

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ**

*Том (A) XIV*

1972

№ 5

УДК 541.64 : 539.107

**О КОНФОРМАЦИЯХ И «ЭФФЕКТИВНОМ» СОПРЯЖЕНИИ  
ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА**

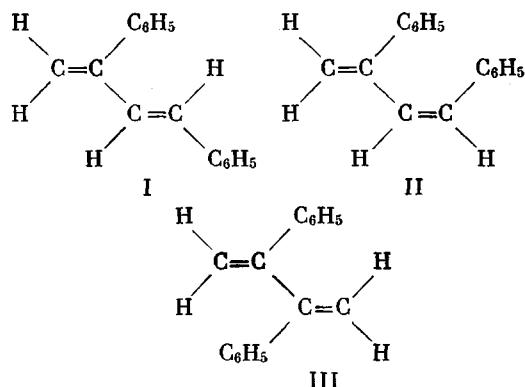
*А. А. Берлин, В. М. Промыслов, М. И. Черкашин*

Недавно было экспериментально показано, что рост интенсивности и длинноволновый сдвиг электронного спектра поглощения полифенилацетиlena (ПФА) прекращается, когда степень полимеризации превышает 3—8, в зависимости от метода получения [1]. Фрагмент макромолекулы, содержащий соответствующее число мономолекулярных звеньев, был назван блоком сопряжения.

В работе [2] сравнивали спектры люминесценции ПФА и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дифенилполиенов. Было показано, что спектры ПФА совпадают со спектрами  $\alpha$ ,  $\omega$ -дифенилполиенов, содержащих три — семь двойных связей в цепи, в зависимости от способа получения полимера. Таким образом, величины блоков сопряжения, полученные из спектров люминесценции, совпали с величинами, полученными из спектров поглощения.

В данной работе показано, что причиной появления блока сопряжения является некoplanарность соседних мономерных звеньев в полимерной цепи, вызванная стерическим отталкиванием валентно не связанных атомов.

В качестве модели димерного фрагмента молекулы ПФА принимали три изомерных дифенилбутадиена



Все валентные углы принимали равными  $120^\circ$ ; длины связей —  $C_1C_2 = 1,35$ ,  $C_2C_3 = 1,46$ ,  $C_2C_{C_6H_5} = 1,45$ ,  $C_{C_6H_5}C_{C_6H_5} = 1,40$ ,  $C_1H = 1,08$  Å. Допускали, что в исходных конформациях плоскости бензольных ядер перпендикулярны плоскости полиеновой цепи. Вращение вокруг связей, соединяющих бензольные кольца с полиеновой цепью, не рассматривали.

Для этих моделей находили зависимость энергии  $E = E_\pi' + E_{\text{от}}$  (1) от угла поворота вокруг связи  $C_2C_3$ . Здесь  $E_\pi' = E_\pi - 4\alpha$ , где  $E_\pi$  — энергия  $\pi$ -электронов бутадиена, вычисленная по методу молекулярных орбит

Хюккеля (МОХ), а  $E_{\text{от}}$  — энергия отталкивания тех валентно не связанных атомов, расстояние между которыми меняется при таком повороте. Если межатомное расстояние превышало 4 Å, соответствующим значением  $E_{\text{от}}$  пренебрегали.

$E_{\pi}'$  рассчитывали при  $\beta_s / \beta_d = 0,72$  [3] и  $\beta_d = 1$  эв, где  $\beta_s$  и  $\beta_d$  — резонансные интегралы для одинарной и двойной связи. Такое значение  $\beta_d$  принимали для того, чтобы  $E_{\pi}'$  совпадала с  $\pi$ -электронной частью энергии разрыва углерод-углеродных связей молекулы бутадиена (100 ккал/моль), оцененной, исходя из экспериментальной энергии C=C и C<sub>sp<sup>2</sup></sub>—C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-связей [4].

Величину  $E_{\text{от}}$  для каждой рассматриваемой пары атомов рассчитывали по формуле, предложенной Маллигеном [5—7]

$$E_{\text{от}} = \frac{1}{2} \sum \frac{A \sqrt{I_i I_j} S_{ij}^2}{1 - S_{ij}^2}, \quad (2)$$

где суммирование проводили по всем «межатомным» электронным парам,  $S_{ij}$  — интегралы перекрывания соответствующих атомных орбиталей (АО),  $I_i$ ,  $I_j$  — потенциалы ионизации соответствующих валентных состояний,  $A$  — эмпирическая константа, равная 0,95 [8].

