

УДК 541.64:543.422

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИАРИЛЕНМЕТАЛЛОСУЛЬФИДОВ МЕТОДАМИ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

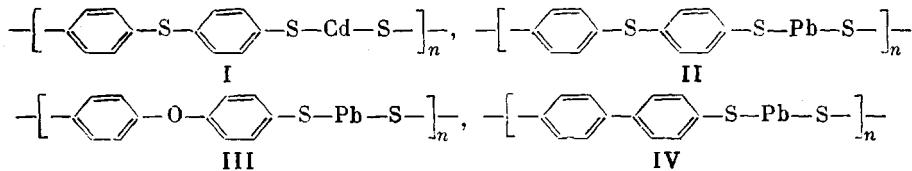
**Шубина Е. С., Эпштейн Л. М., Кравцов Д. Н., Шевлякова Н. П.,  
Неделькин В. И., Грибкова П. Н., Павлова С.С. А., Сергеев В. А.**

Изучены процессы термодеструкции полиариленметаллосульфидов в вакууме и в присутствии кислорода методом ИК-спектроскопии в области  $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . На основании анализа низкочастотных колебательных спектров ( $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) установлено, что термодеструкция начинается с разрыва связи сера — металл. Обсуждены отличия термодеструкции в вакууме и в присутствии кислорода в зависимости от природы металла и наличия в цепи гетероатомного мостика.

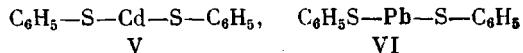
Недавно синтезированы новые термостойкие полиарилены с металло-сульфидными группировками в цепи [1, 2] и изучена кинетика их деструкции в инертной среде [2] и в кислороде [3].

Задача настоящей работы — исследование изменений в структуре полимеров при термодеструкции с помощью колебательных (ИК, КР<sup>1</sup>) спектров в широкой области ( $150\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ). Привлечение низкочастотных колебательных спектров создает возможность получения информации о состоянии связей сера — металл (S—M), их способности к координации [4].

Исследовали следующие полиариленметаллосульфиды:



Измерены их ИК-спектры в вазелиновом масле и таблетках КBr до термообработки, а также после прогревания в вакууме и в присутствии кислорода. Время и температура термообработки варьировались. Для проведения отнесения полос основных колебаний исходных полимеров изучены ИК- и КР-спектры модельных соединений



в твердом состоянии и растворе в пиридине. Анализ полученных результатов с учетом степени деполяризации  $\rho$  линий КР дал возможность выделить симметричные  $\nu_s$  и антисимметричные  $\nu_{as}$  колебания связей S—M в фрагменте SMS ( $200\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ) (табл. 1). Сопоставление с литературными данными по X-чувствительным колебаниям бензольных колец [5] позволило отнести полосы, соответствующие колебаниям различных структурных фрагментов полимеров:  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}\text{C}_6\text{H}_4-$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ),  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{---C}_6\text{H}_4-$  (табл. 2).

В спектрах полимеров I и II в области  $\nu(\text{SM})$  число полос увеличивается по сравнению со спектрами модельных соединений V и VI. Наиболее вероятной причиной этого являются дополнительные межмолекулярные взаимодействия типа SM...X. Это предположение подтверждает

<sup>1</sup> Спектр комбинационного рассеяния.

Таблица 1

Данные колебательных спектров в области 100–500 см<sup>-1</sup> модельных соединений V и VI

ИК *	КР **	КР ***	$\rho$ ****					Отнесение
				ИК *	КР **	КР ***	$\rho$ ****	
$C_6H_5SCdSC_6H_5$				$C_6H_5SPbSC_6H_5$				
475 с	480 сл	—	—	476 с	480 сл	—	—	С участием Ph-S <sup>д</sup>
418 ср	420	420	дп	417 ср	420 ср	420	дп	С участием Ph-S <sup>д</sup>
—	—	—	—	337 с	340 сл	325 ш	дп	$v_{as}(SPb)$
340 ср	340 сл	340	дп	—	—	—	—	$v_{as}(SCd)$
—	—	350	дп	—	—	—	—	$v_{as}(SCd)$
325 ср	310 сл	310 ш	п	—	—	—	—	$v_s(SCd)$
—	—	—	—	264 пл	270 пл	—	—	$v_s(SPb)$
257 с	250 ср	—	—	252 с	250 с	250 ср	п	$v_s(SPb)$
266 с	265 пл	—	—	—	—	—	—	
253 с	—	—	—	221 ср	—	—	—	
188 пл	—	185 с	п	190 с	—	185	п	С участием Ph-S <sup>д</sup> и $\delta(CSM)$
170 с	170 с	—	—	171	170	—	—	С участием Ph-S <sup>д</sup> и $\delta(CSM)$

