

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ ЦЕПЕЙ
НЕКОТОРЫХ N-ЗАМЕЩЕННЫХ ПОЛИМОНОМАЛЬИМИДОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ***

***В. К. Смирнова, И. И. Мигунова, В. С. Иванов,
М. М. Погорелова***

Ранее уже сообщалось о получении ряда полимеров N-замещенных имидов малеиновой кислоты, образующихся при радиационной полимеризации [1]. В этой работе изложены результаты изучения химической структуры некоторых полимономальимида. Заключения о строении цепей полимеров сделаны на основании исследования ИК-спектров полимеров в сравнении со спектрами исходных мономеров, что позволило установить тип структурных звеньев, а следовательно, и факт раскрытия соответствующих связей в мономере в процессе полимеризации.

Экспериментальная часть

N-Замещенные имиды малеиновой кислоты синтезировали по описанной нами методике [2]. Полимеризацию проводили под действием γ -излучения Co^{60} на установках для радиационно-химических исследований К-20 000 и К-120 000 в твердой и жидкой фазах [3]. ИК-спектры полимеров одного и того же мономера, полученных в различных условиях, были идентичны.

ИК-спектры снимали на спектрометре ИКС-14 с призмой из NaCl с применением КВг-методики [4]. Концентрация мономеров в таблетке 5—7 mg на 2 г КВг, концентрация полимеров — 2—3 mg на 2 г КВг.

Были исследованы спектры следующих мальимида и соответствующих полимеров: N-фенилмальимида (N-ФМИ); N-n-толилмальимида (N-n-TМИ); N-2,4-диметилфенилмальимида (N-2,4-ДМФМИ); N-бензилмальимида (N-БМИ); N-n-хлорфенилмальимида (N-n-ХФМИ); N-m-хлорфенилмальимида (N-m-ХФМИ); N-n-нитрофенилмальимида (N-n-НФМИ); N-карбамилмальимида (N-КМИ).

Результаты и их обсуждение

ИК-спектры указанных выше мальимида и соответствующих им полимеров приведены на рис. 1—3.

Из сравнения ИК-спектров, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что по положению и интенсивности основных полос поглощения спектры полимеров сходны со спектрами соответствующих мономеров. В указанных спектрах обнаружены и отнесены к соответствующим видам колебаний полосы в следующих областях поглощения:

$1670 - 1715 \text{ см}^{-1}$ и $1760 - 1790 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ в $1375 - 1410 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания $\text{C}-\text{N}-\text{C}$	имидном цикле [5, 6]; в имидном цикле [5, 6]
---	---

Эти основные полосы поглощения типичны для имидов и имидных полимеров.

$690 - 890 \text{ см}^{-1}$ — внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ для различных типов замещения бензольного кольца [7].

$1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ — плоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ для различных типов замещения бензольного кольца [7].

$1440 - 1600 \text{ см}^{-1}$ — валентные колебания $\text{C}=\text{C}$ в алканах и бензольном ядре [7].

* 10-е сообщение из серии «Исследование в области радиационной полимеризации».

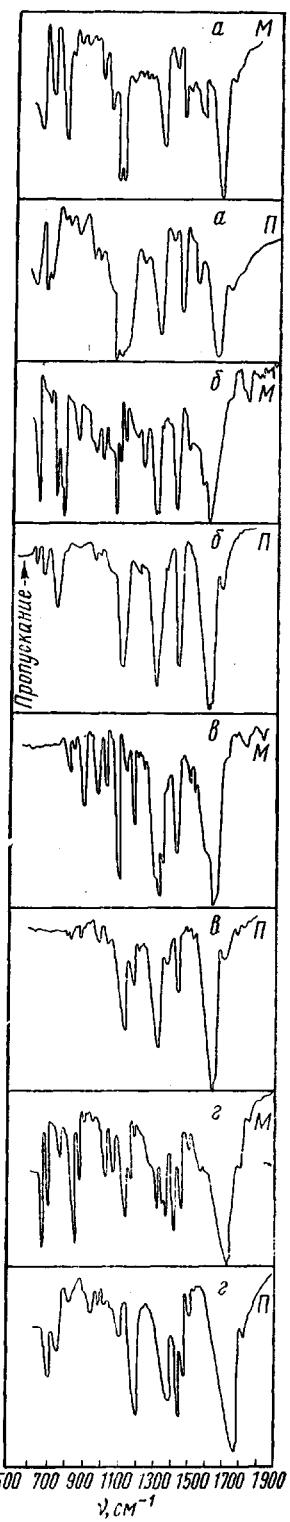


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры N-замещенных имидов малеиновой кислоты и соответствующих им полимеров:

a — N-ФМИ; *б* — N-*n*-ТМИ; *в* — N-2,4-ДМФМИ; *г* — N-БМИ; *M* — мономер, *П* — полимер

