

УДК 541(64+67)у

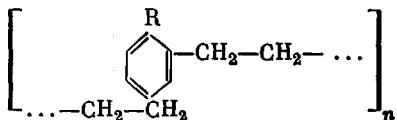
**ОБ ОЦЕНКЕ СТЕПЕНИ ДЕЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ
ПЛОТНОСТИ В ПОЛИАРИЛЕНАЛКИЛАХ**

Козырева Е.Ф.

В настоящей работе предлагается объяснение появления окраски в полиариленалкилах на основе спектроскопических данных и спектров ЭПР. Проведены исследования спектров фракций полиариленалкилов, установлена связь между величиной смещений π -электронного перехода и σ -константой Тафта. Электрооптические параметры, ответственные за оберточные переходы, обладают свойством локальности и определяются электронной составляющей дипольного момента. На основе исследования спектров ЭПР найдена зависимость интенсивности сигнала от температуры, по которой следует предположить участие в обмене триплетных уровней энергии. Оценен интеграл обменного взаимодействия и эффективный магнитный момент мономерного звена.

В ряде работ Коршака и Колесникова [1], а позднее и наших [2–5], было замечено, что электронные спектры полиариленалкилов (ПАА) чувствительны к длине цепочки полимера; ширина энергетического интервала спектра эквивалентна семи–восьми этиленовым связям и занимает значительный интервал видимого участка.

Вещества окрашены, хотя получены из неокрашенных мономеров (бензол, его замещенные и дихлорэтан) и имеют общую структурную формулу



Было предположено [1], что окраска появляется в процессе поликонденсации за счет накопления фенильных колец.

В результате гидрирования окраска ослабевает, причем степень уменьшения окраски не симметрична степени гидрирования [1].

Настоящее сообщение имеет целью предложить объяснение появления окраски ПАА на основе спектроскопических исследований и ЭПР-поглощения.

Систематические исследования электронных спектров полимеров и их растворов показали, что в макромолекулах ПАА уже на ранних стадиях поликонденсации протекают интенсивные внутри- и межмолекулярные взаимодействия. Обнаруженные нами в спектрах полосы поглощения совершенно идентичны во всех фракциях и полимерах и отвечают: $\pi-\pi$ -электронному переходу в бензольном кольце ($\lambda \sim 260 \text{ нм}$), электронно-колебательному взаимодействию между кольцом и заместителем ($\lambda \sim 300-400 \text{ нм}$); наблюдается также полоса, обусловленная в значительной мере межмолекулярным механизмом взаимодействия ($\sim 500 \text{ нм}$) [2]. С ростом молекулярной массы полоса имеет более развитую колебательную структуру, а в блоке из-за неоднородного удлинения и увеличения числа возможных конформаций колебательная структура в значительной

мере стушевана (рис. 1). Такое же действие оказывает поле растворителя, а на тонкой структуре полосы π -электронного перехода сказываются полярные свойства заместителей.

На основании исследований целого ряда ПАА нами установлено, что происходит смещение полосы π -электронного перехода, величина которого симбатна с изменением σ -параметра Тафта заместителей (рис. 2), в то время как известные корреляционные уравнения по влиянию поля растворителя [6] оказались для ПАА неприемлемыми.

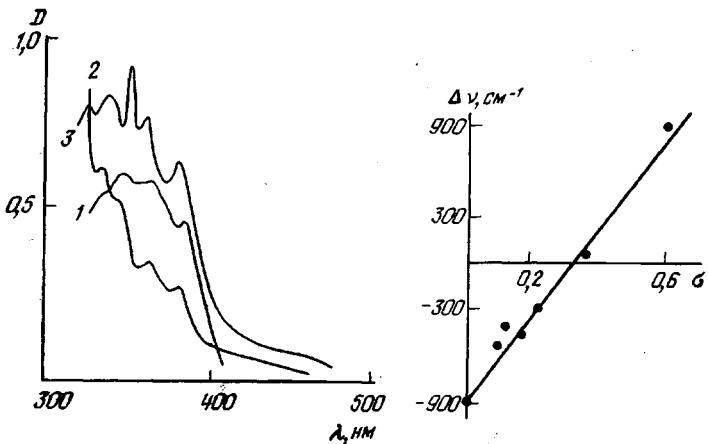


Рис. 1

Рис. 1. Электронные спектры различных фракций полифениленэтила с $M=700$ (1), 1500 (2) и их смесей в соотношении 1:1 (3)

