

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVII

№ 7

1975

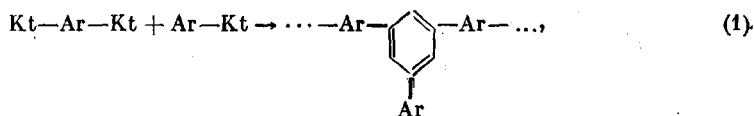
УДК 541.64:543.422.4:547.451

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНОВ НА ОСНОВЕ КЕТАЛЕЙ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*М. В. Шишкина, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев,
В. В. Коршак*

Методом ИК-спектроскопии исследовано строение полифениленов, получаемых реакцией полициклоконденсации кеталей ароматических ацетильных соединений. Показано, что при полициклоконденсации происходит образование 1,3,5-замещенных бензольных колец, которые характеризуются специфичными полосами при 880 ± 5 и 1400 см^{-1} . Обработка спектральных данных позволяет оценить наличие дефектных (неароматических) фрагментов в цепи полимера.

Полифениlenы (ПФ) представляют собой интересный класс полимеров, обладающих исключительно высокой тепло- и термостойкостью [1]. Одним из перспективных способов синтеза ПФ является реакция полициклоконденсации диэтилкеталей ароматических ацетильных соединений [2, 3]. По этому методу сначала в растворе при комнатной температуре в результате совместной полициклоконденсации кеталей моно- и диацетильных соединений получают ПФ относительно невысокого молекулярного веса, обладающие хорошей растворимостью в обычных органических растворителях (схема 1)

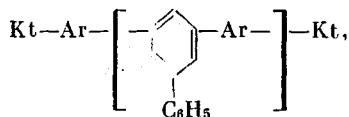


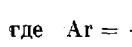
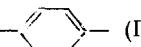
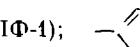
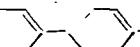
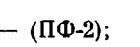
где $\text{Kt} = \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$. Полученные продукты при высокой температуре за счет дальнейшего взаимодействия концевых групп превращаются в полимеры сетчатой структуры.

Процесс полициклоконденсации может сопровождаться как образованием 1,3,5-замещенных бензольных колец, так и протеканием ряда побочных реакций, например кротоновой конденсации, при которой могут образовываться или дипеноевые участки, или поливинилены циклического или линейного строения [3]. Такие реакции будут приводить к образованию в цепи ПФ так называемых дефектных звеньев.

В настоящей работе методами ИК-спектроскопии исследовано строение ПФ, полученных поликонденсацией кеталей. В связи с тем, что в литературе [4, 5] нет четкого определения интервала волновых чисел, в которых наблюдается характеристическая полоса 1,3,5-замещенного бензольного ядра с ароматическими заместителями, были изучены также спектры ряда 1,3,5-арилзамещенных бензолов и некоторых вспомогательных веществ.

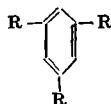
Синтез ПФ совместной полициклоконденсацией диэтиловых кеталей моно- и ди-ацетильных соединений и их свойства описаны в [3]. В данной работе исследованы ПФ условной формулы

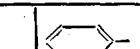
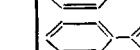
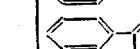


где $\text{Ar} =$  (ПФ-1);  (ПФ-2);  (ПФ-3);  (ПФ-4) и  (ПФ-5).

Трехмерный полимер на основе кетала 4,4'-диацетилдифенила (ПФ-6) получали проведением реакции до точки гелеобразования. Модельные соединения получали циклоконденсацией (циклотримеризацией) соответствующих кеталей моноацетильных соединений хроматографически чистыми (таблица). Диэтилкеталь ацетофенона получали по методу Клейзена [8]: n_D^{24} 1,4775 (n_D^{24} 1,4778 [8]). Дипнон получали из ацетофенона в присутствии AlCl_3 [9]; n_D^{25} 1,6278, (n_D^{25} 1,6278 [9]). ИК-спектры снимали на приборе UR-10 с щелевой программой 4; образцы получали прессованием с КВг.

