

УДК 541.64:535.5:539.2

**РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ
СОПРЯЖЕНИЯ И КОНФОРМАЦИЙ ПОЛИТОЛАНОВ**

Б. А. Зайцев

Разработан метод оценки эффективности сопряжения и конформаций политоланов на основе корреляционных уравнений, связывающих экзальтации молекулярной рефракции и число сопряженных связей в полисопряженной системе, и экспериментальных рефрактометрических данных о политоланах (ПТ). Установлено, что эффективность сопряжения E_R в ПТ составляет ~52% от E_R в гипотетическом ПТ с копланарным расположением всех фрагментов макромолекулы. Показано, что угол поворота между боковым фенильным заместителем и виниленовой группой основной цепи ПТ θ_1 равен ~37°.

Недавно в ряде исследований было показано, что при 300–400° ди-фенилацетилен (толан) термически полимеризуется, образуя полимер, ММ которого находится в пределах 500–1200 [1]. На основании спектроскопических данных [1] сделан вывод, что макромолекула политолана (ПТ) имеет линейную структуру с системой сопряженных двойных связей в основной цепи (*транс*-конфигурация) и боковыми фенильными группами, расположенными в *транс*-положении. В работе [2] получены данные об эффективном сопряжении и конформациях полифенилацетиленов (ПФА).

В данной работе предпринята попытка применить рефрактометрический метод для количественной оценки эффективности сопряжения и конформаций ПТ, полученных термической полимеризацией.

Исследование были подвергнуты 4 фракции ПТ, ММ которых составляла 470–705. Для определения рефракций использованы прецизионные методы измерения показателя преломления и плотности растворов фракций ПТ.

В табл. 1 даны рефрактометрические характеристики фракций ПТ*. Как и в случае ПФА, полученных термическим путем, экзальтации ПТ растут при увеличении ММ фракции (табл. 2). Однако экзальтации ПТ в 2–3 раза больше по величине, чем экзальтации ПФА при одной и той же ММ.

Из теоретических представлений о природе экзальтации, а также из факта существования линейных корреляций между экзальтацией и характеристиками сопряжения [4], получаемыми из физических (например, батохромный сдвиг в УФ- и ИК-спектрах) и химических (константа сопряжения σ_c^+ , параметр θ Алфрея – Прайса) свойств молекул, экзальтацию можно рассматривать в качестве характеристики интенсивности (степени) сопряжения данной полисопряженной системы. Поэтому первый качественный вывод, который вытекает из сравнения экзальтаций ПТ и ПФА, состоит в том, что ПТ представляет собой гораздо более сопряжен-

* Рефракции и экзальтации, рассчитанные по новой аддитивной схеме [3], в которой константы и инкременты не содержат вкладов, вызывающих неаддитивность рефракций, обозначены верхним индексом «0».

Таблица 1

Рефракции, экзальтации и эффективность сопряжения ПТ

ММ фракции	\bar{a}	\bar{n}	$T_{\text{пл}}$, °С	Раство-ренная фракция, вес.%	Растворы ПТ в толуоле		$R_{\text{набл}}^{25}$	$R_{\text{набл}}^{25}$ (среднее)	$R_{\text{ад}}^0$ *	$\Delta R_{\text{набл}}^0$	$\Delta R_{\text{макс}}^0$ (уравне-ние (5))	$\Delta R_{\text{макс}}^0$ (уравне-ние (16))	$\Delta R_{\text{мин}}^0$	E_R , %
					d_4^{25}	n_D^{25}								
470	2,637	41,19	115–116	0,000 2,525 4,991	0,86158 0,86746 0,87190	1,49356 1,49790 1,50128	— 162,6 162,6	162,6 162,6	147,6	15,0	27,9	27,4	2,3	49,6
530	2,974	46,58	143–146	0,000 1,532 4,160	0,86015 0,86389 0,87037	1,49262 1,49542 1,50035	— 184,5 184,9	184,7 $\pm 0,2$	166,4	18,3	31,9	32,1	2,6	53,6
640	3,591	56,46	162–163	0,000 1,415 3,371	0,86158 0,86497 0,86956	1,49356 1,49610 1,49959	— 222,4 222,9	222,7 $\pm 0,3$	200,9	21,8	39,3	40,5	3,1	51,7
705	3,956	62,30	225–228	0,000 0,505 0,507 2,159	0,86158 0,86288 0,86291 0,86719	1,49356 1,49465 1,49465 —	— 254,8 253,3	254,1 $\pm 0,7$	221,3	32,8	43,7	45,6	3,4	73,0