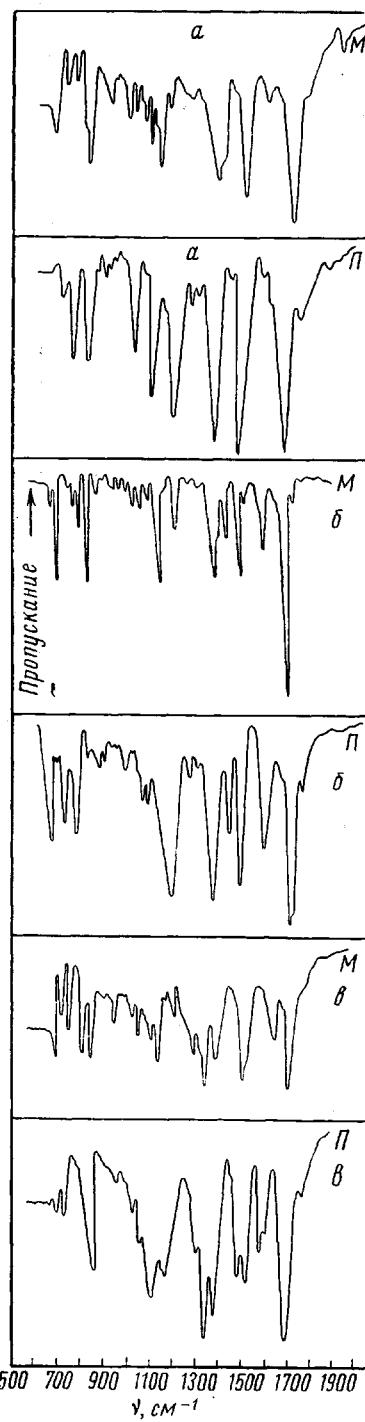


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры N-замещенных имидов малеиновой кислоты и соответствующих им полимеров:

a — N-*n*-ХФМИ; *б* — N-*m*-ХФМИ; *в* — N-*n*-НФМИ; *M* — мономер, *П* — полимер

Полосы поглощения 1345 см^{-1} в спектре N-n-НФМИ и 1350 см^{-1} в спектре его полимера (рис. 2) соответствуют симметричным NO_2 валентным колебаниям в нитросоединениях [8].

В спектрах N-n-ХФМИ и N-m-ХФМИ (рис. 2) полосы валентных колебаний C—Cl (700 — 740 см^{-1}) трудно идентифицировать, так как они перекрываются полосами деформационных колебаний C—H бензольного кольца.

Рассмотрение спектров полимеров N-замещенных мальмидов в сравнении со спектрами соответствующих мономеров позволяет высказать суждение о микроструктуре этих полимеров.

В зависимости от того, по каким связям мономеров происходит полимеризация, для полимономальмидов можно представить следующие три варианта структуры мономерных звеньев: раскрытие C=C связи имидного цикла (I), раскрытие C=O связи (II) и раскрытие имидного цикла (III).

Сохранение в спектрах полимеров полос поглощения, характеристичных для связей C=O и C—N—C имидного цикла (рис. 1—3), свидетельствует о том, что полимеризация во всех случаях протекает с сохранением имидного цикла. Таким образом, структура III отпадает.

Если бы полимеризация протекала с раскрытием связи C=O, то в спектрах полимеров, по сравнению со спектрами мономеров, должна была появиться очень сильная полоса, соответствующая валентным колебаниям C—O в области 1000 — 1300 см^{-1} [7]. Отсутствие в этой области в приведенных спектрах полимеров дополнительных полос по сравнению со спектрами соответствующих мономеров говорит против структуры II.

Следовательно, приведенные данные позволяют допустить, что наиболее вероятной является структура I. К сожалению, по ИК-спектрам полимальмидов, представленных на рис. 1 и 2, непосредственно нельзя судить об исчезновении или сохранении связи C=C имидного цикла в полимерах, так как полосы поглощения этой связи перекрываются поглощениями связи C=C фенильного ядра, входящего в радикал —заместитель (R) всех этих веществ.

