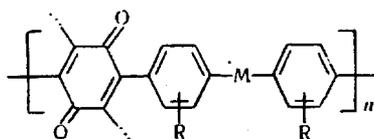


УДК 678.01:53+678.6

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ  
АРИЛЕНХИНОНОВ И НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ  
ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

*Б. И. Лиогонький, А. В. Рагимов, Ю. Г. Асеев,  
А. А. Берлин*

Ранее были синтезированы полимерные ариленхиноны (ПАХ) [1, 2] при взаимодействии различных бис-диазотированных диаминов (А) и хинонов (Х) общей формулы



имеющие в зависимости от соотношения исходных реагентов предположительно линейную ( $X:A = 1:1$ ) или трехмерную ( $X:A = 1:3$  или  $1:4$ ) структуру (см. таблицу).

Для более детального исследования структуры, вытекающей из метода синтеза и подтвержденной данными элементарного анализа [1, 2], электрохимических [3] и термомеханических исследований [2], было проведено исследование ИК-спектров синтезированных ПАХ, некоторых модельных соединений, продуктов термической обработки ПАХ, а также полимерных семихинонных полирадикалов, полученных при мягком восстановлении ПАХ [4].

#### Экспериментальная часть

Спектры исследованных соединений снимали на ИК-спектрометре ИКС-14 в областях призм из NaCl и LiF. Образцы запрессовывали в таблетки с дважды перекристаллизованным KBr. Концентрация исследуемых образцов составляла 2,4 мг на 400 мг бромистого калия.

#### Обсуждение результатов

Рассмотрим вначале ИК-спектры полимеров I (образцы 1—4), синтезированных из хинона и бис-диазотированного бензидина при соотношении  $X:A = 1:1$  и  $1:3$ . Для этих полимеров были сняты спектры растворимых и не растворимых в диметилформамиде фракций, вакуумированных ( $10^{-2}$  мм) при комнатной температуре, а также при 100, 200 и  $300^\circ$  (см. рис. 1, а—г).

Во всех непрогретых образцах этого полимера наблюдаются интенсивные полосы в области  $1650\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний хиноидного карбонила. При переходе от линейных (образцы 1, 2) к трехмерным образцам (3 и 4) интенсивность полос в этой области резко уменьшается, что соответствует уменьшению доли хиноидных колец в полимере при уменьшении доли хинона в смеси исходных компонентов при синтезе.



поглощение в коротковолновой области. В ИК-спектрах метилзамещенного ПАХ II (образцы 5—8), в котором метильные группы способствуют выводу из копланарности хинонного кольца и диметилдифениленового

