

СТРУКТУРА

УДК 541.64:539.199:543.422.4

© 1992 г. В. Ф. Груздева, Г. Н. Бондаренко, Н. И. Прокофьева,
Л. А. Грибов

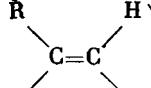
**ИДЕНТИФИКАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ КОНФОРМЕРОВ
ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА МЕТОДАМИ
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Проведен полный расчет колебательных спектров (частот и интенсивностей полос поглощения ИК-спектров) *цис-цис-* и *цис-транс*-конформаций полифенилацетиlena. Для полифенилацетиlena, полученного на сульфоксидном комплексе NdCl_3 с дигибутилалюминийхлоридом зарегистрирован ИК-спектр и установлено, что он представляет собой смесь *цис-транс*- и *цис-цис*-конформаций. Обсуждаются полосы поглощения ИК-спектра полифенилацетиlena, пригодные для идентификации четырех возможных конформаций полимера.

Интерес к изучению структуры полифенилацетиlena (ПФА), одного из наиболее распространенных органических полупроводниковых материалов, не ослабевает и в последние годы [1, 2]. Большинство авторов склоняются к тому, что наиболее информативными для этих целей являются методы колебательной спектроскопии. Проведенный в работе [2] теоретический анализ двух конформаций *транс*-изомера ПФА (I и III) позволил выделить области спектра, чувствительные к конформационным особенностям полимера.

В настоящей работе предлагается полная интерпретация колебательных спектров всех четырех возможных структур ПФА (рис. 1).

Расчет колебательных спектров модельных фрагментов ПФА проводили на ЭВМ ЕС 1060 по программам [3]. При расчетах структуры II использовали спиральную модель с углом $\theta=30^\circ$, структуры IV — с углом $\theta=45^\circ$ и тремя мономерными звеньями на виток, где θ — угол вывода из компланарности [4]. Угол θ показывает, что в

ПФА структурные элементы цепи (мономерные звенья ) расположены

некомпланарно — повернуты на угол θ вокруг простой связи C—C скелета полимера вследствие проявления вращательных степеней свободы. Структура минимального повторяющегося фрагмента — *цис*-сегмента с длинами связей и величинами валентных углов, используемых при расчетах — приведены на рис. 2.

Что касается структур I и III, то полная информация о них приведена в работе [2].

Минимально возможное транслируемое звено, которое было использовано в расчетах, содержит два *цис*-сегмента для структуры II и три *цис*-сегмента для структуры IV (рис. 1). Колебательные спектры структур II и IV рассчитывали с тем же силовым полем, которое было использовано при расчетах структур I и III [2]. Для

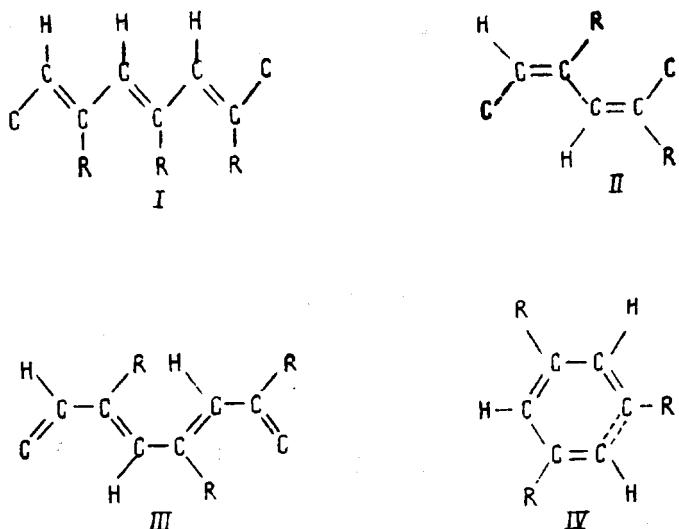


Рис. 1. Структуры четырех устойчивых изомеров ПФА: I – транс-транс, II – цис-транс, III – транс-цис, IV – цис-цис ($R=C_6H_5$). Для структур II и IV изображены минимально возможные транслируемые звенья, используемые в расчетах

