

УДК 541.64.543.422

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ НОРБОРНЕНА МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ¹

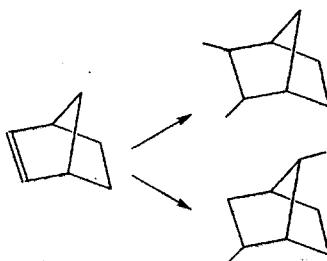
© 1996 г. Г. Н. Бондаренко, Л. И. Горбачева, Т. Г. Голенко, В. И. Быков,
О. В. Фатеев, К. Л. Маковецкий

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 12.07.95 г.

Изучены ИК-спектры полимеров норборнена, полученных в присутствии различных катализитических систем, и проведен теоретический анализ форм нормальных колебаний и интенсивностей полос поглощения для полимерных цепей различного конформационного состава. Сопоставление экспериментальных и теоретических спектров свидетельствует о том, что под влиянием Pd-содержащих катализаторов образуется полимер, состоящий в основном из экзо-, эндо-диад, Ni-содержащих – из экзо-, экзо-диад, а Zr-содержащих – из эндо-, эндо-диад в цепи. Полимеры, получаемые в присутствии Ni-содержащих систем, не являются однородными по конформационному составу и состоят из цепей с различным набором экзо-, экзо-циклических и экзо-, экзо-транс-структур в зависимости от условий полимеризации.

Полимеризация норборнена по двойным связям приводит к образованию полимеров с насыщенными бициклическими звеньями в основной цепи. Впервые такая полимеризация, по-видимому, наблюдалась в работах [1, 2] при использовании $TiCl_4$ в сочетании с алюминийорганическими соединениями при мольных отношениях $Al : Ti < 1$. Позднее разными исследователями для инициирования этого процесса использовались свободнорадикальные инициаторы, катионные и металлокомплексные катализаторы. В первых двух случаях полимеризация приводила к образованию низкомолекулярных олигомерных продуктов, содержащих звенья изомеризованной 2,7-структуры [3]. Получение насыщенных, часто ни в чем не растворимых полинорборненов (ПНБ) с применением катализаторов на основе соединений ряда переходных металлов (Ti , Zr , Pd и Ni) рассмотрено в обзоре [4]. Хотя структура их исследована недостаточно подробно, полагают, что они состоят из 2,3-звеньев с различным набором конформаций. Образование 2,3- или 2,7-звеньев при раскрытии двойной связи норборнена показано на схеме



¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-18104).

Сложный характер ЯМР-спектров ПНБ, отмеченный многими авторами, затрудняет их интерпретацию и косвенно указывает на присутствие разнообразных конформаций цепей синтезированных полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению колебательных спектров ПНБ, получаемых в присутствии различных катализитических систем, и особенностей структуры этих полимеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК-спектры образцов полимеров регистрировали в области 200–4000 cm^{-1} на спектрофотометре "Specord M-82" в виде таблеток, прессованных с KBr. Методика регистрации спектров пленок (для растворимых полимеров), отлитых из раствора полимера в хлорбензоле или циклогексане, оказалась в данном случае непригодной, поскольку пленка полимера удерживала в себе растворитель, который не удалялся из нее даже при продолжительном вакуумировании.

Теоретический анализ нормальных колебаний различных конформаций ПНБ проводили по комплексу программ, описанному в работах [5, 6].

На рис. 1а–3а представлены ИК-спектры образцов ПНБ, синтезированных при использовании различных катализитических систем. Полное отсутствие полос выше 3000 cm^{-1} и в области 1580–1700 cm^{-1} однозначно указывает на то, что во всех случаях полимеры не содержат двойных связей. В спектре ПНБ, полученного с использованием системы $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ [7] (рис. 1а), имеется полоса средней интенсивности при 1376 cm^{-1} , отсутствующая в спектрах образцов, образуемых