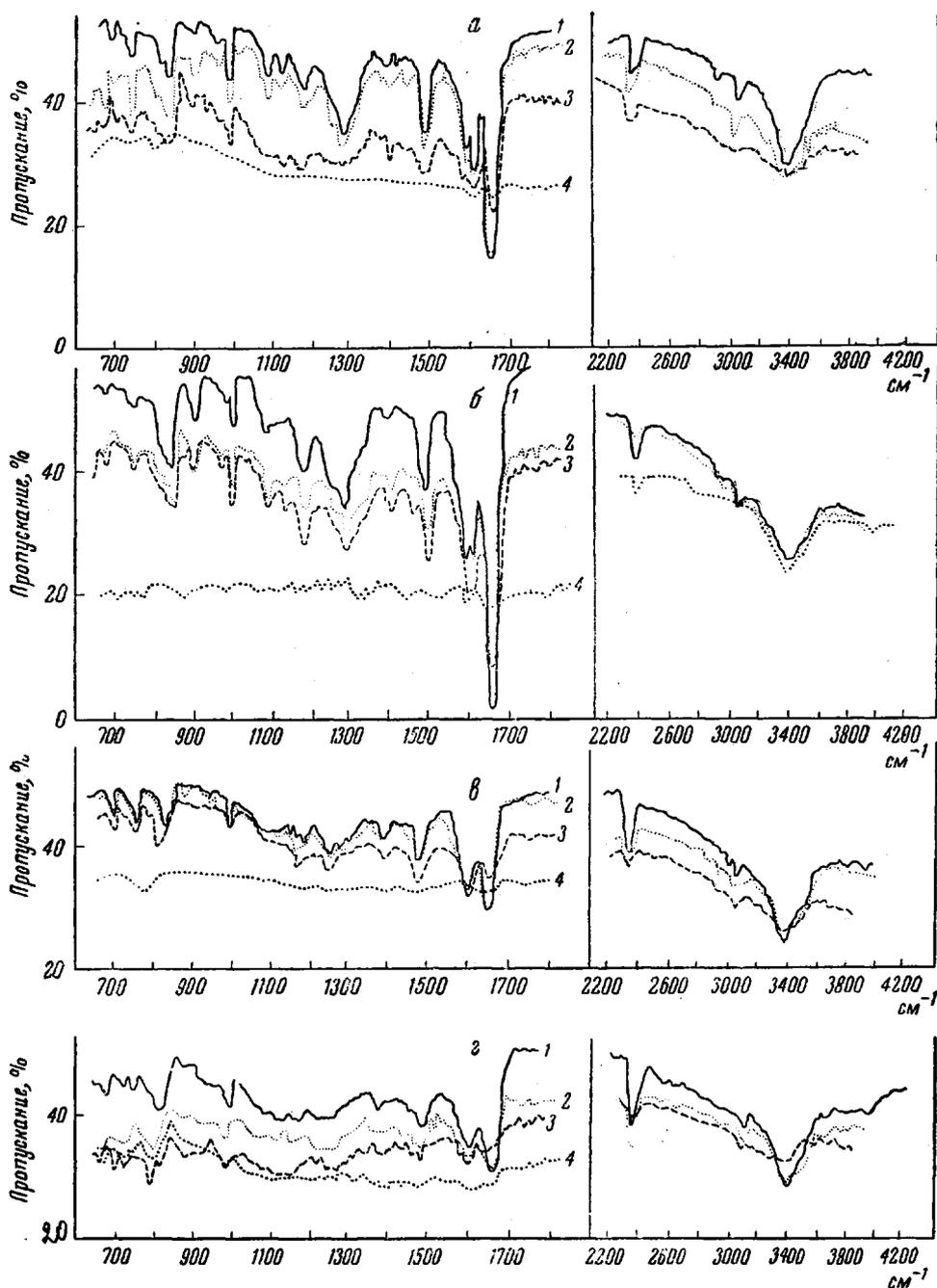


Рис. 1. ИК-спектры ПАХ I:

а — образец 1, б — образец 2, в — образец 3, г — образец 4; 1 — 20°; 2 — 100°; 3 — 200°

остатка и уменьшению сопряжения вдоль полимерной молекулы, присутствует лишь одна полоса поглощения в области  $1600\text{ см}^{-1}$ ; и только для трехмерных полимеров II появляется длинноволновый перегиб  $1583\text{ см}^{-1}$ ,

который в большей степени проявляется для нерастворимого образца этого полимера (см. рис. 2, *a-g*).

В области плоскостных ( $1600, 1500, 1580 \text{ см}^{-1}$ ) и внеплоскостных ( $650-1100 \text{ см}^{-1}$ ) деформационных СН-колебаний полимеры, синтезированные при соотношении исходных компонентов, равном  $1:1$ , имеют

