

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1962

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

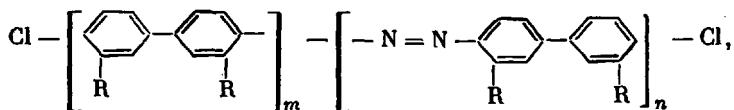
**Б. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мошковский,
В. П. Парини, А. А. Берлин**

Нами был получен ряд линейных ароматических полимеров с заместителями и без заместителей в бензольном кольце [1], а также полимеры, содержащие между бензольными кольцами группы $-\text{NH}-\text{N}=\text{N}-$ [2], $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ [3]. В настоящей работе изложены результаты исследования ИК-спектров этих полимеров, позволяющие глубже выяснить особенности их структуры.

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты на спектрометре ИКС-14 с применением призмы из каменной соли. Образцы исследуемых веществ были запрессованы в таблетки с многократно перекристаллизованным бромистым калием в вакуумной прессформе. Концентрация полимеров в таблетках во всех случаях была одинаковой и составляла 2,4 мг на 400 мг бромистого калия.

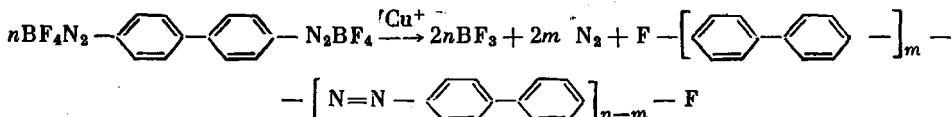
Были исследованы следующие вещества. 1. Полифениленазосоединения, полученные восстановлением солями одновалентной меди хлоридов бис-диазониев 4,4'-дифенила (I) и его 3,3'-производных с метильными (II) и карбоксильными (III) группами. Общая формула таких полимеров:



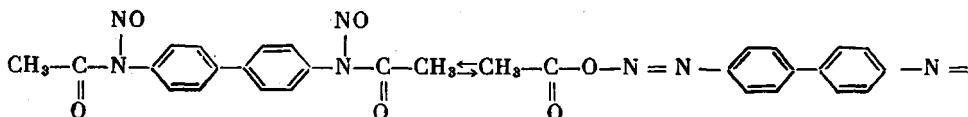
где $\text{R} = \text{H}$ (I), CH_3 (II), COOH (III).

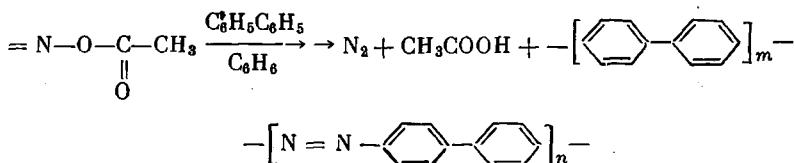
Для полимера I и II сняты спектры фракций, растворимых (Ia и IIa) и не растворимых (Ib и IIb) в бензоле; для полимера III — спектры растворимой (IIIa) и не растворимой (IIIb) в ацетоне фракций. Перед снятием ИК-спектров все нерастворимые образцы отмыты бензolem (Ib, IIb) или ацетоном (IIIb); все растворимые образцы — метанолом и затем высушены в «цистолете» над CaCl_2 при 100°. Аналогично проводили подготовку и всех других образцов.

2. Растворимая (IVa) и не растворимая (IVb) в бензоле фракции полимера, полученного восстановлением борфторида бис-диазония 4,4'-дифенила солями одновалентной меди.



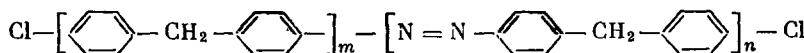
3. Полимер V, полученный на основе бис-нитроацетата 4,4'-дифенила и дифенила в бензольном растворе при температуре кипения бензола:



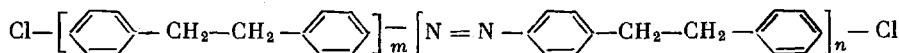


В полученном полимере конечными группами могли быть бензольные ядра группы $-O-C(=O)-CH_3$ и OH-группы (в результате омыления).