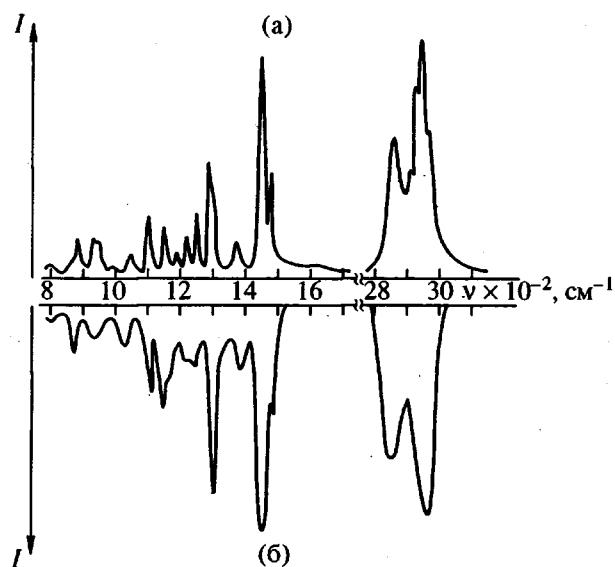


Рис. 1. ИК-спектр ПНБ, полученного в присутствии катализитической системы $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl}$ – $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (а) и теоретический спектр экзо, экзо-*цис*-конфигурации ПНБ (угол $\tau = -120^\circ$) (б).

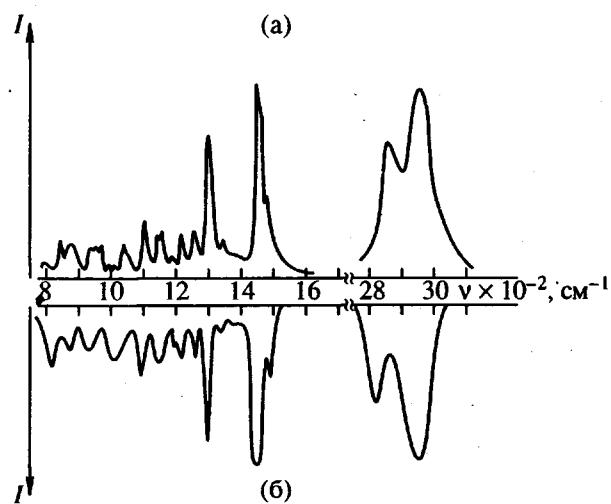


Рис. 2. ИК-спектр ПНБ, полученного в присутствии катализитической системы $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$ (а) и теоретический спектр экзо, эндо-*транс*-конфигурации ПНБ (угол $\tau = 180^\circ$) (б).

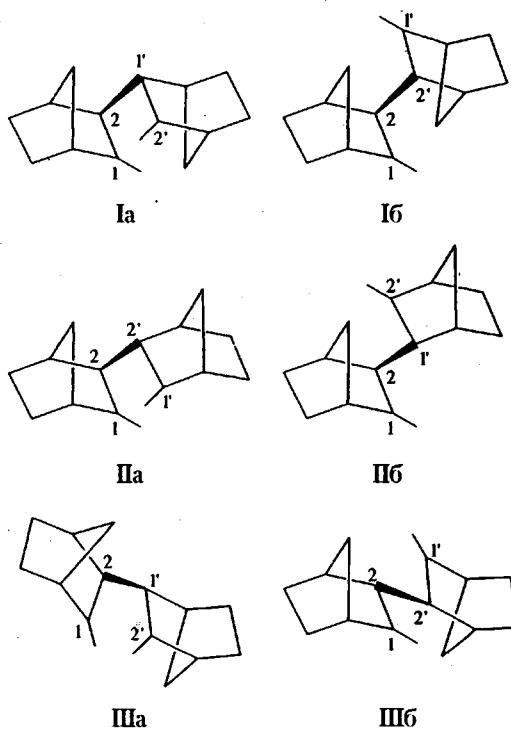
под влиянием $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2^2$ (рис. 2а). Полоса в области 1140 см^{-1} расщеплена, а полоса 852 см^{-1} отсутствует в спектре образцов, полученных с системой на основе Pd. В спектрах ПНБ, синтезированного в присутствии системы ZrCl_4 – $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (рис. 3а) также содержатся полосы при 1380 и 845 см^{-1} , но при этом происходит заметное смещение в коротковолновую область самой интенсивной полосы при 1300 см^{-1} и увеличение по

² Впервые полимеризация норборнена по двойным связям была осуществлена с использованием этого катализатора в работе [8].

