

678.6

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИАМИНОХИНОНОВ

Ю. В. Киссин, Г. М. Пшеницына

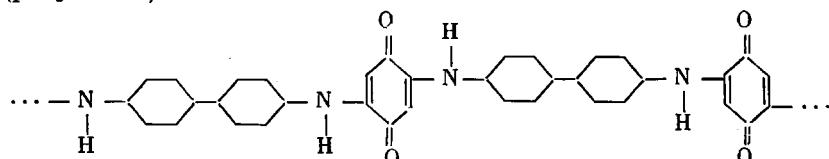
В процессе поисков полимеров, обладающих полупроводниковыми свойствами, был синтезирован ряд полимерных аминохинонов. Определенный интерес представляет исследование строения этих полимеров с помощью ИК-спектров. Нами исследовалась ИК-спектры полимеров — производных бензидина и хиона и производных хлоранила и хиона *. Исследованы также продукты взаимодействия анилина и хиона, которые можно считать моделью полииаминохинонов.

Экспериментальная часть

Образцы полимеров и моделей полимеров для съемок были приготовлены в виде таблеток KBr и сняты на приборе ИКС-14 (призмы из LiF и NaCl). Спектры полимеров в области 2000—700 см^{-1} приведены на рисунке *a* и *c*, спектр модели — рисунок *b*. Трудности, связанные с высокой оптической плотностью таблеток полимеров, не позволили нам получить удовлетворительные спектры в области валентных колебаний X — H. Единственно достоверно установленной полосой в этой области является интенсивная полоса 3200 см^{-1} , относящаяся, по-видимому, к валентному колебанию N — H в группировках с водородной связью.

Обсуждение результатов

Исследовалась полимеры на основе бензидина и хиона, полученные при различных соотношениях компонентов. (Для одного из исследуемых образцов отношение бензидин : хион = 4 : 1 [1], а для другого = 1 : 3 [2].) Спектры этих двух полимеров идентичны за исключением области 1650—1600 см^{-1} . По нашему мнению, это указывает на идентичность полимеров, вследствие чего оба образца рассматриваются далее как один полимер (рисунок *a*).

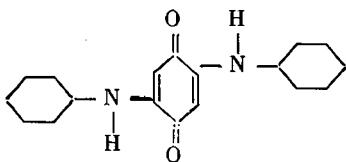


Спектр этого полимера содержит все основные полосы спектра бензидина [3] 1600, 1500, 1285, 1180, 857 и 813 см^{-1} . Этот факт указывает на сохранение бифенильного кольца бензидина в молекуле полимеров.

В спектре полимера присутствуют также некоторые полосы поглощения

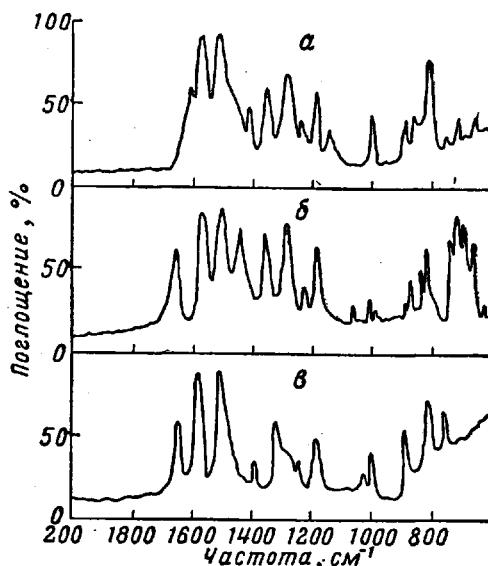
* Образцы полимеров были любезно предоставлены нам П. С. Шантаровичем, В. П. Парини и Н. Г. Матвеевой.

n-бензохинона [4] — 1355 и 893 cm^{-1} , и в то же время отсутствует часть интенсивных полос поглощения хинона — 1300, 1085, 1063 и 943 cm^{-1} . Согласно литературным данным [4], наличие полосы 893 cm^{-1} в спектре полимера служит указанием на то, что в хинонном кольце замещен водород в положении 2 и 5. В спектре модели полимера (рисунок 6)



наблюдается аналогичное явление: присутствуют все полосы поглощения анилина и не наблюдается ряда интенсивных полос *n*-бензохинона — так же как и в полимере. Особый интерес представляет полоса карбонильного поглощения в исследуемых веществах. В спектрах модели полимера частота этой полосы равна — 1650 cm^{-1} . Смещение полосы в длинноволновую область на 10 cm^{-1} по сравнению с незамещенным хиноном может быть объяснено влиянием заместителя.

