

УДК 678.71:620.183

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОЛИГОАРИЛЕНОВ  
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ*А. А. Берлин, В. А. Григоровская, Ю. В. Киссин*

В последние годы наметился ряд путей синтеза олигоароматических соединений, обладающих высокой термостабильностью, непосредственно из соответствующих мономеров [1—3].

Полимеры и сополимеры на основе простейших ароматических соединений — бензола, нафталина, антрацена — с молекулярным весом, соответствующим содержанию 6—13 мономерных звеньев в цепи, обладают растворимостью в обычно используемых растворителях (бензол, толуол, хлороформ, тетрагидрофуран) и размягчаются при 160—230°. Последнее обстоятельство наряду с высокой термостабильностью позволяет считать олигоарилены перспективными с точки зрения получения легко перерабатываемых материалов с ценным комплексом свойств.

Изучение структуры олигоариленов, полученных различными методами, представляет значительный интерес.

В настоящей работе исследованы ИК-спектры растворимых и нерастворимых полимеров и сополимеров на основе бензола, нафталина, антрацена и биантрила \*.

## Экспериментальная часть

Полимер бензола (полифенилен (ПФ)) был получен по методу, предложенному Ковачиком [1]; полинафталин (ПН) получен в расплаве нафталина при 90° по методике, описанной нами ранее [3]; полиантрацен (ПА) был получен двумя различными методами: 1) путем термообработки антрацена при 450° в вакууме согласно [2] (этот полимер будет в дальнейшем обозначаться как ПА термический); 2) в растворе антрацена в хлороформе в соответствии с методикой, описанной в [3] (ПА синтетический).

Полимер биантрила (ПБИ) получен при термообработке биантрила в вакууме согласно [4]. Сополимеры нафталина с бензолом (НБ) и антрацена с бензолом (АБ) были получены в бензольных растворах соответственно нафталина и антрацена в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ .

Температура проведения синтеза НБ — 40, АБ — 60°. Исследовали как растворимые, так и нерастворимые в обычных органических растворителях полимерные фракции.

Значения средних молекулярных весов  $\bar{M}_n$  растворимых олигоариленов, определенные термоэлектрическим методом по величине температурного максимума [5], приведены ниже.

Полимер	ПН	ПА тер- мический	ПА син- тетический	ПБИ	НБ	АБ
$\bar{M}_n$	1600	1250	1150	900	1100	1150

Кроме того, сняты и проанализированы спектры модельных соединений: *o*, *m* и *n*-терфенилов, *n*-кватерфенила и 9,9'-биантрила, синтезированного согласно [6].

ИК-спектры были сняты на приборе UR-10 в диапазоне 3000—400  $\text{см}^{-1}$ . Образцы для съемки спектров готовили в виде таблеток с КBr (2—3 мг полимера на 400 мг

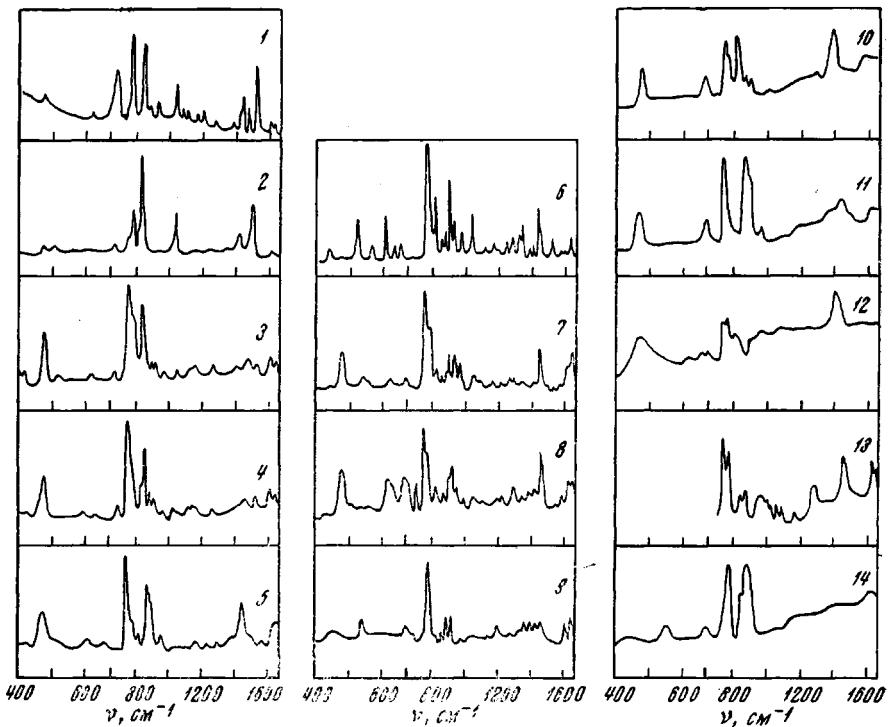
\* Здесь и ниже олигоарилены называются также полимерами бензола, нафталина и т. д.