В связи с этим существенным являются ИК-спектры N-КМИ и его полимера, представленные на рис. 3, так как в N-КМИ фенильный заместитель отсутствует. Исчезновение в спектре полимера N-КМИ полосы поглощения 1592 см^{-1} , присутствующей в спектре мономера и характеристичной для связи C=C при сохранении полос, соответствующих валентным колебаниям C=O и C—N—C, свидетельствует о том, что в процессе полимеризации имеет место раскрытие связи C=C имидного цикла. На это же указывает исчезновение в спектре полимера полосы поглощения 690 см^{-1} , соответствующей C—H валентным колебаниям в группе CH=CH (цис), которая присутствует в мальмидных мономерах.

В пользу структуры I, представляющей собой дизамещенные N-производные сукцинимида, говорят и данные, опубликованные нами ранее: при облучении (γ -Co⁶⁰) имидов, не содержащих связи C=C (сукцинимид, фталимид и его производные), образования полимеров не наблюдалось

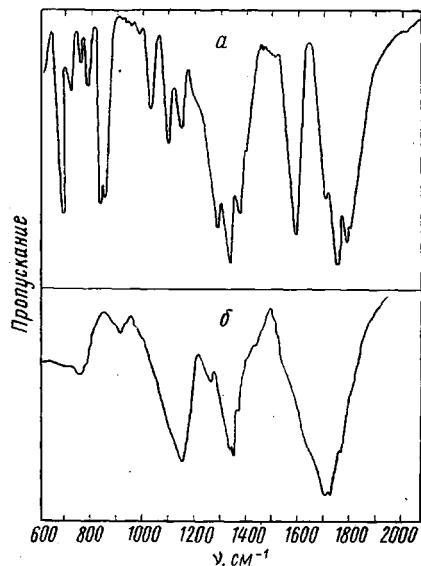
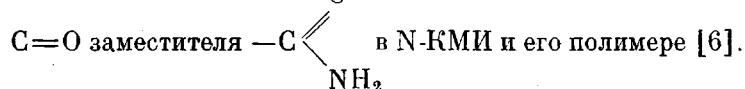


Рис. 3. ИК-спектры N-КМИ (a) и его полимера (б)

даже в условиях, значительно более жестких, чем при полимеризации N-замещенных малымиидов [9].

Поскольку все полученные полимеры мономалымидов растворимы (например, в диметилформамиде), то это согласуется с представлениями о циклоцепном характере их макромолекул, когда какие-либо сшивки отсутствуют. Как было уже отмечено ранее, в случае мономерных димальимидов при действии радиации образуются сшитые нерастворимые полимеры [10].

В связи со спектрами, приведенными на рис. 3, следует также указать, что полосы поглощения в областях 1030—1150 и 1290—1390 см^{-1} являются следствием наложения полос валентных колебаний связей N—H и C—N—C, а в области 1720—1790 см^{-1} — C=O имидного цикла и группы



Что же касается тактичности образующихся полимеров, т. е. типа сочетания мономерных звеньев в макромолекулярной цепи, то на этом вопросе мы предполагаем остановиться в дальнейшем отдельно. Отметим лишь, что интересные подробности могут быть здесь вскрыты, в частности, применением рентгеноструктурного анализа [11].

Авторы глубоко благодарны А. Е. Семеновой за помощь в обработке ИК-спектров.

Выводы

Анализ полученных ИК-спектров восьми N-замещенных имидов малеиновой кислоты и их полимеров свидетельствует о том, что радиационная полимеризация указанных имидов протекает с раскрытием связи C=C имидного цикла.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
26 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, Успехи химии, 35, 93, 1966.
2. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, Т. И. Сидорова, И. И. Мигунова, А. М. Абрамова, Е. Г. Башина, Т. Р. Сиппен, Методы получения химических реактивов и препаратов, Сб. 15, ИРЕА, 1967, стр. 85.
3. А. Х. Брегер, Б. И. Вайнштейн, Н. П. Сыркус, В. А. Гольдин, Л. В. Чепель, Основы радиационно-химического аппаратуростроения, Атомиздат, 1967, стр. 83.
4. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, изд-во «Химия», 1965, стр. 142.
5. R. H. Wiley, S. C. Slaymaker, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1385, 1958.
6. T. Uno, K. Machida, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 276, 1962.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул. Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 96.
8. R. D. Gross, V. A. Fassel, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4225, 1956.
9. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, В. Н. Боряз, XX Международный конгресс по теоретической и прикладной химии, Москва, 12—18 июля, 1965, доклад В28.
10. В. С. Иванов, И. П. Бежан, Л. К. Левандо, Вестник ЛГУ, 1965, № 10, 157.
11. В. С. Иванов, В. К. Смирнова, Цай Юн, Высокомолек. соед., 9A, 899, 1967.