* Аддитивное значение рефракции $R_{\text{ПТ (ад)}}^0$ вычисляли по формуле $R_{\text{ПТ (ад)}}^0 = \bar{a} R_{\text{звена ПТ (ад)}}^0$.

ную систему, чем ПФА. Он согласуется с выводом, сделанным ранее при рассмотрении спектров люминесценции и электронных спектров ПТ [1].

Вместе с тем линейные корреляции между экзальтациями полисопряженных копланарных систем и их строением могут быть использованы для количественного описания состояния π-электронной системы ПТ. Так, в работе [5] показано, что для однотипно построенных полисопряженных систем экзальтация является функцией числа сопряженных связей n

$$\Delta R = pn + C, \quad (1)$$

где p — наклон корреляционной прямой; C — постоянная.

Показано также, что эта зависимость охватывает не только копланарные сопряженные системы, но и пространственно-затрудненные системы, как, например, ПФА.

На рисунке приведены зависимости экзальтации фракции ПТ от \bar{n} , соответствующих M_n фракций. Исходя из строения ПТ

$$\bar{n} = 16\bar{a} - 1, \quad (2)$$

где \bar{a} — среднее число звеньев в макромолекуле,

$$\bar{a} = \frac{\bar{M}_n \text{ фракции}}{\bar{M}_n \text{ звена}} \quad (3)$$

Как видно из рисунка, точки, соответствующие фракциям с $M=470$, 530 и 640, располагаются на корреляционной прямой ($p=0,48$). Это может служить показателем идентичности пространственных затруднений в молекулах ПТ, принадлежащих указанным фракциям.

Таблица 2
Экзальтации фракций ПТ и ПФА

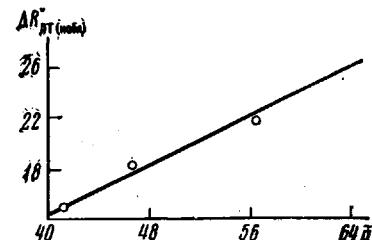
Политоланы		Полифенилацетилены	
ММ фракций	$\Delta R_{\text{набл}}^{25}$, см ³	ММ фракций	$\Delta R_{\text{набл}}^{25}$, см ³
470	15,0	610	9,4
530	18,3	660	12,0
640	21,8	830	13,0
705	32,8	1300	16,1

Таблица 3

Наклон корреляционной прямой и строение полисопряженной системы

Полисопряженная система	p в уравнении (1)	Полисопряженная система	p в уравнении (1)
Полиены, полинены Копланарные ненасыщенные ароматические углеводороды, полиациены	1,26 [5] 0,75 [5]	Политоланы Полифенилацетилены	0,48 0,08 [2]

Можно полагать, что наклон корреляционной прямой характеризует степень взаимодействия (сопряжения) между частями полисопряженной системы. Из табл. 3 видно, что интенсивность сопряжения в ПТ значительно выше, чем в ПФА, и приближается к интенсивности сопряжения в копланарных ненасыщенных ароматических системах.



Зависимость экзальтации молекуларной рефракции ПТ от числа сопряженных связей в макромолекуле

Значительное положительное отклонение от корреляционной прямой наблюдается только для фракции с $M=705$.