KBr), а также в виде пленок, нанесенных на пластины из KBr из концентрированных растворов в хлороформе и тетрагидрофуране.

Спектры исследованных полимеров, а также *n*-кватерфенила и 9,9'-биантрила приведены на рисунке.

### Обсуждение результатов

Анализ ИК-спектров исследованных олигоариленов в области валентных колебаний C—H ( $3100$ — $3000\text{ cm}^{-1}$ ) и валентных колебаний ароматических колец ( $1650$ — $1400\text{ cm}^{-1}$ ) свидетельствует о полном сохранении ароматического характера структуры, присущего исходным мономерам.



#### ИК-спектры:

1 — кватерфенил; 2 — ПФ; 3 — ПН растворимый; 4 — НБ растворимый; 5 — ПА термический, растворимый; 6 — 9,9'-биантрил; 7 — ПА синтетический; 8 — АБ растворимый; 9 — ПБИ растворимый; 10 — ПН нерастворимый; 11 — ПА термический, нерастворимый; 12 — ПА синтетический, нерастворимый; 13 — АБ нерастворимый; 14 — ПБИ нерастворимый

Рассмотрение литературных данных по ИК-спектрам ароматических соединений [7—10] показывает, что наиболее подходящей для анализа характера замещения в ароматических соединениях является область вне-плоскостных деформационных колебаний CH —  $900$ — $650\text{ cm}^{-1}$ . Исходя из этого, основное внимание при рассмотрении ИК-спектров уделено этой области.

Полифенилен. Наиболее интенсивная полоса в спектре ПФ расположена при  $806\text{ cm}^{-1}$  (спектр 2 на рисунке). В соответствии с данными [11], она соответствует вне-плоскостным деформационным колебаниям C—H *n*-замещенного бензольного кольца в структуре  $-\left(-\text{C}_6\text{H}_4-\right)_n-$ , где  $n > 3$ . В *n*-терфениле ( $n = 1$ ) эта полоса расположена при  $838\text{ cm}^{-1}$ , а в *n*-кватерфениле ( $n = 2$ ) — при  $826\text{ cm}^{-1}$  (рисунок).

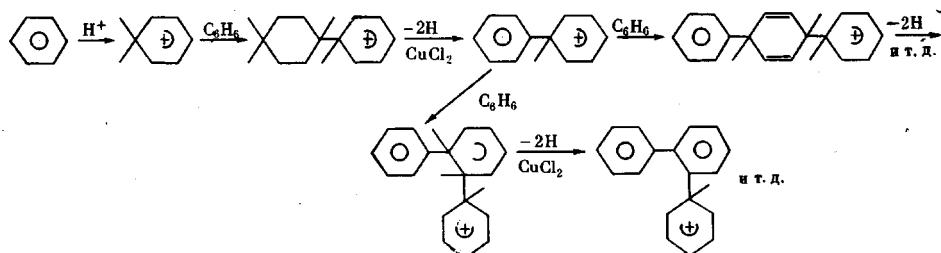
Из этих данных следует, что доминирующей структурной единицей ПФ является *n*-фениленовая группировка, что согласуется с данными

[12]. К колебаниям этой группировки относятся также полосы средней интенсивности:  $1000 \text{ см}^{-1}$  (плоскостные деформационные колебания),  $\sim 1400$  и  $1482 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания кольца).

Обращает на себя внимание тот факт, что вторая полоса валентных колебаний бензольного кольца при  $1600 \text{ см}^{-1}$  в спектре ПФ так же, как и в спектре *n*-кватерфенила, имеет очень малую интенсивность.