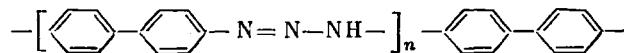
4. Растворимая (VIIa) и не растворимая (VIIb) в бензоле фракции полимера, полученного из хлорида бис-диазония 4,4'-дифенилметана с солями одновалентной меди, общей формулы:



5. Растворимая (VIIa) и не растворимая (VIIb) в бензоле фракции полимера, полученного из хлорида бис-диазония 4,4'-дibenзила с солями одновалентной меди, общей формулы:

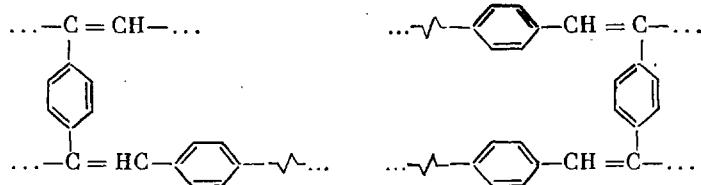


6. Растворимая (VIIIa) и не растворимая (VIIIb) в ацетоне фракции политриазинового полимера общей формулы.

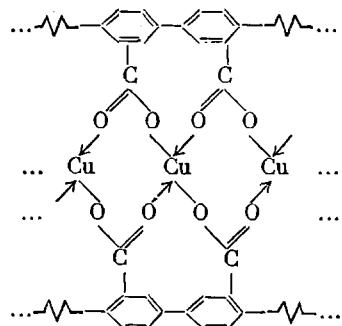


В полученном полимере концевыми могли быть атом Cl и NH₂-группа.

Кроме того, были сняты ИК-спектры некоторых продуктов превращения полученных нами полимеров, а именно: 1. Блок-сополимера (IX) вещества Ia с n-диэтилбензолом [1]. Был снят ИК-спектр нерастворимого продукта блок-сополимеризации предположительно сетчатой структуры:



2. Медной соли (X) вещества IIIa. Для полученного продукта нами была предложена структура типа хелатной:



Обсуждение результатов

ИК-спектры растворимой и не растворимой в бензоле фракций полимера Ia и Iб (рис. 1, в) мало отличаются друг от друга *. Характеристические

* В том случае, когда ИК-спектры растворимых и нерастворимых фракций идентичны, на рисунках приведены спектры одной из фракций.

полосы поглощения ароматических ядер расположены у 1615 , 1585 и 1475 см^{-1} ; у большинства ароматических соединений интенсивность коротковолновой полосы в области 1600 см^{-1} значительно выше интенсивности длинноволновой полосы, которая во многих случаях обнаруживается лишь в виде перегиба [4]. Однако некоторые авторы [5, 6] показали, что непосредственное присоединение к бензольному ядру ненасыщенной группировки приводит к значительному увеличению интенсивности длинноволновой полосы. Большую интенсивность полосы поглощения 1585 см^{-1} по сравнению с полосой 1615 см^{-1} для полимеров I_a и I_b можно таким образом объяснить наличием сопряжения, приводящим к появлению хиноидной структуры. Аналогичное перераспределение интенсивностей двух полос поглощения в области 1600 см^{-1} для индивидуальных олигофениленов наблюдали Стюарт и Хеллман [7]. У всех *n*-олигофениленов наблюдается повышенная интенсивность длинноволновой полосы поглощения. Однако некоторое нарушение сопряжения между бензольными кольцами, вызванное наличием в молекуле *o*-заместителей, приводит к большей интенсивности коротковолновой полосы. Некоторая доля хиноидного строения полимера приводит к частичному выравниванию связей, входящих в цепь сопряжения.

