

УДК 541.64:543.422.4

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ В ПОЛИДИАЛКОКСИФОСФАЗЕНАХ

© 1997 г. Б. В. Локшин, Л. И. Комарова, И. А. Гарбузова,  
Н. Н. Лапина, Д. Р. Тур, В. С. Папков

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
117813 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 25.07.96 г.  
Принята в печать 05.12.96 г.

В интервале температур  $-100 \dots +100^\circ\text{C}$  получены ИК-спектры полидиалкоксифосфазенов  $[-\text{P}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_2=\text{N}-]_n$ , где  $m = 1-9$ . Спектры КР зарегистрированы при комнатной температуре для метокси-, этокси-, бутокси- и октаоксипроизводных. Проведено отнесение колебаний в спектрах полидиалкоксифосфазенов с использованием результатов расчетов частотных ветвей для полидиметоксифосфазена. С целью выявления областей, чувствительных к изменениям конформации боковых ветвей полидиалкоксифосфазенов, сделаны модельные расчеты диметокси- и диэтоксифосфазенов с разной конформацией (*транс/гош*) относительно связей Р–О и С–О. Показано, что конформации основных цепей для исследованных полидиалкоксифосфазенов одинаковы и не меняются с температурой. Полосы симметричных колебаний цепи  $\nu^{\text{PPN}}$  около  $600 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются только в спектрах КР и отсутствуют в ИК-спектрах, а антисимметричные колебания  $\nu^{\text{aPPN}}$  1240 и  $1325 \text{ см}^{-1}$  присутствуют только в ИК-спектрах. Такое поведение согласуется с предположением о спиральном строении основной цепи полимера. Наблюдаемые в спектрах температурные изменения обусловлены конформационными переходами в боковых цепях. При понижении температуры растет количество *транс*- и уменьшается количество *гош*-изомеров.

### ВВЕДЕНИЕ

Полиорганофосфазены привлекают особое внимание исследователей не только как полимеры с рядом практически полезных свойств, но и как интересные объекты для изучения различных форм самоупорядочения полимерных молекул, в частности мезоморфного состояния, наблюдаемого в высокомолекулярных соединениях. Мезофазы в этих полимерах отличаются по структуре от фаз, характерных для классических жидких кристаллов. Они являются термодинамически равновесными кристаллами, хотя частично разупорядочены в отношении утраты некоторых элементов трехмерного порядка и наличия определенной внутримолекулярной подвижности [1–4]. Особенности фазового поведения полигранофосфазенов определяются конкуренцией в упаковке макромолекул в целом и их боковых групп. Большой интерес представляют полидиалкоксифосфазены (ПДАФ) –  $[\text{P}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_2=\text{N}]_n$ , поскольку в них отчетливо проявляется влияние длины боковых алкильных групп на их фазовое состояние.

В настоящей работе методом ИК-спектроскопии исследованы конформационные изменения в ПДАФ с  $m = 1-9$  в интервале  $-100 \dots +100^\circ\text{C}$ . Для метокси-, этокси-, бутокси- и октаоксипроизвод-

ных при комнатной температуре зарегистрированы спектры КР.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье-спектрометре IFS-25 фирмы "Bruker" в области  $4000-400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ . Обработку спектров проводили с использованием входящих в обеспечение прибора программ на ЭВМ IBM-PC. Высоко- и низкотемпературные измерения ИК-спектров вели с помощью термостатируемой кюветы для ИК-спектроскопии фирмы "Zeiss" в диапазоне  $-80^\circ\text{C} \dots +150^\circ\text{C}$ . Кювету продували сухим аргоном, охлаждали жидким азотом. Образцы готовили нанесением пленки ПДАФ на пластинку КВг. Полимер выдерживали при каждом значении температуры в течение 15 мин, регистрируя спектры с интервалом  $5^\circ$ . Точность измерения составляла  $\pm 1^\circ$ .

Спектры КР снимали на лазерном спектрометре "Ramanor HG-25". Возбуждение осуществлялось линией 514.5 нм  $\text{Ar}^+$ -лазера ILA-120. Спектры записывали в диапазоне  $5-3800 \text{ см}^{-1}$ . Исследуемые образцы помещали в капилляры.

