

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XI

СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 8

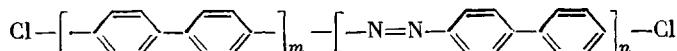
УДК 678.01:53:678(74+76)-13

**ИК-СПЕКТРЫ ПРОДУКТОВ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
ФЕНИЛЕНОВЫХ И АЗОФЕНИЛЕНОВЫХ РАДИКАЛОВ
С ВИНИЛЬНЫМИ И АЦЕТИЛЕНОВЫМИ МОНОМЕРАМИ**

**Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин,
Е. Ф. Шибанова**

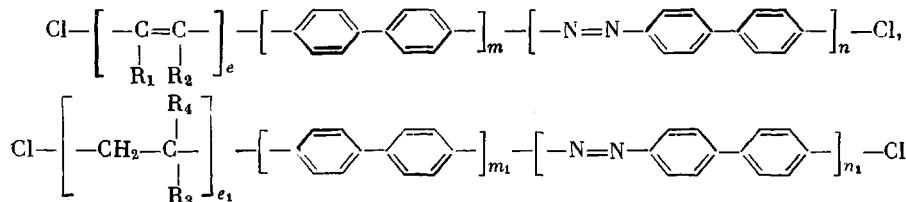
В последнее время был опубликован ряд работ, посвященных ИК-спектрам полимеров с системой полисопряжения, содержащих ароматические циклы в основной цепи макромолекулы. Так, методом ИК-спектроскопии было показано, что индивидуальные *n*-олигофенилены имеют неразветвленную цепь бензольных ядер [1, 2], а полифенилен, полученный по реакции Вюрца — Фиттига [3], обладает разветвленной структурой с наличием в основной цепи участков сопряжения.

Полиазофенилен, полученный восстановлением солями одновалентной меди хлоридов бис-диазония, имеет, по мнению авторов работы [4], следующую структуру:



и образуется в результате полирекомбинации фениленовых и азофениленовых радикалов.

В предыдущих сообщениях [5, 6] нами указывалось на возможность сополимеризации фениленовых и азофениленовых радикалов с ацетиленовыми и винильными мономерами с образованием соответственно следующих типов полимеров:



Представляло интерес исследовать структуру полученных сополимеров методом ИК-спектроскопии.

В данной работе приводятся результаты, полученные при использовании следующих мономеров: фенилацетилена ($\text{R}_1 = -\text{H}$, $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_4-$), пропаргилового спирта ($\text{R}_1 = -\text{H}$, $\text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{OH}$), ацетилендикарбоновой кислоты ($\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{COOH}$), акрилонитрила ($\text{R}_3 = -\text{H}$, $\text{R}_4 = -\text{C} \equiv \text{N}$), метакриловой кислоты ($\text{R}_3 = -\text{CH}_3$, $\text{R}_4 = -\text{COOH}$), акриловой кислоты ($\text{R}_3 = -\text{H}$, $\text{R}_4 = -\text{COOH}$), метилметакрилата ($\text{R}_3 = -\text{CH}_3$, $\text{R}_4 = -\text{COOCH}_3$).

