

УДК 678.746:678.01:53

**ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ
ПОЛИТОЛУИЛЕНЭТИЛА**

E. F. Козырева, Ю. А. Нуждина

В этой работе проведено изучение ИК-спектров поглощения политолуиленэтила (ПТЭ) *, относящегося к классу полиариленалкиловых соединений.

Интерпретация колебательных спектров полиариленалкиловых соединений затруднительна, так как пока не существует теоретического расчета их колебаний ввиду сложности соединений. Поэтому отнесение частот в спектре поглощения ПТЭ выполнено в предположении, что характеристичность колебаний отдельных групп атомов сохраняется вне зависимости от их окружения [1].

Мономерное звено ПТЭ представляет собой тризамещенный бензол, при чем замещение осуществлено алкильными группами (группа CH_3 и два алифатических мостика CH_2CH_2). Поэтому казалось естественным сравнивать ИК-спектры поглощения ПТЭ и тризамещенных бензолов. Спектры поглощения тризамещенных бензолов взяты нами из атласа ИК-спектров поглощения ароматических соединений Американского нефтяного института (АНИ).

Исходя из реакции поликонденсации, можно предполагать образование трех типов замещения мономерного звена полимера: 1, 2, 3-, 1, 2, 4- и 1, 3, 5-, хотя более вероятным являются первые два типа замещения бензольного кольца [2].

На рис. 1, *a* представлена область внеплоскостных низкочастотных деформационных колебаний СН бензола для полимера. Характерно интенсивное поглощение вблизи 800 см^{-1} (имеют место два максимума с волновыми числами 791 и 819 см^{-1}).

В табл. 1 даны частоты полос, наблюдавшихся в этой области и их сравнительная интенсивность для тризамещенных бензолов (спектры АНИ) и полимера. Анализ данных табл. 1, *a* также кривых поглощения (рис. 1, *a*) показывает, что для 1, 2, 3-замещенных бензолов характерно интенсивное поглощение вблизи 765 см^{-1} ; для 1, 2, 4-замещенных бензолов — в области 800 — 820 см^{-1} ; для 1, 3, 5-замещенных — в области 835 — 840 см^{-1} . Максимум поглощения для полимера лежит значительно выше, чем для 1, 2, 3-замещенных бензолов, но при более низкой частоте, чем в случае 1, 3, 5-замещенных и попадает в интервал частот, характерных для 1, 2, 4-замещенных.

В области 760 см^{-1} в спектре поглощения полимера имеется полоса средней интенсивности (рис. 1, *a*) с волновым числом 761 см^{-1} , которое могло свидетельствовать о существовании 1, 2, 3-типа замещения. Однако

* Полимер получен в Воронежском технологическом институте путем поликонденсации толуола с дихлорэтаном.

полоса поглощения в этом интервале (750 — 760 см^{-1}) наблюдалась нами ранее в спектрах поглощения других полимеров, в том числе и тех, у которых мономерное звено представляло диалкилбензол [3, 4], и отнесена нами к маятниковым колебаниям метиленовых групп. В данном случае мы сохраняем эту интерпретацию. В этой области спектра появление слабой

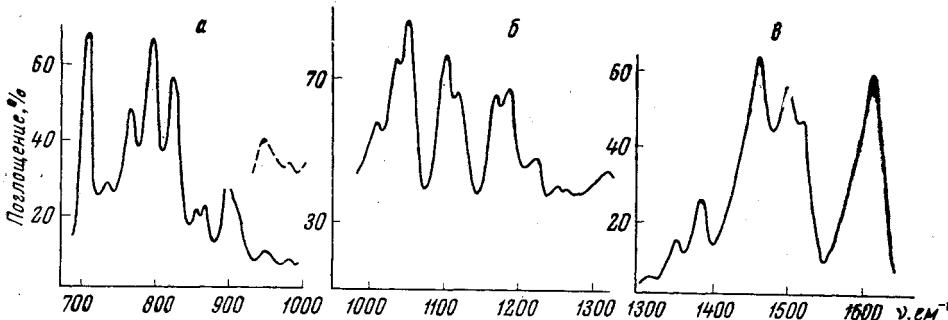


Рис. 1. Спектр поглощения ПТЭ в области внепланарных (a) и (b) плоскостных деформационных колебаний группы CH; c — деформационные колебания метильной и метиленовой групп в области 1350 — 1600 см^{-1}