В области  $900-650 \text{ см}^{-1}$  в спектре ПФ присутствуют еще две слабые полосы ( $694 \text{ см}^{-1}$  и плечо  $755 \text{ см}^{-1}$ ), которые относятся, по-видимому, к колебаниям концевых фенильных групп (в спектре *n*-кватерфенила соответствующие полосы расположены при  $690$  и  $755 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в спектре ПФ присутствует полоса средней интенсивности  $767 \text{ см}^{-1}$ . В работе [12] эта полоса отнесена к колебаниям концевых фенильных групп. Однако и данные по соотношению интенсивностей полос  $767$  и  $694 \text{ см}^{-1}$  в спектре ПФ по сравнению со спектром *n*-кватерфенила (спектр 1 на рисунке), и положение этой полосы (в ИК-спектрах терфенилов и кватерфенила полоса, характерная для концевой фенильной группы, расположена в области  $755-747 \text{ см}^{-1}$ ) делают такое отнесение мало обоснованным.

Судя по положению, полоса  $767 \text{ см}^{-1}$  может относиться либо к *o*-, либо к *m*-замещению. Однако в спектре ПФ отсутствует интенсивная полоса вблизи  $610 \text{ см}^{-1}$ , характерная для *m*-замещения (в спектре *m*-терфенила она расположена при  $612 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом, наиболее вероятно, что полоса  $767 \text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям *o*-замещенных колец в молекуле ПФ. Возможность *o*-замещения наряду с *n*-замещением не противоречит гипотетическому механизму полимеризации бензола в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ , предложенному в работах [1, 12], и может быть проиллюстрирована следующей схемой:



Однако, как уже указывалось выше, основной структурой цепи является *n*-полифениленовая.

Прямое определение молекулярного веса ПФ (криоскопическим, эбулийоскопическим или вискозиметрическим методами) невозможно вследствие его полной нерастворимости. Нами сделана попытка оценить  $M_n$  ПФ по данным ИК-спектров.

Эта оценка сделана в предположении, что на одну полимерную молекулу приходятся 2 концевые группы и что коэффициенты поглощения полос фениленовых групп в ПФ ( $806 \text{ см}^{-1}$ ), в *n*-кватерфениле ( $826 \text{ см}^{-1}$ ) и *n*-терфениле ( $838 \text{ см}^{-1}$ ) одинаковы. Величины отношений оптических плотностей полос поглощения вблизи  $690 \text{ см}^{-1}$ , характеризующих колебания концевых фенильных групп, и полос, характеризующих *n*-фениленовые группы, для *n*-терфенила и *n*-кватерфенила равны соответственно  $\sim 1,0$  и  $0,55$ . Отсюда следует, что отношение коэффициентов поглощения для этих полос равно  $\sim 0,5$ . В случае ПФ отношение оптических плотностей  $D_{695 \text{ см}^{-1}}/D_{806 \text{ см}^{-1}} \cong 0,024$ , что соответствует степени полимеризации  $\sim 40$ , т. е.  $M_n \cong 3000$ .

По данным [11], удельная интегральная интенсивность *n*-полосы в соединениях, содержащих группировки  $-(\text{C}_6\text{H}_4)_n-$ , уменьшается в  $\sim 2$  раза при увеличении *n* от 1 до 4. Если предположить, что в такой же степени уменьшаются и «пиковье» коэффициенты поглощения этой по-

лосы, то величина отношения коэффициентов поглощения  $K_{695 \text{ см}^{-1}} / K_{806 \text{ см}^{-1}} \approx 1$ ; в этом случае степень полимеризации ПФ  $\approx 80$  ( $M_n \approx 6000$ ).

**Поли нафталин.** В диапазоне 900—650  $\text{см}^{-1}$  в спектре ПН присутствуют две интенсивные полосы: 817 и 747  $\text{см}^{-1}$ , которые типичны для 1,4-дизамещенных нафтиловых группировок (спектр 3 на рисунке). Первая относится к колебаниям в 1,4-дизамещенном кольце нафтилина, вторая — к колебаниям незамещенного кольца нафтилина; в спектре 1,4-диметилнафтилина соответствующие полосы расположены при 824 и 755  $\text{см}^{-1}$  [9, 10]. Следует отметить, что близкие по частотам полосы (808 и 743  $\text{см}^{-1}$ ) наблюдаются также и в спектре 1,2-диметилнафтилина. Однако для 1,2-замещенных характерна также интенсивная полоса 786  $\text{см}^{-1}$  [9, 10], которая в спектрах ПН отсутствует. ИК-спектр ПН свидетельствует также об отсутствии в полимере 1,5-дизамещенных нафтиловых звеньев, для которых характерна интенсивная полоса вблизи 790  $\text{см}^{-1}$  [9]. Поэтому наиболее вероятной представляется структура, в которой нафтиловые звенья связаны между собой через положения 1,4. По данным ИК-спектров нельзя сделать однозначный вывод о структуре концевых групп. Это могут быть как  $\alpha$ -монозамещенные нафтиловые звенья (племчи  $\sim 770$  и 785  $\text{см}^{-1}$ ), так и  $\beta$ -монозамещенные звенья (полосы 857 и 885  $\text{см}^{-1}$ ). Соответствующие полосы для  $\alpha$ - и  $\beta$ -алкилнафтилов приведены в работе [9].