\* В вазелиновом масле; \*\* в твердом состоянии; \*\*\* в пиридине (с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, пл — плечо, ш — широкая); \*\*\*\* степень деполяризации (п — поляризованная, дп — деполяризованная).

Примечание. д — Х-чувствительные колебания бензольных колец [5].

тот факт, что спектр полимера IV, в котором отсутствует гетероатомный мостик, наиболее близок к спектру модельного соединения VI в области колебаний  $\nu(SM)$  (рис. 1). Дополнительным подтверждением служит расщепление полос в области 410–420 см<sup>-1</sup>, относящихся к X-чувствительным колебаниям Ph-S [5], в спектрах полимеров I и II.

Полосы  $\nu(CO)$  концевых ацетатных групп появляются в ИК-спектре в области 1520–1540 ( $v_{as}$ ) и 1420–1440 см<sup>-1</sup> ( $v_s$ ). Их интенсивность позволяет оценить относительное содержание концевых ацетатных групп в исследуемых полимерах (рис. 2, а). Так, полимер I содержит больше ацетатных групп, чем полимер II. Для свинецсодержащих полимеров число ацетатных групп уменьшается в ряду IV>III>II (рис. 2), что согласуется с результатами хроматографического исследования продуктов деструкции и измерения ММ полимеров [2, 3].

Таким образом, получен набор спектральных характеристик, позволяющий фиксировать структурные изменения, происходящие при термодеструкции, в различных фрагментах макромолекулы.

При прогревании в вакууме до 300° не происходит изменений в спектрах полиариленметаллосульфидов. При температурах выше 300° наблюдается уменьшение и исчезновение полос, связанных с колебаниями концевых ацетатных групп (рис. 2, б). С увеличением температуры выше 350° и (или) времени термообработки постепенно уменьшаются и исчезают полосы  $v_{as}(MS)$ ,  $v_s(MS)$  полимеров (рис. 3). Как видно, при 350° и времени термообработки 20 мин интенсивность полос  $\nu(CdS)$  значительно меньше первоначальной. Отметим, что полосы с участием колебаний  $\nu(PhS)$  (416, 475 и 1080 см<sup>-1</sup>) практически не изменяются. В спектрах появляется более высокочастотное поглощение (1180, 1150 см<sup>-1</sup>), а при дальнейшей термообработке происходит рост фона и уширение полос, связанных с появлением дифенилдисульфидных, дифенилсульфидных и других фрагментов; т. е. в отличие от полифениленсульфидов, для которых термодеструкция начинается с разрыва связи Ph-S [6], в случае полиариленсульфидов металлов сначала происходит разрыв связи M-S. Этим можно объяснить выделение некоторого количества дифенилсульфида при 400°. При более глубоком прогревании в спектрах коксовых остатков наблюдаются появление и рост интенсивности полос, относящихся к колебаниям сульфидов свинца и кадмия (рис. 3).