полосы 732 см^{-1} можно расценивать как факт расщепления маятниковых колебаний CH_2 . Расщепление полос маятниковых колебаний метиленовых групп наблюдалось и в случае полихлорфениленэтила [5] и было приписано влиянию электроотрицательного атома [6]. В случае ПТЭ, очевидно, имеет место тот же эффект, хотя и в меньшей степени, так как CH_3 -группа менее электроотрицательна.

Таблица 1

Инфракрасные спектры ароматических соединений в области внепланарных деформационных колебаний

$1,2,3$ -триметилбензол	$1,3$ -диметил-2-этилбензол	$1,2$ -диметил-3-этилбензол	$1,2,4$ -триметилбензол	$1,4$ -диметил-3-этилбензол	$1,2$ -диметил-4-этилбензол	$1,3,5$ -триметилбензол	$1,3$ -диметил-5-этилбензол	ПТЭ
$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—
709	o. с	—	—	703 714	o. с сл	700 713 728	o. сл 717 ср	—
—	—	724	ср	—	—	—	—	—
—	—	754	ср	—	—	—	—	—
766	o. с	769 o. с	—	—	—	—	—	—
—	—	775	—	—	—	—	—	—
—	—	784	o. сл	—	—	790 o. сл	—	—
814	сл	803 o. сл	806 o. с	809 o. с	819 o. с	—	783 сл	791 o. с
878	сл	—	—	873 с	—	—	835 o. с	844 o. с
—	—	—	—	882 ср	—	—	881 ср	891 ср
—	—	—	—	—	—	—	890 сл	—

Обозначения: о. с — очень сильная, с — сильная,ср — средняя, сл — слабая, о. сл — очень слабая.

Таким образом, если полоса 761 см^{-1} и характеризует поглощение связей C—H, то в очень малой степени; большая часть интенсивности ее обусловлена маятниковыми колебаниями метиленовых групп.

В интервале 835 — 850 см^{-1} , характерном для 1,3,5-замещения, в спектре поглощения полимера не обнаруживается интенсивных полос поглощения. Поэтому, исходя из проведенного анализа, можно сделать вывод, что в мономерном звене полимера, в основном, имеет место 1,2,4-тип замещения бензольного кольца.

В области плоскостных деформационных колебаний связей С—Н бензола в спектре поглощения полимера (рис. 1, б) также можно обнаружить полосы, характеризующие 1, 2, 4-тип замещения. Им отвечают полосы с волновыми числами 1113, 1165, 1181 и 1223 см^{-1} . Интенсивность указанных полос значительно меньше интенсивности полос внеплоскостных деформационных колебаний связей С—Н бензола. Группа полос в области

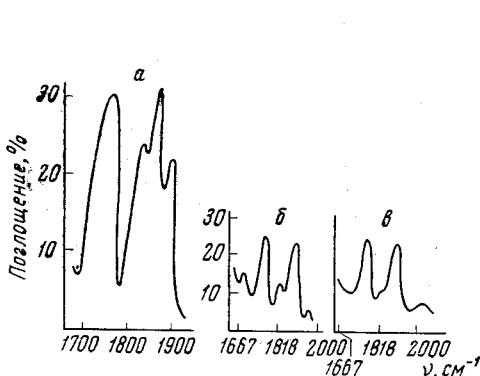


Рис. 2

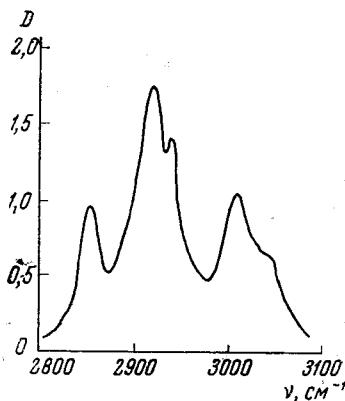


Рис. 3

1000—1225 см^{-1} с распределением интенсивностей таким же, как в нашем случае, имеет место в спектре поглощения 1, 2, 4-trimетилбензола (№ 353 АНИ); в спектре поглощения 1, 2, 3-trиметилбензола хоть и имеются в этой области полосы (№ 352 АНИ), но распределение интенсивностей совершенно другое. В спектре поглощения 1, 3, 5-trиметилбензола (№ 354 АНИ) в этой области присутствует только одна мало интенсивная полоса 1142 см^{-1} .