Полидиалкоксифосфазены синтезированы по методикам, описанным в работе [3].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ -

Отнесение колебаний основной цепи  
полидиалкоксифосфазенов

Отнесение колебаний ПДАФ было проведено на основании сравнения их ИК- и КР-спектров и модельного расчета частотных ветвей простей-

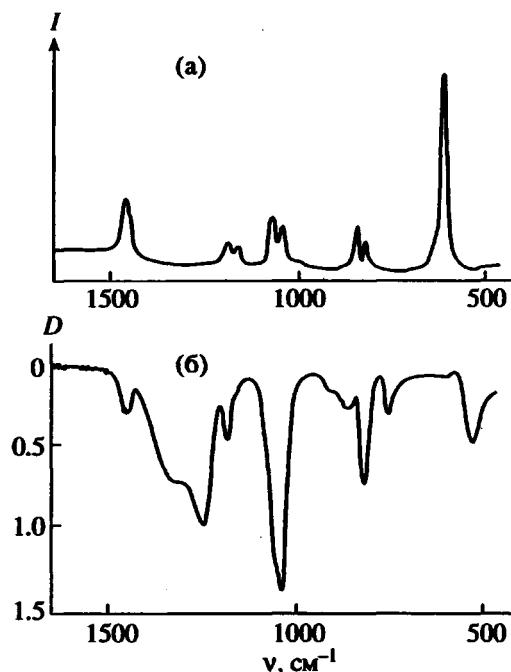
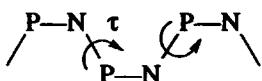


Рис. 1. КР- (а) и ИК-спектры (б) ПДМФ при комнатной температуре.



Рис. 2. Спектры КР полидиалкоксифосфазенов  $[-P(OC_mH_{2m+1})_2=N-]_n$  при комнатной температуре.  $m = 1$  (1), 2 (2), 4 (3) и 8 (4).

шего представителя полидиалкоксифосфазенов — полидиметоксифосфазена (ПДМФ). ИК- и КР-спектры ПДМФ представлены на рис. 1. Расчет проводили по программам Грибова и Дементьева для полимеров и кристаллов [5]. Рассмотрены две возможные конформации основной цепи полифосфазенов: плоская *цис-транс*-конформация и спираль с небольшим углом вращения  $\tau$  (до  $60^\circ$ )



Можно считать, что *цис-транс*-конформация основной цепи является частным случаем спирали с углом вращения  $0^\circ$ . Согласно рентгенографическим данным, в кристаллических полидигентаокси- и полидиоктаоксифосфазенах основная цепь имеет плоскую *цис-транс*-конформацию [6]. В то же время спектральные данные для кристаллического полидихлорфосфазена согласуются с искаженной *цис-транс*-спиральной конформацией основной цепи [7]. Длины связей P—N в основной цепи принимали одинаковыми и равными  $1.6 \text{ \AA}$ , углы P—N—P составляют  $130^\circ$  и углы N—P—N —  $120^\circ$ . Остальные геометрические параметры заимствованы из работы [8]. Расчет частотных ветвей полимера выполняли в нулевом приближении для  $n = 30$  ( $n$  — число мономерных звеньев цепи). Увеличение  $n > 30$  не влияет на результаты расчета. Значение силовых постоянных для полимерной цепи взяты из расчета плоских тримеров хлорфосфазена [9]. В этих соединениях связи P—N не равнозначны и имеют различные силовые постоянные  $F_{P-N} = 785$ , а  $F_{P-N} = 412 \text{ Н/м}$ . В наших расчетах силовую постоянную принимали равной их среднему значению  $600 \text{ Н/м}$ . Силовые постоянные для боковых цепей перенесены из расчета триалкилфосфата [10]. Оказалось, что формы частотных ветвей слабо зависят от конформации цепи. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний полидиметоксифосфазена и их отнесение, полученное из анализа форм колебаний, приведены в табл. 1.

Формы частотных ветвей слабо зависят от конформации цепи. Сравнение с расчетным спектром позволяет отнести слабые широкие полосы в ИК-спектре ПДМФ в областях  $1180$  и  $900 \text{ cm}^{-1}$  к сложным по форме колебаниям с участием связей P—N, P—O, C—O и углов OCH. Им соответствуют слабо изогнутые частотные ветви. Колебания с частотами  $2986$  и  $2860 \text{ cm}^{-1}$  (vCH),  $1464$  и  $1442 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ NCH),  $1116$  и  $1073 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ OCH),  $1075$  и  $1059 \text{ cm}^{-1}$  (vCO) строго локализованы внутри мономерного звена. Их частотные ветви представляют собой прямые линии.

