

УДК 678.769:678.01:53

**ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ
С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ**

*И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин,
П. П. Кисилица, М. Г. Чусер, А. Н. Чигирь,
А. А. Берлин*

В процессе синтеза сопряженных полимеров всегда существует отличная от нуля вероятность того, что при присоединении нового звена мономера сопряжение уже не будет охватывать всю цепь молекулы. Это может произойти из-за изгиба цепи макромолекулы, вследствие стерических препятствий, выводящих молекулу из копланарности, или за счет специфических условий синтеза. Поэтому представляется интересным исследовать связь молекулярного веса сопряженного полимера с длиной цепи сопряжения.

Пусть вероятность роста цепи полимера с сохранением сопряжения есть α , с нарушением сопряжения β , а вероятность обрыва цепи γ , $\alpha + \beta + \gamma = 1$. Тогда среднее число сопряженных участков может быть найдено как

$$\bar{n}_c = \sum_{n=1}^{\infty} n \alpha^n (\beta + \gamma) = (\beta + \gamma) \alpha \frac{d}{da} \sum_{n=0}^{\infty} a^n = \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

а среднее число звеньев полимера [1]

$$\bar{n}_p = \sum_{n=1}^{\infty} n (\alpha + \beta) \gamma = \frac{\alpha + \beta}{1 - (\alpha + \beta)}.$$

Если $\alpha \ll \beta$, то $\bar{n}_p = \beta / (1 - \beta)$ и $\bar{n}_p > \bar{n}_c$. Если выделить из такого полимера различные фракции, то средняя длина сопряжения в них не должна зависеть от молекулярного веса при числе звеньев фракции большем, чем \bar{n}_c , и электронный спектр поглощения не должен меняться от фракции к фракции. Если же $\alpha \gg \beta$, то $\bar{n}_p = \alpha / (1 - \alpha) = \bar{n}_c$. В этом случае длина участка сопряжения должна возрастать с ростом молекулярного веса, и в спектрах поглощения должно наблюдаться увеличение интенсивности поглощения в длинноволновой области с ростом молекулярного веса фракции.

Поскольку термическая обработка насыщенных полимеров приводит к образованию в них сопряженных связей, можно ожидать, что повышение температуры, при которой проводится синтез полимера или его термическая обработка, может создать благоприятные условия для образования более длинных участков сопряжения, т. е. с увеличением температуры будет меняться соотношение между вероятностями α и β в сторону увеличения α .

В ряде работ [2—5], посвященных теоретическому рассмотрению спектров полимеров с системой сопряжения с бесконечно большим молеку-

лярным весом, указывается, что при $\bar{n}_c \rightarrow \infty$ расстояние между основным и возбужденным электронным уровнем $\Delta E \neq 0$. Это является следствием того, что в полиенах состояние с альтернированными одинарными и двойными связями является энергетически более выгодным. Поэтому отсутствие смещения спектра в длинноволновую область при росте \bar{n}_p может свидетельствовать не только о том, что $\bar{n}_c \ll \bar{n}_p$, но и о том, что с ростом \bar{n}_p длина цепи сопряжения совпадает с \bar{n}_p , а сдвиг поглощения в длинноволновую область прекращается. Беличина ΔE по оценкам различных авторов лежит в пределах 0,5—2 эв. Поэтому к интерпретации отсутствия сдвига поглощения в длинноволновую область с ростом \bar{n}_p следует подходить с известной осторожностью.

Экспериментальная часть

Для изучения электронных спектров были взяты полимеры, полученные термической полимеризацией фенилацетилена при 150° (ПФАТ-150) и 300° (ПФАТ-300) дифенилбутадиена при 150° (ПДФБ-150) и 170° (ПДФБ-170), толана при 300° (ПТТ-300), 350° (ПТТ-350) и 400° (ПТТ-400), а также 3-хлорцикlopентена-1 при 90° (ПХЦП). Изучены также полимеры, полученные термообработкой полифенилацетилена (ПФАТ-150) при 300° (ПФАТ-150-300), 400° (ПФАТ-150-400) и полидифенилбутадиена при 400° (ПДФБ-150-400). Полимеры высокого молекулярного веса были получены полимеризацией фенилацетилена (ПФАЦ) и пентина-1 (ПП) соответственно при 70 и 40° на катализитической системе $(C_2H_5)_3Al \cdot TiCl_3$.