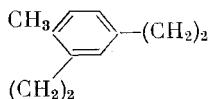
Беллами [7] дает интервал частот плоскостных деформационных колебаний связей С—Н бензола для различных его замещенных. В частности, для 1, 2, 4-замещенных бензолов указываются пределы, в которых обнаруживаются слабые полосы поглощения в области 1225—1000 см^{-1} (1225—1175; 1175—1125; 1125—1090 см^{-1}). Полосы поглощения в спектре ПТЭ хорошо укладываются в этот интервал. Таким образом, наличие характерных полос поглощения в области внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний связей С—Н позволяет сделать определенное утверждение о 1, 2, 4-типе замещения в мономерном звене полимера.

Область 1650—2000 см^{-1} , которая рекомендуется для установления типа замещения в молекулах ароматических соединений [8], и использование которой при изучении структуры полихлорфениленэтила дало положительные результаты [5], в случае ПТЭ нехарактерна. Очевидно, картина спектра усложняется за счет наложения частот, характеризующих концевые группы, которые для ПТЭ должны быть dialкилзамещенными бензолами. По этой причине установить корреляцию между спектром поглощения полимера в этой области и определенным строением мономерного звена затруднительно. Можно лишь заметить, что распределение интенсивностей между максимумами (1760, 1833 и 1863 см^{-1}) наиболее близко к распределению интенсивностей, характерному для 1, 2, 4-тризамещенных бензолов (см. спектры поглощения 1, 2, 4-trиметилбензола, 1,4-диметил-2-этилбензола из атласа спектров АНИ, приведенные на рис. 2).

Подтверждение 1, 2, 4-конфигурации мономерного звена полимера обнаруживается и при рассмотрении области валентных колебаний ароматиче-

ских связей С—Н (рис. 3). Данные по спектрам поглощения различных триалкилбензолов в этой области, взятые нами из работы [9], и полимера приведены в табл. 2. Как следует из табл. 2, наиболее близкое соответствие спектров имеет место для полимера и 1,2,4-trimетилбензола.

Итак, можно предложить следующую структурную формулу мономерного звена политолуиленэтила:



Тот факт, что алифатические мостики находятся в мета-положении друг к другу, следует из анализа электронных спектров [10], проведенного нами ранее. На основе предложенной структуры мономерного звена полимера можно сделать отнесение остальных наблюденных полос поглощения.

Таблица 2

Инфракрасные спектры поглощения в области валентных колебаний связей С—Н

Соединение	Ароматическое поглощение		Поглощение метильных групп		Поглощение метильных групп		Поглощение метиленовых групп	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	ϵ	$\nu, \text{см}^{-1}$	ϵ	$\nu, \text{см}^{-1}$	ϵ	$\nu, \text{см}^{-1}$	ϵ
1,2,3-триметилбензол	3020	40	2966	57	2920	64	—	—
	—	—	2942	65	2866	39	—	—
1,2,4-триметилбензол	3040	33	2969	63	—	—	—	—
	3003	60	2921	84	2865	3	—	—
1,2,5-триметилбензол	3017	64	2918	85	2860	43	—	—
Политолуиленэтил	3049	перегиб	2935	ср	—	—	2920	o. с
	3007	с	—	—	2854	с	2854	с

О б о з н а ч е н и я: о. с — очень сильная, с — сильная, ср — средняя.