Модельные соединения общей формулы



Обозначение	R	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
M-1		174–175 (176 [6])
M-2		233–234 (241 [6])
M-3		309–310 (309–310 [7])
M-4		157,5–158 (157,5–158 [7])

Спектры модельных соединений. В спектрах 1,3,5-трифенилбензола (M-1), 1,3,5-тридифенилбензола (M-2) и тридекафенила (M-3) присутствуют интенсивные полосы при 700 и 760 cm^{-1} , относящиеся к неплоским водородным колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ монозамещенных бензольных колец. 1,3,5-Замещение внутреннего кольца M-1 определяется характеристической полосой при 873 cm^{-1} , появляющейся также в результате неплоских деформационных колебаний $=\text{C}-\text{H}$. Вторая полоса при 690 cm^{-1} , характеризующая наряду с первой 1,3,5-замещение [5], имеет более низкую интенсивность и в спектре M-1 не наблюдается в явном виде в связи с перекрыванием полосой при 700 cm^{-1} . Сложный контур полос при 700 и 760 cm^{-1} обусловлен кристаллическим состоянием вещества. Специфической особенностью спектра является полоса при 1400 cm^{-1} . Как правило, для соединений, содержащих изолированные бензольные кольца, в области валентных колебаний характерны сильные полосы при 1600 и 1500 cm^{-1} и слабая полоса при 1450 cm^{-1} [4, 5]. Для соединений, имеющих в своем составе соединенные бензольные кольца, характерна также полоса при 1580 cm^{-1} , являющаяся второстепенной по интенсивности относительно полосы при 1600 cm^{-1} [4]. В ИК-спектре M-1 наряду с указанными полосами присутствует интенсивная полоса при 1400 cm^{-1} , которая по всей вероятности

характеризует колебания связей С—С между бензольными кольцами. Аналогичная полоса наблюдалась в спектре *n*-кватерфенила [10].

В ИК-спектре М-2 очень интенсивны полосы монозамещенных колец (700 и 760 cm^{-1}) в связи с возрастшей разветвленностью молекулы; 1,3,5-замещенное бензольное ядро характеризуется полосой при 882 cm^{-1} с низкой интенсивностью. Область 800–835 cm^{-1} характеризует 1,4-замещенные кольца. Полоса при 1400 cm^{-1} имеет заметную интенсивность.

Наличие трех 1,4-замещенных ядер в М-3 приводит к появлению в ИК-спектре ряда дополнительных полос в области 800–830 cm^{-1} . Кроме того, в связи с разнообразием типов замещения (моно-, 1,4-, 1,3,5-) увеличивается число полос, характеризующих другие виды колебаний ароматических ядер: 1020–1030, 1440–1450, 1390–1410 cm^{-1} . 1,3,5-Замещение определяется и в этом случае полосой 875 cm^{-1} .

Прежде чем перейти к обсуждению спектра М-4, следует отметить, что для трех однотипных модельных соединений (М-1–М-3) установлено, что наиболее характеристичная полоса 1,3,5-арилзамещенного бензольного ядра наблюдается в интервале 872–882 cm^{-1} , что лежит за пределами интервала волновых чисел, приводимых в монографии [5] (810–860 cm^{-1}) и в работе [11], где авторы, изучая ИК-спектры ПФ, содержащих 1,3,5-арилзамещенные ядра, связывают это замещение с полосой при 840 cm^{-1} . Полученные нами данные хорошо согласуются со значениями волновых чисел, приводимых Сандрони и Гайсоном для полифенилов, содержащих 1,3,5-замещенные ядра [12].