Экспериментальная часть

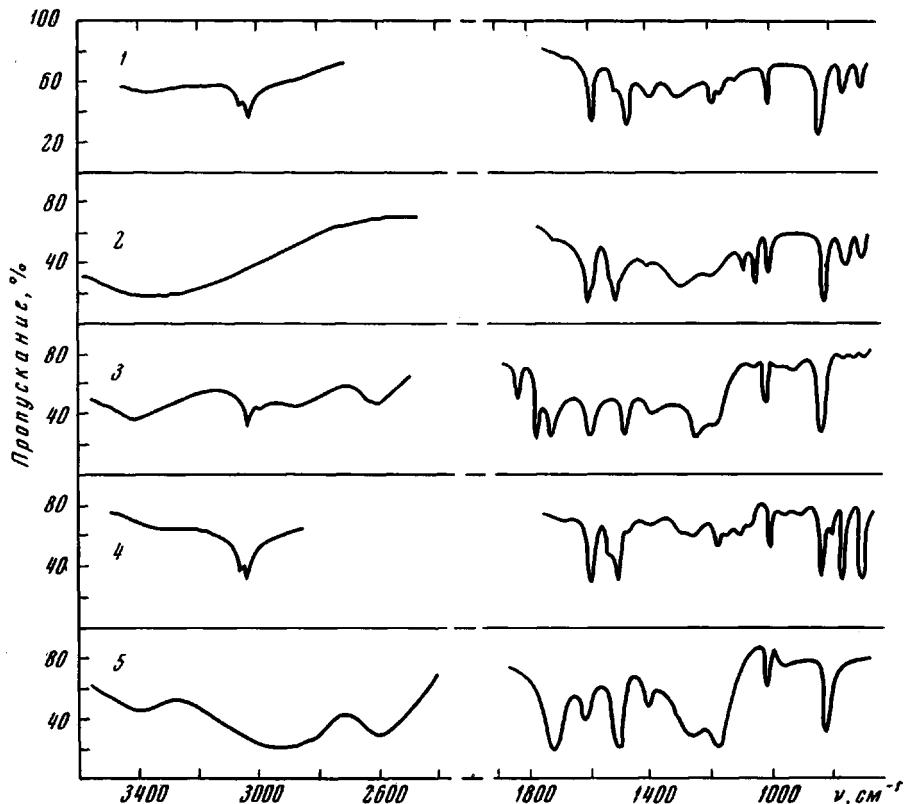
ИК-спектры всех изученных полимеров были записаны на спектрофотометре UR-10 в области $400-3600 \text{ см}^{-1}$. Полимеры запрессовывали в таблетки в соотношении 5 мг вещества на 400 мг КBr по обычной методике.

Полимеры получали согласно [5, 6] и очищали длительной экстракцией метанолом в аппарате Сокслета.

Результаты и их обсуждение

Спектр полимера, полученного при восстановлении соли бис-диазония с помощью $TiCl_3$ в отсутствие мономеров, мало отличается от описанного полиазофенилена [4] (см. рисунок).

Наблюдаются характеристические полосы поглощения бензольного кольца: плоские и неплоские СН деформационные колебания *n*-замещения при $1006, 1105, 1180$ и $820-825\text{ cm}^{-1}$ соответственно, валентные СН-колебания в области $3030-3050\text{ cm}^{-1}$. Характеристические валентные колеба-



ИК-спектры полимеров:

1 — полиазофенилен; 2 — сополимер с пропаргиловым спиртом; 3 — сополимер с ацетилендикарбоновой кислотой; 4 — сополимер с фенилацетиленом; 5 — сополимер с метакриловой кислотой

ния бензольного кольца находятся около 1600 cm^{-1} и в области $1490-1520\text{ cm}^{-1}$, а деформационные — в области 700 cm^{-1} . Полоса поглощения при 765 cm^{-1} характеризует пять смежных атомов водорода и связана, по-видимому, с концевыми монозамещенными бензольными ядрами. Максимум поглощения в области 1400 cm^{-1} наблюдается во всех *n*-олигофениленах [2] и, по-видимому, характеризует связь С—С между бензольными ядрами.

В *n*-олигофениленах вследствие симметрии (V_n) колебание в области 1600 cm^{-1} неактивно в ИК-спектре и проявляется в виде очень слабой полосы поглощения [1]. Однако в исследуемом полиазофенилене эта полоса является довольно интенсивной, что объясняется наличием между бензольными кольцами азотсодержащих групп, нарушающих симметрию.

В отличие от описанного ранее полиазофенилена [4], в исследуемом полимере не наблюдается появления дополнительного низкочастотного максимума в области 1600 cm^{-1} , который появляется при сопряжении азогрупп-

ны с ароматическим кольцом [7]. Это, возможно, связано с частичным восстановлением азогрупп в присутствии такого сильного восстановителя, как $TiCl_3$, до групп $-\text{NH}-\text{N}=$ или $-\text{NH}-\text{NH}-$, которые слабо передают электронное влияние [8]. Появление таких групп подтверждается полосой поглощения в области 1300 см^{-1} , характеризующей колебания связи $\text{C}-\text{N}$ в ароматических аминах [9].

