

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 5

1980

УДК 541.64:543.422(4+6)

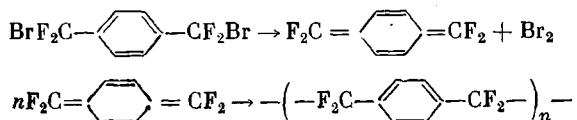
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИИ $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -ТЕТРАФТОР-*n*-КСИЛИЛЕНА МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Пебалк А. В., Кардаш И. Е., Козлова Н. В.,

[Зайцева Е. Л.], Козлов Ю. А., Праведников А. Н.

Исследованы электронные и колебательные ИК-спектры α, α' -дибром- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилола, продукта высокотемпературного пиролиза ДБТФК — $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилилена и его полимера. Показано, что ТФК имеет структуру хиноидного цикла с дифторметиленовыми заместителями в *пара*-положении. ТФК является стабильным соединением при -180° , при нагревании полимеризуется, образуя полимер, элементарное звено которого имеет структуру $-\text{F}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_2-$. Применение медной стружки в качестве насадки в зоне пиролиза значительно увеличивает эффективность разложения ДБТФК и выход ТФК.

Предполагается, что пиролиз α, α' -дибром- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилола (ДБТФК) при $800-950^\circ$ и остаточном давлении $10-100$ тор приводит к образованию нестабильного мономера — $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилилена (ТФК), который при осаждении на охлажденную поверхность полимеризуется, образуя непрозрачные пленки поли- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилилена (ПТФК) [1]



Однако экспериментальные данные, подтверждающие хиноидную структуру ТФК, в литературе отсутствуют.

Ранее [2, 3] нами с помощью метода низкотемпературной спектроскопии были исследованы структура и процессы превращения таких нестабильных мономеров, как *n*-ксилилен и $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрахлор-*n*-ксилилен. Представляло интерес использовать этот метод для изучения процесса пиролиза ДБТФК.

ДБТФК получали двухстадийным синтезом. На первой стадии терефталевый альдегид фторировали SF_4 , на второй — полученный $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -тетрафтор-*n*-ксилол бромировали N -бромукускусинимидом в CCl_4 под действием ультрафиолетового излучения (полноту бромирования проверяли методом ГЖХ). Продукт дополнительно очищали переконденсацией в вакууме; т. кип. $101-108.5^\circ/29$ тор, $n_{D}^{25} 1.4987$ [4].

Пиролиз ДБТФК проводили над медной стружкой при $900-950^\circ$ и при остаточном давлении $<10^{-2}$ тор. Для спектральных измерений в УФ- и ИК-области использовали охлаждаемые жидким азотом кюветы специальной конструкции [2, 3]. Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Beckman-Acta-II», спектры ИК-поглощения — с помощью спектрофотометра «Perkin — Elmer» (модель 580).

Электронные спектры поглощения ДБТФК и продуктов его превращения представлены на рис. 1.

Электронный спектр поглощения продуктов пиролиза ДБТФК, уловленных на подложке при -195° , представляет собой интенсивную полосу поглощения в области 265 нм с характеристической тонкой структурой, т. е. наблюдается батохромный сдвиг полосы поглощения продуктов пиролиза относительно исходного ДБТФК на $\sim 30 \text{ нм}$ (табл. 1).

Известно, что превращение бензольного кольца в хиноидное приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения в электронном спектре за счет увеличения системы π -сопряжения в молекуле. Так $\lambda_{\max} n, в то время как $\lambda_{\max} n [2]. Аналогичное смещение наблюдается и в случае хлорпроизводных n -ксиолола [3], причем оно выражено еще сильнее (на $\sim 80 \text{ нм}$).$$

Поэтому можно предположить, что наблюдаемый батохромный сдвиг в электронном спектре продуктов пиролиза ДБТФК, уловленных на подложке при -195° , связан с их хиноидной структурой.

Следует отметить, что на охлажденной подложке при исследуемых количествах ДБТФК не наблюдается конденсации образующегося при пиролизе ДБТФК брома (λ_{\max} в растворе n -гептана 220 и 410 нм).