Таблица 2

**Данные ИК-спектров полимеров I–IV**  
 (Спектры измерены в таблетках КBr и вазелиновом масле, 1600–200 см<sup>-1</sup>)

Данные ИК-спектра *				Отнесение
I	II	III	IV	
1570 ср	1570 ср	1580 ср	1585 ср	$\nu(C-C)$ (ар. кольца)
1470 ср	1465 с	1470 с	1465 с	$\nu(C-C)$ (ар. кольца)
1380 с	1385 ср	1380 ср	1380 ср	$\nu(C-C)$ (ар. кольца)
1005 с	1005 с	1005 с	1005 с	$\alpha(C-C-C)$ (ар. кольца)
805 с	805 с	805 с	805 с	$\delta(CH)$ (ар. кольца)
1540 ср	1520 сл	1520 сл	1520 сл	$\nu_{as}(CO)$ (ац. групп)
1440 ср	1440 сл	1440 сл	1440 сл	$\nu_s(CO)$ (ац. групп)
—	—	1280 с	—	С участием Ph-O
—	—	1245 с	—	С участием Ph-O
—	—	1195 сл	—	С участием Ph-O
—	—	1165 ср	—	С участием Ph-O
1180 сл	1180 сл	—	1145 ср	С участием Ph-S
1150 сл	1150 сл	—	1100 сл	С участием Ph-S
1090 с	1080 с	1080 ср	1085 с	С участием Ph-S
1065 ср	1065 ср	—	—	С участием Ph-S
735 ср	735 ср	715 сл	720 ср	—
545 ср	580 сл	—	610 ср	—
—	550	—	580 ср	—
490 с	485 ср	500 ср	478 ср	С участием Ph-S
—	486 с	—	—	С участием Ph-S
480 ср. ш	412 ср	414 сл	416 ср	С участием Ph-S
—	407 ш	408	—	С участием Ph-S
—	400	—	—	—
356 с. ш	364 ср	361 пл	365 пл	$\nu_{as}(SM)$
354	354 пл	340	348 ср	$\nu_{as}(SM)$
—	340 сл	—	320 пл	$\nu_{as}(SM)$
—	311	317 с	—	$\nu_{as}(SM)$ с участием Ph-O
—	288	—	—	$\nu_{as}(SM)$
312 ср	—	—	—	$\nu_s(SM)$
250 с	248	245 ср	250 ср	$\nu_s(SM)$

\* с — сильная, ср — средняя, сл — слабая, пл — плечо, ш — широкая.

Таким образом, спектральные изменения показывают, что процесс деструкции в вакууме для полиариленсульфидов кадмия и свинца протекает аналогично, что согласуется с результатами кинетических исследований [2, 3].

При термодеструкции в присутствии кислорода для полиариленсульфида кадмия спектральные изменения начинаются при той же температуре, что и в случае деструкции в вакууме, и имеют аналогичный характер. В области ниже 400 см<sup>-1</sup> постепенно исчезают полосы  $\nu(SCd)$  полимера. При более глубокой деструкции в спектре проявляются полосы сульфида кадмия.

В отличие от полиариленсульфида кадмия в спектрах Pb-содержащих полимеров II–IV изменения наблюдаются при температуре на 100° ниже, чем в случае термодеструкции этих соединений в вакууме. Уже при 250° исчезают полосы, относящиеся к  $\nu_s(PbS)$  (~250 см<sup>-1</sup>) и  $\nu_{as}(PbS)$  (~350 см<sup>-1</sup>) и появляются новые, положение которых зависит от структуры полимера (рис. 4). Одновременно возникают полосы 600, 830–900, 1040 см<sup>-1</sup>, которые могут быть связаны с колебаниями S=O (группы O=S=O) (рис. 4). Увеличение температуры до 350° приводит к исчезновению новых полос в низкочастотной области. Это дает основание полагать, что изменения в низкочастотной области, связанные с разрушением фрагмента S-Pb-S, ведут к образованию промежуточных продуктов окисления. Особенности термоокисления полиариленсульфидов свинца фиксировали и при измерениях кинетики, а именно в этом диапазоне температур наблюдается поглощение кислорода до 1 моля на элементарное звено полимера без выделения летучих продуктов деструкции.