Полимеры фракционировали методом дробного растворения по известной методике [6]. ПФАТ-150, ПФАТ-150-300 и ПФАТ-150-400 фракционировали методом вытеснительной хроматографии на Al_2O_3 . Исследовали следующие фракции полимеров (в скобках даны молекулярные веса фракций) ПФАТ-150 (790, 1000, 1060, 1100, 1200, 1260, 1315, 1370), ПФАТ-150-300 (500, 520, 550, 630), ПФАТ-150-400 (300, 390, 550, 650), ПДФБ-150 (1080, 1450, 3500), ПФАЦ (2900, 5300, 7600), ПХЦП (450, 1075, 2450, 3000, 3600, 4220), а также нефракционированные образцы ПФАТ-300 (780), ПДФБ-150 (2140), ПДФБ-170 (2380), ПДФБ-150-400 (1970), ПТТ-300 (675, 830, 920), ПТТ-350 (1060), ПТТ-400 (406, 860, 950, 1200) и ПП (40 000). Измерения спектров 1%-ных растворов полимеров в бензole или циклогексане проводили на спектрофотометре СФ-4 при толщине кюветы 1 см.

Полимеры, полученные термической полимеризацией фенилацетилена, толана, 3-хлорцикlopентена, дифенилбутадиена, представляли собой растворимые в органических растворителях линейные аморфные продукты.

При каталитической полимеризации фенилацетилена образуется линейный частично кристаллический продукт (степень кристалличности ~40%), в случае пентина-1 — высокомолекулярный линейный аморфный полимер. Термическая обработка полимеров фенилацетилена и дифенилбутадиена приводит к изменениям в структуре получаемых продуктов. По данным рентгенографии, в полностью аморфных полимерах наблюдается появление отдельных упорядоченных участков. Термообработка полимеров ПФАТ-150 при 300° и ПДФБ при 400° сопровождается уменьшением молекулярного веса при сохранении растворимости продуктов.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены оптические плотности 1%-ных растворов различных полифенилацетиленов в бензole при толщине кюветы 1 см ($E_{cm}^{1\%}$). Приведены только спектры в видимой области, поскольку люминесценция растворов под действием УФ-излучения может значительно искажать ход кривой поглощения в УФ-области.

Полифенилацетилены, синтезированные при 150°, имеют очень слабое погложение в видимой области. Для сравнения можно указать, что $E_{cm}^{1\%}$ каротина в максимуме поглощения при 463 нм составляет $2,2 \cdot 10^3$ [7, 8]. Среднее число звеньев у исследованных фракций 8—13. Остальные фракции имеют тождественные (в пределах ошибок) спектры поглощения (на рис. 1 приведены спектры только крайних фракций). Следовательно, полиеновая цепочка ПФАТ-150 имеет среднюю длину участка сопряжения, которая не совпадает с длиной молекулы и меньше длины самой низкомолекулярной фракции, т. е. $\bar{n}_c \leq \bar{n}_p = 8$. Обработка ПФАТ-150 при 300° вызывает возрастание поглощения, хотя молекулярный вес полимера падает. Отдельные фракции ПФАТ-150-300, как это видно из рис. 1, также имеют одинаковые спектры поглощения. Из сопоставления спектров фракций

ПФАТ-150 и ПФАТ-150-300 можно заключить, что средняя длина участков сопряжения в этих полимерах меньше звеньев самой низкомолекулярной фракции, т. е. $\bar{n}_c \leqslant 5$. Поскольку коэффициент экстинкции связан с $E_{cm}^{1\%}$ соотношением $\epsilon = E_{cm}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}$, где M — молекулярный вес, коэффициент экстинкции оказывается для совпадающих длин волн пропорционален