интенсивности, и расщепление полос в области 950 – 970 см^{-1} . Следует указать на еще одну особенность ИК-спектров образцов, получаемых с Ni-содержащими системами. В их спектрах почти всегда наблюдается расщепление полос валентных колебаний ν_{CH} в области 2800 – 3000 см^{-1} на 4 и даже 5 компонентов, в то время как в спектрах ПНБ, синтезированного с другими катализитическими системами, в этой области бывает не более двух полос: 2944 и 2868 см^{-1} . Кроме того, для образцов ПНБ, получаемых с одной и той же Ni-содержащей системой, но в разных условиях (температура, мольный состав и концентрация катализатора и даже порядок формирования катализитической системы) наблюдается различное соотношение интенсивностей основных полос поглощения, хотя число и положение полос в спектрах не меняется. Исключение составляют только спектры образцов, полученных при высоком (>10) отношении $\text{Al} : \text{Ni}$, в которых появляются новые полосы в области 1720 и 1000 – 1100 см^{-1} , характерные для групп C=O и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, возникающих в результате окисления в процессе полимеризации или при выделении полимера.

Таким образом, из рассмотрения ИК-спектров следует, что природа катализатора и условия полимеризации влияют на структуру образующегося полимера.

Теоретические расчеты колебательных спектров различных конформаций ПНБ были проведены для всех возможных конформационных наборов соседних звеньев (диад) полимерных цепей:



(Iа – экзо, экзо-*цис*-; Iб – экзо, экзо-*транс*-; IIа – экзо, эндо-*цис*-; IIб – экзо, эндо-*транс*; IIIа – эндо, эндо-*цис*-; IIIб – эндо, эндо-*транс*-диады)³.

В расчете использовали стандартный для циклических углеводородов набор силовых констант и электрооптических параметров, одинаковый для каждой из рассчитанных конформаций. Решение прямой спектральной задачи (расчет частот и форм колебаний и интенсивностей) проводился для *n*-мерной цепи ПНБ каждой из показанных выше конфигураций с учетом всех возможных конформаций, т.е. структур с различными величинами двугранных углов τ на стыке элементарных звеньев полимера⁴.

Расчетные спектры каждой из конфигураций (рис. 1б–3б) имеют свои особенности, которые могут быть сопоставлены с экспериментальными ИК-спектрами ПНБ. Для экзо, эндо-*транс*-структур (IIб) стерически реализуются три конформации с углами $\tau = 180^\circ, 60^\circ$ и -60° . При этом теоретические спектры двух первых конформаций имеют две частоты в области $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ и несколько частот малой интенсивности при $1375\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$. Именно эти особенности были отмечены в экспериментальном спектре ПНБ, полученного с Pd-содержащей системой (рис. 2а). Конформация с углом $\tau = -60^\circ$ дает две примерно равные по интенсивности полосы в области $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, но интенсивность частот при 1380 cm^{-1} сильно возрастает. Таким образом, всего две конформации, экзо, эндо-*транс*-структуры дают теоретические спектры, хорошо согласующиеся с экспериментальными спектрами ПНБ, полученного с Pd-содержащим катализатором. На рис. 2б показана теоретическая спектральная кривая, рассчитанная для экзо, эндо-*транс*-ПНБ, с углом $\tau = 180^\circ$, которая хорошо согласуется с экспериментальным ИК-спектром ПНБ, синтезированного в присутствии системы $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$. Экзо, эндо-*транс*-структура с углом $\tau = 60^\circ$ дает спектр, очень похожий на теоретический спектр, представленный на рис. 2б, только соотношение интенсивностей полос в области $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ немного хуже соответствует экспериментальному спектру.