Колебаниям, делокализованным по цепи  $(PN)_n$ , соответствуют две сильно изогнутые ветви в областях  $1300$ – $1100$  и  $800$ – $600 \text{ cm}^{-1}$ . Первое колебание высокохарактеристично по форме и яв-

ляется антисимметричным валентным колебанием соседних связей PN в цепи ( $\nu^{as}PN$ ). Второе колебание является валентно-деформационным симметричным колебанием связей P-N цепи ( $\nu^sPN$ ), в котором изменяются не только связи PN, но и углы PNP и NPN, а также принимают участие деформации боковых цепей и связи P-O. В ИК-спектре ПДМФ в области валентных колебаний PN наблюдается широкая интенсивная полоса с максимумом  $1245\text{ см}^{-1}$  и очень широкая полоса с максимумом  $1329\text{ см}^{-1}$ . Аналогичные полосы характерны и для всех остальных ПДАФ. Согласно теоретическим расчетам, такой двугорбый контур полосы  $\nu^{as}PN$  характерен как для плоской *цис-транс*-, так и для спиральной конформации основной цепи [11]. При понижении температуры до  $-100^\circ\text{C}$  полосы несколько сужаются. В изученном интервале температур спектральная картина в этой области для всех исследованных нами соединений сходна и практически не зависит от длины боковых цепей и температуры. Колебания боковых цепей полимера при этом проявляют существенную температурную зависимость.

Согласно расчету ПДМФ, интенсивную в спектрах КР линию у  $600\text{ см}^{-1}$  следует отнести к синфазному валентно-деформационному колебанию цепи (PN)<sub>n</sub>. Частота этого колебания растет с увеличением длины боковых цепей ПДАФ: 597 ( $\text{OCH}_3$ ), 615 ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ), 624 ( $\text{OC}_4\text{H}_9$ ),  $627\text{ см}^{-1}$  ( $\text{OC}_8\text{H}_{17}$ ). Интенсивность этой линии в спектрах КР падает относительно интенсивности других полос в области  $1600\text{--}600\text{ см}^{-1}$  по мере роста длины боковой цепи (рис. 2). Это согласуется с отнесением данной полосы к колебаниям основной цепи (P=N)<sub>n</sub>, а остальных полос – к колебаниям боковых цепей. Отметим, что во всех изученных нами ПДАФ в аморфном и мезоморфном состояниях колебания при  $600\text{ см}^{-1}$  проявляются только в спектре КР и отсутствует в ИК-спектре, а полосы около  $1240$  и  $1325\text{ см}^{-1}$  видны только в ИК-спектрах. Такое поведение в принципе предполагает наличие центра симметрии в повторяющемся звене полимерной цепи, который, в частности, возможен для спиральной конформации. Поэтому необходимо дальнейшее изучение конфигурации основной цепи ПДАФ в указанных фазовых состояниях.

#### *Внутреннее вращение вокруг связи P–O*

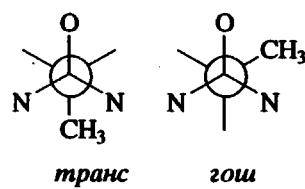
В молекулах ПДАФ возможно внутреннее вращение в боковых цепях вокруг одинарных связей P–O, C–O и C–C. С целью выявления областей спектра, чувствительных к конформации боковых цепей ПДАФ, нами проведен модельный расчет фрагмента молекулы ПДМФ [ $\text{NP}(\text{OCH}_3)_2\text{N}$ ] с разным положением метильных групп относительно связей P–O. В этом звене ПДМФ для каждой группы  $\text{POCH}_3$ , возможны *транс*- и *гоши*-кон-

Таблица 1. Частоты колебаний ( $\text{cm}^{-1}$ ) ПДМФ при комнатной температуре и их отнесение