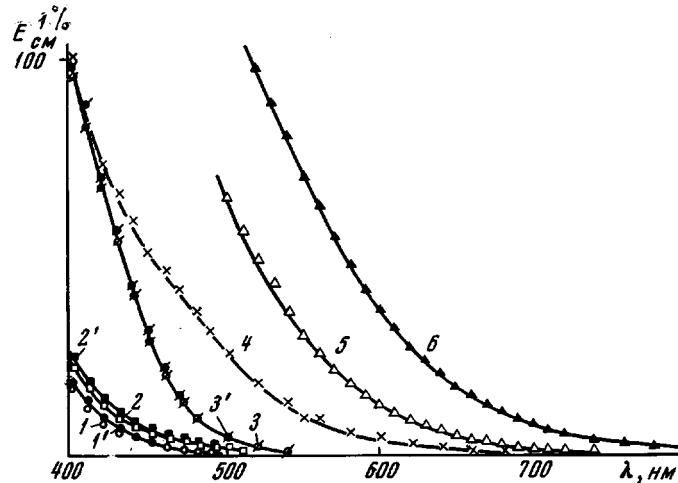


Рис. 1. Спектры поглощения полифенилацетиленов:

1 — ПФАТ-150 (790); 1' — ПФАТ-150 (1370); 2 — ПФАТ-150-300 (500); 2' — ПФАТ-150-300 (630); 3 — ПФАЦ (2900); 3' — ПФАЦ (7600); 4 — ПФАТ-300 (760); 5 — ПФАТ-150-400 (300); 6 — ПФАТ-150-400 (650). Здесь и далее в скобках приведены значения молекулярных весов

молекулярному весу фракции (рис. 2). Это соответствует тому, что число поглощающих центров растет линейно с ростом молекулярного веса полимера. Размеры поглощающего центра охватывают участок, меньший длины цепи полимера.

Полифенилацетилен, синтезированный при 300°, $\epsilon \cdot 10^3$ имеет более сильное поглощение, чем ПФАТ-150 и ПФАТ-150-300. Это подтверждает наше предположение о том, что повышение температуры синтеза создает более благоприятные условия для увеличения средней длины сопряженных участков (рост а).

Отсутствие сдвига поглощения с ростом молекулярного веса имеет место и для полифенилацетиленена, полученного на катализаторе Циглера. Средняя длина участка сопряжения ПФАЦ оказывается бóльшей, чем для ПФАТ-150 и ПФАТ-150-300, но меньшей, чем для ПФАТ-300. Несмотря на то, что у ПФАЦ среднее число звеньев полимера составляет 70—80, средняя длина участка сопряжения не превышает длины участка сопряжения ПФАТ-300, т. е. $\bar{n}_c \leqslant 8$.

Поскольку поглощению ПФАЦ слабее, чем ПФАТ-300, трудно предположить, что отсутствие сдвига спектра поглощения ПФАЦ в длинноволновую область связано с достижением равенства $\bar{n}_c = \bar{n}_b$, о чём было сказано выше. По-видимому, ПФАЦ состоит из отдельных сопряженных участков небольшой длины.

Совершенно по иному выглядят спектры фракций ПФАТ-150-400. Здесь наблюдается четкий рост интенсивности поглощения в длинноволновой области с ростом молекулярного веса полимера. Поглощению ПФАТ-150-400 с $\bar{M}_n = 650$ в длинноволновой области гораздо сильнее, чем ПФАТ-150-400 с $\bar{M}_n = 308$. Сопоставление между собой спектров поглощения фракций

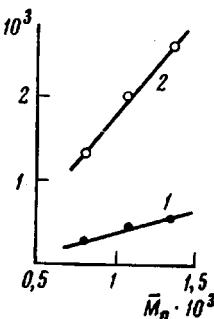


Рис. 2. Зависимость коэффициента экстинкции от молекулярного веса полимера ПФАТ-150: 1 — 450, 2 — 400 нм