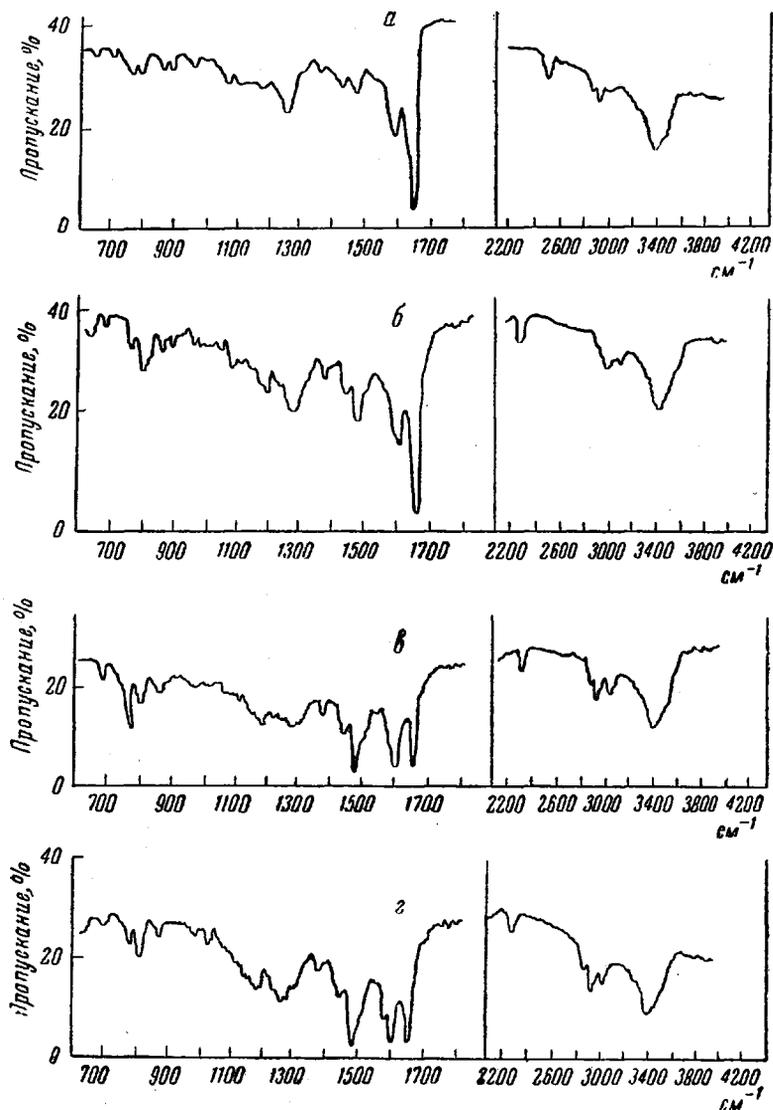


Рис. 2. ИК-спектры ПАХ II:

*a* — образец 5, *б* — образец 6, *в* — образец 7, *г* — образец 8

большее количество ярко выраженных колебательных полос, тогда как ПАХ, синтезированные при соотношении исходных компонентов  $1:3$ , имеют в этой области более бедный полосами и более диффузный спектр, что указывает на большую степень замещения хинонного кольца, т. е. в данном случае мы имеем дело с трехмерной структурой. Для подтверждения этого предположения были сняты также ИК-спектры модельных моно-, ди- и полифенилхинонов с более высокой степенью замещения. Действительно оказалось, что с увеличением степени замещения в хинонном кольце моделей в ИК-спектрах (см. рис. 3) увеличивается диффузность и уменьшается интенсивность полос поглощения.

На сопряжение вдоль полимерной цепи полифениленхинонов I (образцы 1 и 2) могут указывать полосы поглощения в области  $1370-1400\text{ см}^{-1}$  (образец 1— $1400\text{ см}^{-1}$ , образец 2 —  $1386\text{ см}^{-1}$ ). В этой же области для метилзамещенных ПАХ II ( $1370-1376\text{ см}^{-1}$ ) проявляются полосы, характерные для деформационных колебаний  $\text{CH}_3$ -группы.