КР	ИК	Расчет	Отнесение
3001 сл*			
2994 сл			
2952 с	2950 сл 2916 сл 2900 сл	2986	$\nu\text{CH(E)}$
2849 с	2848 сл 1466 сл	2866	$\nu\text{CH(A)}$
1458ср	1459 сл 1451 сл 1329 сл	1464 1442	$\delta\text{HCH(E)}$ $\delta\text{HCH(A)}$
	1245 с	1300–1100	$\nu^{as}PN$
1186 сл	1185 сл	1200–1140	$\nu\text{PN} + \nu\text{PO} + \nu\text{CO} + \delta\text{CH}$
1164 сл	1152 пл	1116	$\delta\text{OCH}$
1087ср		1075 1073	$\nu^s\text{CO}$ $\delta\text{OCH}$
1042ср	1040 о. с 918 сл	1059	$\nu^{as}\text{CO} + \delta\text{CH}_3$
856ср	863 сл	900–800	$\nu\text{PO} + \nu\text{CO} + \nu\text{PN}$
816 сл	820 с 756ср	845	$\nu\text{PO}$
596 о. с.		800–600	$\nu^{as}PN + \delta\text{PNP} + \nu\text{PO} + \delta\text{POC}$

Примечание. о. с – очень сильная, с – сильная,ср – средняя, сл – слабая, пл – плечо.

формеры по относительному расположению метильной группы одной метоксигруппы и атома кислорода второй метоксигруппы



С учетом наличия двух метоксигрупп в элементарном звене возможны три конформера: *транс-транс*, *транс-гоши* и *гоши-гоши*. Расчет всех трех конформеров был проведен для *цис-транс*-конформации основной цепи с одинаковым силовым полем, изменялось только пространственное расположение метильных групп. Конформационно чувствительной оказалась область  $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , где расположены полосы валентных колебаний связей C–O и деформационных колебаний углов OCH (табл. 2).

Таблица 2. Конформационно-чувствительные полосы ( $\text{см}^{-1}$ ) ПДМФ по данным расчета нормальных колебаний

Транс-транс	Транс-гош	Гош-гош	Отнесение
1073	1075	1072	δОСН
1059	1056	1056	$\nu^{as}\text{C}-\text{O}$
1075	1065	1068	$\nu^s\text{C}-\text{O}$
1068	1087	1090	$\nu\text{P}-\text{N}$ , $\nu\text{C}-\text{O}$ , δОСН

ИК-спектры ПДМФ были исследованы при температурах  $-80 \dots +100^\circ\text{C}$ . В указанном интервале температур ПДМФ находится в аморфном состоянии. Соответственно можно предположить, что конформация основной цепи полимера сохраняется и что изменения в его спектрах при изменении температуры должны быть связаны с поворотной изомерией за счет вращения вокруг связей Р—О. В ИК-спектре ПДМФ в области  $1000 \dots 1100 \text{ см}^{-1}$  имеется очень интенсивная полоса около  $1045 \text{ см}^{-1}$ . Максимум полосы смещается в низкочастотную область с понижением температуры на  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3а). Для полосы в области  $820 \text{ см}^{-1}$  также наблюдается небольшой сдвиг, но в высокочастотную область. Учитывая несимметричность контуров полос, противоположное направление их сдвигов с температурой, а также результаты расчетов, можно предположить, что наблюданная температурная зависимость связана с

транс-гош-конформационными превращениями в боковых цепях ПДМФ. В пользу этого предложения свидетельствует изменение контура ИК-полосы в области частот деформационных колебаний метильной группы. В спектре ПДМФ наблюдается широкая полоса поглощения неправильной формы, которая может быть представлена в виде суммы по крайней мере двух полос с максимумами у  $1462$  и  $1450 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3б). При изменении температуры от  $-80^\circ\text{C}$  до  $+100^\circ\text{C}$  соотношение интенсивностей несколько меняется, увеличивается интенсивность полосы  $1450 \text{ см}^{-1}$  относительно полосы  $1462 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, что такая картина обусловлена поворотной изомерией относительно связи Р—О.