Электронный спектр поглощения продуктов пиролиза ДБТФК не изменяется во времени при -195° . По мере нагревания продуктов пиролиза до комнатной температуры спектр начинает изменяться: уменьшается интенсивность и пропадает характеристическая тонкая структура полосы в области 265 нм , сама полоса смещается в область 270 нм , появляется полоса поглощения в области 230 нм . Спектр конечного продукта после выдержки при комнатной температуре в течение 30 мин характеризуется нечетко выраженным полосами с λ_{\max} 264 и 271 нм , характерными для бензола и его алкилзамещенных, и полосами с λ_{\max} при 222 и 230 нм . Эти спектральные изменения свидетельствуют о процессе полимеризации ТФК.

Для изучения структуры промежуточного продукта ТФК был также применен метод ИК-спектроскопии (рис. 2).

Основываясь на результатах работ [2, 3, 5] мы провели возможное соотнесение характеристических частот ДБТФК, ТФК и ПТФК (табл. 2). Анализ колебаний групп, содержащих атомы фтора, проводили используя данные работ [6–8], причем ввиду сложности интерпретации ИК-спектров органических фторсодержащих соединений возможное соотнесение проводили только для наиболее интенсивных полос.

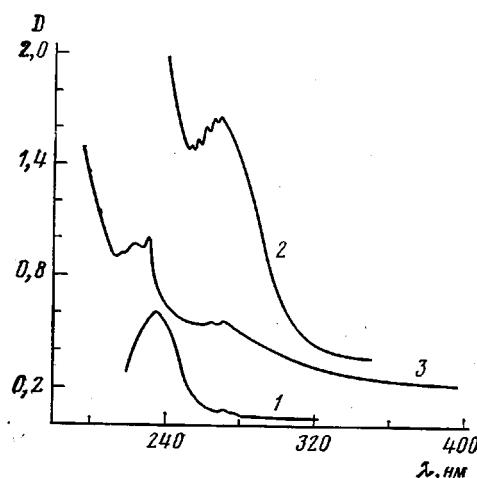


Рис. 1. Электронные спектры поглощения:
1 — ДБТФК в n -гептане при 20° ; 2 — ТФК, осажденный на подложку при -195° ; 3 — ПТФК на подложке при 20°

Таблица 1

Электронные спектры поглощения исследованных соединений

Соединение	Состояние образца	λ_{\max} , нм
ДБТФК	В растворе n -гептана (20°)	234, 271, 277 (плечо)
ТФК	На подложке (-195°)	253, 256, 260, 265, 268
ПТФК	На подложке (20°)	216 (плечо), 222, 230, 264, 271