В ИК-спектрах ПАХ I и II обнаружена широкая полоса в области  $3400\text{ см}^{-1}$ . Деформационные колебания гидроксильных групп фенолов, по данным различных авторов, проявляются в области  $3580-3630\text{ см}^{-1}$  [5]. Однако в случае образования прочной межмолекулярной или внутримолекулярной водородной связи колебания  $\text{OH}$ -групп проявляются в более низком интервале частот  $3450-3200\text{ см}^{-1}$ . Одновременно с увеличением прочности водородной связи происходит сильное уширение и увеличение интенсивности полос поглощения. Вода поглощает в области  $3760\text{ см}^{-1}$  (7). Кроме того, в случае воды прогрев полимеров в вакууме при  $100^\circ$  приводил бы к исчезновению полосы  $3400\text{ см}^{-1}$  или к сильному уменьшению ее интенсивности. Таким образом, можно считать, что полоса поглощения в области  $3400\text{ см}^{-1}$  обусловлена наличием в ПАХ гидроксильных групп.

Очевидно, в процессе синтеза ПАХ происходит восстановление некоторой части хинонных колец до гидрохинонных и участие последних в образовании прочной водородной связи. Это предположение подтверждается завышенным (по сравнению с расчетным) содержанием водорода в ПАХ после синтеза, а также химическим анализом на гидрохинонные группы в полимерах и модельных соединениях [2].

Спектры различных образцов (9—13) сульфозамещенных ПАХ III и IV (см. рис. 4, а — в и 5, а, б) отличаются между собой лишь интенсивностью полос поглощения. Вместе с тем спектры этих полимеров сильно отличаются от спектров ПАХ I и II, что можно объяснить определяющим влиянием на характер спектра большого количества сульфогрупп.

Характерным для ИК-спектров этих полимеров является наличие широкой ( $1550-1750\text{ см}^{-1}$ ) интенсивной полосы поглощения с центром в области  $1610-1620\text{ см}^{-1}$ . В спектрах ПАХ I и II полосы поглощения ароматического кольца ( $1575-1625\text{ см}^{-1}$ ) и хиноидного карбонила ( $1650\text{ см}^{-1}$ ) четко разделялись. Наличие в данном случае сильно ионизированных  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп должно приводить к образованию прочной водородной связи типа хелатной, вызывающей в ИК-спектрах сильное уширение полос поглощения во всей области спектра [5]. Колебания  $\text{SO}_3\text{H}$ -групп проявляются в виде интенсивной широкой полосы с центром в области  $1170-$

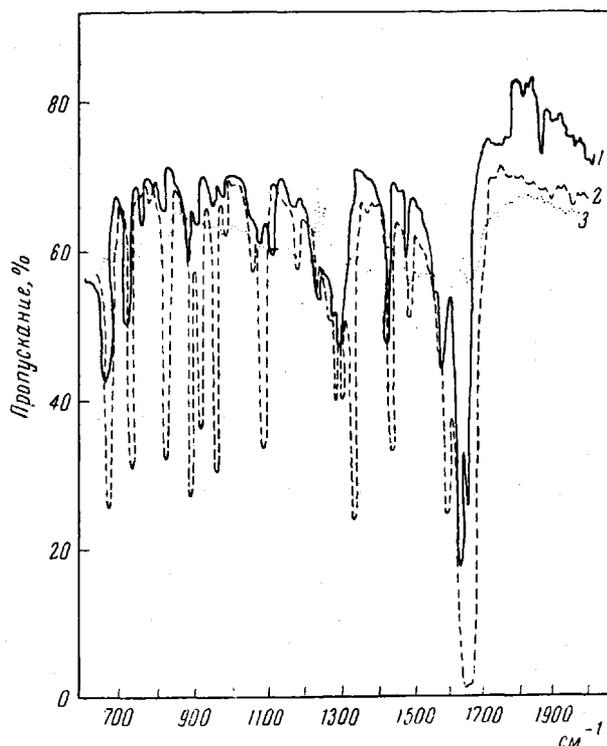


Рис. 3. ИК-спектры модельных соединений:

1 — дифенилхинон, 2 — фенилхинон, 3 — полифенилхинон (смесь три- и тетрафенилхинонов)

1200  $\text{см}^{-1}$  (симметричные колебания), а также полос 1080, 1010 и 990  $\text{см}^{-1}$  (асимметричные колебания). Одна из причин уширения полосы 1170—1200  $\text{см}^{-1}$ , по-видимому, объясняется наличием в этой области полос, характерных для СН-колебаний хиноидного кольца. Расщепление полос 1080 и 1010  $\text{см}^{-1}$  происходит из-за поглощения в этой области, обусловленного колебаниями ароматического кольца разной степени замещения. Интенсивность указанных выше полос увеличивается при переходе от сульфозамещенных ПАХ, синтезированных при соотношении X : A = 1 : 1, к полимерам, синтезированным при соотношении X : A = 1 : 3, что соответ-

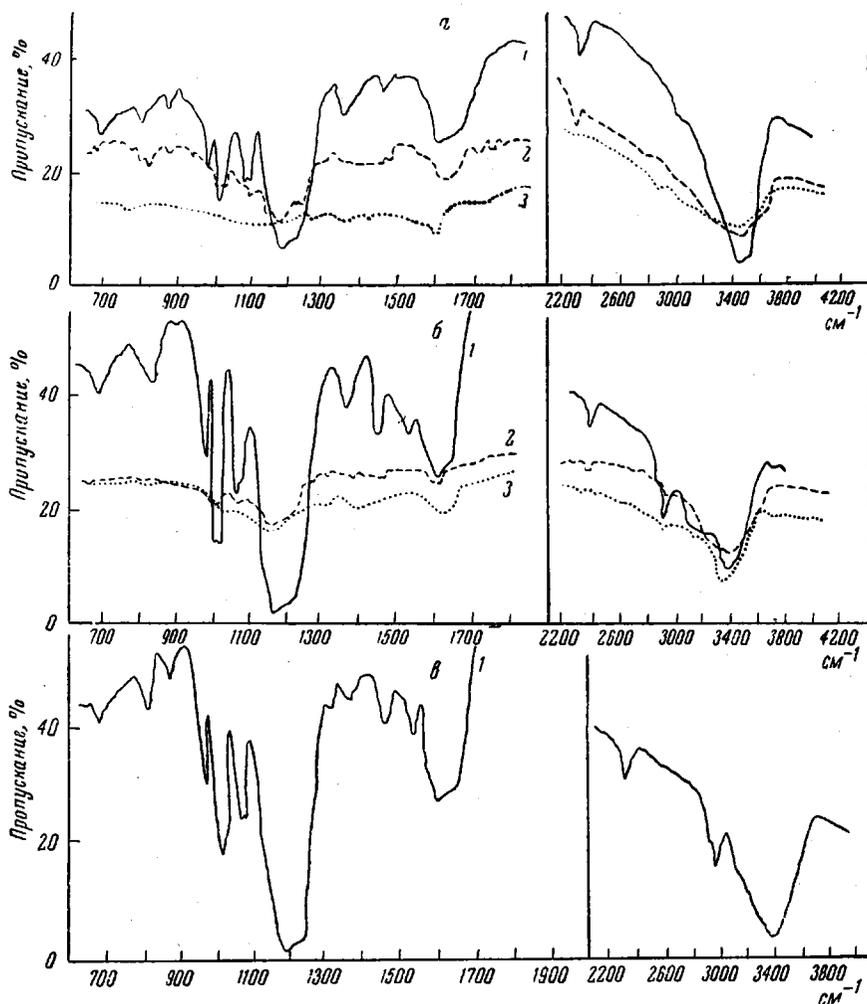


Рис. 4. ИК-спектры ПАХ III:

а — образец 9, б — образец 10, в — образец 11; 1 — 20°, 2 — 200°, 3 — 300°

ствует увеличению сульфогрупп в полимере при увеличении количества диазосоставляющей в процессе синтеза. В ИК-спектре полисульфофениленхинона III (образец 11), синтезированного при еще большем избытке бис-диазосоставляющей (X : A = 1 : 4), наблюдаются еще более интенсивные полосы поглощения, характерные для  $\text{SO}_2\text{H}$ -групп.