#### Внутреннее вращение вокруг связи С—О

В молекуле полидизотоксифосфазена (ПДЭФ) по сравнению с ПДМФ вращение вокруг связи С—О приводит к появлению дополнительных конформеров. ИК-спектры ПДЭФ были измерены в интервале  $-70 \dots +95^\circ\text{C}$ . ПДЭФ аморфен, сохраняет конфигурацию основной цепи во всей этой области температур. Для выявления частот, чувствительных к вращению вокруг связи С—О, был проведен модельный расчет частот и форм нормальных колебаний транс- и гош-конформеров относительно связей С—О фрагмента  $[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{N}]$  полидизотоксифосфазена. Для расчета конформацию относительно связей Р—О считали фиксированной (транс-транс). Конформацию относительно связей С—О в двух боковых цепях принимали одинаковой. Силовое поле было составлено из силового поля фрагмента  $[\text{NP}(\text{OCH}_3)_2\text{N}]$  и силового поля этана [10]. Рассчитанные значения конформационно-чувствительных частот и их отнесения приведены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что различие в спектрах транс- и гош-конформеров ПДЭФ может достигать  $30 \text{ см}^{-1}$ . Наиболее чувствительными к изменению конформации должны быть частоты маятниковых колебаний  $\text{CH}_2$ . Экспериментально в ИК-спектрах ПДЭФ с изменением температуры наряду с небольшими смещениями максимумов некоторых полос, вызванными как температурными эффектами, так и изменениями конформации боковых ветвей вокруг связи Р—О, наблюдаются изменения в относительной интенсивности полос. С повышением температуры уменьшается интенсивность полос при  $759$ ,  $837$  и  $813 \text{ см}^{-1}$ , растут полосы  $750$ ,  $1100 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, что эти изменения обусловлены вращением этильных заместителей вокруг связи С—О (рис. 4).

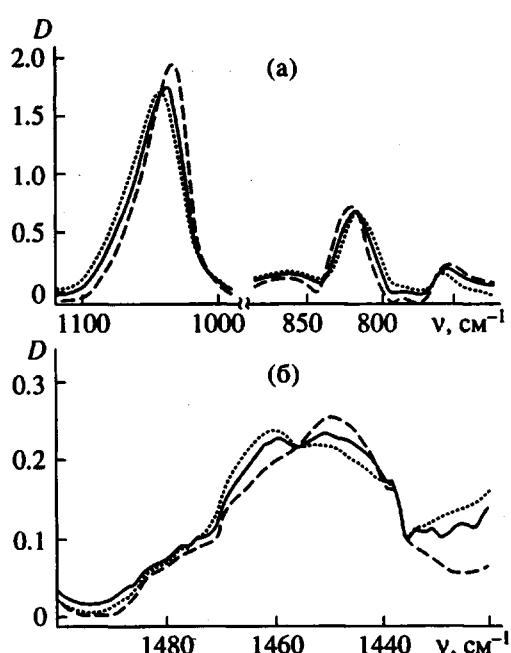


Рис. 3. ИК-спектры ПДМФ при комнатной температуре (сплошная линия), при  $-80^\circ\text{C}$  (штриховая) и при  $80^\circ\text{C}$  (пунктирная). а – область  $700 \dots 1100 \text{ см}^{-1}$ , б –  $1420 \dots 1500 \text{ см}^{-1}$ .

#### Колебания боковых цепей ПДАФ

Известно [3], что исследованные ПДАФ в случае  $m = 3 \dots 5$  при комнатной температуре находят-

Таблица 3. Конформационно чувствительные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) в спектре ПДЭФ по данным расчета нормальных колебаний повторяющегося звена

Транс	Гош	Эксперимент	Отнесение
1113	1124	1123	$\nu\text{C}-\text{O} + \delta\text{CH}_2$ (веерные)
	1117	1097	$\nu\text{C}-\text{O} + \delta\text{CH}_2$ (веерные)
1038	1023	1045	$\nu\text{C}-\text{C} + \nu\text{C}-\text{O} + \delta\text{CCH}(\text{CH}_3)$
970	939	974	$\nu\text{C}-\text{C} + \nu\text{P}-\text{O}$
943	928	960	$\nu\text{P}-\text{O} + \nu\text{C}-\text{C}$
908	899	876	$\nu\text{P}-\text{N} + \nu\text{P}-\text{O} + \delta\text{OCC}$
771	782	759	$\delta\text{CH}_2$ (маятниковые) + $\delta\text{CH}_3$ (маятниковые)
744	714	615	$\delta\text{NPN} + \delta\text{PNP} + \nu\text{PN} + \nu\text{PO}$