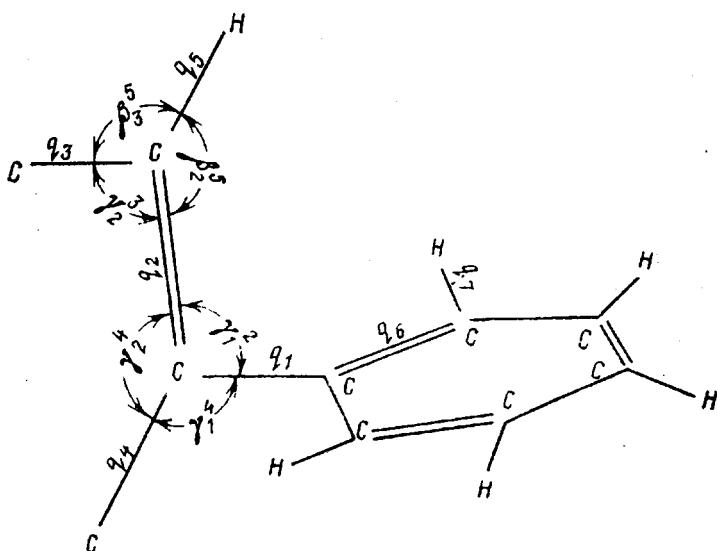


Рис. 2. Структура цис-сегмента с геометрическими параметрами (длины связей в нм, углы в градусах): $q_1=0,1504$, $q_2=0,1368$, $q_3=q_4=0,1462$, $q_5=q_7=0,1089$, $q_6=0,1400$, $\beta_2^3=\gamma_1^2=118$, $\gamma_2^3=\gamma_2^4=125,9$, $\beta_3^5=\gamma_1^4=116,1$

расчета абсолютных интенсивностей были использованы электрооптические параметры полиенов [5], одинаковые для обеих цис-структур. Частотные ветви рассчитывали для числа звеньев полимерной цепи $N=60$ с параметром S , пробегающим значения от 1 до N [6]. Абсолютные интенсивности определяли при $N=10$ для обеих конформаций II и IV. Для структуры II при $N=60$ были получены практически те же результаты, что и при $N=10$. Для структуры IV аналогичный расчет (при $N=60$) произведен не был из-за громоздкости транслируемого звена (160 степеней свободы). Экспериментальный спектр ПФА, полученного на катализитической системе: сульфоксидный комплекс $NdCl_3$ – дизобутилалюминий хлорид приведен в табл. 1. Образец оранжевого цвета порошка ПФА, тщательно отмытого от следов катализатора и

высушеннего в вакууме, растирали с порошком бромистого калия и прессовали в виде таблетки.

Регистрацию ИК-спектра проводили в области 400–4000 см⁻¹ на приборе «Spectord M-80» фирмы «Karl Zeis».

На рис. 3 приведены частотные ветви, полученные в результате расчета колебательных спектров структур I–IV с одинаковым силовым полем для всех конформаций. Колебания, локализованные внутри фенильного кольца, дают частотные ветви, одинаковые для всех конформаций ПФА, которые представляют собой прямые, параллельные оси ординат. Частотные ветви, основной вклад в которые дают колебания в окружении двойной связи скелета полимера, сильно изогнуты, что свидетельствует о взаимодействии этих колебаний в соседних звеньях полимерной цепи. Штриховыми линиями выделены частотные ветви, отвечающие неплоским колебаниям в окружении связи С=С полимера, штрихпунктирными – частотные ветви, основной вклад в которые дают колебания углов С=С–С, С=С–Н полимерной цепи. Эти ветви сильно различаются по своему положению для различных структур. Поэтому полагаем, что именно эти колебательные частоты могут быть использованы для конформационного анализа структур I–IV ПФА.

В табл. 1 представлены рассчитанные частоты ПФА для структур II и IV, их интенсивности, отнесение, полученное из анализа форм колебаний, а также сравнение рассчитанных частот с экспериментальными спектрами ПФА, полученного на Nd-содержащей каталитической системе, и со спектром ПФА, который по данным работы [7], имеет *цикло-транс*-конформацию. В скобках указаны значения частот и интенсивностей во втором максимуме, обусловленном спиральной структурой полимерной цепи.