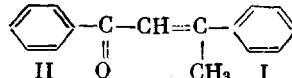
Второй особенностью ИК-спектров модельных соединений является существенное изменение интенсивностей полос по сравнению с 1,3,5-триалкилбензолами: интенсивность полосы при 880 cm^{-1} ниже, чем это можно было бы ожидать на основании данных по интенсивностям для алкилбензолов, а интенсивность ряда полос, относящихся к скелетным колебаниям бензольных колец в области 1400–1600 cm^{-1} с учетом высокой симметрии молекул выше, чем это наблюдается для алкилбензолов. Отмеченное перераспределение интенсивностей в спектрах модельных 1,3,5-триарилбензолов по сравнению с алкилбензолами можно связать с возрастающей при сопряжении степенью делокализации π-электронов. Кроме того, ИК-спектры всех рассмотренных модельных соединений имеют полосы при 1400 cm^{-1} .

В случае 1,3,5-(4'-феноксифенил)бензола на полосу 1,3,5-замещенного бензольного ядра накладывается интенсивная полоса, характерная для связи Ar—O—Ar [13]. Разрешение полос было достигнуто записью спектра при температуре жидкого азота, при этом были получены два четких максимума (871 и 878 cm^{-1}), первый из которых, имеющий большую интенсивность, следует отнести к феноксибензольному фрагменту, а второй — к 1,3,5-замещенному бензольному ядру. Наиболее интенсивная полоса при 1240 cm^{-1} в спектре М-4 соответствует асимметричному валентному колебанию Ar—O.

В качестве моделей концевых групп полимеров и дефектных фрагментов исследованы диэтиловый кеталь ацетофенона и дипнон.

В ИК-спектре диэтилового кетала ацетофенона наибольшую интенсивность имеют полосы при 1060, 1110–1130 и 1150–1175 cm^{-1} , характеризующие кетальные связи C—O [4]. Следующие по интенсивности полосы при 705 и 770 cm^{-1} отвечают фенилу.

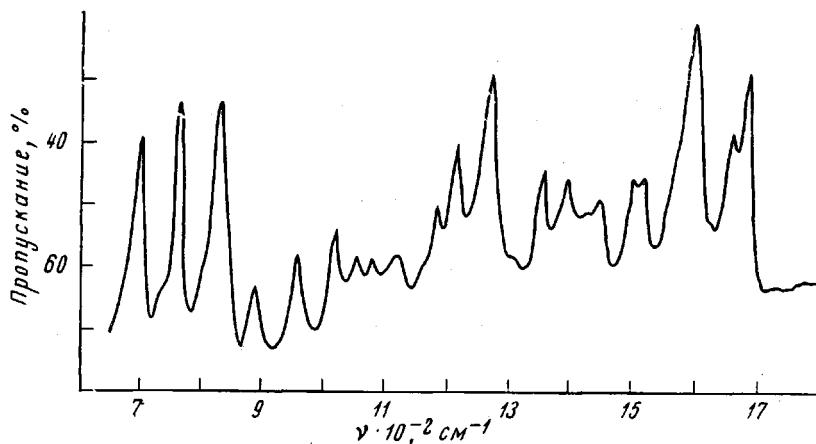
В ИК-спектре поглощения дипнона



интенсивная полоса при 1660 cm^{-1} обусловлена валентным колебанием группы C=O. Плоскому деформационному колебанию этой связи соответствует полоса при 1275 cm^{-1} , а фрагменту —CO—CH=— полоса 1220 cm^{-1} [5]. Бензольному кольцу I соответствуют полосы при 700 и 760 cm^{-1} , а кольцу II — менее интенсивные полосы при 690 и 780 cm^{-1} , так как за-

мечено, что замещение водорода в ароматическом ядре карбонильными группами сопровождается снижением интенсивности неплоских деформационных колебаний $=\text{C}-\text{H}$ ядер.

Высокая интенсивность полос в области $1578-1600 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с теми же полосами в ИК-спектре кетала указывает на сопряженный характер заместителей обоих колец.