Для количественной оценки эффективности сопряжения в ПТ на основе экзальтаций применимо предложенное ранее [2, 5] соотношение

$$E_R = \frac{\Delta R_{\text{ПТ(набл)}}^0 - \Delta R_{\text{мин}}^0}{\Delta R_{\text{аром(макс)}}^0 - \Delta R_{\text{мин}}^0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $\Delta R_{\text{аром(макс)}}^0$, $\Delta R_{\text{мин}}^0$ — экзальтации копланарной и ортогональной форм молекулы соответственно.

Для определения экзальтации гипотетической плоской модели макромолекулы ПТ (включая боковые фенильные заместители) можно воспользоваться корреляционным уравнением для копланарных ненасыщенных ароматических углеводородов

$$\Delta R_{\text{аром(макс)}}^0 = 0,75n - 3,0 \quad (5)$$

Экзальтацию модели макромолекулы ПТ, в которой сопряжение между структурными элементами прервано [5], т. е. в том случае, если фенильные заместители расположены ортогонально к виниленным группам и винилевые группы ортогональны друг к другу, можно определить по формуле

$$\Delta R_{\text{мин}}^0 = 2\bar{a}\Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0, \quad (6)$$

где $\Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0$ — экзальтация фенильного заместителя, несопряженного с основной цепью ПТ (0,43 мл/моль [3]); 2 — число фенильных заместителей в звене ПТ.

Как видно из табл. 1, в которой приведены величины E_R , вычисленные по формуле (4), эффективность сопряжения для фракций ПТ с $M=470$, 530 и 640 составляет в среднем $\sim 51,6\%$ от максимальной, соответствующей плоской системе, а для ПФА — только $\sim 18\%$. Наибольшая величина E_R (73%) обнаружена для фракций с $M=705$.

Можно допустить, что состояние π -электронной системы ПТ зависит от двух конформационных параметров: угла поворота между плоскостями бензольного ядра и виниловой группы θ_1 и угла поворота между виниловыми группами основной цепи θ_2

$$\Delta R_{\text{ПТ(набл)}}^0 = f(\theta_1, \theta_2) \quad (7)$$

Чтобы оценить эти углы, представим $\Delta R_{\text{ПТ}}^0$ в виде аддитивной величины, состоящей из двух вкладов

$$\Delta R_{\text{ПТ}}^0 = 2\bar{a}\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0 + \Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0, \quad (8)$$

где $\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0$ — вклад в экзальтацию ПТ, обусловленный боковым фенильным заместителем и его взаимодействием с основной полиеновой цепью; $\Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0$ — вклад, обусловленный сопряжением виниловых групп основной цепи.

В зависимости от углов поворота θ_1 и θ_2 вклад $\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0$ принимает следующие значения:

1) при $\theta_1=\theta_2=90^\circ$ $\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0 = \Delta\Delta R_{\text{фенил(мин)}}^0 = \Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0 = 0,43 \text{ мл}/\text{моль}$ (экзальтация бензола [3]);

2) при $\theta_1=0^\circ$ и $\theta_2=90^\circ$ $\Delta\Delta R_{\text{фенил}(\theta_2=90^\circ)}^0 = 0,5$ $\Delta R_{\text{стильбен}}^0 = 4,165 \text{ мл}/\text{моль}$ [5];

3) при $\theta_1=\theta_2=0^\circ$ и применении соотношения (5)

$$\Delta\Delta R_{\text{фенил(макс)}}^0 = \frac{0,75\bar{a}n_1 - 3,0}{\bar{a}}, \quad (9)$$

где n_1 — число сопряженных связей в стильтеноподобном звене ПТ, соответствующее одной фенильной группе ($n_1=0,5n_{\text{стильбен}}=0,5 \cdot 15=7,5$ *).