полифенилацетиленов ПФАТ-150, ПФАТ-150-300, ПФАТ-150-400 обнаруживает возрастание интенсивности поглощения в области длинных волн с ростом температуры получения или термообработки, что соответствует образованию более длинных участков сопряжения. Одновременно наблюдается уменьшение средней длины цепи полимера. Можно считать, что у ПФАТ-150-400 средняя длина сопряжения уже охватывает всю молекулу. Это позволяет более строго оценить размеры цепи сопряжения в ПФАТ-150, ПФАТ-150-300, ПФАТ-300 и ПФАЦ. Поглощение ПФАТ-150-400 с $\bar{n}_c = 3$ сильнее, чем поглощение ПФАТ-150, ПФАТ-150-300, ПФАТ-300 и ПФАЦ;

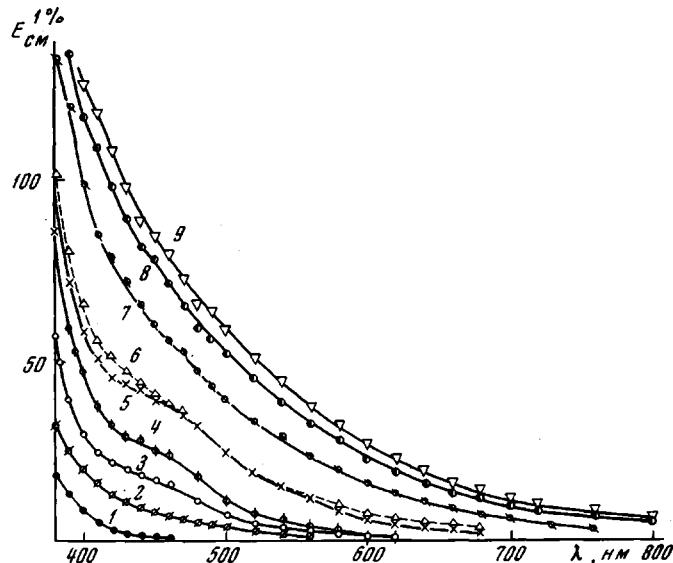


Рис. 3. Спектры поглощения полиэтилена-4 и политолуанов:
1 — ПП (40 000); 2 — ПТТ-400 (406); 3 — ПТТ-300 (675); 4 — ПТТ-300
(830); 5 — ПТТ-300 (920); 6 — ПТТ-350 (1060); 7 — ПТТ-400 (1080);
8 — ПТТ-400 (950); 9 — ПТТ-400 (1200)

следовательно, среднее число участков сопряжения \bar{n}_c у всех этих полимеров не превышает трех. Рассматривая спектры полифенилацетиленов, следует отметить следующее. ПФАТ-150-400, судя по молекулярному весу, может иметь максимально 3—7 двойных связей в цепи макромолекулы. Если предположить, что фенильные ядра не дают вклада в общую систему сопряжения, то поглощение в области 500—600 нм никак не может быть обусловлено участками полиена такой длины. Поэтому фенильные ядра, по крайней мере у ПФАТ-150-400, должны включаться в общую систему сопряжения. Термообработка ПФАТ-150 или синтез ПФАТ при более высокой температуре могут приводить к двоякому эффекту: либо к образованию более длинных участков сопряжения в основной углеводородной цепи макромолекулы, либо к включению в общую систему сопряжения фенильных ядер. Оба эти эффекта будут сопровождаться сдвигом поглощения в длинноволновую область. Сопоставление спектров поглощения ПФАТ, полученных при различных температурах, кажется поэтому не совсем оправданным, поскольку они могут обладать различной структурой в смысле включения фенильных колец в систему сопряжения. Число звеньев, охваченных сопряжением у ПФАТ-150, может быть больше, чем у ПФАТ-150-400, но фенильные ядра у ПФАТ-150 могут быть не включены в систему сопряжения. Тогда поглощение ПФАТ-150 в видимой области будет обусловлено лишь полиеновой цепочкой макромолекулы. Если это так, то спектры ПФАТ-150 логичнее сопоставлять не со спектрами ПФАТ-150-400, а со спектрами полиенов. Однако и по этой оценке средняя длина участков непрерывного сопряжения ПФАТ-150 не превышает 5—6 звеньев.