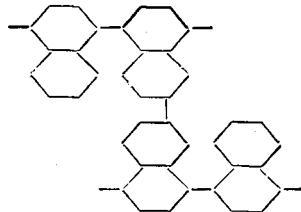
Следует отметить, что в спектре некоторых образцов ПН наряду с полосами валентных колебаний  $C_{Ar}-H$  в области 3040—3050  $\text{см}^{-1}$  присутствуют также достаточно интенсивные полосы 2920 и 2850  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний алифатических  $CH_2$ -групп. Это обстоятельство указывает на наличие некоторого количества гидрированных структур в ПН, которые могут быть как результатом неполной ароматизации концевых ядер в процессе полимеризации нафтилина, так и последующего гидрирования водородом, выделяющимся при различных конденсационных процессах.

Интересно отметить, что термообработка ПН при 150° в вакууме 6— $3 \cdot 10^{-2}$  мм приводит к резкому снижению интенсивности этих полос, а следовательно, и к снижению содержания гидрированных нафтиловых ядер.

При переходе от растворимого ПН к нерастворимому (спектр 10 на рисунке) происходит перераспределение интенсивностей полос 817 и 747  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об уменьшении количества незамещенных колец в нафтиловых звеньях. Это может быть следствием образования как внутримолекулярных сшивок типа



так и межмолекулярных, например



**Сополимер нафтилина с бензолом.** Из сопоставления ИК-спектров ПН и НБ (спектры 3 и 4 на рисунке) следует, что основной частью структуры сополимера являются нафтиловые звенья.

Основные различия между ИК-спектрами состоят в следующем: 1) в спектре НБ значительно возрастает интенсивность полосы около  $700$  (в  $\sim 2$  раза) и  $747 \text{ см}^{-1}$  (в  $\sim 1,4$  раза), а также плечей  $\sim 765$  и  $785 \text{ см}^{-1}$  по сравнению со спектрами ПН (в качестве эталона содержания нафтилиновых звеньев использовали полосу  $480 \text{ см}^{-1}$ , которая присутствует и в спектре нафтилина, и ПН); 2) в ИК-спектре НБ появляется интенсивное плечо  $\sim 810 \text{ см}^{-1}$ .

Увеличение интенсивности полосы  $702 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о присутствии в сополимере монозамещенных бензольных колец (более отчетливо появление монозамещенных бензольных колец можно наблюдать при переходе от ПА к АБ, см. далее). Появление в сополимере монозамещенных бензольных колец может также отчасти объяснить рост полосы  $747 \text{ см}^{-1}$ . Рост полосы вблизи  $750 \text{ см}^{-1}$  может быть также связан с присутствием в сополимере *o*-дизамещенных бензольных колец. В пользу последнего предположения говорит также наличие в спектре НБ полосы  $570 \text{ см}^{-1}$ , отсутствующей в спектре ПН и присутствующей также в спектре *o*-терфенила ( $560 \text{ см}^{-1}$ ). Рост интенсивности плечей  $\sim 765$  и  $785 \text{ см}^{-1}$  может быть связан с увеличением числа концевых *a*-монозамещенных нафтилиновых ядер в структуре НБ по сравнению с ПН, характеризующимся более высоким  $M_n$  (см. экспериментальную часть). В структуре НБ, так же как и ПН, не исключено также присутствие концевых  $\beta$ -монозамещенных нафтилиновых ядер (полосы  $857$  и  $885$ — $890 \text{ см}^{-1}$ ). Полоса  $\sim 810 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, относится к колебаниям *n*-дизамещенных бензольных колец, которые также могут присутствовать в цепях НБ.