Три конформации экзо, экзо-*цис*-конформации с углами $\tau = 180^\circ, 60^\circ$ и 120° и три конформации экзо, экзо-*транс*-с углами $\tau = 0^\circ, 120^\circ$ и 60° передают все экспериментальные особенности ИК-спектров ПНБ, получаемых в присутствии Ni-содержащих систем. Для них характерно наличие средней по интенсивности полосы около 1380 cm^{-1}

³ Термины “*цис*” и “*транс*” в данном случае отражают величину двугранныго угла τ 1-2-1'-2' или 1-2-2'-1'; конформация с углом $\tau = 180^\circ$ называется *транс*, а с углом $\tau = 0^\circ$ – *цис*.

⁴ Расчет нормальных колебаний будет опубликован в отдельном сообщении вместе с результатами квантово-механических расчетов модельных структур.

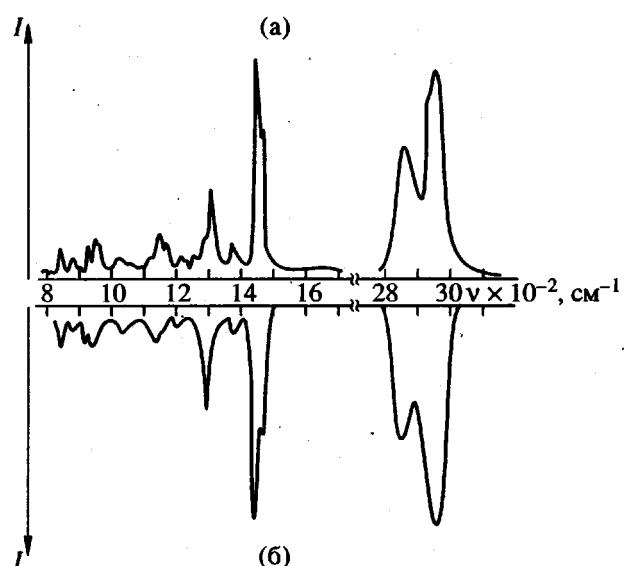


Рис. 3. ИК-спектр ПНБ, полученного в присутствии катализитической системы $\text{ZrCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ (а) и теоретический спектр эндо, эндо-*цис*-конформации ПНБ (угол $\tau = -60^\circ$) (б).

и в области $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ по одной полосе, расположенной ближе к 900 cm^{-1} . Следует отметить, что и другие конформации экзо, экзо-структур имеют отмеченные выше особенности в теоретических спектрах, но при этом интенсивности полос в области деформационных колебаний углов $\delta_{\text{H-C-H}}$ норборнановых колец ($1450\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$) существенно ниже. В экспериментальных спектрах ПНБ, полученных с Ni-содержащим катализатором, хотя и происходит изменение соотношения интенсивностей практически всех полос в зависимости от условий синтеза полимера, однако полоса 1452 cm^{-1} ($\delta_{\text{H-C-H}}$ при седьмом атоме углерода норборнанового кольца) остается всегда одной из самых интенсивных в спектре. На рис. 1 дано сопоставление ИК-спектра ПНБ, полученного в присутствии системы $\pi\text{-C}_5\text{H}_9\text{NiCl-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, с теоретическим спектром ПНБ экзо, экзо-*цис*-конформации с углом $\tau = -120^\circ$. Видно, что качественное соответствие положения частот в этих спектрах хорошее, однако интенсивности теоретического спектра плохо совпадают с интенсивностями экспериментального. К сожалению, ни один из теоретических спектров не дает хорошего совпадения по интенсивностям с экспериментальными спектрами ПНБ, получаемых в присутствии Ni-содержащих систем. Только наложение нескольких теоретических спектров различных конформаций экзо, экзо-замещенных полимеров может дать хорошее совпадение и по частоте и по интенсивности с экспериментальным спектром. Отсюда следует вывод, что полимеры, получаемые при действии Ni-содержащих катализаторов, не являются однородными по конформационно-

му составу и представляют собой набор различных конформаций экзо, экзо-*цис*- и экзо, экзо-*транс*-структур.