Рис. 2

Рис. 2. Зависимость положения полосы $\pi-\pi^*$ -электронного перехода от σ -константы Тафта заместителя

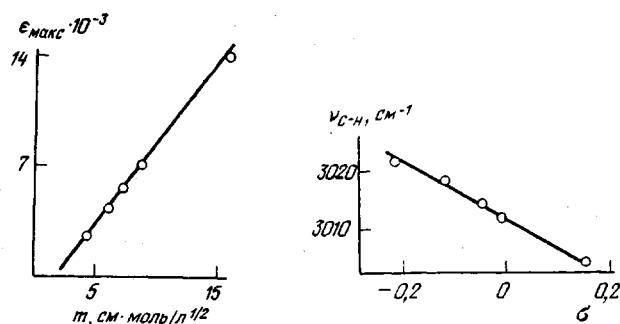


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость положения полосы $\pi-\pi^*$ -электронного перехода от σ -константы Тафта заместителя

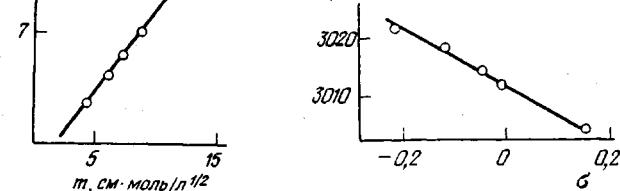


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость мольного коэффициента поглощения от спектроскопического момента третьего заместителя

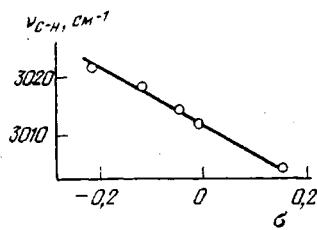


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость частоты основного тона С-Н_{аром} от полярной σ -константы заместителя

Нами установлено также, что $\pi-\pi^*$ -электронный переход в макромолекулах ПАА определяется вектором возбуждения, величина которого зависит от природы третьего заместителя в мономерном звене, а интенсивность этого перехода изменяется линейно с величиной спектроскопического момента его (рис. 3).

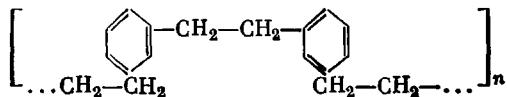
Ширина энергетического интервала электронных спектров ПАА и медленный спад в длинноволновую область свидетельствуют о большой доле недиагональных элементов матрицы электронной плотности, а наличие ангармонизма в колебательных релаксациях групп заместителей [2] говорит о расширении области локализации электронной плотности, отвечающей данному электронному состоянию.

В колебательных спектрах ПАА обнаруживаются общие закономерности: а) частота основного тона (A_{1g}) С—Н-колебаний ароматической части макромолекулы определяется полярными свойствами заместителей (рис. 4); б) рассмотрение задачи в гармоническом приближении показало, что для ПАА свойство переносимости силовых постоянных выполняется лишь в первом приближении, матрица электронной плотности чувствительна к типу замещения мономерного звена, а топология электронной системы ПАА задается в основном силовым полем ароматической структуры. Поскольку интенсивности переходов обертона определяются матричными элементами дипольных моментов μ_{ob} от электронной $\int \Sigma \rho_x dv$ и ядерной $\Sigma z_i x_i$, составляющих дипольного момента