Таким образом, по данным ИК-спектров, полимерные цепи НБ могут содержать следующие структурные единицы: 1,4-дизамещенные нафтилиновые ядра, концевые *a*- и  $\beta$ -монозамещенные нафтилиновые ядра, монозамещенные бензольные кольца (фенильные группы), а также, по-видимому, *o*- и *n*-дизамещенные бензольные кольца.

**Полимеры антрацена (полиантрилы).** Термический ПА. Сопоставление ИК-спектра ПА термического растворимого со спектрами антрацена и биантрила (см. рисунок) свидетельствует о том, что доминирующей структурной единицей цепи является 9,10-дизамещенная антраценовая группировка. Об этом свидетельствует наличие интенсивной полосы  $740 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям С—Н двух крайних незамещенных колец антрацена. В спектре мономерного антрацена соответствующая полоса расположена при  $727 \text{ см}^{-1}$ , в спектре биантрила — при  $737 \text{ см}^{-1}$ , в спектре 9,10-диметилантрацена [8] — при  $\sim 745 \text{ см}^{-1}$ .

В спектре термического ПА не обнаружено полос, соответствующих 1,4- или 1,10-, а также 2,6- и 2,7-замещению, для которых характерны интенсивные полосы в области  $770$ — $780 \text{ см}^{-1}$ .

К поглощению концевых групп можно, по-видимому, отнести полосу  $894 \text{ см}^{-1}$ , характеризующую изолированную С—Н-группу (в спектре антрацена ей соответствует полоса  $885 \text{ см}^{-1}$ , в спектре биантрила —  $892 \text{ см}^{-1}$ ).

Отнесение широкой интенсивной полосы  $\sim 875$ — $880 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре термического ПА в настоящее время не представилось возможным. Следует отметить, что интенсивность этой полосы возрастает при переходе от растворимой к нерастворимой фракции термического ПА. В последнем случае наблюдается также уменьшение интенсивности полосы  $3040$ — $3050 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{C}_{\text{Ar}}-\text{H}$ , а также увеличение отношения С : Н, по данным элементарного анализа. Эти данные дают основание предполагать, что нерастворимая фракция ПА является более высокомолекулярной и, по-видимому, более сшитой по сравнению с ПА растворимым.

**Полибиантрил.** Исходя из структуры мономеров (антрацена и биантрила), можно было предположить, что олигомерные продукты, полученные при их термообработке, будут иметь в обоих случаях в основном

одну и ту же полиантраценовую структуру, однако ИК-спектр ПБИ очень заметно отличается от спектра термического ПА.

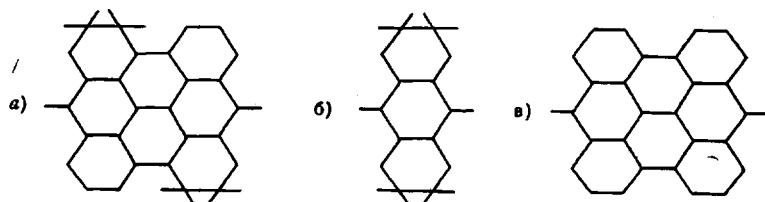
Наиболее интенсивной полосой в спектре растворимого ПБИ является полоса при  $769 \text{ см}^{-1}$  (спектр 9 на рисунке). Этот диапазон характерен для ароматических ядер, содержащих три незамещенных атома Н подряд (в спектре *m*-ксилола соответствующая полоса расположена при  $770 \text{ см}^{-1}$ , в спектре перилена [8] — при  $\sim 775 \text{ см}^{-1}$ ).

Полосы средней интенсивности ( $876$  и  $901 \text{ см}^{-1}$ ), по-видимому, связанны с колебаниями изолированных атомов Н в ароматических соединениях, что характерно, например, для концевых звеньев биантрила.

Отличительной особенностью спектра является присутствие интенсивных полос  $2850$  и  $2925 \text{ см}^{-1}$ , относящихся к валентным колебаниям алифатических  $\text{CH}_2$ -групп. Последнее может быть следствием гидрирования ароматических ядер водородом «в момент выделения».

Действительно, как было показано в [4], процесс низкотемпературного термолиза биантрила, в отличие от антрацена, при  $450^\circ$  протекает без индукционного периода, имеет почти «взрывной» характер и сопровождается выделением больших количеств водорода.