В работе [7], посвященной исследованию ИК-спектров олигофениленов, была обнаружена полоса поглощения в области 1400 см^{-1} , отнесенная к валентным колебаниям C—C-связей между бензольными кольцами. Она наблюдалась только для копланарных молекул. При выводе колец из плоскости, обусловленном наличием *o*-заместителей, полоса поглощения около 1400 см^{-1} исчезала. Для полимеров I_a и I_b наблюдается полоса поглощения 1385 см^{-1} . Можно предположить, что эта полоса вызвана валентными колебаниями C—C-связей между бензольными кольцами, входящими в систему сопряженных связей в молекуле полимера. Этот факт дополнительно подтверждается отсутствием заметного поглощения в рассматриваемой области спектра у полимеров, имеющих боковые заместители в ароматических ядрах, или же группы, прерывающие цепь сопряжения. Исключением являются лишь полимеры II (рис. 3, а), содержа-

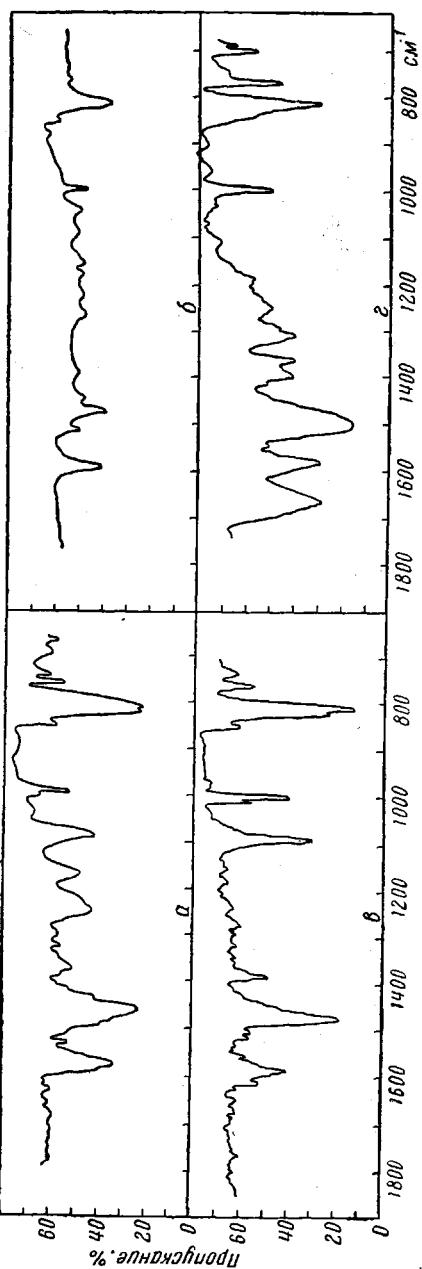


Рис. 1. ИК-спектры:
α — полимер IV_a; β — полимер IV_b; γ — полимер I_a; δ — полимер V

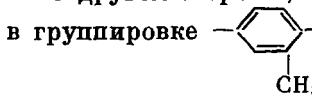
жащие боковые CH_3 -группы. Для них найдена полоса поглощения 1365 см^{-1} средней интенсивности.

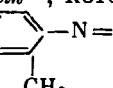
Однако следует иметь в виду, что в ИК-спектрах метилзамещенных бензола также наблюдается поглощение в этой области, обусловленное симметричными деформационными колебаниями метильной группы. Поэтому весьма вероятно, что полоса поглощения 1365 см^{-1} , найденная для полимеров IIa и IIb, вызвана присутствием метильных групп в молекулах полимера. Наличие *пара*-замещения в полимере I приводит к появлению характеристических полос 1010 и 820 см^{-1} [1].

Спектры образцов полимера, содержащего боковые метильные группы IIa и IIb, практически полностью совпадают (рис. 3, a). Полосы поглощения ароматических ядер расположены около 1585 и 1495 см^{-1} . Введение в бензольное ядро метильной группы вызывает изменение интенсивностей полос в области 1600 см^{-1} по сравнению с незамещенным полимером I. В случае полимеров IIa и IIb наблюдается лишь одна полоса в области 1585 см^{-1} . Известно [4], что у производных бензола, имеющих три вицинальных заместителя, обнаруживается смещение полосы 1600 см^{-1} в сторону низких частот. С другой стороны, из рис. 3, a можно видеть, что на длинноволновой стороне полосы имеется слабый перегиб, соответствующий малоинтенсивной и близкорасположенной полосе поглощения. Таким образом, наблюдаемое соотношение интенсивностей полос поглощения в области частот 1560 — 1600 см^{-1} для полимера II указывает на некоторое уменьшение сопряжения между ароматическими кольцами.