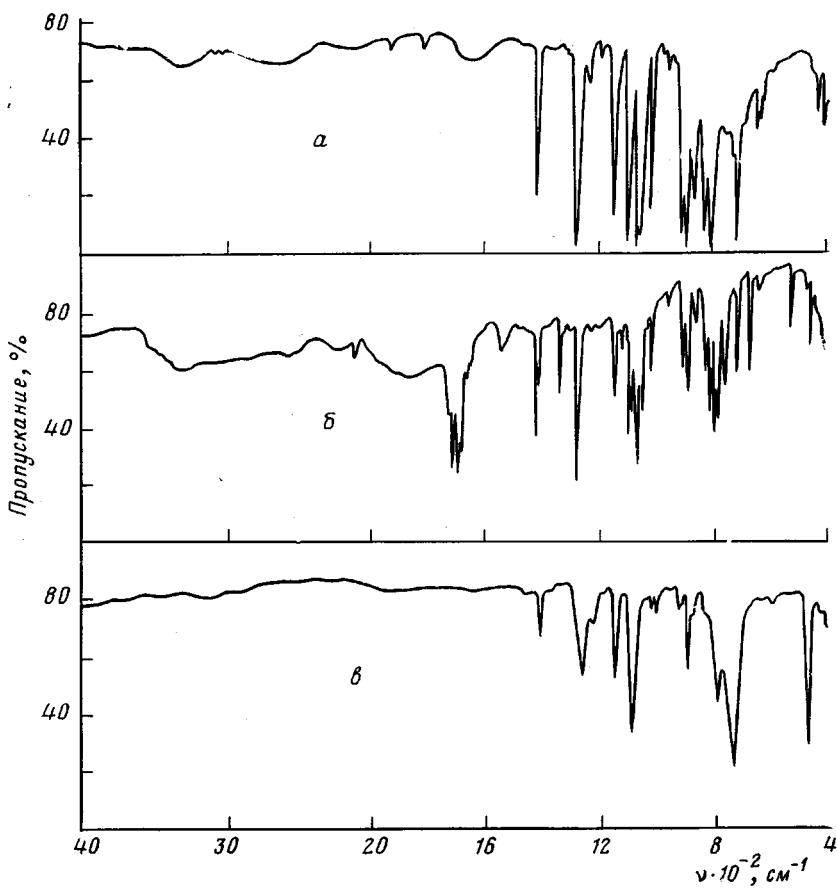


Рис. 2. ИК-спектры:
 а — ДБТФК, осажденный на подложку при -180° ; б — ДБТФК и ТФК, осажденные на подложку при -180° ; в — ПТФК на подложке при 20°

В спектре ДБТФК имеются полосы поглощения, характерные для *пара*-замещенного бензольного кольца. Появление дублетных полос может быть связано с их расщеплением за счет снятия вырождения для некоторой части колебаний в связи с асимметрией пространственного строения молекулы. При большой толщине образца ДБТФК в спектре проявляются слабые полосы, характерные для C—H ($3120, 3080$ и 3060 см^{-1}) и C—C (1620 и 1520 см^{-1}) валентных колебаний ароматического кольца.

Анализ ИК-спектров продуктов пиролиза ДБТФК, уловленных на подложке при -180° , указывает на его неполное разложение, что согласуется со сравнительно невысоким выходом полимера, отмеченным в работе [1]. Однако паряду с полосами непрореагированного ДБТФК в колебательном спектре продуктов пиролиза имеется целый ряд новых интенсивных полос, которые могут быть отнесены к хиноидному циклу с дифторметиленовыми группами в *пара*-положении (табл. 2).

При -180° ИК-спектр ТФК не меняется во времени. В процессе нагревания ТФК до комнатной температуры спектр начинает изменяться: исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний связей C—C в хиноидном цикле ($1540, 760$ и 460 см^{-1}), C=C-валентных колебаний в группе C=C₂ (1706 и 1688 см^{-1}), C—F-валентных колебаний в группе =C₂F (1335 и 1082 см^{-1}). Одновременно появляются и увеличиваются полосы поглощения, характерные для *пара*-замещенных ароматических соединений ($1410, 1018$ и 788 см^{-1}). Таким образом, изменения в ИК-спектре указывают на превращение хиноидной формы в бензольную.

Таблица 2

Инфракрасные спектры исследованных соединений

<chem>BrF2C-C6H5-CF2Br</chem>		<chem>F2C=C6H5-CF2</chem>		$-\left(-\text{F}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CF}_2-\right)_n-$	
$\nu^*, \text{см}^{-1}$	Возможное отнесение	$\nu^*, \text{см}^{-1}$	Возможное отнесение	$\nu^{**}, \text{см}^{-1}$	Возможное отнесение
1415 (с)	{ С–С-валентные колебания ароматического кольца	1706 (оч. с.) 1688 (оч. с.)	{ С=С-валентные колебания в группе $\text{C}=\text{CF}_2$	1440 (ср)	{ С–С-валентные колебания ароматического кольца
1275 (оч. с.)	{ С–F-колебания в группе CF_2	1540 (ср) 1410 (ср)	{ С–С-валентные колебания хиноидного цикла	1262 (ср)	{ С–F-колебания в группе CF_2
1145 (с)		1335 (ср)	{ С–F-валентные колебания в группе $=\text{CF}_2$	1146 (ср)	
1100 (оч. с.)		1082 (с)		1087 (с)	
1065 (оч. с.)					
1055 (оч. с.)					
1018 (с)	{ С–Н-плоскостные деформационные колебания ароматического кольца			1018 (сл.)	{ С–Н-плоскостные деформационные колебания ароматического кольца
908 (оч. с.)	{ С–С-валентные колебания в группе $\text{C}-\text{CF}_2$	795 (оч. с.)	{ С–Н-внеплоскостные деформационные колебания хиноидного цикла	895 (ср.)	{ С–С-валентные колебания в группе $\text{C}-\text{CF}_2$
890 (оч. с.)		784 (с)		788 (с)	{ С–Н-внеплоскостные деформационные колебания ароматического кольца
830 (с)	{ С–Н-внеплоскостные деформационные колебания ароматического кольца	760 (с)	{ С–С-плоскостные деформационные колебания хиноидного цикла		
810 (оч. с.)					
718 (с)					
650 (ср)	{ С–Br-колебания	672 (с)	{ F–С–F-деформационные и мятниковые колебания в группе $=\text{CF}_2$	733 (оч. с.)	{ F–С–F-деформационные колебания в группе $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$
640 (ср)	{ С–С-плоскостные деформационные колебания ароматического кольца	530 (ср)			
444 (ср)	{ С–С–F-деформационные колебания в группе CF_2	460 (ср)	{ С–С-внеплоскостные деформационные колебания хиноидного цикла	478 (с)	{ С–С–F-деформационные колебания в группе CF_2
420 (ср)	{ С–С-внеплоскостные деформационные колебания ароматического кольца				