В табл. 2 приведены наиболее важные для конформационного анализа ПФА частоты, интенсивности, отнесение для структур I и III, полученные из расчета с использованием вдвое большего транслируемого звена по сравнению с работой [2]. Использование транслируемого звена вдвое большего размера привело к расщеплению частот, обусловленных колебаниями скелета полимерной цепи, на две компоненты для структур I–III и на три компоненты – для структуры IV. Что касается частот, относящихся к колебаниям связей и углов в фенильном кольце, то они не испытывают расщепления и практически совпадают для всех четырех конформаций. Рассчитанные для них интегральные интенсивности хорошо согласуются с интенсивностями экспериментальных полос (табл. 1, рис. 4). Чтобы не приводить все громоздкие результаты вычислений, и для удобства сравнивая с аналогичными расчетами для *транс*-структур ПФА [2], в табл. 1 и 2 сохранена та же нумерация частот, что и в табл. 2 работы [2], причем под соответствующим номером записывается дублет для структур I–III и триплет для структуры IV, если разница между компонентами дублета или триплета превышает 10 см⁻¹. Кроме этого, в табл. 1 опущена длинноволновая область спектра до 640 см⁻¹, которая обычно не приводится в экспериментальных спектрах.

Детальное сопоставление рассчитанных спектров структур II и IV позволяет сделать вывод о том, что ИК-спектры этих структур очень близки, о небольших различиях будет сказано ниже.

В области 600–700 см⁻¹ для обеих структур должны наблюдаться две полосы средней интенсивности ~625 см⁻¹, 640–656 см⁻¹, связанные с неплоскими колебаниями в окружении связи С=С скелета полимера. Область 700–800 см⁻¹, очень важная для конформационного анализа *транс*- и *цикло-транс*-структур ПФА, содержит три полосы: очень сильную 704–706 см⁻¹ (частота 11), относящуюся к неплоским деформационным колебаниям фенильного кольца и две смешанные по форме (частота 13): 731, 756 см⁻¹.

Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот ПФА и их отнесение

Таблица 1

| Обозначение частоты | Частота, см ⁻¹ | Интенсивность | Частота, см ⁻¹ | Интенсивность | Экспериментальный спектр | | Отнесение |
|------------------------|------------------------------|------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| | | | | | чис-ПФА (по данным работы [17]) | ПФА, полученного на NdCl ₃ | |
| | структура II (чис-транс) | | структура IV (чис-чис) | | | | |
| 8 | 625(623) 669(656) | 0,5(0,05) 0,03(0,1) | 614(625) 647(640) | 0,02(0,18) 0,002(0,4) | 660 сл | 650 сл | $\rho \left(\begin{array}{c} =\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \backslash \\ \text{C} \end{array} \right), \delta_{\parallel} (\text{Ph})$ |
| 11 | 704(704) | 11,2(16,4) | 706(706) | 18,9(33) | 700 о. с | 695 о. с | $\rho, \chi (\text{Ph})$ |
| 12 | 714(726) 793(789) | 14,5(2) 5,2(1) | 721(732) 775(758) 794(814) | 0,4(3,0) 0,95(1,0) 0,06(0,4) | 780 сл | | $\rho \left(\begin{array}{c} =\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right), \delta_{\parallel} (\text{C}-\text{C}-\text{C})$ |
| 13 | 731(736) 747(756) | 4,7(0,4) 0,6(6,7) | 742(740) 744(750) 746(759) | 4,2(8,9) 6,0(1,2) 0,5(4,7) | 740 о. с 760 о. с | 736 о. с 760 о. с | $\rho, \chi (\text{Ph}), \delta (\text{Ph})$ $\rho \left(\begin{array}{c} =\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right)$ |
| 14 | 806(824) 866(853) | 0,01(0,5) 0,02(0,5) | 802(818) 822(830) 854(849) | 0,7(1,7) 0,2(0,09) 0,3(0,2) | 830 сп 880 сп | 840 сп 870 сп | $\rho \left(\begin{array}{c} =\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right), \rho \left(\begin{array}{c} =\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{R} \end{array} \right)$ |
| 15 | 845(845) | 0(0) | 845(845) | 0,08(0) | | | $\rho (\text{Ph})$ |
| 16 | 908(908) | 1,2(0,9) | 906(906) | 1,1(1,6) | 915 сп | 916 сп | $\rho (\text{Ph})$ |
| 17 | 966(966) | 0(0) | 966(966) | 0(0,2) | 960 сл | 968 сп | $\rho, \chi (\text{Ph})$ |
| 18 | 980(980) | 0,03 | 980(980) | 0,01(0,3) | 980 сл | 970 сл | $\rho, \chi (\text{Ph})$ |
| 19 | 919(963) 1122(1132) | 1(0,3) 0,02(0,08) | 1072(964) 1082(1121) | 0,006(1,7) 0,4(0,3) 0,03(0,009) | 1100–1120 о. шир | | $\delta_{\parallel} (\text{C}=\text{C}-\text{C}), \nu (\text{C}-\text{C}),$ $\rho \left(\begin{array}{c} =\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array} \right)$ |
| 20 | 999(999) | 0,1 | 994(994) | 0,04(0,1) | 1000 сл | 1000 сл | $\delta_{\parallel} (\text{Ph})$ |
| 21 | 1022(1132) | 1,5(3,5) | 1022(1028) | 3,3(1,8) | 1020 сп | 1030 сп | $\delta_{\parallel} (\text{Ph})$ |
| 22 | 1058(1058) | 0,2(2,2) | 1054(1058) | 0,1(2,9) | 1070 сп | 1072 сп | $\delta_{\parallel} (\text{Ph})$ |
| 23 | 1154(1154) | 0(0) | 1154(1154) | 0,004(0,06) | 1150 сп | 1160 сп | $\delta_{\parallel} (\text{Ph})$ |
| 24 | 1181(1181) | 0,24(0,6) | 1182(1180) | 0,5(0,3) | 1180 сп | 1180 сп | $\delta_{\parallel} (\text{Ph})$ |