Прежде всего, в спектре ПТЭ легко выделить частоты валентных и деформационных колебаний метиленовых и метильных групп, хотя из-за близости частот колебаний этих групп не всегда удается сделать однозначное отнесение. Валентные колебания группы CH_2 представлены (рис. 3) волновыми числами $2854 \text{ см}^{-1} (v_s)$ и $2920 \text{ см}^{-1} (v_a)$, причем антисимметричное колебание более интенсивно. В этой же области наблюдается несколько менее интенсивная полоса 2935 см^{-1} . В работе [9] указывается, что частота валентного колебания метильных групп несколько выше, чем частота соответствующего колебания метиленовых групп. Поэтому указанную полосу мы относим к валентному колебанию связей С—Н метильных групп.

Антисимметричные деформационные колебания метильной и метиленовых групп обнаруживаются в спектре поглощения ПТЭ в виде широкой очень интенсивной полосы 1460 см^{-1} ; симметричным же деформационным колебаниям метильной группы соответствует полоса 1385 см^{-1} (рис. 1, в). Здесь же имеют место две очень мало интенсивные полосы 1314 и 1352 см^{-1} . Аналогичные полосы наблюдались в спектрах поглощения полиэтилена [11], нормальных парафинов [12] и относились авторами к деформационным колебаниям группы CH_2 . Появление этих полос характерно для аморфных полимеров [4]. Так как нами исследовался полимер в аморфном состоянии, то подобные колебания могли иметь место. Во всяком случае полоса 1314 см^{-1} не может быть обусловлена колебаниями бензола типа u_4 (B_1), так как это отнесение характерно для монозамещенного бензола.

В области низкочастотных колебаний выделить полосы, характеризующие деформационные колебания метильных и метиленовых групп сложнее, так как на них накладываются в большой степени деформационные коле-

бания незамещенных атомов водорода в бензольном кольце. Например, колебание 890 см^{-1} имеет место в спектре поглощения полиэтилена [11] (888 см^{-1} о. сл — γ , CH_3) и 1,2,3-триметилбензола [13] (891 см^{-1} сл — β_E CH_3). Поэтому, частота 890 см^{-1} могла быть отнесена к деформационному колебанию метиленовых групп. Однако полоса с таким волновым числом [7] может характеризовать внеплоскостное деформационное колебание незамещенного атома водорода в бензольном кольце, находящегося между двумя заместителями. Поскольку аналогичная полоса наблюдалась нами в спектрах поглощения полифениленэтилена (ПФЭ) и полихлорфениленэтила (ПХФЭ), в которых нет метильных групп, то последняя интерпретация наиболее вероятна.

В спектре поглощения ПТЭ (рис. 1, a) наблюдается довольно интенсивная полоса 709 см^{-1} , соответствующая синфазным деформационным колебаниям незамещенных атомов Н в бензольном кольце. В работе [13] сильная полоса 714 см^{-1} отнесена к колебанию v_4 (B_2) бензола. В нашем случае колебание с волновым числом 709 см^{-1} можно отождествить с указанным типом.

Следует указать, что спектр поглощения ПТЭ во многих чертах совпадает со спектрами поглощения триметилбензолов, причем имеет место не только совпадение частот, но и по форме полос. Это свидетельствует о том, что мономерное звено ПТЭ ведет себя, в основном, как самостоятельная единица. Поэтому сравнение спектров поглощения полимера и триалкилзамещенных бензолов становится еще более оправданным.

Относительно легко удается отнести группу полос вблизи 1000 см^{-1} (рис. 1, б). Колебания с волновыми числами 1008 , 1030 — 1027 и 1040 см^{-1} в спектрах поглощения алкилзамещенных бензолов относятся к валентным колебаниям связей С—С, соединяющих заместители с кольцом [13—16]. Авторы указывают, что в колебаниях принимают участие метильные группы. В нашем случае наблюдаются полосы 1008 , 1030 и 1043 см^{-1} , причем распределение интенсивностей между ними подобно распределению интенсивностей аналогичных полос в спектрах поглощения алкилпроизводных бензолов (см. спектры АНИ). Поэтому в ПТЭ мы сохраняем именно такую интерпретацию.