Рассмотрение спектров политоланов (рис. 3) обнаруживает некоторые особенности спектров, хотя ПТТ мало чем отличается от ПФАТ. Увеличение молекулярного веса у ПТТ вызывает сдвиг поглощения в длинноволновую область, т. е. длина участка сопряжения оказывается сравнимой с длиной цепи молекулы. Однако повышение температуры полимеризации вызывает еще более заметный сдвиг поглощения в длинноволновую область при том же молекулярном весе (рис. 3, кривые 3—7). Это может быть обусловлено изменениями в структуре ПТТ, связанными с включением в цепь сопряжения фенильных ядер. Возможность таких изменений мы уже

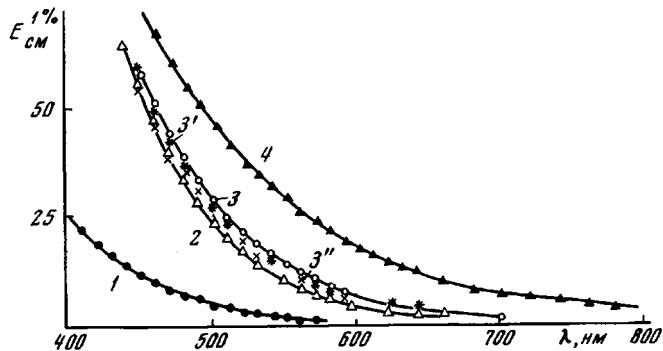


Рис. 4. Спектры поглощения полифенилбутадиенов:

1 — ПДФБ-150 (1080); 2 — ПДФБ-150 (1450); 3 — ПДФБ-150 (3500); 3' — нефракционированные образцы ПДФБ-150 (2200) (3') и ПДФБ-170 (2380) (3''); 4 — ПДФБ-150-400 (1970)

обсуждали для ПФАТ. Обращает на себя внимание более сильное поглощение ПТТ по сравнению с ПФАТ, что тоже может быть связано с различной структурой.

Интересно сопоставить со спектрами этих соединений спектр полипентина (рис. 3, кривая 1). Несмотря на его большой молекулярный вес (40 000), он поглощает в видимой области слабее, чем ПФАЦ, ПФАТ и ПТТ. Это позволяет заключить, что поглощение у ПП простирается на 4—5 углерод-углеродных связей.

Закономерности того же типа наблюдаются и в спектрах поглощения полидифенилбутадиена (рис. 4). Спектр поглощения фракции полимера ПДФБ-150 с $\bar{M}_n = 1080$ сильно отличается от спектра фракции с $\bar{M}_n = 1450$, но дальнейшее увеличение молекулярного веса более чем в два раза (до 3500) не вызывает столь существенных изменений спектра. Это позволяет считать, что непрерывное сопряжение с ПДФБ-150 охватывает области не более 6—7 звеньев. Спектр поглощения нефракционированного ПДФБ весьма близок к спектрам фракций с $\bar{M}_n = 1450$ и 3500, что соглашается с их процентным выходом при фракционировании. Изучение проб полимера, взятых на различных стадиях синтеза, показывает, что ни молекулярный вес, ни спектр поглощения практически не меняются в процессе синтеза. Повышения температуры синтеза от 150 до 170° также не приводят к заметному изменению \bar{M}_n и спектра поглощения. В то же время обработка полимера при 400° сопровождается заметным увеличением интенсивности поглощения в длинноволновой области. Оно имеет место несмотря на то, что молекулярный вес полимера падает. Сопоставление спектров фракций ПДФБ-150 и ПДФБ-400 показывает, что средняя длина участков сопряжения у этих полимеров не превышает длины цепи ПДФБ-400 с максимальным значением $n_c < \bar{n}_n = 8$.

Изучение флуоресценции полимеров дифенилбутадиена позволило установить, что полученные путем термического инициирования при 150 и 170° ПДФБ имеют структуру полиациенов, в которых все атомы водорода основ-

ной цепи замещены фенильными группами. Увеличение длины блока сопряжения после термообработки при 400° является, по-видимому, результатом копланарного расположения «вывернутых» до обработки частей макромолекулы. Кроме того, термообработка, по-видимому, может приводить и к уменьшению напряжения внутри циклических участков цепи, в результате чего боковые фенильные заместители включаются в цепь сопряжения.