В ИК-спектрах производных бензола всегда наблюдается характеристическая полоса в области 1460 — 1500 см^{-1} , соответствующая колебанию бензольного кольца. У полимеров II она появляется при $1490 \pm 5 \text{ см}^{-1}$. По сравнению с полимером I, не содержащим заместителей в бензольном ядре, интенсивность этой полосы при введении метильной группы уменьшается. Можно думать, что по крайней мере в исследованном ряду полифениленазосоединений и их производных интенсивность полосы около 1500 см^{-1} зависит от копланарности ароматических ядер.

Нарушение копланарности в молекулах полимера должно приводить к появлению в ИК-спектрах полосы, характерной для $-\text{N}=\text{N}-$ группировки. Валентные колебания $-\text{N}=\text{N}-$ группы проявляются в ИК-спектрах обычно с малой интенсивностью, особенно в симметричных молекулах. Однако в ряде работ [8, 9] у азосоединений были найдены характеристические полосы с области $1046 \pm 14 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к деформационным колебаниям $-\text{N}=\text{N}-$ групп. Из рис. 3, a видно, что у полимера II так же, как и у других исследованных соединений, имеющих замещенные бензольные кольца, появляется полоса поглощения умеренной интенсивности при $1035 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, которую можно отнести к деформационным колебаниям азогруппы. Большой вес хиноидной структуры в молекулах полимера соответствует уменьшению, а в пределе и полному отсутствию этой полосы поглощения.

С другой стороны, в полимере II связь между углеродом и азотом в группировке  должна приближаться к ординарной.

Таким образом, можно ожидать появления полосы валентных колебаний этой группы вблизи верхней границы области частот. В самом деле, как в не растворимой, так и в растворимой в бензоле фракции полимера II имеется полоса 1220 см^{-1} , которая может вызываться валентными колебаниями группировки .

Как указывалось выше, присутствие метильных групп в бензольных ядрах полимера II доказывается полосами поглощения в области 1390 —

1460 см^{-1} . В этой области частот проявляются симметричные и асимметричные деформационные колебания групп CH_3 . В области деформационных колебаний С—Н-связей ароматических ядер имеются интенсивные полосы поглощения 868 и 818 см^{-1} , характерные для 1,2,4-замещенных бензола.

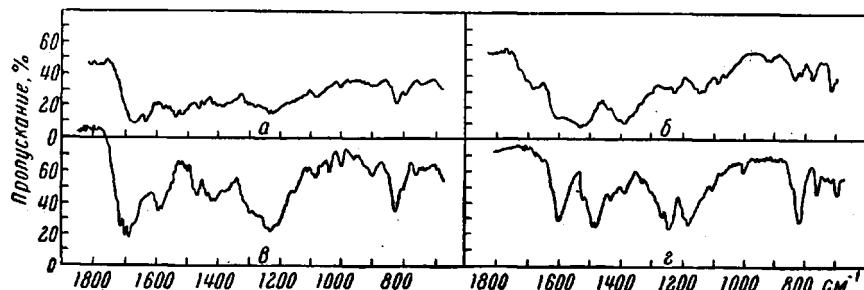
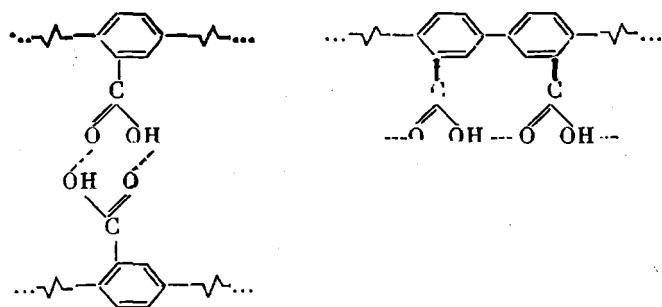


Рис. 2. ИК-спектры:
а — полимер IIIб; б — полимер X (Cu-соль); в — полимер IIIа; г — полимер VIII