Величины  $S_{ij}$  брали из работы [9], а  $I_i$  — из [10]. Такая формула позволяет верно рассчитывать величины барьеров внутреннего вращения для целого ряда органических соединений и правильно предсказать конформацию циклогексана и разность энергий различных конформационных изомеров [8].

На рис. 1 приведены графики зависимости  $E$ , вычисленной по формуле (1), от угла вращения  $\varphi$  вокруг C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>-связи для трех изомерных дифенилбутадиенов.  $\varphi$  отсчитывали от транс-конфигурации связи C<sub>2</sub>—C<sub>3</sub>. Видно, что минимуму энергии для всех трех систем соответствует конфигурация с  $\varphi = 110^\circ$ .

Таким образом, энергетически наиболее выгодной конформацией для молекулы ПФА является цис-S-циссоидная (рис. 2, а) с  $\varphi \approx 110^\circ$  и менее выгодной — транс-S-циссоидная (рис. 2, б) с тем же  $\varphi = 110^\circ$ .

В случае бесконечной полиеновой цепи с чередующимися двойными и одинарными

Рис. 1. Зависимость  $E$  от  $\varphi$  для трех изомерных дифенилбутадиенов. Цифры у криевых — номера структур

связями метод МОХ дает величины энергетической щели  $\Delta E_{\pi}^{\infty} = 2|\beta_d - \beta_s|$  (3). В нашем случае  $\beta_s = \beta_s^0 |\cos \varphi|$ . Значения параметров были взяты из книги Маррела [3]:  $\beta_d = 4$  эв,  $\beta_s^0 = 2,88$  эв. Для  $\varphi = 110^\circ$  формула (3) дает  $\Delta E_{\pi}^{\infty} = 6$  эв — величину, очень близкую к  $\Delta E_{\pi}$  для бутадиена (5,9 эв) [11], т. е. величина блока сопряжения ПФА оптимальной конфигурации ( $\varphi = 110^\circ$ ) равна 2. Эксперимент дает для ПФА, полученного путем термической полимеризации (ПФАТ) величину блоков, равную 3 [1, 2]. Методом ЯМР высокого разрешения было показано [12], что молекула ПФАТ имеет транс-S-циссоидную конформацию с  $\varphi = 120^\circ$ . Таким образом, она моделируется структурой 2. Видно, что совпадение результатов расчета с экспериментом вполне удовлетворительно.

Следует однако, отметить, что учет межмолекулярного взаимодействия может существенно изменить этот результат. Действительно, недавно было экспериментально показано [13], что энергия межмолекулярной делок-

лизации для ПФА, полученного на катализаторе Циглера — Натта (ПФАЦ), составляет 0,695 эв на мономерное звено. Ясно, что такой эффект может иметь место лишь в том случае, если полимерные молекулы упакованы достаточно плотно. Это позволяет качественно оценить возможность искажения конформации, оптимальной для свободной молекулы, вызванного межмолекулярной делокализацией при помощи построения молекулярных моделей Стюарта — Бригглеба.

Следует указать, что молекулы ПФАТ, имеющие главным образом *транс-S*-циссоидную конформацию с примесью *цис*-структуры (ЯМР, ИК-спектроскопия), не могут быть плотно упакованы, и, следовательно, межмолекулярная делокализация не может быть существенной. Действительно, ассоциация этого полимера в растворах не наблюдается [14].

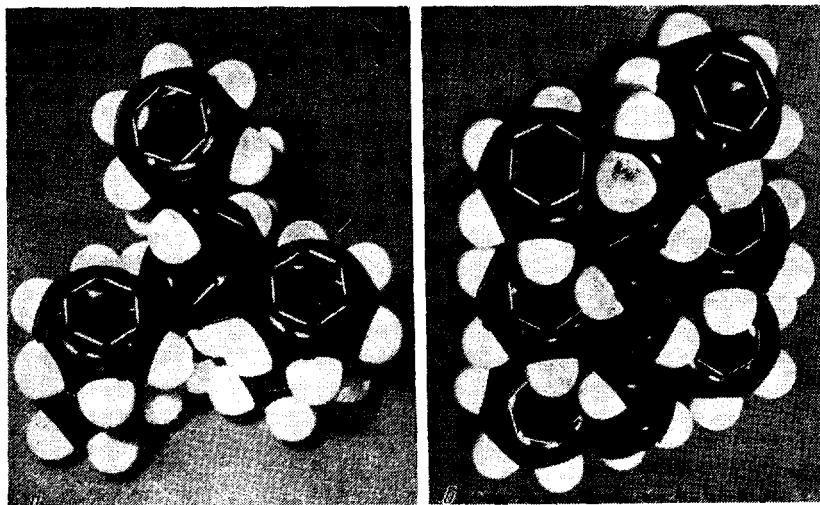


Рис. 2. *Цис-S*-циссоидная (а) и *транс-S*-циссоидная конформация ПФА (б)