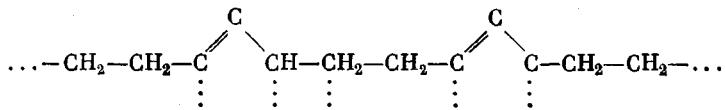
$$\mu_{ob} = \sum_i z_i \left(\frac{\partial^2 x_i}{\partial Q_n^2} \right) Q_{0n}^2 - \sum_j \left[\int \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial Q_n^2} \right)_0 x_j dv \right] \cdot Q_{0n}^2,$$

то в адабатическом приближении распределение интенсивности в области обертона (1600–2000 cm^{-1}) должно определяться электронной составляющей матрицы плотности. Исследования подтверждают эти соображения: электрооптические параметры, ответственные за эти переходы, обладают свойством локальности, что свидетельствует о переносимости их для аддитивных группировок.

Но чередование насыщенной (алифатической) и ненасыщенной (ароматической) структур заметно оказывается лишь на фундаментальных переходах. В области же деформационных частот, когда силовые постоянные С—Н_{алиф} и С—Н_{аром} практически одинаковы ($k_1 \approx k_2$), имеет место смешение колебаний, возникают «связанные» колебания. Так, для полифениленэтила со структурой



возникает оптическая ветвь, в которой принимают участие углы связей



В этом случае теоретически предсказанные частоты λ' и наблюдаемые ω , должны быть связаны определенным соотношением [7]:

$$\lambda' \approx 0,5886 \quad \omega^2 \approx 0,4136 - 0,1722 \Gamma + 0,0872 \Gamma^2 - 0,0384 \Gamma^3 + 0,0128 \Gamma^4,$$

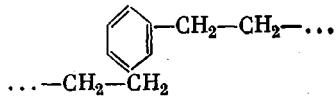
где $\Gamma = \cos \frac{s\pi}{N_1+1}$, $s=1, 2, 3, \dots, N_1$, N_1 — число осцилляторов.

На рис. 5 приведена зависимость между λ' и ω^2 . ω , получена нами для ПАА экспериментально из спектров в области 600–1000 cm^{-1} , а λ' рассчитана по вышеуказанной формуле при $N_1=16$. Как видно из приведенного рисунка, имеется удовлетворительная корреляция между теоретически предсказанный и экспериментально наблюдаемой величинами, что свидетельствует о применимости моделей «связанных» колебаний и участии углов в этих колебаниях. Следовательно, деформационные колебания ПАА служат каналом внутренней деградации колебательной энергии.

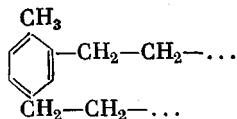
Исследования спектров фракций полимеров показывают, что интенсивность длинноволновой полосы (500 nm) не обладает свойством аддитивности, на ней сказываются концентрационные эффекты и характер растворителя.

Таким образом, совокупность спектральных данных свидетельствует о том, что в ПАА как вследствие внутримолекулярных, так и межмолекулярных взаимодействий реализуется многоцентровой характер связи.

С целью выяснения характера и степени делокализации электронной плотности нами впервые исследованы спектры ЭПР. Выяснилось, что в полифениленэтиле со структурной единицей



не обнаруживается сигнала ЭПР, в то время как политолуиленэтил



имеет сигнал на частоте 9400 МГц с g -фактором, близким к спиновому значению ($g=1,995$). Из температурной зависимости сигнала ЭПР-погло-