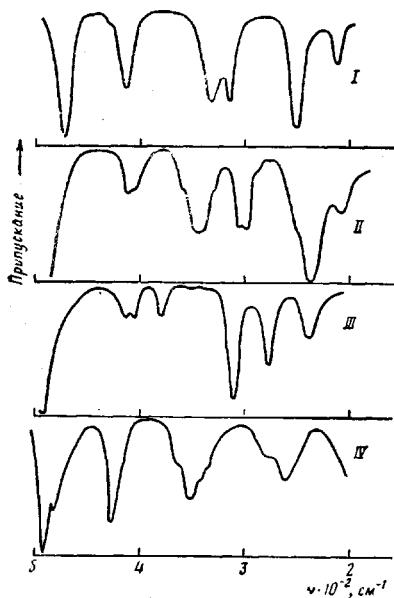


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры полимеров I–IV в вазелиновом масле

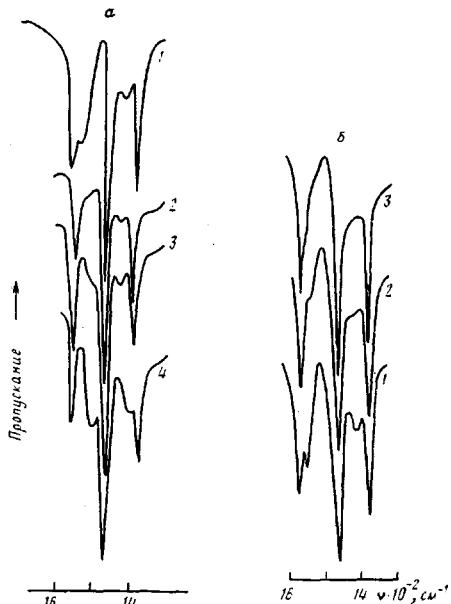


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры полимеров I–IV во фторированном масле: а – полимеры I–IV (1–4); б – полимер I до термообработки (1) и после термообработки в вакууме при 350° в течение 15 мин (2) и 1 ч (3)

Для получения дополнительной информации о строении промежуточного соединения исследовано термоокисление тиофенолята свинца VI. Показано, что спектральные изменения также начинаются с уменьшения полос симметричного и антисимметричного колебаний  $\nu(\text{SPb})$  (250, 337, 320  $\text{cm}^{-1}$  соответственно). Вновь появившиеся низкочастотные полосы (270, 310  $\text{cm}^{-1}$ ) исчезают при более глубоком прогревании (рис. 5). В средней области аналогично с изменениями спектров полимеров появляются полосы 600, 620, 830–900  $\text{cm}^{-1}$ . С ростом температуры увеличивается фон в области 900–1100  $\text{cm}^{-1}$ . В отличие от полимеров при этом происходит выделение летучих продуктов. Анализ их спектров показал, что на первых стадиях термоокисления образуется дифенилдисульфид, т. е. разрыва связей S–Pb не происходит. Лишь при полной деструкции (350°) выделяется дифенилсульфид.

Термоокисление, согласно спектральным данным, происходит через стадию образования несимметричного промежуточного аддукта с кислородом. Об отсутствии симметрии аддукта свидетельствует расщепление полос, относящихся к колебаниям с участием Ph–S 1060  $\text{cm}^{-1}$  и  $\delta(\text{CH})$  бензольных колец в области 670–730  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5). Дополнительным подтверждением является тот факт, что новые полосы в низкочастотной области (дублет 300, 270  $\text{cm}^{-1}$ ) располагаются между  $\nu_{as}(\text{SPb})$  и  $\nu_s(\text{SPb})$ .

Как было сказано ранее, спектры модельного соединения по своей структуре наиболее близки к свинецсодержащему полиариленсульфиду без гетероатомного мостика (IV). Интересно, что их спектральные изменения при окислительной термодеструкции сходны (рис. 4, 5).