Незначительное смещение полосы неплоских CH деформационных колебаний кольца в длинноволновую область ($820-825 \text{ см}^{-1}$) соответствует *n*-олигофениленовым участкам, содержащим 2—3 *n*-замещенных бензольных ядра [1]. Это подтверждается результатами элементарного анализа полиазофенилена (6,0 % N), согласно которому два атома азота приходятся на каждые 2—3 дифениленовые группы.

В спектрах всех сополимеров, полученных при восстановлении *bis*-диазосоединения в присутствии мономеров, сохраняются основные полосы поглощения, наблюдавшиеся в полиазофенилене, и появляются новые полосы, характерные для функциональных групп соответствующего мономера.

Сополимер пропаргилового спирта дает широкую полосу поглощения в области $2700-3600 \text{ см}^{-1}$, характерную для ассоциированных гидроксильных групп. Олефиновая связь не проявляется, что можно объяснить «ароматизацией» двойной связи, как и в случае полифенилацетилена [10].

Однако в спектрах сополимера, не подвергнутого длительной экстракции в аппарате Сокслета, проявляется полоса поглощения двойной связи в области 1630 см^{-1} [6]. Это, по-видимому, объясняется образованием комплекса полимера с солями титана, что подтверждается результатами определения зольности в продукте (~0,5 % до экстракции).

Для сополимера ацетилендикарбоновой кислоты слабые размытые полосы в области $2500-3000 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ассоциированных OH карбоксильной группы, а поглощение при 1717 см^{-1} — к валентному колебанию $\text{C}=\text{O}$. Максимумы поглощения при 915 , 1190 и 1240 см^{-1} характеризуют образование ассоциатов за счет водородных связей. Полосы при 1770 и 1830 см^{-1} относятся к ангидридным группам в цикле [11], появляющимся в результате частичной дегидратации звеньев ацетилендикарбоновой кислоты.

Как указывалось ранее [6], *bis*-диазосоединение в принятых условиях не инициирует гомополимеризацию ацетиленовых мономеров. Поэтому следовало ожидать, что в полученных сополимерах будет наблюдаться чередование ацетиленового компонента с ароматическими участками. Это подтверждается отсутствием широкой полосы валентных колебаний двойных связей в области 1600 см^{-1} , которая должна налагаться на узкий симметричный максимум валентных колебаний бензольного ядра при наличии в сополимере полиеновых блоков (см., например, [12, 13]).

При использовании в качестве мономера фенилацетилена, в спектре сополимера усиливается интенсивность полос поглощения неплоских (765 см^{-1}) и плоских (1074 , 1150 см^{-1}) CH деформационных колебаний монозамещенного бензола.

Однако, так же как и в случае сополимера пропаргилового спирта, в образцах сополимеров фенилацетилена, содержащих неотмытые соли титана, полоса поглощения олефиновой связи проявляется при 1640 см^{-1} . По-видимому, ИК-спектроскопия комплексов полиенполиариленов представляет существенный интерес, так как дает возможность обнаруживать валентные колебания олефиновых связей, которые обычно не проявляются в подобных полимерах вследствие «ароматизации». Этот вопрос более подробно будет нами рассмотрен в специальном сообщении.

Во всех случаях сополимеризации ароматических радикалов с ацетиленовыми мономерами не наблюдается повышения частоты валентных колебаний бензольного кольца при 1600 см^{-1} , и, следовательно, звенья ацетиленового компонента не нарушают цепь сопряжения, что согласуется с ре-

зультатами определения электропроводности и сигнала ЭПР этих сополимеров [6].

Напротив, сополимеризация с винильными мономерами, как и следовало ожидать, приводит к смещению полосы поглощения в области 1600 см^{-1} в коротковолновую область приблизительно на 10 см^{-1} . Однако и в этом случае ароматический компонент присутствует в сополимерах в виде полизаофениленовых блоков, о чем свидетельствует неизменность частоты неплоских СН-колебаний бензольных ядер, а также наличие слабого сигнала ЭПР и желтая окраска полимеров [5].

В сополимерах ароматических радикалов с акриловой и метакриловой кислотами валентным колебаниям С=О-групп соответствует максимум в области 1715 см^{-1} . Сильные полосы поглощения при 1170 и 1250 см^{-1} отвечают симметричным и асимметричным валентным колебаниям С—О карбоксильной группы. В области 2500 — 3000 см^{-1} имеется несколько широких размытых максимумов, характеризующих колебания ассоциированных карбоксильных групп. Полосы, характерные для звеньев акриловой и метакриловой кислот, в полученных сополимерах полностью совпадают с максимумами поглощения гомополимеров этих мономеров [14], что является косвенным подтверждением образования блок-сополимеров.