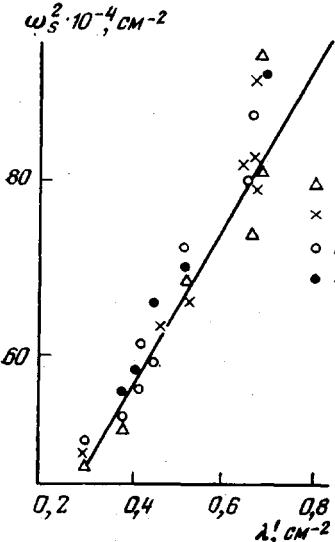


Рис. 5

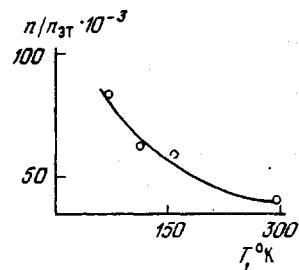


Рис. 6

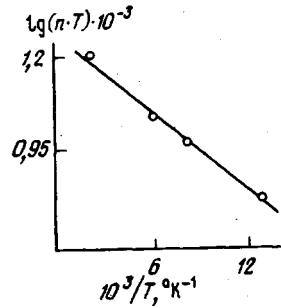


Рис. 7

Рис. 5. Связь между экспериментальной частотой деформационных колебаний ω_s и теоретически предсказанный λ' по модели связанных осцилляторов для полимеров: 1 – полифениленэтила, 2 – полихлорфениленэтила, 3 – полистилфениленэтила, 4 – политолуиленэтила

Рис. 6. Температурная зависимость числа парамагнитных центров политолуиленэтила в CCl_4

Рис. 7. Обратная температурная зависимость произведения числа парамагнитных центров на температуру ($Ig(nT) - 1/T$)

щечения (рис. 6) следует предположить участие в обмене триплетных уровней энергии, интенсивность сигнала подчиняется закону

$$I = \frac{3Q}{T} \exp\left(-\frac{jh}{kT}\right)$$

Найденное значение обменного интеграла jh составляет, по нашим данным, 48 см^{-1} .

Из графической зависимости (рис. 7) можно найти Q , затем эффективный магнитный момент μ_{eff} . Среднее значение квадрата магнитного

момента

$$\bar{P} = \frac{P_m^2 n}{3kT} H' = \frac{Q}{T} H',$$

где H' — напряженность магнитного поля, n — число молекул (равное числу парамагнитных центров), P_m^2 — квадрат эффективного момента молекулы может быть представлен через число звеньев N в цепи полимера и эффективный момент звена $\mu_{\text{эфф}}$

$$P_m^2 = N \mu_{\text{эфф}}$$

$$Q = \frac{P_m^2 n}{3k} = \frac{N \mu_{\text{эфф}}^2 \cdot n}{3k}$$

Найденное таким образом $\mu_{\text{эфф}} = 12 \mu_0$, где μ_0 — магнетон Бора. Полученный результат следует рассматривать таким образом, что связь в этих системах осуществляется двенадцатью эквивалентными электронами, т. е. охватывает два фениленовых кольца.

Если считать, что электроны взаимодействуют с n -эквивалентными протонами, то число индивидуальных компонентов в линии будет $(n+1)$, а эффективная ширина линии в спектре определяется выражением [8]

$$\Delta H_{\text{эфф}} = \sqrt{(\Delta H_n)^2 + \frac{(\Delta H_0)^2}{n-1}},$$

где ΔH_n — ширина индивидуальной компоненты, а ΔH_0 — величина расщепления, соответствующая взаимодействию электрона с одним ядром.

Из опытных данных нами найдено

$$\Delta H_{\text{эфф}} = 8,9 \text{ э}$$

Поскольку сверхтонкая структура в спектре ЭПР не обнаруживается, $\Delta H_n = 0$.

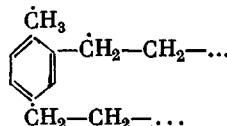
Считая, что ΔH_0 обусловлено взаимодействием p -протона с σ -электроном С—Н-фрагмента, можно положить $\Delta H_0 = 22,5 \text{ э}$. Тогда число ядер, на которых делокализован электрон, равно

$$n \geq 1 + \frac{(22,5)^2}{8,9} \approx 7-8,$$

что совпадает с оценкой из спектральных данных.