Как было показано ранее [6, 8], полимеры с системой сопряженных связей, имеющие заведомо трехмерную структуру или зашитые в результате высокотемпературной обработки, характеризуются увеличением фона во всей области ИК-спектра и отсутствием ярко выраженных полос поглощения.

Оказалось, что в ИК-спектрах растворимого образца 1 линейной структуры ПАХ I, прогретого при  $100^\circ$ , все полосы сохраняются, но становится более отчетливым разрешение сложных полос, например, полос в области  $970-1000$ ,  $1180$ ,  $1285$ ,  $1390$  и  $1484 \text{ см}^{-1}$ . Это может указывать на то, что в процессе прогрева при  $100^\circ$  происходит лишь упорядочение структуры. Это подтверждается также уширением полосы в области  $3400 \text{ см}^{-1}$ , так как, действительно, более упорядоченная структура должна способ-

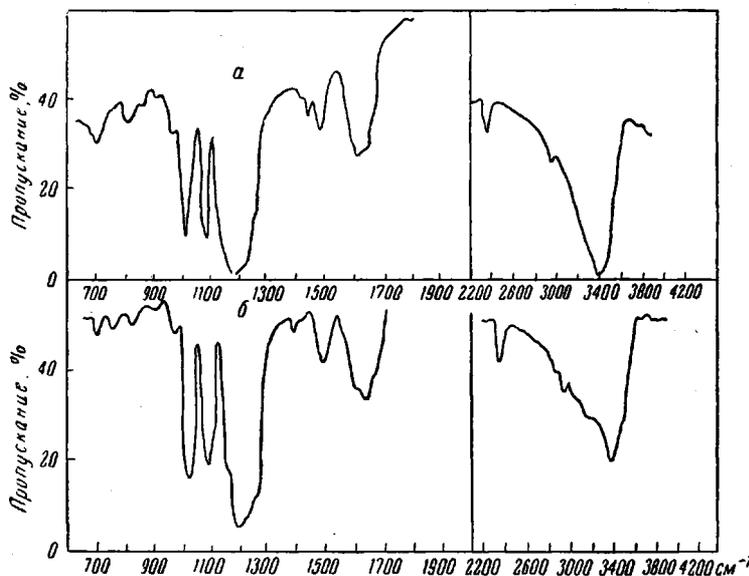


Рис. 5. ИК-спектры ПАХ IV:  
а — образец 12, б — образец 13

ствовать образованию межмолекулярных водородных связей. В ИК-спектре этого же образца, прогретого при  $200^\circ$ , наблюдается сильное увеличение фона; остаются лишь полосы поглощения, характерные для карбонильных колебаний ( $1650 \text{ см}^{-1}$ ) и ароматического кольца ( $600-1000$ ,  $1485$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ ). После прогрева при  $300^\circ$  в спектре имеет место лишь сплошной фон поглощения.

В ИК-спектре нерастворимого, более высокомолекулярного образца 2 того же полимера, прогретого при  $100^\circ$ , наблюдается, как и в предыдущем случае, увеличение интенсивности полос поглощения, однако более четко разрешение полос не наблюдается, что, по-видимому, связано с большей трудностью упорядочения более длинных жестких макромолекул. ИК-спектр того же образца, прогретого при  $200^\circ$ , мало меняется и в нем отсутствует появление заметного фона.