Для карбоксилсодержащего полимера III характерно довольно сильное различие в ИК-спектрах растворимой (IIIа) (рис. 2, в) и не растворимой в ацетоне (IIIб) (рис. 2, а) фракций, хотя общий характер спектра и положение основных полос поглощения весьма схожи. Образец IIIа (рис. 2, в) имеет три отчетливые полосы поглощения 1715 , 1700 и 1685 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильной группы, что указывает на отсутствие заметной ионизации. Наиболее простое объяснение появления трех полос карбонила заключается в том, что в звене полимера имеется три не эквивалентно расположенных в пространстве карбоксильных групп. С другой стороны, полоса 1685 см^{-1} может указывать на сильную межмолекулярную или внутримолекулярную водородную связь, обусловленную взаимодействием карбонильной и гидроксильной групп.



При переходе к образцу IIIб исчезают полосы поглощения карбонильных групп и появляются две полосы, из которых одна широкая расположена при 1670 см^{-1} , а другая — при 1635 см^{-1} . Наличие первой полосы может быть обусловлено валентными колебаниями карбонильной группы, находящейся в сильной внутри- или межмолекулярной водородной связи.

В отличие от насыщенных полимерных кислот, для которых степень диссоциации почти не связана с длиной полимерной молекулы, степень диссоциации полифениленполикарбоновой кислоты должна сильно увеличиваться с увеличением длины молекулы. Это объясняется тем, что с увеличением

длины сопряженной цепочки увеличивается делокализация π -электронов, и цепь становится все более электронно-акцепторной по отношению к боковым карбоксильным группам. При диссоциации с образованием группы COO^- две связи углерода с кислородом становятся равнозначными, что приводит в нашем случае к исчезновению карбонильного поглощения и появлению полос в области $1610 - 1550 \text{ см}^{-1}$ и $1400 - 1300 \text{ см}^{-1}$. Можно думать, что полоса 1635 см^{-1} , появляющаяся в ИК-спектре образца IIIб (рис. 2, а), вызвана антисимметричным колебанием ионизированной группы COO^- , причем небольшой коротковолновый сдвиг полосы, по-видимому, связан с имеющейся координационной связью. Одна из полос поглощения в области 1400 см^{-1} возникает в результате симметричных колебаний группы COO^- [4]. Поглощение в области 900 см^{-1} , обусловленное деформационными колебаниями ОН-группы, для образца IIIа значительно интенсивнее, чем для образца IIIб, что также является дополнительным подтверждением большей степени ионизации нерастворимой фракции. Как и для других полимеров с боковыми заместителями, для IIIа появляется полоса поглощения 1040 см^{-1} , вызванная деформационными колебаниями азогруппы. Меньшая интенсивность этой полосы обусловлена значительно меньшим содержанием азота в карбоксилсодержащем полимере.

Исчезновение полос поглощения карбонильной группы растворимой фракции полимера IIIа также происходит при образовании медной соли X (рис. 2, б). В ИК-спектре полимера X появляются две широкие полосы в области $1508 - 1600 \text{ см}^{-1}$ и 1380 см^{-1} . Первая из полос поглощения характерна для колебания карбонильной группы, находящейся в комплексе с металлом, а вторая полоса может быть вызвана либо деформационными колебаниями ОН-группы, либо симметричными валентными колебаниями иона карбоксилата [10].

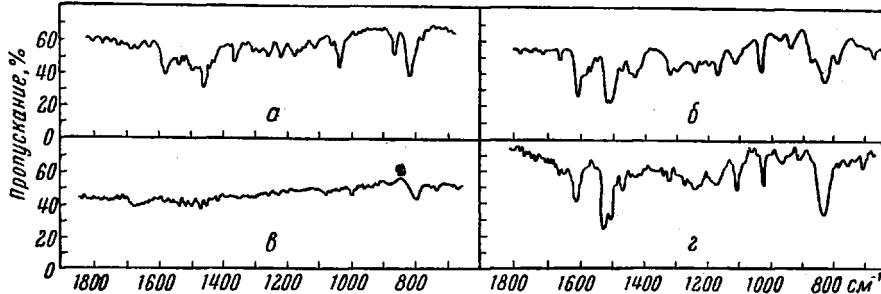


Рис. 3. ИК-спектры:
а — полимер II; б — полимер VI; в — блок-сополимер IX; г — полимер VII