В спектре сополимера метилметакрилата валентному колебанию С=О-групп соответствует максимум поглощения 1730 см^{-1} , а сильные полосы при 1155 , 1197 и 1240 см^{-1} характеризуют симметричные и асимметричные валентные колебания С—О сложноэфирной группы.

В сополимере акрилонитрила валентное колебание С≡N-группы наблюдается при 2242 см^{-1} . Полоса поглощения при 1670 см^{-1} характеризует валентные колебания группы С=N— [15], которая может образоваться в результате частичного восстановления нитрильной группы под действием TiCl_3 , что подтверждается наличием полосы валентных колебаний связи NH в области 3370 см^{-1} (полоса кристаллизационной воды в KBr находится при 3400 см^{-1} и имеет совершенно другую форму).

В спектрах сополимеров, полученных при использовании винильных мономеров, наблюдаются полосы деформационных (1450 см^{-1}) и валентных (в области 2800 — 3000 см^{-1}) колебаний насыщенных углеводородных групп.

Таким образом, приведенные выше данные подтверждают образование ожидаемых сополимеров в результате осуществления полимеризации, сопровождаемой полирекомбинацией, при разложении бис-диазосоединения в присутствии ацетиленовых и винильных мономеров.

Выходы

1. Описаны ИК-спектры сополимеров, полученных методом полимеризации, сопровождаемой полирекомбинацией, при разложении бис-диазосоединения в присутствии винильных и ацетиленовых мономеров.

2. Полученные результаты подтверждают, что в случае сополимеризации ароматических радикалов с ацетиленовыми мономерами происходит чередование ароматических и ацетиленовых звеньев, а при использовании винильных мономеров образуются блок-сополимеры.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
4 VII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Doss, P. W. Solomon, J. Organ. Chem., **29**, 1567, 1964.
2. I. E. Stewart, M. Hellmann, J. Res. Natl. Bur. Standards, **60**, 125, 1958.
3. В. А. Вонсяцкий, Ю. Г. Асеев, В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1654.
4. Е. И. Лиогонький, Ю. Ш. Мoshkovский, В. П. Парини, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **4**, 1241, 1962.

5. М. Ф. Шостаковский, Ю. Г. Кряжев, Е. Ф. Семенова, А. А. Берлин, Докл. АН СССР, **176**, 119, 1967.
 6. Ю. Г. Кряжев, М. И. Черкашин, Е. Ф. Семенова, В. Н. Салоуров, А. А. Берлин, М. Ф. Шостаковский, Докл. АН СССР, **177**, 846, 1967.
 7. R. S. Rasmussen, D. D. Tunnicliff, R. R. Brattain, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 1068, 1949.
 8. H. Yasuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1239, 1967.
 9. А. И. Маклаков, Л. И. Маклаков, Г. Г. Шамкина, В. И. Никитина, В. М. Беззубов, Высокомолек. соед., **8**, 1007, 1966.
 10. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., **A9**, 45, 1967.
 11. W. G. Davison, W. J. Potts, Spectrochim. Acta, **15**, 514, 1959.
 12. С. А. Низова, Диссертация, 1964.
 13. Г. В. Хутарева, Б. А. Кренцель, М. В. Шишкина, Б. Э. Давыдов, Нефтехимия, **5**, 90, 1965.
 14. Т. В. Белопольская, О. Н. Трапезникова, Оптика и спектроскопия, **20**, 246, 1966.
 15. Y. Tsuda, Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1046, 1961.
-

**INFRARED SPECTRA OF COPOLYMERIZATION PRODUCTS
OF PHENYLENE AND AZOPHENYLENE RADICALS
WITH VINYL AND ACETYLENIC MONOMERS**

*E. I. Brodskaya, Yu. G. Kryazhev, M. I. Cherkashin,
E. F. Shibanova*

Summary

Infrared spectra of the copolymers obtained by polymerization accompanied by polyrecombination at decomposition of bis-diazocompound in presence of vinyl and acetylenic monomers have been described.