Если связывать появление фона с процессами квазирадикальной полимеризации [8, 9], то такое отличие от растворимого образца можно объяснить тем, что в последнем имеются фракции, размягчающиеся при не очень высоких температурах, что создает более благоприятные условия для взаимодействия. Однако при  $300^\circ$  и в ИК-спектре нерастворимого продукта появляется сплошной фон поглощения и только в области призмы из LiF остается слабо выраженная полоса  $3400 \text{ см}^{-1}$ .

Примерно таким же образом изменяется характер ИК-спектров ПАХ I, синтезированных при соотношении  $X : A = 1 : 3$ . Правда, эти полимеры, даже не прогретые, а высушенные при комнатной температуре, имеют более диффузный спектр. Особенно это относится к нерастворимому образцу 4, что соответствует трехмерной структуре исходного полимера.

В ИК-спектре этого образца, прогретого при  $300^{\circ}$ , также наблюдается появление сплошного фона и отсутствие полос поглощения.

Незначительные потери в весе ПАХ I при температурах  $200-300^{\circ}$  в инертной атмосфере или в вакууме [2] и появление фона в ИК-спектрах лишней раз указывает на то, что в исследованном температурном интервале наряду с незначительно протекающими процессами деструкции имеет место квазирадикальная полимеризация, в результате которой обра-

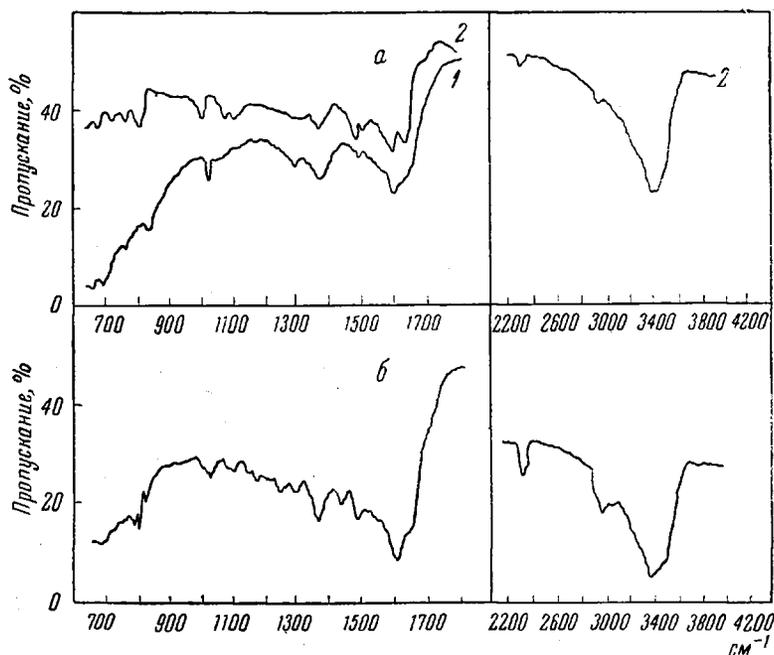


Рис. 6. ИК-спектры полисемихинонов:

а — образец 1; 1 — натриевая форма, 2 — то же, но отмыто от ионов  $\text{Na}^+$ ;  
б — образец 4

зуются более высокомолекулярные продукты с развитой системой сопряжения, обладающие более высокой термостабильностью по сравнению с исходными полимерами. О механизме квазирадикальной полимеризации, характерной лишь для соединений и полимеров с системой сопряжения, сообщалось ранее [8].

Приблизительно такая же картина в изменении характера ИК-спектров наблюдается для прогретых в вакууме ( $10^{-2}$  мм) образцов  $\text{SO}_3\text{H}$ -замещенных ПАХ (рис. 4).

Следует отметить, что для  $\text{SO}_3\text{H}$ -замещенных полимеров, в отличие от незамещенных ПАХ, при высоких температурах наряду с процессами квазирадикальной полимеризации происходит десульфирование. Это мало сказывается на характере ИК-спектров, так как уменьшение диффузности за счет отрыва сульфогрупп компенсируется увеличением фона, но подтверждается термографическими исследованиями и результатами элементарного анализа прогретых образцов [2].