ИК-спектры полимеров VI (рис. 3, б) и VII (рис. 3, г), содержащие соответственно одну и две метиленовые группы между бензольными кольцами, близки по характеру друг другу и вместе с тем напоминают ИК-спектры полимера II, содержащего боковые CH_3 -группы. Присутствие метиленовых групп в молекуле полимера VI вызывает появление ряда полос в области $1150 - 1450 \text{ см}^{-1}$, обусловленных маятниковыми, веерными и ножничными деформационными колебаниями группы $-\text{CH}_2-$ [9]. *пара*-Замещение бензольных ядер приводит к поглощению в области 1010 см^{-1} . Отсутствие поглощения в области 1045 см^{-1} , характерного для деформационных колебаний $-\text{N}=\text{N}-$ групп, можно объяснить тем, что они находятся непосредственно между бензольными кольцами. Уменьшение доли хиноидной структуры в полимере VI доказывается таким же характеристическим поглощением бензольных ядер, как и у других полимеров, имеющих стерические препятствия для сопряжения. Внеплоскостные деформационные

колебания ароматических колец вызывают появление полос поглощения в области $770-850 \text{ см}^{-1}$, характерных для *пара*-замещенных бензола.

Присутствие NH-групп в полимерах VIII α и VIII β (рис. 2, ε) приводит к появлению характеристической полосы поглощения около 1520 см^{-1} . Рассматриваемая полоса поглощения соответствует деформационным колебаниям водорода NH-группы. Другая характеристическая полоса поглощения обусловлена валентными колебаниями группировки ---N= . Она расположена около 1330 см^{-1} [4]. Малая интенсивность указанных полос поглощения может соответствовать включению NH-группы в цепь сопряжения. В ИК-спектре полимеров VIII α и VIII β заметны две полосы поглощения около 1240 и 1180 см^{-1} , которые предположительно можно отнести к валентным колебаниям ---N= . Отсутствие боковых замещающих групп в молекулах полимера VIII следует из появления поглощения около 1000 см^{-1} , характерного для *пара*-замещенных производных бензола.

ИК-спектры растворимой в бензоле фракции полимера IV α (рис. 1, a) весьма сильно отличаются от спектра нерастворимой фракции IV β (рис. 1, b), который характеризуется отсутствием выраженных полос поглощения. Как и следовало ожидать, ИК-спектр растворимой в бензоле фракции полимера IV α похож на ИК-спектр полимера I. Однако в ИК-спектре полимера IV α имеются две сильные полосы поглощения в области $1170-1250 \text{ см}^{-1}$, которые отсутствуют в ИК-спектре полимера I. Полоса поглощения 1250 см^{-1} , по-видимому, вызвана валентными колебаниями группы C — F. В ИК-спектре четырехфтористого углерода она расположена около 1277 см^{-1} [10]. Очевидно, сопряжение с бензольным ядром вызвало длинноволновый сдвиг. Другая полоса поглощения в области 1170 см^{-1} может быть обусловлена валентными колебаниями C — N-связи. Большая интенсивность этой полосы для полимера IV α по сравнению с I β соответствует большему содержанию азота в полимере, полученному из борфторида бис-диазония 4,4'-дифенила. Для ИК-спектра не растворимой в бензоле фракции этого полимера (IV β) характерно непрерывное поглощение в большей части исследованного спектра. Заметно выражены лишь полосы поглощения, соответствующие колебаниям бензольных колец. Это можно объяснить большой длиной молекул с непрерывной цепью сопряжения и более сильным межмолекулярным взаимодействием.

Блок-сополимер IX (рис. 3, ε), полученный из полимера I α и *n*-диэтилбензола, характеризуется непрерывным фоном во всей области исследованного спектра и отсутствием заметных полос поглощения. Недавно было показано, что для всех полимеров, а в том числе и для блок-сополимера IX, имеющих сетчатую структуру и систему сопряженных связей, наблюдается непрерывный фон [11].