На основе полученных результатов с привлечением литературных данных можно сделать некоторые предположения о механизме термоокислительной деструкции полиариленсульфидов свинца и строении промежуточного соединения. Как показано выше, при взаимодействии с кислородом затрагивается одна связь S–Pb фрагмента S–Pb–S полимера. По аналогии с имеющимися в литературе данными об окислении металлоорганических соединений кислородом [7] можно предположить первонаучальное образование комплекса молекулярного кислорода по свободной валентности свинца. Одна из связей ослабляется, и кислород внедряется

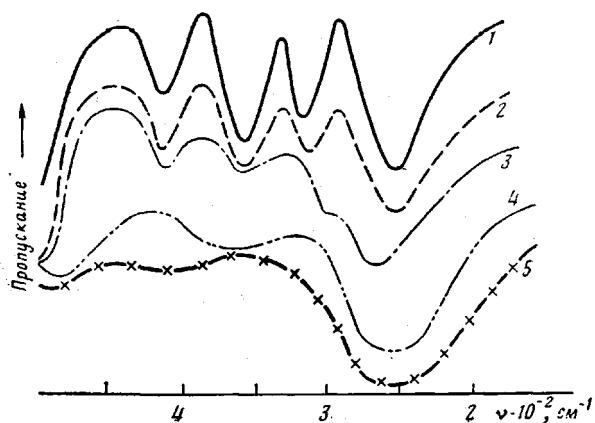
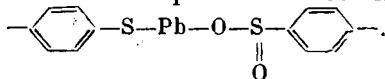


Рис. 3. ИК-спектры в вазелиновом масле полимера I до термообработки (1) и после термообработки в вакууме при  $350^\circ$  в течение 15 (2) и 20 мин (3) и 1 ч (4) и при  $500^\circ$  в течение 1 ч (5)

по связи S—Pb с образованием перекисного фрагмента  $\text{SPbOOSC}_6\text{H}_5$ , который является источником свободных радикалов. Это подтверждается появлением кислородсодержащих радикалов в спектре ЭПР раствора при фотолизе (при  $25^\circ$ ) модельного соединения. Промежуточное соединение, спектр которого мы фиксировали после прогревания при  $250^\circ$  и поглощении 1 моля кислорода на элементарное звено полимера, должно содержать продукты окисления серы и иметь по аналогии с модельным соединением несимметричное строение. Таким несимметричным соединением не может быть производное сульфеновой кислоты, так как для его образования нужно лишь 0,5 моля кислорода.

Промежуточное соединение не содержит групп  $\text{SO}_2$ , так как в спектре не проявляются полосы выше  $1100 \text{ см}^{-1}$  [8]. Исходя из этого, мы предположили образование несимметричных фрагментов следующего строения:



Для подтверждения этого в качестве моделей получена соль сульфиевой кислоты  $\text{Pb(OSPh)}_2$  и предпринята попытка синтеза несимметричной

соли  $\text{PhSPbOSPh}_2$ . Согласно дебаеграммам и ИК-спектрам, последняя представляет собой смесь несимметричного соединения с продуктами симметризации. К колебаниям  $\nu_{as}$  и  $\nu_s(\text{SO})$  отнесены очень интенсивные полосы: 985 и  $930-935 \text{ см}^{-1}$ , близкие по положению к приведенным в литературе для других сульфинатов ( $\text{PhHgOSR}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SnOSR}$  [8] и  $\text{R}_2\text{Pb(OSPh)}_2$  [9]).

В спектрах синтезированных моделей, содержащих фрагмент  $\text{PbOSPh}_2$ ,

кроме полос 985 и  $935 \text{ см}^{-1}$  имеются следующие полосы поглощения, отсутствующие в соединениях с фрагментом S—Pb—S: 580—600, 437, 370, 310  $\text{cm}^{-1}$ .

Как видно из рис. 4, в спектре полимера IV при температурах, соответствующих появлению промежуточных соединений, наблюдаются новые полосы именно в этих областях, что подтверждает наше предположение. Наличие гетероатомного мостика в цепи полимеров II и III, определяющее возможность дополнительных взаимодействий, приводит к иному характеру поглощения в низкочастотной области. Однако появление полос