Таблица 1 (продолжение)

| Обозначение частоты | Частота, см^{-1} | Интенсивность | Частота, см^{-1} | Интенсивность | Экспериментальный спектр | | Отнесение |
|---------------------|-------------------------------|---------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|
| | | | | | цис-ПФА (по данным работы [17]) | ПФА, полученного на NdCl_3 | |
| | структурата II (цис-транс) | | структурата IV (цис-цис) | | цис-ПФА (по данным работы [17]) | ПФА, полученного на NdCl_3 | |
| 25 | 1255(1257) | 0,02(0,8) | 1238(1248) | 0(1,8) | 1260 ср 1280 сл | 1230–1250 шир | δ_{\parallel} (C—C—H, C=C—H) |
| | 1276(1270) | 0,7(2,6) | 1263(1267) 1279(1279) | 2,8(0,7) 0(0,2) | | 1270–1290 шир | $\nu_{\text{C}-\text{C}}$, δ_{\parallel} (Ph) |
| 26 | 1300(1300) | 0,09(2,6) | 1307(1307) | 0,07(0,05) | 1300 о. сл | | δ_{\parallel} (Ph), $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph) |
| 27 | 1322(1322) | 0,001(0,006) | 1322(1322) | 0(0,004) | | 1384–1394 т. сл | δ_{\parallel} (C=C—C, C—CH) |
| 28 | 1365(1339) | 0,3(0,2) | 1347(1356) | 0(0,2) | 1420 | 1414 сл | δ_{\parallel} (Ph), $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph) |
| | 1461(1425) | 0,05(0,9) | 1414(1369) 1416(1452) | 1,4(0,1) 0,05(1,2) | | 1442 сл 1486 сл | δ_{\parallel} (Ph) |
| 29 | 1438(1438) | 0,3(4,1) | 1427(1438) | 2(4,6) | 1440 ср | 1445 ср | δ_{\parallel} (Ph) |
| 30 | 1505(1508) | 3(6,4) | 1500(1508) | 5,5(7,4) | 1500 ср | 1508 ср | δ_{\parallel} (Ph), $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph) |
| 31 | 1599(1599) | 0,01(0,1) | 1599(1594) | 0,1(0,1) | 1550 сл 1580 сл | 1524 сл | $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph), δ_{\parallel} (Ph) |
| | 1528(1530) | 1,3(1,9) | 1490(1548) | 0,4(0,3) | | 1548 сл | $\nu_{\text{C}-\text{C}, \text{C}=\text{C}}$ |
| | 1588(1580) | 0,001(0,009) | 1591(1560) 1608(1602) | 0,1(0,8) 0,2(0,03) | | 1572 сл 1582 сл | δ_{\parallel} (C—CH, C=CH) δ_{\parallel} (Ph) |
| 33 | 1624(1624) | 0,4(0,3) | 1624(1621) | 1(0,3) | 1620 | 1600 ср | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$, δ_{\parallel} (C—CH, C=CH) |
| | 1640(1635) | 0,9(1,4) | 1632(1627) 1686(1638) | 0,9(1,3) 0,3(0,04) | | 1652 ср 1684 сл | $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ (Ph), δ_{\parallel} (Ph) |
| | | | | | | | |
| 34 | 3027(3027) | 0,9(3,1) | 3025(3025) | 2,3(2,5) | 3020 ср | 2940 ср | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ |
| 35 | 3055(3055) | 0(0) | 3055(3055) | 0,01(0,02) | | | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ph) |
| 36 | 3056(3056) | 0,02(0,04) | 3056(3056) | 0,01(0,4) | | | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ph) |
| 37 | 3060(3060) | 2,6(6,6) | 3060(3060) | 4,9(6,5) | 3060 сл | 3040 сл | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ph) |
| 38 | 3063(3063) | 0,9(1,4) | 3063(3063) | 4,4(12,2) | 3060 сл | 3060 сл | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ph) |
| 39 | 3070(3070) | 0,5(1,3) | 3070(3070) | 1,4(1,2) | | 3070 | $\nu_{\text{C}-\text{H}}$ (Ph) |