Допуская, что сопряжение между молекулярными фрагментами, соединенными «простой» связью, изменяется с квадратом косинуса угла поворота, получаем в случае взаимодействия фенильной группы только с изолированной двойной связью ($\theta_2=90^\circ$)

$$\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0 = \Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0 + (\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0 - \Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0) \cos^2 \theta_1 \quad (10)$$

При $\theta_2 < 90^\circ$ взаимодействие фенильного заместителя с основной полиеновой цепью ПТ больше, чем взаимодействие с изолированной двойной связью на величину

$$(\Delta\Delta R_{\text{фенил(макс)}}^0 - \Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0) \cos^2 \theta_2 \quad (11)$$

Подставляя выражения (10) и (11) в соотношение (8), получаем

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{ПТ}}^0 = 2\bar{a} \{ & \Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0 + [\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0 + (\Delta\Delta R_{\text{фенил(макс)}}^0 - \\ & - \Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0) \cos^2 \theta_2 - \Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0] \cos^2 \theta_1 \} + \Delta\Delta R_{\text{полиен(макс)}}^0 \cos^2 \theta_2 \end{aligned} \quad (12)$$

Для расчета $\Delta\Delta R_{\text{полиен(макс)}}^0$ можно применить следующее соотношение [5]:

$$\Delta\Delta R_{\text{полиен(макс)}}^0 = 1,26 n_2 - 1,6, \quad (13)$$

где n_2 — число сопряженных связей в полиеновой части молекулы ПТ, которое определяется по формуле

$$n_2 = 2\bar{a} - 1 \quad (14)$$

Имея в виду, что $\Delta\Delta R_{\text{фенил(изолир)}}^0 = 0,43 \text{ мл/моль}$, $\Delta\Delta R_{\text{фенил}}^0 = 4,165 \text{ мл/моль}$, и подставляя выражения (9), (13), (14) в (12), получим

$$\begin{aligned} \Delta R_{\text{ПТ}}^0 = 0,86\bar{a} + [7,47\bar{a} + (2,92\bar{a} - 6) \cos^2 \theta_1] \cos^2 \theta_1 + \\ + (2,52\bar{a} - 2,9) \cos^2 \theta_2 \end{aligned} \quad (15)$$

Проверим теперь справедливость уравнения (15) на нескольких примерах, в которых углы θ_1 и θ_2 имеют предельные значения.

1. При $\theta_1=\theta_2=90^\circ$ уравнение (15) превращается в уравнение (6).
2. При $\theta_1=\theta_2=0^\circ$ $\Delta R_{\text{ПТ}}^0 = 13,77\bar{a} - 8,9$. (16)

Результаты расчета $\Delta R_{\text{ПТ(макс)}}^0$ для фракций ПТ по уравнению (16) даны в табл. 1. Видно, что значения $\Delta R_{\text{ПТ(макс)}}^0$, вычисленные по формулам (5) и (16), довольно близки.

3. При $\theta_1=0^\circ$ и $\theta_2=90^\circ$ $\Delta R_{\text{ПТ}}^0 = 8,33\bar{a}$. (17)

Можно показать, что для фракций ПТ с ММ, находящейся в диапазоне 470—700, вклад $\Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0$ не может быть значительным. Размер полиен-

* При таком расчете n_1 учитывается сопряжение между фенильными группами в звене ПТ.

новой части молекулы ПТ невелик (число двойных связей составляет в среднем 2,6–3,6) и расчеты по формуле (13) (табл. 4) показывают, что максимальная величина $\Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0$ ($\theta_1=90^\circ$ и $\theta_2=0^\circ$) составляет $\sim 1/4$ наблюдаемой экзальтации ПТ. Таким образом, наблюдаемая экзальтация ПТ обусловлена в основном взаимодействием фенильных групп с двойной связью основной цепи и между собой в рамках стильбеноподобной структуры

Таблица 4
Рефракционные вклады, экзальтации и углы поворота θ_1

ММ фракций ПТ	$\Delta R_{\text{ПТ}}^0$ (набл.), см^3	$\Delta R_{\text{полиен}}^0$ (макс), см^3	$\Delta R_{\text{полиен}}^0$ ($\theta_2=68^\circ$), см^3	θ_1 , град
470	15,0	3,7	0,5	39
530	18,3	4,6	0,6	36
640	21,8	6,1	0,9	37
705	32,8	7,1	1,0	16