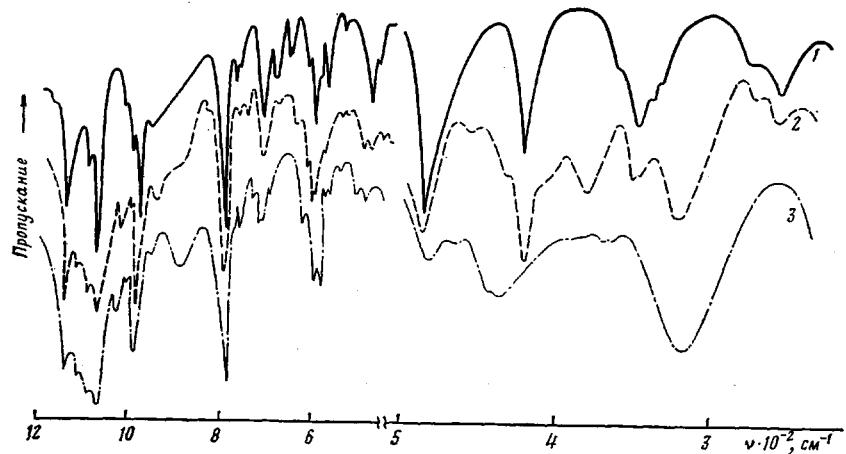


Рис. 4. ИК-спектры полимера IV в вазелиновом масле до термообработки (1) и после термоокисления при  $250^{\circ}$  в течение 30 мин (2) и 1 ч (3)

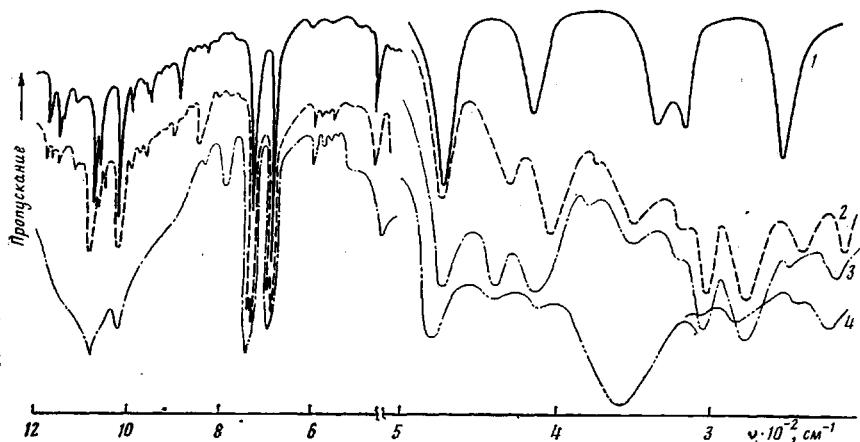


Рис. 5. ИК-спектры  $C_6H_5SPbSC_6H_5$  в вазелиновом масле до термообработки (1) и после термоокисления при  $200^{\circ}$  15 мин (2), при  $250^{\circ}$  15 мин (3) и 1 ч (4)

.840–900, 580–600  $\text{cm}^{-1}$  позволяет полагать, что и для этих полимеров окисление идет с образованием фрагментов .

Таким образом, исследование ИК-спектров в области  $200$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$  полиарилленметаллосульфидов и модельных соединений позволило установить направление процессов термодеструкции в зависимости от природы металла и наличия в цепи гетероатомных мостиков. В отличие от полифенилсульфидов деструкция в полиарилленметаллосульфидах начинается с разрыва связи S–M, а не Ph–S. В присутствии кислорода полимеры свинца II–IV интенсивно окисляются, наиболее вероятно, с образованием несимметричных сульфиновых производных.

ИК-спектры измеряли на приборах «Bruker IFS-113V» и «Specord IR-75» в вазелиновом, фторированных маслах и таблетках КBr. Спектры КР в твердом состоянии и растворе пиридина измерялись на приборе «Ramanog».

Тиофенолят свинца получен аналогично [10] из 4,90 г (0,045 моля) свежеперегнанного тиофенола и 7,58 (0,02 моля)  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ . Выход 8,13 г (95,5% от теоретического), т. пл.  $194$ – $195^{\circ}$  (литературные данные  $195$ – $196^{\circ}$  [10]).

Найдено, %: C 33,86; H 2,31; Pb 48,68.  $C_{12}H_{10}S_2Pb$ . Вычислено, %: C 33,87; H 2,35; Pb 48,73. Рентгенограмма содержит три основных пика с максимумами  $2\theta = 6,3$ ; 13,04 и  $19,5^{\circ}$ .