Ранее было показано, что из ПАХ при их восстановлении спирто-щелочным раствором глюкозы [3] или просто при обработке спиртовой щелочью образуются стабильные полирадикалы семихинонного типа.

Для более детального исследования таких переходов были сняты ИК-спектры полимерных семихинонов (рис. 6) и проведено сравнение этих спектров со спектрами исходных ПАХ. Во всех исследованных случаях при переходе от ПАХ к полимерным семихинонам в ИК-спектрах наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы карбонильного колебания в области  $1650-1660 \text{ см}^{-1}$  и увеличение полосы в области  $1600-1610 \text{ см}^{-1}$ ,

характерной для колебаний ароматического кольца. Этот эффект сильнее проявляется для линейных ПАХ, содержащих в полимерной молекуле больший процент хинонных групп. Наиболее характерным для полимерных семихинонов является «срезание» спектра в области  $1100-670\text{ см}^{-1}$ . Вероятно, в данном случае появляется очень широкая интенсивная полоса с центром  $670\text{ см}^{-1}$  и ниже (в области призмы из KBr), обусловленная влиянием ионов щелочного металла. Для восстановленных образцов, тщательно отмытых от ионов щелочного металла (рис. 6, а) эта характерная полоса поглощения в ИК-спектрах отсутствует.

### Выводы

1. Исследованы ИК-спектры ряда полиариленхинонов, продуктов их термообработки, модельных соединений и полисемихинонов.
2. При переходе от полимеров, синтезированных при эквимолекулярном соотношении хинона и бис-дiazосоединения, к полимерам, синтезированным при соотношении  $X:A = 1:3$  ( $1:4$ ), резко уменьшается интенсивность колебания карбонильной группы.
3. Наличие полосы поглощения, характерной для гидроксила, указывает на частичное восстановление полимеров в процессе синтеза.
4. При  $200-300^\circ$  протекают процессы квазирадикальной полимеризации полимеров, приводящие к появлению фона и исчезновению ярко выраженных полос поглощения.
5. Восстановление полиариленхинонов в семихинонную форму приводит к исчезновению полос, характерных для колебаний хиноидного карбонила и увеличению интенсивности полос, характерных для СН-колебаний ароматического кольца.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. В. Рагимов, Б. И. Лигонький, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1863; В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомолек. соед. 3, 402, 1961.
2. А. В. Рагимов, Диссертация, 1965.
3. А. В. Рагимов, Б. И. Лигонький, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1964, 1.
4. А. А. Берлин, Б. И. Лигонький, А. В. Рагимов, В. А. Вонсяцкий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1963, 1352.
5. Ш. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
6. Б. И. Лигонький, Ю. Ш. Мошковский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1241, 1962.
7. Г. Гердберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, Изд. ин. лит., 1949, стр. 304.
8. А. А. Берлин, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 23.

### SPECTRAL STUDY OF POLYMERIC ARYLENEQUINONES AND SOME OF THEIR REACTION PRODUCTS

*B. I. Ligonkii, A. V. Ragimov, Yu. G. Aseev, A. A. Berlin*

#### Summary

A study of the IR spectra of polyarylenequinones (PAQ) has shown that on passing over from polymers synthesized with *p*-benzoquinone (X) and the bis-diazo compound (A) in equimolar proportions to  $X:A = 1:3$  ( $1:4$ ) the intensity of the carbonyl absorption diminishes, whereas that of the sulfogroup (in the case of sulfonated polyarylenequinolines) increases. The presence of absorption bands characteristic of the phenol hydroxyl is due to partial reduction of PAQ in the synthetic process. The spectra of thermally treated (at  $200-300^\circ$ ) polymers display an intense absorption background. The intensity of the carbonyl absorption band in the IR spectra of polyarylenequinones is greatly weakened.