Молекулы в *цис-S*-циссоидной конформации могут образовать плотную упаковку того же типа, что и в молекулярных кристаллах. При этом расстояния между молекулами все еще настолько велики, что межмолекулярная делокализация не может быть значительной. Однако молекулы в *цис-S*-транссоидной конформации с  $\phi < 80^\circ$  могут быть упакованы весьма плотно. Это должно дать значительный выигрыш в энергии за счет межмолекулярной делокализации. Из рис. 1 (кривая I) видно, что энергия, необходимая для такого отклонения угла от оптимального, для отдельной молекулы составляет величину порядка 0,1 эв. Можно ожидать поэтому уменьшения оптимального значения  $\phi$  до  $80^\circ$  по сравнению с рассчитанными для полимера с *цис*-конфигурацией двойной связи в полиеновой цепи, т. е. перехода в *цис-S*-транссоидную конформацию.

Действительно, методами ИК-спектроскопии и ЯМР высокого разрешения было показано [12], что молекулы некристаллической фракции ПФА, полученного на катализаторе Циглера — Натта (эта фракция составляет  $\sim 95\%$  всего получающегося полимера), имеют *цис-S*-транссоидную конформацию. Изучение вязкости разбавленных растворов этого полимера показало, что он образует весьма прочные ассоциаты [14]. Этим объясняется также реакционная способность ПФАТ и ПФАЦ по отношению к дифенилпирогидразильному радикалу. Было показано [14], что энергия активации этой реакции для ПФАЦ больше, чем для ПФАТ. Кроме того, в первом случае энергия активации убывает с ростом полярности среды, тогда как во втором случае она остается постоянной.

Таким образом, естественно предположить, что отклонение наблюдаемой конформации ПФАЦ от вычисленной обусловлено выигрышем энергии межмолекулярного взаимодействия в результате ассоциации свободных молекул полимера, происходящей в объеме сразу после их срыва с поверхности катализатора.

Небольшая часть молекул ( $\sim 5\%$ ) жестко закреплена на поверхности катализатора и продолжает существовать в виде комплекса с ним. Это должно препятствовать рассмотренному выше искажению конформации и, следовательно, ассоциации. Действительно, эта фракция ПФАЦ обладает высокой степенью кристалличности и, как показал рентгеноструктурный анализ, ее молекулы имеют *цис-S*-циссоидную конформацию с  $\phi = 140 - 150^\circ$  [12]. Отклонение от вычисленного в данной работе значения  $\phi = 110^\circ$  связано, вероятно, с кристалличностью системы.

Расчет  $\Delta E_{\pi}^{\infty}$  для бесконечной полиеновой цепи при  $\phi = 150^\circ$  дает  $\Delta E_{\pi}^{\infty} = 3 \text{ эв}$ , а при  $\phi = 140^\circ$   $\Delta E_{\pi}^{\infty} = 3,58 \text{ эв}$ , что соответствует полиену с восемью и с пятью двойными связями соответственно, т. е. вычисленные величины блока сопряжения лежат в интервале 5–8. Экспериментально найденные величины лежат в интервале 4–7 [12].

Интересно отметить, что при нагреве кристаллического комплекса ПФАЦ с катализатором этот комплекс разрушается. При этом теряется кристалличность, и молекулы с *цис-S*-циссоидной конформацией переходят в *цис-S*-транссоидную конформацию.

Для реакции полимеризации фенилацетилена на катализаторе Циглера – Натта можно из рис. 1 оценить по фактору Больцмана относительную частоту образования фрагментов I–III в процессе построения макромолекулы ПФА. При  $\phi = 110^\circ$  (энергетически оптимальная конфигурация) получаем, что на одно присоединение по типу «голова к голове» (структура III) приходится  $\sim 4$  присоединения по типу «голова к хвосту» (структура I). Структура II не должна наблюдаться. Эксперимент дает соотношение структур III : I = 1 : 10; структура II отсутствует [15]. Учитывая грубость использованных приближений, совпадение следует признать удовлетворительным.