Теоретические спектры ПНБ эндо-, эндо-*транс*-структур с углом $\tau = 60^\circ$ и эндо-, эндо-*цис*-с углом $\tau = -60^\circ$ хорошо соответствуют экспериментальным спектрам полимеров, синтезированных в присутствии системы $ZrCl_4-Et_3Al_2Cl_3$ (рис. 3).

Анализ частот и форм нормальных колебаний, полученных из расчета колебательных спектров ПНБ, показывает, что практически все частоты, кроме частот валентных колебаний ν_{C-H} в области $2850-2970 \text{ см}^{-1}$, оказываются сильно смешанными. Исключение составляют частоты деформационных колебаний δ_{H-C-H} при мостичном углеродном атоме норборнанового кольца, которые практически для всех изученных конформаций лежат в узком интервале $1450-1460 \text{ см}^{-1}$ и оказываются достаточно характеристичными по форме. Падение интенсивности полосы в этой области или полное ее исчезновение могло бы служить хорошим тестом для обнаружения в полимере звеньев изомеризованной 2,7-структуры, обнаруженных в работе [3]. В спектрах изученных нами полимеров заметного падения интенсивности этой полосы не наблюдалось. Более того, для различных образцов ПНБ, полученных с использованием одной и той же каталитической системы, интенсивность полосы 1452 см^{-1} всегда была постоянной. Отсюда следует, что изученные нами каталитические системы инициируют только 2,3-полимеризацию норборнена.

Таким образом, сочетание экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии в приложении к изучению структуры

ПНБ, полученных полимеризацией с раскрытием связи $C=C$, позволило установить, что природа переходного металла, входящего в состав каталитической системы, влияет на стереонаправленность процесса полимеризации. При использовании палладиевых систем образуются в основном экзо, эндо-*транс*-звенья в цепи, тогда как с никелевыми системами — экзо, эндо-*цис*- и экзо, экзо-*транс*-, а с циркониевыми — эндо, эндо-звенья. Полимеризация под влиянием никелевых систем приводит к широкому набору, по-видимому, статистически распределенных конформаций, состав которых меняется в зависимости от условий получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Truett W.L., Johnson D.R., Robinson J.M., Montague B.A. // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 9. P. 2337.
2. Sartori G., Ciampelli F., Gameli W. // Chim. Ind. (Milano). 1963. V. 45. № 12. P. 1478.
3. Gaylord N.G., Desphande A.B., Mandal B.M., Martan M. // J. Macromol. Sci., Chem. 1977. V. 11. № 5. P. 1053.
4. Маковецкий К.Л. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 10. С. 1712.
5. Грибов Л.А., Дементьев В.А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М.: Наука, 1981.
6. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
7. Маковецкий К.Л., Горбачева Л.И., Голенко Т.Г., Островская И.Я. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 435.
8. Mehler C., Risse W. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1991. V. 12. № 5. P. 255.

A Vibration Spectroscopic Study of the Structure of Polymers Obtained by Addition Polymerization of Norbornene

G. N. Bondarenko, L. I. Gorbacheva, T. G. Golenko, V. I. Bykov,
O. V. Fateev, and K. L. Makovetsky

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences
Leninskii pr. 29, Moscow 117912, Russia*

Abstract—IR spectra of polynorbornenes produced by different catalysts were studied. A theoretical analysis of the forms of normal vibrations and the intensities of absorption bands was carried out for polymer chains in different conformations. A comparison of experimental and theoretical spectra evidenced that a polymer composed preferentially of exo, endo-diads was formed under the influence of Pd-based catalyst, whereas the use of Ni- and Zr-containing systems resulted in the formation of polymers with exo, exo- and endo, endo-diads in the chains. Polynorbornenes obtained using Ni-containing catalysts were not uniform with respect to conformational composition and involved the chains with different sets of exo, exo-*cis*- and exo, exo-*trans*-structures depending on the polymerization conditions.