Данные ИК-спектров позволяют предположить, что олигомерная цепь ПБИ может быть построена из следующих структурных элементов:



Наличие конденсированных структур в ПБИ может быть связано с

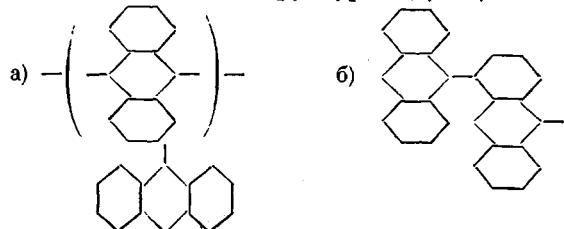
легкостью превращения биантрила в бисантен при

термообработке и дальнейшими превращениями последнего.

В спектре нерастворимой фракции ПБИ наряду с основной полосой  $769 \text{ см}^{-1}$ , а также полосами  $2850$  и  $2925 \text{ см}^{-1}$  (что свидетельствует о сохранении основной структуры растворимого ПБИ), присутствует широкая интенсивная полоса  $880 \text{ см}^{-1}$ , обнаруживаемая также в ИК-спектрах растворимого и нерастворимого ПА.

Синтетический ПА ИК-спектр синтетического ПА значительно более сложен, чем спектр термического ПА того же молекулярного веса. Наряду с полосами, соответствующими  $9,10(\text{мезо})$ -замещению антраценовых звеньев, присутствуют также полосы средней интенсивности  $\sim 760$ ,  $788$ ,  $845$ ,  $867$ ,  $885$ ,  $910$  и  $941 \text{ см}^{-1}$ . В целом спектр этого полимера в области  $950$ — $800 \text{ см}^{-1}$  напоминает спектр биантрила, что дает основание предположить существование в полимере разветвлений, представляющих собой 9-замещенные антраценовые единицы.

Присутствие в спектре синтетического ПА полос  $760$  и  $788 \text{ см}^{-1}$  позволяет предположить существование структур следующих типов:



Это предположение подтверждается также уменьшением относительной интенсивности полосы  $740 \text{ см}^{-1}$  в спектре синтетического ПА по сравнению с термическим ПА (в качестве эталона общей концентрации антраценовых звеньев в таблетке использовали полосу  $470 \text{ см}^{-1}$ , присутствующую как в спектре антрацена, так и его полимеров).

Таким образом, синтетический ПА, по-видимому, построен менее регулярно и значительно более разветвлен, чем термический ПА. Этот вывод согласуется с величинами вторых моментов спектров ЯМР, данными рентгеноструктурного анализа [2], а также значительно более высокой растворимостью и меньшей термостабильностью синтетического ПА по сравнению с термическим ПА [4].

При переходе от растворимого ПА к нерастворимому наблюдается резкое уменьшение интенсивности полосы  $740 \text{ см}^{-1}$ , характерной для незамещенных боковых колец антраценового звена, и рост поглощения при  $\sim 760 \text{ см}^{-1}$  и в области  $810\text{--}780 \text{ см}^{-1}$ , что характеризует различные типы замещения антраценовых звеньев. По-видимому, это связано с образованием как межмолекулярных, так и внутримолекулярных сшивок.

Следует отметить также, что при переходе от ПА синтетического растворимого к нерастворимому наблюдается смещение полосы, характерной для конденсированных ароматических соединений, от  $1443$  до  $1405 \text{ см}^{-1}$ . Это может быть связано с увеличением участков сопряжения в полимерных цепях.

Сополимер антрацена с бензолом. Судя по характеру ИК-спектра растворимой в бензole фракции АБ, антраценовые звенья в полимерной цепи замещены в основном в положении 9, 10. Кроме того, присутствуют разветвления и нерегулярности тех же типов, что и в гомополимере синтетического ПА. Основным отличием спектра АБ растворимого от ПА синтетического растворимого (спектры 8 и 7 на рисунке) является наличие в спектре АБ интенсивной полосы  $704 \text{ см}^{-1}$ , характерной для монозамещенных бензольных колец.

Кроме того, ИК-спектр сополимера в области  $1000\text{--}850 \text{ см}^{-1}$  заметно отличается от спектра гомополимера ПА. В частности, в спектре АБ отсутствует полоса  $940 \text{ см}^{-1}$ , проявляющаяся в спектре ПА.

В спектре АБ в области  $850\text{--}790 \text{ см}^{-1}$  отсутствует полоса, характерная для *n*-замещения бензольного кольца, что свидетельствует об отсутствии в основной цепи как одиночных *n*-замещенных бензольных звеньев, так и блоков из них.