При сопоставлении спектров отдельных фракций полихлорцикlopентена (рис. 5) обнаружены те же закономерности, что и в спектрах фракций ПФАТ и ПДФБ. Рост молекулярного веса полимера у низкомолекулярных фракций ПХЦП приводит к росту поглощения в длинноволновой области. Спектры высокомолекулярных фракций оказываются очень близкими друг другу. Интересно отметить, что положение максимума поглощения не меняется от фракции к фракции. Изменение интенсивности поглощения на длинноволновом спектре связано с увеличением среднестатистического количества более длинных участков сопряжения у фракций с большим M_n . Однако распределение по

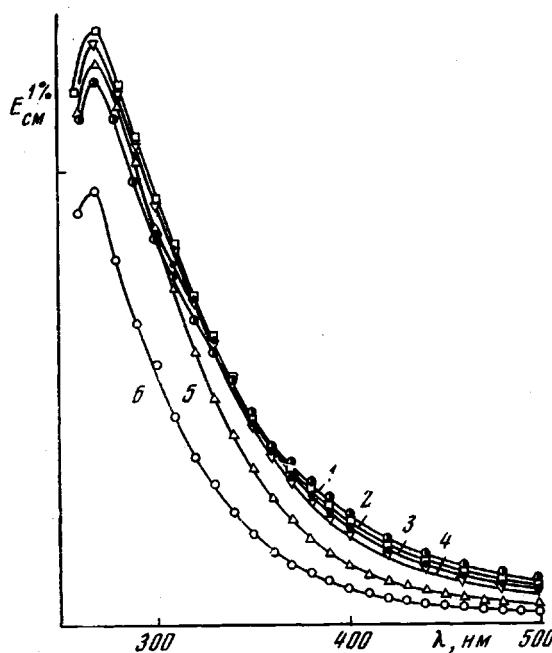


Рис. 5. Спектры поглощения 3-хлорцикlopентена-1:
ПХЦП с мол. весом 450 (1); 1075 (2); 2450 (3); 3000
(4); 3600 (5); 4220 (6)

длинам участков непрерывного сопряжения таково, что преобладают все же небольшие участки сопряжения, охватывающие 3—4 звена, вследствие чего максимум поглощения расположен при 280 нм.

Широкое распределение по длинам участков сопряжения приводит к тому, что длинноволновой спад электронного поглощения охватывает гораздо более широкую спектральную область, чем спад поглощения индивидуальных веществ. Это отчетливо видно на спектрах изученных нами полимеров: ПФАТ, ПДФБ, ПТТ, ПХЦП.

Таким образом, изучение электронных спектров позволяет заключить, что в полимерах с системой сопряжения в цепи макромолекулы непрерывное сопряжение охватывает участки, меньшие длины молекулы. Удлинение участков сопряжения, достигаемое при термической обработке или при повышении температуры синтеза, сопровождается падением молекулярного веса полимера. Наиболее короткие участки сопряжения обнаружены у высокомолекулярных полимеров.

Полученные данные подтверждают высказанное нами ранее предположение [9] о реакционной способности активного центра цепи в процессе радикальной или ионной полимеризации соединений ацетиленового ряда. Для мономеров ацетиленового ряда рост цепи и развитие системы сопряжения протекают параллельно, при этом с ростом делокализации электронов активного центра цепи его реакционность значительно уменьшается и при определенной длине сопряжения ($\bar{n}_c \leqslant 7$), в зависимости от структуры макромолекулы, рост цепи должен прекращаться. Однако во всех случаях при полимеризации наблюдается, что $\bar{n}_p > \bar{n}_c$. Это объясняется тем, что в процессе роста цепи после достижения определенной длины непрерывного