В то же время эта полоса в полимере смещена в длинноволновую область до 1620—1600 cm^{-1} , что не может быть объяснено тем же эффектом. В литературе описаны молекулярные комплексы [3], в которых также наблюдалось значительное смещение полосы C = O — в галлоиданах, причем это смещение объяснялось ионным характером комплекса. Авторы, впервые синтезировавшие ис-



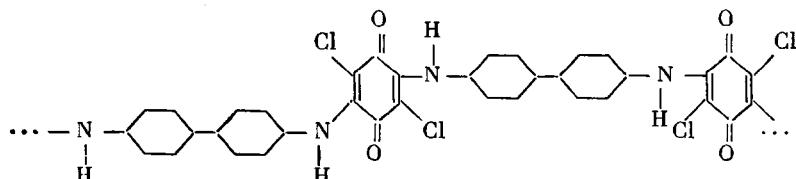
ИК-спектры;

а — полиаминохинон; б — продукт взаимодействия анилина и хинона; в — полиаминохлорхинон

следуемый полимер, допускают наличие в цепи полимера либо групп семихиноидного типа [2], либо групп, содержащих дизамещенный виниловый спирт [1], что также может объяснить наблюдавшую спектральную аномалию.

Отсутствие сильного смещения полосы C = O в спектре модели полимера приводит к выводу, что комплексы, образующиеся при внутри- или межмолекулярных взаимодействиях в молекулах полимера и вызывающие найденное смещение полосы C = O, в значительной мере стабилизованы системой сопряженных связей в полимере.

ИК-спектр полимера, полученного при конденсации хлорамила и бензидина (рисунок 6)



содержит ряд полос бензидина (1500 , 1180 и 813 см^{-1}) и хлоранила [3] (1660 , 1565 , 1240 , 750 см^{-1}).

Присутствие в спектре полос 1027 и 890 см^{-1} указывает на наличие в полимере 2,5-дихлорзамещенного хинонного кольца [4]. Интенсивная полоса 1110 см^{-1} , имеющаяся в спектре хлоранила, в полимере не наблюдается, что позволяет отнести ее к колебаниям хинонного кольца с двумя смежными атомами хлора.

Полоса карбонильного колебания в полимере (1660 см^{-1}) сдвинута по сравнению с 2,5-дихлор-*p*-бензохиноном (4) в длинноволновую область на 20 см^{-1} , что объясняется влиянием заместителей в полимере. В целом спектр полимера удовлетворительно соответствует строению, предложенному авторами, впервые его синтезировавшими [5].

Выводы

1. Приведены ИК-спектры полiamинохинона и продуктов взаимодействия анилина и хиона.
2. Полоса карбонильного соединения в полимере сильно сдвинута в длинноволновую область по сравнению со спектром модели полимера.
3. ИК-спектр полiaminoхлорохинона соответствует приведенному в литературе строению.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 I 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Пшеницына, П. С. Шантарович, Высокомолек. соед., 5, № 8, 1963.
2. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 3, 402, 1961.
3. H. Caineg, W. Oetting, Chem. Ber., 88, 1924, 1955.
4. P. Yates, M. I. Arda, Z. F. Fieser, J. Amer. Chem. Soc., 78, 650, 1956.
5. А. А. Берлин, Е. Г. Матвеева, Высокомолек. соед., 1, 1643, 1959.

INFRARED SPECTRA OF POLYAMINOQUINONES

Yu. V. Kissin, G. M. Pshenitsyna

Summary

The infrared spectra of polyaminoquinone and polyaminochloroquinone, as well as products of the reaction between aniline and quinone have been presented. In the polyaminoquinone spectrum a strong shift of the carbonyl band as compared with the spectrum of a model of this polymer has been observed.