Наконец, валентные колебания связей С—С бензольного кольца в спектре полимера имеют значения 1615 см^{-1} (γ_{8B}) и 1499 см^{-1} (v_{19B}) (рис. 1, в); слабая полоса 1522 см^{-1} может представлять колебание связей С—С бензольного кольца типа v_{19a} [13], или составное колебание ($1522 = 709 + 819 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 3

Наблюдаемые частоты в спектре поглощения ПТЭ

$\nu, \text{ см}^{-1}$	Интенсивность	Возможная интерпретация	$\nu, \text{ см}^{-1}$	Интенсивность	Возможная интерпретация
709	о. с	$v_4(B_2)$	1113	сл	
732	сл		1165	сл	
761	ср	Маятниковые группы: CH_2	1181	сл	
819	с	Внеплоскостные деформационные колебания связей С—Н	1223	сл	
851	сл		1249	о. сл	
862	сл		1265	о. сл	
890	ср	$\beta_E(\text{CH}_3)?$	1314	о. сл	
			1352	сл	
941	сл		1385	ср	Деформационные группы CH_2
973	о. сл		1460	о. о. с	$\beta_A(\text{CH}_3)$ [13]
1008	сл		1499	о. с	$\alpha_E(\text{CH}_3)$ [13], $\delta(\text{CH}_2)$
1030	сл	Валентные группы С—С	1522	сл	v_{19B}
1043	ср		1615	о. с	$v_{19A}?$ ($709 + 819 = 1528$)
1098	ср	$\beta_E(\text{CH}_3)$			v_{8b}

Обозначения: о. о. с — очень очень сильная, о. с — очень сильная, с — сильная, сл — средняя, сл — слабая, о. сл — очень слабая, ? — интерпретация сомнительна.

В табл. 3 представлена характеристика (частоты и интенсивность), а также интерпретация всех наблюдаемых полос в спектре политолуиленэтила.

Выходы

1. Впервые получен и интерпретирован ИК-спектр поглощения политетиленэтила (ПТЭ).

2. Из сравнения спектра поглощения ПТЭ со спектрами различных низкомолекулярных алкилпроизводных бензолов сделано определенное заключение о типе замещения в мономерном звене и предложена структурная формула мономерного звена.

3. На основе предложенного строения мономерного звена полимера проведена интерпретация полос в спектре поглощения ПТЭ.

Воронежский технологический
институт

Поступила в редакцию
24 II 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд. АН СССР, 1955.
2. О. А. Ревутов, Теоретические основы органической химии, Изд. МГУ, 1956.
3. Mc. M. Thogtton, Analyt. Chem. 24, 318, 1952.
4. A. Bomstein, Analyt. Chem. 25, 512, 1953.
5. Ю. А. Нуждина, Е. Ф. Козырева, Ж. Изв. вузов СССР, Физика, 1965, № 5, 33.
6. Успехи спектроскопии, п/р Томпсона, Изд. иностр. лит., 1963.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд. иностр. лит., 1963.
8. C. Young, R. Duval, N. Wright, Analyt. Chem. 23, 709, 1951.
9. В. Вест, Применение спектроскопии в химии, Изд. иностр. лит., 1959.
10. Е. Ф. Козырева, Оптика и спектроскопия, 14, 760, 1963.
11. М. В. Волькенштейн, Физика полимеров, Изд. иностр. лит., 1960.
12. N. Sheppard, D. Simpson, Quart. Revs. (London), 7, 19, 1953.
13. А. М. Богомолов, Оптика и спектроскопия, 13, 331, 1962.
14. М. А. Kovner and A. M. Bogomolov, Optika i spektroskopia, 7, 751, 1959.
15. М. А. Kovner and A. M. Bogomolov, Optika i spektroskopia, 4, 301, 1958.
16. Г. В. Перегудов, М. А. Kovner, Optika i spektroskopia, сб. статей, II, 155, 1963.

IR-SPECTRA OF POLYTOLUILENE ETHYL

E. F. Kozyreva, Yu. A. Nuzhdina

Summary

For the first time IR-spectrum of polytoluyleneethyl has been observed in liquid phase and the majority of the bands have been interpreted. The structure of the monomer unit as 1,2,4-alkylbenzene has been proposed.