ИК-спектр ПФ-1

При сравнении спектров ацетофенона [5] и дипнона оказалось, что при переходе от первого ко второму в спектре происходит смещение полосы, отвечающей валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ от 1680 см^{-1} до 1660 см^{-1} , кроме того, появляется интенсивная полоса в области 1220 см^{-1} , которая не перекрывается ни одной полосой ПФ. Это позволяет надеяться на возможность полуколичественной оценки включения таких фрагментов в цепь ПФ. Следует отметить, что в ИК-спектрах диэтилового кетала и дипнона присутствуют полосы при $860-870 \text{ см}^{-1}$, которые могут перекрываться полосами 1,3,5-триарилбензолов. Однако интенсивность этих полос по отношению к наиболее сильным полосам кетала и дипнона (1060 и 1220 см^{-1} соответственно) незначительна, в связи с чем при рассмотрении в спектрах ПФ полос концевых групп можно не принимать во внимание их наложения на характеристическую частоту триарилзамещенного ядра.

ПФ, получаемые совместной полициклоконденсацией кеталей в мольном соотношении $1:1$, можно в первом приближении представить формулой, приведенной в схеме (1). В ходе отмычки катализатора может происходить частичный гидролиз кетальных групп и превращение их в ацетильные.

ИК-спектр ПФ-1 (рисунок) подтверждает все элементы его структуры: полосы при 700 и 760 см^{-1} характерны для монофункциональных бензольных колец; 1,4-дизамещенные кольца характеризуются полосами при 818 и 1525 см^{-1} , а 1,3,5-тризамещенное кольцо — полосами при 882 и 1400 см^{-1} . Полоса при 1680 см^{-1} характеризует валентное колебание концевой группы CO , а кетальные группы представлены слабыми полосами в области 1060 , 1070 и 1120 см^{-1} . Для того чтобы оценить вклад, вносимый поглощением кетальных и дипновых фрагментов в полосу 880 см^{-1} , было осуществлено ионное гидрирование ПФ-1 по методике [14] *. В спектре гидрированного полимера действительно отсутствуют полосы в области $1660-1680 \text{ см}^{-1}$, 1220 и 1275 см^{-1} и группа кетальных полос в области $1030-$

* Авторы выражают благодарность З. Н. Парнес и М. И. Калинкину за проведение гидрирования ПФ.

1120 см^{-1} ; отчетливо наблюдается полоса при 880 см^{-1} , характеризующая 1,3,5-замещение, причем интенсивность ее практически остается неизменной после гидрирования.

Как и для полимера на основе *n*-диacetилбензола, колебания моно-, 1,4-ди- и 1,3,5-тризамещенных бензольных колец представлены полосами в тех же областях спектра ПФ-2. Однако в этом случае полосы при 882, 700 и 760 см^{-1} имеют более низкую интенсивность, что объясняется меньшим содержанием моно- и тризамещенных колец по сравнению с 1,4-дизамещенными. Кроме того, их слабая интенсивность может быть объяснена сопряженным характером связей между кольцами [12]. Заметную интенсивность в спектре ПФ-2 имеет полоса при 1400 см^{-1} .

Концевые ацетильные группы представлены полосами при 1680, 1270 и 950 см^{-1} , а кетальные – полосами при 1060, 1070, 1120 см^{-1} . Полосы при 1660, 1220 и 960 см^{-1} указывают на наличие в структуре дипнонового фрагмента.

ИК-спектр ПФ-6 аналогичен спектру ПФ-2, однако в нем отсутствуют полосы при 700 и 760 см^{-1} , характеризующие монозамещенные фенильные кольца. Полоса при 886 см^{-1} , характеризующая 1,3,5-замещение, еще менее интенсивна, что связано с увеличением количества 1,4-дизамещенных колец по сравнению с ПФ-2, однако четко наблюдается полоса при 1400 см^{-1} .