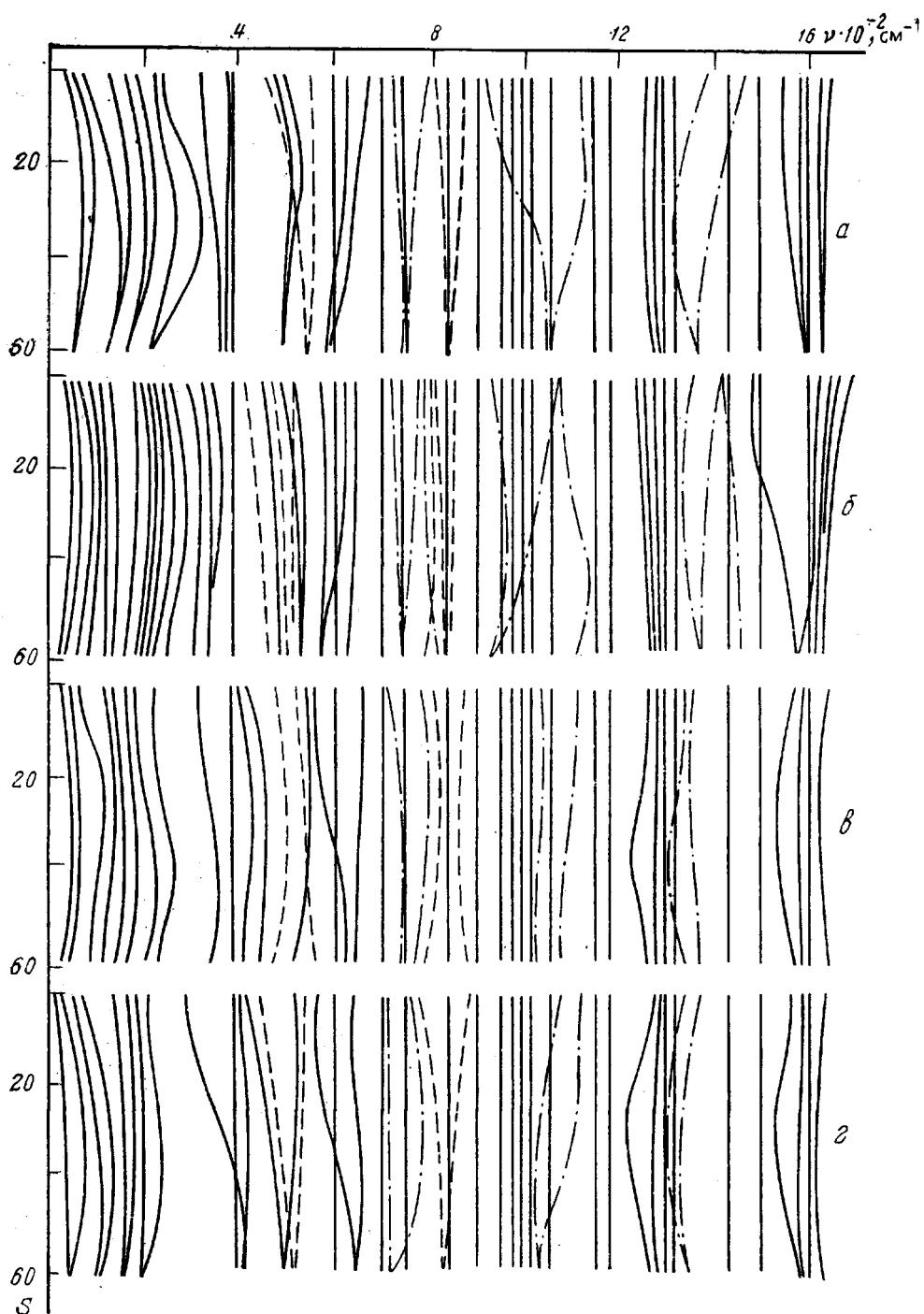


Рис. 3. Рассчитанные частотные ветви ПФА: *а* – цис-транс, *б* – цис-цис, *в* – транс-цис, *г* – транс-транс-конформации. Штриховой и штрихпунктирной линиями выделены частотные ветви, чувствительные к конформационным особенностям полимерной цепи

