (400—500 м μ), обусловленная характером межмолекулярных связей молекул полифениленэтила. Характер связи, обуславливающий существование этой полосы, является либо индукционным, либо ориентационным.

5. Определено распределение заместителей (групп CH₂) в полифениленэтиле. Показано, что они находятся в *пара*-положении, в то время как в полихлорфениленэтиле они находятся в *мета*- положении друг к другу.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
26 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М.—Л. 1955.
2. В. М. Чулановский и др., Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, Изд. Львовского гос. университета, 1957, стр. 42.
3. Молекулярная спектроскопия. Сб. статей, Изд. Ленинградского гос. университета, 1960.
4. Л. В. Смирнов, А. И. Супруненко, Оптика и спектроскопия, 11, 457, 1961.
5. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, В. В. Харчевникова, Докл. АН СССР, 6, 169, 1947.
6. В. В. Коршак, Л. С. Федорова, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 3, 1644, 1961.

ON THE OPTICAL PROPERTIES OF ARYLENEALKYL POLYMERS.

II. THE ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA

E. F. Kozyreva, I. I. Yukelson, Yu. A. Nuzhdina

S u m m a r y

The absorption spectra of polyphenylenethyl in various solvents have been investigated. The nature of some of the absorption bands in the long wave region of the spectrum has been interpreted. The arrangement of the substituents in polyphenylenethyl has been explained from a comparison of the spectra of various members of the arylenealkyl series.