Для термической полимеризации эта оценка не годится, так как в отсутствие катализатора, обладающего ориентирующим действием, стерический фактор образования полимерной цепи *цис-S*-циссоидной конформации (структуре I) должен быть существенно большим, чем *транс-S*-циссоидной (структуре II). Это легко заметить уже при построении молекулярных моделей Стюарта – Бриггела. Кроме того, это подтверждается тем, что при  $\sim 400^\circ$  ПФАЦ переходит в *транс-S*-циссоидную конформацию с  $\phi = 110^\circ$ , как у ПФАТ [12].

В заключение необходимо указать, что зависимость эффективности сопряжения от копланарности макроцепи на примере полипропиоловой кислоты и ее солей была рассмотрена также в работах [16, 17].

### Выводы

1. Показано, что энергетически оптимальной конформацией полифенилацетилена (ПФА) является *цис-S*-циссоидная с углом вращения  $\phi = 110^\circ$ .

2. Экспериментально найдено, что ПФА, полученный термической полимеризацией (ПФАТ), имеет *транс-S*-циссоидную конформацию с  $\phi = 120^\circ$ , кристаллическая фракция ПФА, полученного на катализаторе Циглера – Натта (ПФАЦ), — *цис-S*-циссоидную с  $\phi = 140 - 150^\circ$  и аморфная фракция ПФАЦ — *цис-S*-транссоидную. Несовпадение расчета с экспериментом в двух последних случаях связывается с межмолекулярным взаимодействием.

3. Вычислены величины блоков эффективного сопряжения: для ПФАТ — 2, для кристаллической фракции ПФАЦ — 5–8, что хорошо согласуется с экспериментом.

4. Оценена относительная частота образования фрагментов I—III для ПФАЦ: III : I = 1 : 4. Эксперимент дает соотношение III : I = 1 : 10.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
2 X 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Драбкин, В. И. Царюк, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Г. Чусер, А. Н. Чигирь, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A10**, 1727, 1968.
2. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A10**, 528, 1968.
3. J. N. Murrel, The Theory of the Electronic Spectra of Organic Molecules, New-York — London, 1963.
4. К. Мортимер, Теплоты реакций и прочность связей, Изд-во иностр. лит., 1964.
5. R. S. Mulliken, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4493, 1950.
6. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem., **56**, 295, 1952.
7. R. S. Mulliken, Record Chem. Progr. (Kresge-Hooker Sci. Lib.), **13**, 67, 1952.
8. H. E. Simmons, J. K. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3222, 1964.
9. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, J. Chem. Phys., **17**, 1248, 1949.
10. J. Hinze, H. H. Jaffe, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 540, 1962.
11. Э. Стрейтвизер, Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, изд-во «Мир», 1965.
12. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, Высокомолек. соед., **A13**, 2298, 1971.
13. А. А. Берлин, Е. А. Мирошниченко, Ю. А. Лебедев, М. И. Черкашин, М. Г. Чусер, Изв. АН СССР, серия химич., 1969, 1501.
14. А. А. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., **A11**, 1452, 1969.
15. М. И. Черкашин, И. Д. Каляхман, Г. И. Банцырев, И. М. Щербакова, Н. Н. Стефановская, И. Ф. Гавриленко, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **B11**, 780, 1969.
16. Б. Э. Давыдов, Р. З. Захарян, Г. П. Карпачева, Б. А. Кренцель, Г. А. Лапицкий, Г. В. Хутарева, Докл. АН СССР, **160**, 650, 1965.
17. Э. А. Силинь, А. Я. Экмане, Г. В. Хутарева, Б. Э. Давыдов, Высокомолек. соед., **A10**, 1786, 1968.

---

#### ON THE CONFORMATIONS AND «EFFECTIVE» CONJUGATION OF POLYPHENYLACETYLENE

*A. A. Berlin, V. M. Promyslov, M. I. Cherkashin*

#### Summary

The conformations of polyphenylacetylene (PPA) prepared by thermal and Ziegler—Natta polymerization have been established from the theoretical and experimental data. The influence of intermolecular interaction on the conformations is discussed. The sizes of the effective conjugation blocks in PPA have been calculated and the relative probabilities of «head-to-tail» and «head-to-head» addition of monomeric units have been theoretically assessed.

---