Таблица 2

Полосы ИК-спектра ПФА, пригодные для конформационного анализа

| ν (см ⁻¹) | Транс-ПФА | | Цис-ПФА | |
|---------------------------|---------------|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| | транс-транс I | транс-цис III | цис-транс II | цис-цис IV |
| 600–700 | 648 (сл) | 619 (сл); 672 (сл) | 625 (сл) | 625 (сл) 840 (сл) |
| | 708 с | 708–717 с. шир | 704–714 с. шир | 706 с |
| | 750–760 (ср) | 757–767 (ср) 796 сл | 731 ср. 756 ср 793 ср | 740 ср 759 ср |
| 700–800 | 887 (сл) | 810 сл. 870 ср. | 824 сл. 853 сл 1425 сл | 848 сл 854 сл 1414 сл |
| | — | — | — | 1452 сл |
| | — | — | — | 1686 сл |
| 800–900 | — | — | — | — |
| | — | — | — | — |
| | — | — | — | — |

для структуры II и 740–759 см⁻¹ для структуры IV, которые хорошо совпадают с экспериментальными (табл. 1). Что касается частоты 714 см⁻¹ (частота 12), то она имеет очень высокую интенсивность для смешанных конфигураций *цис-транс* II и *транс-цис* III; для структуры *цис-цис* IV и *транс-транс* I ее интенсивность пренебрежимо мала по сравнению с соседними частотами 11 и 13. Вторая компонента дублета 12 имеет заметную интенсивность для структуры II (~790 см⁻¹) и должна отсутствовать в спектре структуры IV из-за пренебрежимо малой интенсивности. По-видимому, это может быть использовано для идентификации *цис*-структур трансоидной и цисоидной конформаций.

Область спектра от 800 до 900 см⁻¹, согласно расчетам для обеих конформаций, содержит две частоты 820, 853 см⁻¹ (частота 14), связанные с неплоскими колебаниями при двойной связи скелета полимера. На экспериментальных спектрах (табл. 1) также наблюдаются две полосы поглощения при ~830 см⁻¹ и 880 см⁻¹.

Колебания углов C=C–C скелета полимерной цепи (частота 19) также для обеих структур дают три слабые частоты (919, 963, 1130) для структуры II и (940, 964, 1121) для структуры IV, которые видны на экспериментальных спектрах.

Детальный анализ колебательных спектров всех четырех конформаций ПФА подтверждает отмеченную в работе [2] непричастность полосы 922 см⁻¹ к специфике *транс-цис*-конформации, как это указывалось в работе [8]. Эта полоса, наблюдаемая в работе [7] при 915 см⁻¹ и нами при 916 см⁻¹, соответствующая теоретической частоте 16, присутствует во всех четырех конформациях и относится исключительно к колебаниям фенильного кольца.

Плоские колебания углов C–C–H и C=C–H скелета полимера (частота 25) дают для обеих конформаций II и IV в области 1250–1270 см⁻¹ несколько слабых полос, которые наблюдаются в экспериментальных спектрах. Это подтверждает наш вывод [2], что полоса 1265 см⁻¹ не специфична для *транс*-структур ПФА, как указывалось в работе [8].

Смешанные колебания углов C=C–H, C–C–H, C=C–C полимерной цепи (частота 28) дают ряд слабых частот в области 1340–1370 см⁻¹; на экспериментальных спектрах отчетливо видны широкие слабые полосы в этой области. Для *транс*-структур (табл. 2) эти частоты также присутствуют (частота 28).

Однако для идентификации *цис*- и *транс*-структур ПФА могут быть использованы вторая и третья компонента сильно расщепленной частоты 28 *цис*-структур, которая дает полосу малой интенсивности для *цис*-структур II и IV и полностью отсутствует в спектрах *транс*-структур I.