Следует отметить, что в большинстве случаев нерастворимые фракции полимеров имели несколько более сильное поглощение фона, чем растворимые фракции. По-видимому, увеличенный фон в нерастворимых фракциях обусловлен большим молекулярным весом, а также сильным межмолекулярным взаимодействием сопряженных цепочек полимера, которое недостаточно для исчезновения выраженных полос поглощения, но вызывает слабое непрерывное поглощение. Аналогичное явление было отмечено при исследовании ИК-спектров полиазобензолов [8], когда по мере роста числа азосвязей спектр становился более диффузным и полосы поглощения расширялись.

Так же как и полимер IV α , полимер V, полученный разложением бис-нитрозоацетата дифенила в присутствии дифенила в бензольном растворе, дает ИК-спектр (рис. 1, ε) со всеми характерными особенностями полифениленов, рассмотренными выше. Кроме того, сильная полоса поглощения около 1665 см^{-1} указывает на присутствие карбонильной группы, сопряженной с бензольным ядром [4]. Большая интенсивность поглощения, обу-

словленная карбонилом, входящим в состав концевой группы, указывает на относительно небольшой молекулярный вес полимера. Наряду с карбонильной группой в полимере V обнаружены полосы поглощения, характерные для гидроксила, который образуется в результате омыления сложноэфирной концевой группы уксусной кислотой, выделяющейся при реакции. Деформационным колебаниям группы-OH соответствует полоса 1360 cm^{-1} , а валентным колебаниям связи C—OH — слабая полоса около 1105 cm^{-1} [10]. Присутствие метильной группы, по-видимому, приводит к возникновению поглощения 1400 cm^{-1} (симметричные деформационные колебания) и ряда полос в области 1180—1250 cm^{-1} .

Выводы

1. Исследованы ИК-спектры некоторых линейных ароматических полимеров и ряда их производных.

2. Для полимеров с непрерывной цепью сопряжения установлено наличие элементов хиноидной структуры. Введение боковых заместителей (CH_3 , COOH), а также промежуточных групп ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$) в цепь линейных ароматических полимеров приводит к нарушению копланарности молекул, а следовательно, и уменьшению доли хиноидной структуры.

3. Для карбоксилсодержащего полимера с увеличением молекулярного веса увеличивается степень ионизации карбоксильных групп.

4. Образование трехмерной структуры с непрерывной системой сопряженных связей характеризуется непрерывным фоном во всей области исследованного спектра и отсутствием заметных полос поглощения.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
19 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960; Б. И. Лиогонький, Л. С. Любченко, А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 1494, 1960.
2. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 3, 1491, 1961.
3. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, М. С. Лейкина, Высокомолек. соед., 4, 662, 1962.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
5. Н. М. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson, I. R. Dangl, The Infra red Determination of Organic Structures, Van Nostrand, 1949.
6. R. S. Rasmussen, D. D. Tuncliff, R. L. Brattain, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1068, 1949.
7. I. E. Stewart, M. Hellmann, J. Res. Nat. Bur. Standards, 60, 125, 1958.
8. K. Ueno, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3205, 1957.
9. K. S. Tetlow, Research, 3, 187, 1950.
10. Применение спектроскопии в химии, под ред. В. Веста, Изд. ин. лит., 1959.
11. Ю. Ш. Мoshkovskii, Н. Д. Кострова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 1383, 1961.

INFRARED SPECTRA OF SOME AROMATIC POLYMERS

B. I. Liogonkii, Yu. Sh. Moshkovskii, V. P. Parini, A. A. Berlin

Summary

The IR spectra of some linear polymers and their derivatives have been investigated. For polymers with a continuously conjugated chain, elements of a quinoid structure have been established. The incorporation of side groups (CH_3 , COOH) as well as of intervening groups ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ and $\text{N}=\text{N}-\text{NH}-$) in the back-bone of linear aromatic polymers disrupts the coplanarity, lowering the share of the quinoid structure. For carboxyl-containing polymers the degree of ionization of the carboxyl group increases with increase in molecular weight. The formation of a three-dimensional structure with a continuous system of conjugated bonds is characterized by a continuous background along the entire spectral region investigated with no noticeable absorption bands.