* На подложке при -180° .** На подложке при 20° .

Спектры ИК-поглощения исходного и конечного продуктов в значительной степени сходны (имеют значительное число общих полос) — это полосы, определяющие *пара*-замещение бензольного кольца (830, 810 и 788 см^{-1}), полосы, ответственные за колебания бензольного кольца (1410, 1018 см^{-1}), полосы, очевидно, связанные с С—С-валентными колебаниями в группе С—CF₂ (890 и 895 см^{-1}), а также полосы, относящиеся к колебаниям в группе CF₂ (1275, 1145, 1100 и 1262, 1146, 1087 см^{-1}). Появление в спектре полимера очень интенсивной полосы 733 см^{-1} , отсутствующей в спектре исходного вещества, может быть приписано очень интенсивному деформационному колебанию F—C—F в группе —F₂C—CF₂— полимера. Таким образом, наличие в спектрах обоих соединений общих полос и отсутствие в спектре полимера полос, характеризующих колебания С—Br, подтверждают, что элементарное звено ПТФК имеет строение —F₂C—C₆H₄—CF₂—.

В работе пиролиз ДБТФК проводили в трубчатой печи, наполненной медной насадкой при 900—950°. При пиролизе в отсутствие насадки выход ТФК (по данным ИК-спектроскопии) значительно уменьшается; при этом повышение температуры до 1000—1050° хотя и приводит к некоторому возрастанию выхода ТФК, однако сопровождается появлением обуглероженных частиц, т. е. более глубоким разложением ДБТФК. Возможно, что медная насадка не только улучшает теплопередачу к пиролизуемому газу, но и катализирует дебромирование ДБТФК.

Таким образом, нами был получен продукт пиролиза ДБТФК — α,α,α' , α' -тетрафтор-*p*-ксилилен, методами низкотемпературной УФ- и ИК-спектроскопии установлена его хиноидная структура и изучено его превращение в поли- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -тетрафтор-*p*-ксилилен.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Chow, W. E. Loeb, C. E. White, J. Appl. Polymer Sci., 13, 2325, 1969.
2. С. Н. Новиков, И. Е. Кардаш, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 292, 1974.
3. А. В. Пебалк, И. Е. Кардаш, Н. В. Козлова, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., А21, 756, 1979.
4. S. A. Fuqua, R. M. Parkhurst, R. M. Silverstein, Tetrahedron, 20, 1625, 1964.
5. M. S. Mathur, N. A. Weir, J. Molec. Struct., 15, 459, 1973.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 468.
7. Фтор и его соединения, т. 2, под ред. Дж. Саймонса, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 431.
8. Assignments for vibrational spectra of 700 Benzene Derivatives, Budapest, 1973.

STUDY OF THE STRUCTURE AND POLYMERIZATION OF $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -TETRAFLUORO-*p*-XYLYLENE BY ELECTRONIC AND IR-SPECTROSCOPY
Pebalk A. V., Kardash I. Ye., Kozlova N. V., Zaitseva Ye. L.,
Kozlov Yu. A., Pravednikov A. N.

Summary

The electronic and vibrational IR-spectra of α,α' -dibromo- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-*p*-xylyl(DBTFX), of a product of high-temperature pyrolysis of DBTFX: $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafluoro-*p*-xylylene (TFX) and of its polymer have been studied. It was shown that TFX has a structure of quinone cycle with difluoromethylene substituents in para-position. At -180° TFX is a stable compound being polymerized at heating with a formation of a polymer of the structure —F₂C—C₆H₄—CF₂—. A usage of copper chips as a die in a pyrolysis zone increases the efficiency of DBTFX decomposition and the yield of TFX.