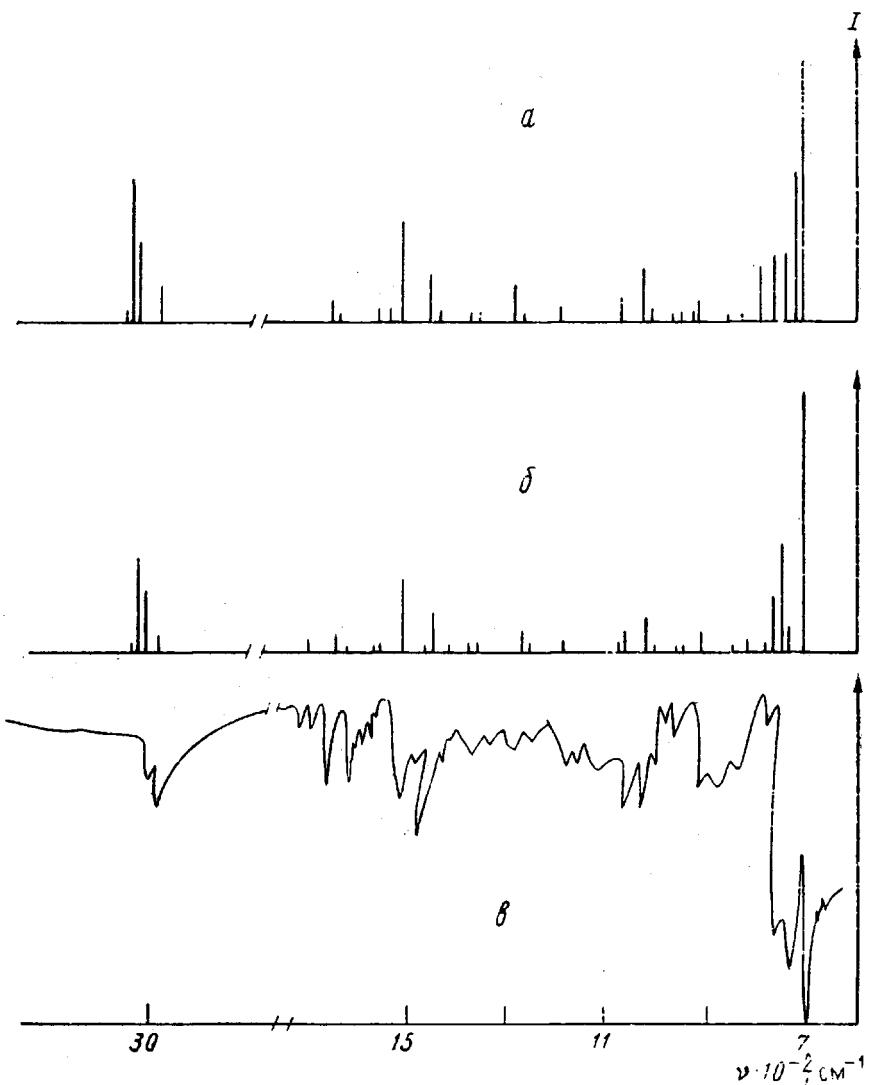


Рис. 4. Колебательные спектры *цис*-ПФА: *цис*-транс (а); *цис*-*цис* (б). Показан также экспериментальный спектр ПФА (в), полученного на NdCl_3 в ИНХС АН СССР

и III. Она должна наблюдаться непосредственно перед сильной полосой 1440 см^{-1} (частота 29), обусловленной колебаниями фенильного кольца. По-видимому, ее имеют в виду авторы работы [7], называя слабую полосу при 1380 см^{-1} как специфическую для *цис*-структур.

В спектре *цис*-*цис*-структуры IV должна наблюдаться самая коротковолновая компонента триплета 28 (1452 см^{-1}), в то время как интенсивность этой же частоты для *цис*-транс-конформации II (1462 см^{-1}) значительно мала, а более интенсивная частота второго максимума (1425 см^{-1}) сдвинута в длинноволновую область. Таким образом, наблюдавшаяся в спектре ПФА, полученного на неодимовой системе, полоса 1456 см^{-1} может служить указанием на наличие *цис*-*цис*-конформации в данном полимере.

Смешанные между собой по формам валентные колебания $\nu_{\text{C-C}}$ полимерной цепи и $\nu_{\text{C-C}}$ фенильного кольца (частоты 32 и 33) для обеих кон-

формаций II и IV дают сильную полосу в области 1630 см^{-1} и несколько слабых полос между 1500 и 1640 см^{-1} , отчетливо видных в экспериментальных спектрах (табл. 1). Только для цис-цис-конформации должна присутствовать полоса 1686 см^{-1} , что, по-видимому, также может быть использовано для идентификации структур II и IV ПФА.