Общее содержание фенильных групп в сополимере АБ определяли по соотношению оптических плотностей полос  $704$  и  $740 \text{ см}^{-1}$  в сополимере. Отношение коэффициентов поглощения этих полос определяли из спектров специально приготовленных смесей ПА и веществ, содержащих фенильные группы (*n*-кватерфенил и полифенилацетилен):

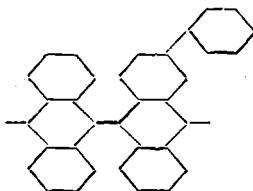
$$K_{704} / K_{740} \cong 1,0 - 1,6$$

Сополимеры АБ имеют следующие составы (содержание фенильных групп): 1) АБ, растворимый в бензole —  $30\text{--}22$  мол.%; 2) АБ, нерастворимый в бензole, но растворимый в бромбензole —  $25\text{--}18$  мол.%; 3) АБ, нерастворимый в бромбензole —  $10\text{--}6$  мол. %.

Таким образом, содержание фенильных групп в различных фракциях АБ падает по мере падения растворимости фракций, что вполне логично, если учесть, что уменьшение количества разветвлений наряду с ростом  $M_n$  ведет к понижению растворимости полимера.

Возможность внедрения протона, ведущего цепь как в среднее, так и в боковые кольца молекулы антрацена, обусловливает вероятность присоединения к антраценовым звеньям как в 9, 10, так и в другие положения. Поэтому присутствующие в сополимере фенильные группы могут быть не только концевыми, но и присоединенными к антраценовым звеньям.

ям в середине цепи, вызывая ее разветвление, например, следующим образом:



Следует отметить, что полоса, характерная для колебаний конденсированных ароматических соединений, которая в спектре растворимых фракций АБ так же, как и растворимого ПА, расположена при  $1443 \text{ см}^{-1}$ , в спектре нерастворимого АБ сдвигается в длинноволновую область (до  $1420 \text{ см}^{-1}$ ). Это явление, как и в случае нерастворимого синтетического ПА, связано, по-видимому, с ростом конденсированных участков сопряжения в молекуле полимера.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии исследована структура олигоариленов на основе бензола, нафталина, антрацена и биантрила.
2. На основе данных ИК-спектров оценен молекулярный вес *n*-полифенилена, полученного в присутствии  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{CuCl}_2$ .
3. Сделаны предположения о структуре сополимеров нафталина с бензолом и антрацена с бензолом.
4. По соотношению интенсивностей полос в ИК-спектре сopolимера антрацена с бензолом рассчитаны приблизительные составы различных фракций сopolимера антрацена с бензолом.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
5 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. P. Kovacic, A. Kyriakis, Tetrahedron Letters, 1962, 467.
2. A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, M. Ya. Kushnerev, B. K. Skachkova, Высокомолек. соед., А10, 2310, 1968.
3. A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, B. P. Parini, G. V. Belova, N. S. Chernikova, Высокомолек. соед., В9, 423, 1967.
4. A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, B. E. Skurat, Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
5. E. Yo. Bechli, D. D. Novikov, C. G. Entelis, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
6. E. B. Barnett, M. A. Matthews, J. Chem. Soc., 1923, 123, 390.
7. H. L. McMurry, V. Tornton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
8. C. G. Cannon, G. B. B. M. Sutherland, Spectrochim. Acta, 4, 373, 1951.
9. R. L. Werner, W. Kennard, D. Rayson, Austr. Journal of Chem., 8, 346, 1955.
10. H. A. Szymansky, Infrared band Handbook, N. Y., 1963.
11. S. Sandroni, F. Geiss, Zeitschrift Analyt. Chem., 220, 323, 1966.
12. P. Kovacic, A. Kyriakis, J. Amer. Chem. Soc., 85, 454, 1963.

### STUDIES OF STRUCTURE OF OLIGOARYLENES BY MEANS OF INFRARED SPECTROSCOPY

A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, Yu. V. Kissin

#### Summary

Structure of olygoarylenes on the basis of benzene, naphtalene, anthracene and bianthryl has been studied by infrared spectroscopy. Average molecular weight of the benzene polymers obtained in presence of  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{CuCl}_2$  has been estimated basing on the bands of out-of-plane deformational modes. Structure of the copolymers of anthracene with benzene and naphtalene with benzene and approximate composition of different fractions of the copolymer of anthracene with benzene have been determined.