**Синтез бензолсульфината свинца.** К раствору 1,42 г (0,01 моля) бензолсульфиновой кислоты в 100 мл этанола добавляли при перемешивании в токе аргона горячий раствор 1,90 г (0,005 моля)  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  и перемешивали смесь при ки-

пячении с обратным холодильником в течение 10 мин. Не охлаждая реакционной смеси, белый осадок бензолсульфината свинца отфильтровывали, кипятили с 500 мл этанола и сушили при 150° в вакууме 10<sup>-1</sup> мм рт. ст. Выход 1,94 г (79,5% от теоретического). Продукт не плавится при нагревании до 360°. Найдено, %: С 28,34; Н 2,00; Pb 42,45. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Pb. Вычислено, %: С 29,45; Н 2,04; Pb 42,33. Рентгенограмма содержит три основных пика с максимумами 2θ=6,0, 14 и 17,8°.

Синтез несимметричного тиофенолята (бензолсульфината) свинца. К раствору 0,55 г (0,005 моля) тиофенола и 0,71 г (0,005 моля) PhSO<sub>2</sub>H в 600 мл этанола при интенсивном перемешивании и кипячении в токе аргона добавляли по каплям горячий раствор 1,90 г (0,005 моля) Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в 350 мл этанола. Обработку осадка проводили аналогично синтезу бензолсульфината свинца. Выход светло-желтого продукта 1,91 г (83,8% от теоретического).

Найдено, %: С 30,68; Н 2,16; Pb 44,50. C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Pb. Вычислено, %: С 31,51; Н 2,19; Pb 45,30. Рентгенограмма этого продукта содержит пики, характерные для тиофенолята и бензолсульфината свинца, а также два дополнительных пика с 2θ=12,5 и 18,7°, относящиеся, вероятно, к синтезируемому соединению. Однако выделить его в чистом виде не удалось.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Гавалян В. Б., Журавлева И. В., Павлова С. А. А. с. 722155 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 30, с. 296.
2. Сергеев В. А., Неделькин В. И., Павлова С. А., Журавлева И. В., Шевлякова Н. Б. Acta Polymerica, 1984, v. 35, № 4, p. 286.
3. Шевлякова Н. Б., Серенкова И. А., Журавлева И. В., Неделькин В. И., Сергеев В. А., Шляпников Ю. Н. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 5, с. 395.
4. Эпштейн Л. М., Шубина Е. С., Рогалина Е. М., Кравцов Д. Н., Казицына Л. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, № 9, с. 2042.
5. Родионов А. Н. Успехи химии, 1973, т. 42, № 12, с. 2152.
6. Гавалян В. Б., Журавлева И. В., Павлова С. А., Сергеев В. А., Неделькин В. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2121.
7. Бучаченко А. А. Комплексы радикалов и молекулярного кислорода с органическими молекулами. М.: Наука, 1984, с. 146.
8. Pollick P. J., Bibler J. P., Wolcick A. J. Organometall. Chem., 1969, v. 16, № 1, p. 201.
9. Huber F., Padberg F. J. Z. anorgan. und allgem. Chem., 1967, B. 351, № 1, S. 1.
10. Shaw R. A., Woods M. J. Chem. Soc. A, 1971, № 10, p. 159.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

Поступила в редакцию  
23.V.1985

## STUDY OF THERMAL DEGRADATION OF POLYARYLENE METALOSULFIDES BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY METHODS

Shubina Ye. S., Epshtain L. M., Kravtsov D. N., Shevlyakova N. P.,  
Nedel'kin V. I., Gribkova P. N., Pavlova S.-S. A., Sergeev V. A.

### Summary

Thermal degradation of polyarylene metalosulfides in vacuum and in the presence of oxygen has been studied by vibrational IR-spectroscopy method in the 150-4000 cm<sup>-1</sup> region. The analysis of low-frequency vibrational spectra shows that thermal degradation begins with the sulfur-metal bond rupture. The differences for the process in vacuum and in the presence of oxygen, the effect of metal nature and the heteroatom bridge in the chain are discussed.