Таким образом, конформационные особенности цис-транс- и цис-цис-структур ПФА сводятся к следующему.

1. Цис-транс-структура должна иметь слабую полосу 793 см^{-1} , для цис-цис-структуры ее интенсивность ничтожно мала.

2. Слабая полоса 1452 см^{-1} , лежащая между двумя интенсивными полосами 1438 и 1505 см^{-1} , относящимися к ароматическому кольцу, присущи только цис-цис-структуре, для цис-транс-структуры интенсивность полосы в этой области ничтожно мала.

3. В ИК-спектре цис-цис-структуры должна быть полоса в области 1686 см^{-1} , в спектре цис-транс-структуры эта полоса отсутствует.

4. Наиболее интенсивная полоса в спектре ПФА при 704 см^{-1} , относящаяся к неплоским деформационным колебаниям в монозамещенном фенильном кольце, должна быть острой в цис-цис-конформации и в значительной степени уширяться или расщепляться для цис-транс-конформации, поскольку только для смешанных структур II и III характерна высокая интенсивность полосы 714 см^{-1} .

Все отмеченные признаки наличия цис-транс- и цис-цис-структур были найдены нами в экспериментальном спектре ПФА, полученном на катализаторе, содержащем соли неодима, а также в спектрах ПФА, приведенных в работе [7].

Итак, полная интерпретация частот и интенсивностей ИК-спектров четырех конформеров ПФА позволяет дать рекомендации для конформационного анализа ПФА по данным ИК-спектроскопии, которые сведены в табл. 2. Признаком наличия цис-структур (II, IV) в полимере является присутствие в ИК-спектрах полос в области $730\text{--}740 \text{ см}^{-1}$ и $1414\text{--}1425 \text{ см}^{-1}$, которые отсутствуют в полимерах транс-структур (I, III). Идентификация конформаций для цис-структур приведена выше, а для определения транс-транс-конформации предлагаем использовать три отличительные особенности только этого конформера. Наличие только одной полосы $\sim 648 \text{ см}^{-1}$ в области $600\text{--}700 \text{ см}^{-1}$, все остальные конформации имеют в этой области не менее двух полос.

В области $800\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ также только эта конформация I имеет одну полосу 887 см^{-1} , в то время как другие конформации имеют два максимума поглощения в этой области. Кроме того, интенсивная полоса $\sim 700 \text{ см}^{-1}$, как уже указывалось выше, для транс-транс-конформации должна быть острой без признаков расщепления.

Большинство предлагаемых нами частот колебательного спектра, пригодных для конформационного анализа, по формам колебаний не смешиваются с колебаниями фенильного кольца и поэтому могут быть применимы для идентификации конформаций любых полисопряженных систем, имеющих заместитель при двойной связи полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чаусер М. Т., Кольцова Л. С., Владимиров Л. В., Урман Я. Т., Алексеева Л. Т., Зайченко Н. Л., Олейник Э. Ф., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1465.
- Груздева В. Ф., Бондаренко Г. Н., Прокофьевна Н. И., Грибов Л. А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 748.
- Грибов Л. А., Дементьева В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981.
- Берлин А. А., Черкашин М. И. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 10. С. 2208.

5. Rackovic G., Stepanyan S. A., Gribov L. A. // J. Molec. Struc. 1982. V. 90. P. 363.
6. Грибов Л. А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М., 1977.
7. Kern R. J. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 2. P. 621.
8. Simionescu C. J., Percec V., Dumitrescu Sv. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 15. P. 2497.

Московский инженерно-строительный институт
им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
30.03.91

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР,
Москва

V. F. Gruzdeva, G. N. Bondarenko, N. I. Prokof'yeva,
L. A. Gribov

**IDENTIFICATION OF DIFFERENT CONFORMERS
OF POLYPHENYLACETYLENE BY VIBRATIONAL
SPECTROSCOPY METHODS**

S u m m a r y

Vibrational spectra (frequencies and intensities of absorption bands of IR-spectra) of *cis-cis* and *cis-trans*-conformations of polyphenylacetylene have been completely calculated. Polyphenylacetylene synthesized on the sulfoxide complex of NdCl₃ with diisobutyl aluminium chloride is shown from its IR-spectrum to be a mixture of *cis-trans*- and *cis-cis*-conformers. The absorption bands of the IR-spectrum of polyphenylacetylene being suitable for identification of four possible conformations of this polymer are discussed.