туры ПТ-звена. Поэтому достоверная оценка угла θ_1 , определяющего это взаимодействие, гораздо более существенна, чем точная оценка угла θ_2 . Поскольку с помощью одного лишь уравнения (15) может быть определен только один из углов поворота, допустим, что

$$\theta_{1(\text{ПТ})} \approx \theta_{2(\text{ПФА})} \approx 68^\circ \quad [2]$$

Тогда из уравнений (13) и (14) находим

$$\Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0 = (2,52\bar{a} - 2,9) \cos^2 68^\circ \quad (18)$$

Следует отметить, что ошибка при определении $\Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0$, связанная с указанным допущением, не должна оказывать существенного влияния на точность определения θ_1 , вследствие небольшого удельного веса $\Delta\Delta R_{\text{полиен}}^0$ в наблюдаемой экзальтации ПТ.

Углы поворота θ_1 вычисляем из соотношений (15) и (18)

$$\cos \theta_1 = \left(\frac{\Delta R_{\text{ПТ(набл)}} - 0,86\bar{a} - (2,52\bar{a} - 2,9) \cos^2 68^\circ}{7,47\bar{a} + (2,92\bar{a} - 6) \cos^2 68^\circ} \right)^{0,5} \quad (19)$$

Значения θ_1 , полученные по уравнению (19), приведены в табл. 4.

Среднее значение угла θ_1 для первых трех фракций ПТ составляет $\sim 37^\circ$, а для фракции с $M=705-16^\circ$. Таким образом, бензольные ядра в ПТ в значительно меньшей степени отклоняются от копланарного расположения, чем в ПФА ($\theta_{1(\text{ПФА})} \approx 64^\circ$ [2]).

Политоланы * получены термической полимеризацией толана в инертной атмосфере при нагревании $350 \pm 10^\circ$ в течение 3 час. и последующем нагревании при $400 \pm 10^\circ$ в течение 2 час. Фракционирование ПТ проведено методом дробного осаждения из бензола в метанол. ММ определены паровым осмометром.

Толуол марки ч.д. высушев над KOH и перегнан, $n_D^{25} 1,49356$, $d_4^{25} 0,86158$.

Рефрактометрические измерения. Показатели преломления растворов фракций ПТ измерены с точностью $\pm (3-5) \cdot 10^{-5}$ рефрактометром типа Пульфриха ИРФ-23, снабженным герметичной кюветой, усовершенствованным нагревательным устройством с ребристой поверхностью [7] и термометром Бекмана, который «настроен» на температуру $25,000^\circ$ по образцовому термометру. Температуру в кювете рефрактометра и пикнометре поддерживали с точностью $\pm 0,005^\circ$ с помощью ультратермостата

* Образцы ПТ получены и расфракционированы в соответствии с работой [6]. Автор выражает глубокую благодарность А. Х. Узбековой за предоставление образцов ПТ для исследований.

У-10, снабженного приспособлением для прецизионного термостатирования. Плотности растворов ПТ измерены с точностью $\pm(3-5) \cdot 10^{-5}$ пикнометром, имеющим капиллярную трубку и отсчетное приспособление.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. П. Кисилица*, Диссертация, 1967; *В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин*, Высокомолек. соед., A10, 528, 1727, 1968; *М. И. Черкашин*, Диссертация, 1970.
2. *Б. А. Зайцев*, Сб. Карбоцепные полимеры, «Наука», 1976.
3. *Б. А. Зайцев*, Реакц. способн. органич. соед., 6, 398, 414, 1023, 1034, 1045, 1969.
4. *Б. А. Зайцев*, Диссертация, 1968; Реакц. способн. органич. соед., 4, 337, 357, 726, 740, 1967.
5. *Б. А. Зайцев*, Реакц. способн. органич. соед., 7, 1016, 1970; Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 2400; 1974, 2722.
6. *А. Х. Узбекова*, Диссертация, 1972.
7. *Б. В. Иоффе*, Рефрактометрические методы химии, «Химия», 1974.