ИК-спектр ПФ-3 подтверждает все элементы структуры полимера и концевых групп: 1,4-дизамещенные кольца определяются полосами при 815 и 1510 см^{-1} , 1,3,5-замещение идентифицируется по полосам 880 и 1400 см^{-1} . Присутствие полос при 700 и 760 см^{-1} указывает на образование монозамещенных ядер в процессе полициклоконденсации. Изменение относительных интенсивностей полос при 1500 и 1600 см^{-1} для данного полимера по сравнению с ПФ-1 и ПФ-2 связано с введением в основную цепь групп CH_2 , уменьшающих сопряжение макромолекулы. Кроме того, меняется характер поглощения в области 1400 см^{-1} и усиливается свойственная группе CH_2 полоса при 780 см^{-1} . Концевые группы характеризуются теми же полосами, которые отмечены в спектрах полимеров ПФ-1 и ПФ-2. Наличие дефектных дипноновых фрагментов, судя по интенсивности полос при 1220 и 1660 см^{-1} , в ПФ-3 более значительно, чем в случае ПФ-1 и ПФ-2.

В ИК-спектре ПФ-4 появляется ряд новых полос за счет ароматической эфирной связи: полосы при 1240 и 1170 см^{-1} отвечают валентным колебаниям связи $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$. Полоса при 875 см^{-1} является типичной для связи $\text{C}_{\text{ap}}-\text{O}$ в феноксибензольном фрагменте [13] и перекрывает полосу 1,3,5-замещенного ядра, о присутствии которого можно судить лишь по полосе при 1400 см^{-1} и полосам монозамещенных ядер при 700 и 760 см^{-1} . Концевые ацетильные и кетальные группы характеризуются теми же полосами, которые отмечены в спектрах ПФ-1–ПФ-3.

По данным ДТА, полимеры, полученные путем совместной полициклоконденсации кеталей моно- и диацетильных соединений, обладают более высокой термостойкостью, чем гомополимеры из бискеталей [3]. Исследование ИК-спектров полимеров, полученных обоими методами, показало, что при совместной полициклоконденсации получаются полимеры, содержащие меньшее количество дефектных фрагментов, поскольку отношение оптических плотностей D_{880}/D_{1220} для гомополимера на основе кетала 4,4'-диацетилдифенила равно 0,47, а для его сополимера с кеталем ацетофенона оно составляет 1,05.

Термообработку ПФ-1 проводили при 350° как с применением катализатора (*n*-толуолсульфокислота), так и без него. В ИК-спектре термообработанного ПФ-1 полностью отсутствуют полосы, характеризующие концевые кетальные и ацетильные группы (1060, 1070, 1120, 1680 см^{-1}), что может свидетельствовать о протекании дальнейшей конденсации с участием функциональных групп. При этом в полимере происходит увеличение количества 1,3,5-замещенных бензольных колец по сравнению с ПФ-1, так

как D_{880}/D_{760} в ИК-спектре ПФ-1 составляет 0,18, а в термообработанном полимере 0,30 независимо от присутствия катализатора.

В заключение авторы выражают благодарность Б. В. Локшину за ценные замечания при просмотре рукописи.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР
Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
29 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, J. Macromolec. Sci., C5, 295, 1971.
2. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, Авт. свид. 416369, 1972; Бюлл. изобретений, 1974, № 7, 78.
3. В. В. Коршак, М. М. Тепляков, В. П. Чеботарев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 17, 702, 1972.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 117, 190, 202.
5. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических молекул, «Мир», 1965, стр. 30, 42, 163, 164.
6. H. O. Wirth, U. Kern, E. Schmitz, Makromolek. Chem., 68, 69, 1963.
7. В. П. Чеботарев, М. М. Тепляков, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1407.
8. H. Adkins, G. J. Pfeifer, J. Amer. Chem. Soc., 53, 1048, 1931.
9. N. O. Calloway, L. D. Green, J. Amer. Chem. Soc., 59, 808, 1937.
10. А. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов, Колебательные спектры многоатомных молекул, «Наука», 1970, стр. 325.
11. В. Д. Ермакова, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 1187.
12. S. Sandroni, F. Geiss, Z. analyt. Chem., 220, 321, 1966.
13. М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина, М. Г. Руденко, И. Г. Турянчик, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 302, 1968.
14. З. Н. Паркес, Н. М. Лойм, В. А. Баранова, Д. Н. Курсанов, Ж. общ. химии, 7, 2066, 1971.