Исследования спектров ЭПР растворов показали, что в растворах происходит увеличение числа парамагнитных центров по сравнению с полимером. Принимая величину локального поля $\Delta H_{\text{лок}}$, равной эффективной, найденной из опыта $\Delta H_{\text{эфф}} = 8,9 \text{ э}$, можно оценить время жизни молекулярного фрагмента $t = 1/2\pi(\Delta H_{\text{лок}}/h)$ или частоту делокализации $\nu_{\text{дел}} = 1/2\pi\Delta H_{\text{лок}}$.

Найденное нами значение частоты делокализации $\Delta H_{\text{лок}} \sim 10^8 \text{ Гц}$, что отвечает промежуточному случаю между сопряженными и несопряженными структурами. В предположении, что времена жизни молекулярных фрагментов



одинаковы ($\tau_1 = \tau_2 = t$), рассчитана константа скорости второго порядка: $k_2 = 1/2t[R']$, где $[R']$ — концентрация радикалов, $k_2 = 7,8 \cdot 10^8 \text{ л/моль}\cdot\text{сек}$. Ее высокое значение свидетельствует о большой вероятности реакции, протекающей по бирадикальному механизму. В растворах происходит распаривание спинов и число парамагнитных центров возрастает.

Таким образом, и из спектроскопических данных, и из спектров ЭПР следует сделать вывод о кооперировании макромолекул ПАА за счет спин-спиновых взаимодействий, так что по своей структуре они приближаются (гипотетически) к ионам сложного вида



где с неспаренным электроном взаимодействуют множество протонов фениленовых колец.

Поскольку ПАА получены в результате реакции, протекающей по ионно-радикальному механизму, можно предположить, что большая спиновая плотность обеспечивается, с одной стороны, проводимостью алифатических групп между ароматическими фрагментами, а с другой — концевыми группами (хлор). Вследствие наличия неподеленной пары электронов последний (хлор) может оказаться очень сильной хромофорной группировкой, влияющей на распределение электронной плотности вдоль цепи макромолекулы.

Наличие хотя бы частичной проводимости в алифатических фрагментах макромолекулы ПАА, большое число фениловых колец, а также концевые группировки могут заметно повлиять на электронную структуру молекулы в целом и обеспечить вероятность возникновения довольно большого некомпенсированного заряда.

Известно, что при гидрировании ПАА окраска ослабевает, спектр смешается в коротковолновый диапазон [1]. Из этого факта, а также из приведенных выше данных следует сделать вывод, что наличие окраски объясняется структурой ПАА, которую можно отнести к промежуточной между сопряженным и несопряженным типом.

Воронежский технологический институт

Поступила в редакцию
29 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 1100.
2. Е. Ф. Козырева, Оптика и спектроскопия, 14, 760, 1963.
3. Е. Ф. Козырева, Высокомолек. соед., Б17, 651, 1975.
4. Е. Ф. Козырева, В сб. Молекулярная спектроскопия, Минск, 1971, стр. 131.
5. Е. Ф. Козырева, Изв. вузов, Физика, 1974, № 8, 98.
6. П.Г. Бахшиев, Введение в молекулярную спектроскопию, Изд-во ЛГУ, 1974.
7. H. Primas, H. H. Gunthard, Helv. chim. acta, 36, 1659, 1953.
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962.

ON THE ESTIMATION OF THE ELECTRON DENSITY DELOCALIZATION DEGREE IN POLYARYLENEALKYLS

Kozyreva E. F.

S u m m a r y

In the present work the explanation is given how color is appeared in polyarylenealkyls using the spectroscopic data and ESR spectra. The investigations of the spectra of polyarylenealkyl fractions are carried out and the relation between a π -electron transition shift value and the Taft σ -constant is found. The electrooptical parameters, responsible for overtone transitions, have a property of locality and are defined by the electron component of dipole moment. Basing on the investigation of ESR spectra a relationship between signal intensity and temperature is obtained, whereby it can be supposed that triple energy levels participate in exchange. The integral of exchange interaction and the effective magnetic moment of monomeric unit are estimated.