сопряжения происходит изомеризация, нарушающая непрерывность цепи сопряжения, а следовательно, и конъюгацию электронов активного центра. Вследствие этого реакционноспособность и заряд иона не уменьшаются при полимеризации. Для случая алкилацетиленов, содержащих водород у углеродного атома, непосредственно премыкающего к тройной связи (полипентин-1, полигексин-1), при $\bar{n}_c = 3$ происходит нарушение сопряжения путем перемещения двойной связи в боковую цепь и образования алкилиденовых групп. Для полиарилацетиленов такой тип связи не может иметь существенного значения. Поэтому нарушение сопряжения в структуре макромолекулы в этом случае (при $\bar{n}_c \leq 7$) объясняется, вероятно, выводом отдельных сопряженных участков из коллинеарности. При термообработке полимеров, содержащих в своей структуре отдельные участки сопряженных связей, до $300-400^\circ$ происходят внутримолекулярные превращения, сопровождающиеся уменьшением молекулярного веса и отщеплением в незначительной степени низкомолекулярных продуктов. Все это приводит к упрядочению структуры и росту длины сопряжения. При этом увеличение системы сопряжения происходит, по-видимому, за счет включения бензольных ядер в единую полиеновую систему. Большое влияние на величину участка сопряжения оказывает при этом порядок присоединения мономеров («голова к голове», «голова к хвосту») в процессе полимеризации ацетиленов.

Особое внимание следует обратить на следующее. В процессе роста цепи при синтезе полимеров с системой сопряжения создаются условия, благоприятствующие образованию комплекса с переносом заряда, так как этот процесс сопровождается уменьшением потенциала ионизации и ростом сродства к электрону. Следовательно, неспаренные электроны таких систем должны быть делокализованы не только по блоку сопряжения, но и за счет образования межмолекулярных π -комплексов, существующих, возможно, в виде π -комплексных ассоциатов макромолекул. В связи с этим различие в реакционной способности полимергомологических фракций связано, по-видимому, в основном с наличием соответствующих π -комплексных ассоциатов и в меньшей степени с некоторым различием в размерах блоков сопряжения.

Выводы

- Изучены спектры поглощения ряда полимеров с системой сопряжения в растворе бензола или циклогексана в области $250-800$ нм.
- Показано, что в полимерах с системой сопряжения непрерывное сопряжение охватывает участки (блоки сопряжения), меньшие длины макромолекулы.
- Удлинение участков сопряжения при повышении температуры синтеза или термической обработки обычно сопровождается уменьшением молекулярного веса полимера.
- Длинноволновый спад в спектрах поглощения полимеров с системой сопряжения, охватывающий широкую спектральную область, связан с широким распределением по длинам блоков сопряжения в полимерных образцах.
- Подтверждено и развито высказанное ранее [9] предположение о реакционной способности активного центра в процессе радикальной или ионной полимеризации соединений ацетиленового ряда.

Институт полупроводников АН СССР
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
15 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, изд-во «Высшая школа», 1962, стр. 278.
- Е. М. Шустрович, Ж. структ. химии, 6, 123, 600, 1965.
- J. Коцеску, R. Zahagnik, Collect. Czechoslov. Chem. Communic., 25, 811, 1960.

4. H. C. Longuet-Higgins, L. Salem, Proc. Roy. Soc., 251A, 172, 1959.
 5. J. Ooshika, J. Phys. Soc. Japan, 12, 1246, 1957.
 6. А. И. Шатенштейн и др., Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весового распределения полимеров, изд-во «Химия», 1964, стр. 151.
 7. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1957, стр. 20.
 8. A. I. Scott, Interpretation of the ultraviolet spectra of natural products, Oxford, Pergamon press, 1964, p. 53.
 9. А. А. Берлин, Э. Ф. Ванштейн, М. И. Черкашин, Ю. Ш. Мошковский, Высокомолек. соед., 5, 1354, 1963.
-

ELECTRONIC SPECTRA OF POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS

*I. A. Drabkin, V. I. Tsaruk, M. I. Cherkashin, P. P. Kisilitsa,
M. G. Chauser, A. N. Chigir, A. A. Berlin*

Summary

Electronic spectra of different fractions of polyphenylacetylene, polytolane, polydiphenylbutadiene, polychlorcyclopentene have been studied. Comparison of spectra with molecular weight enables to estimate average length of conjugation segments. The latter are shorter than molecule and do not exceed several monomer units.