ся в мезоморфном состоянии. В мезоморфной фазе боковые цепи разупорядочены, но имеет место упорядочение основных цепей полимера. При нагревании до достаточно высоких температур ( $>160^\circ\text{C}$ ) полимеры переходят в изотропные фазы, а при охлаждении до  $-107 \dots -110^\circ\text{C}$  они стекаются без кристаллизации. При этом в ПДАФ с  $m = 4$  и  $5$  около  $-50^\circ\text{C}$  наблюдается необычный обратимый переход мезоморфно-аморфное состояние. Для этих полимеров изменения спектров с температурой должны быть связаны с конформационными изменениями в боковых цепях. Полимеры с  $m = 6-9$  не образуют мезофаз и могут существовать в аморфном или кристаллическом ( $m = 7-9$ ) состояниях в зависимости от температуры. В аморфной фазе при изменении температуры возможны конформационные изменения боковых цепей, а в кристалле все боковые цепи, согласно работе [3], по-видимому, имеют полностью *транс*-форму. При анализе спектров ПДАФ с длиной боковых цепей от  $C_3$  до  $C_9$  и их температурных зависимостей мы опирались также на литературные данные по расчетам нормальных колебаний *транс*- и *гош*-конформеров парафинов [13] и простых алифатических эфиров [14]. Рассмотрим вначале отнесение частот колебаний боковых цепей ПДАФ в зависимости от их длины.

**Валентные колебания С–Н.** Частоты валентных СН-колебаний ПДАФ представлены на рис. 5а, где для сравнения приведены также данные для длинноцепных углеводородов – вазелинового масла и полиэтилена. Видно, что влияние атома кислорода на положение максимумов и на относительные интенсивности полос поглощения метильной группы чувствуется до тех пор, пока между атомом кислорода и метильной группой не становится более трех групп  $\text{CH}_2$ . Влияние атома кислорода на колебания групп  $\text{CH}_2$  наблюдается до  $m = 6$  (где  $m$  – число групп  $\text{CH}_2$  в боковой цепи). До  $m = 3$  наблюдается отчетливо три–пять полос вместо двух, а для  $m = 4-6$  полосы валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  сильно уширины, возможно

из-за наложения большого числа полос. И только для  $m > 7$   $\nu\text{CH}_2$  становятся более узкими, симметричными и близкими по положению к полосам в спектрах углеводородов. Небольшие сдвиги полос с температурой наблюдаются только для малых  $m$  (0–2). Начиная с  $m = 3$  температурные изменения проявляются только сужением полос поглощения при понижении температуры. Таким образом, полосы валентных колебаний групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  мало чувствительны к конформационным изменениям, которые имеют место при изменении температуры.

**Деформационные колебания СН.** В спектрах ПДАФ к деформационным ножничным колебаниям как метильных, так и метиленовых групп

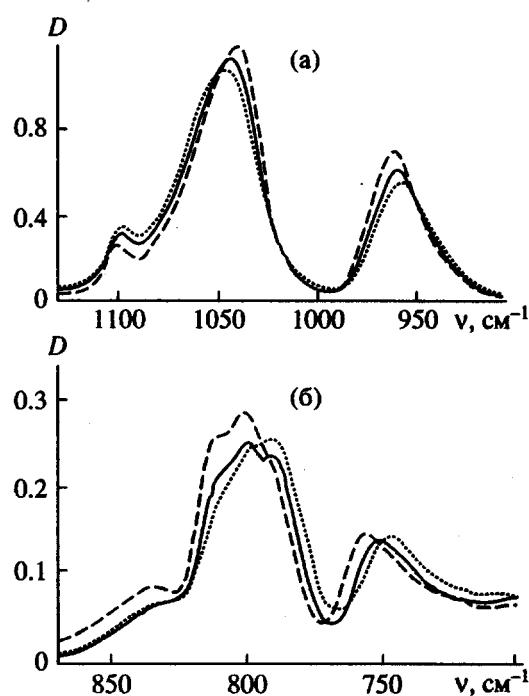


Рис. 4. ИК-спектры ПДЭФ при комнатной температуре (сплошная линия), при  $-80^\circ\text{C}$  (штриховая) и при  $80^\circ\text{C}$  (пунктирная).

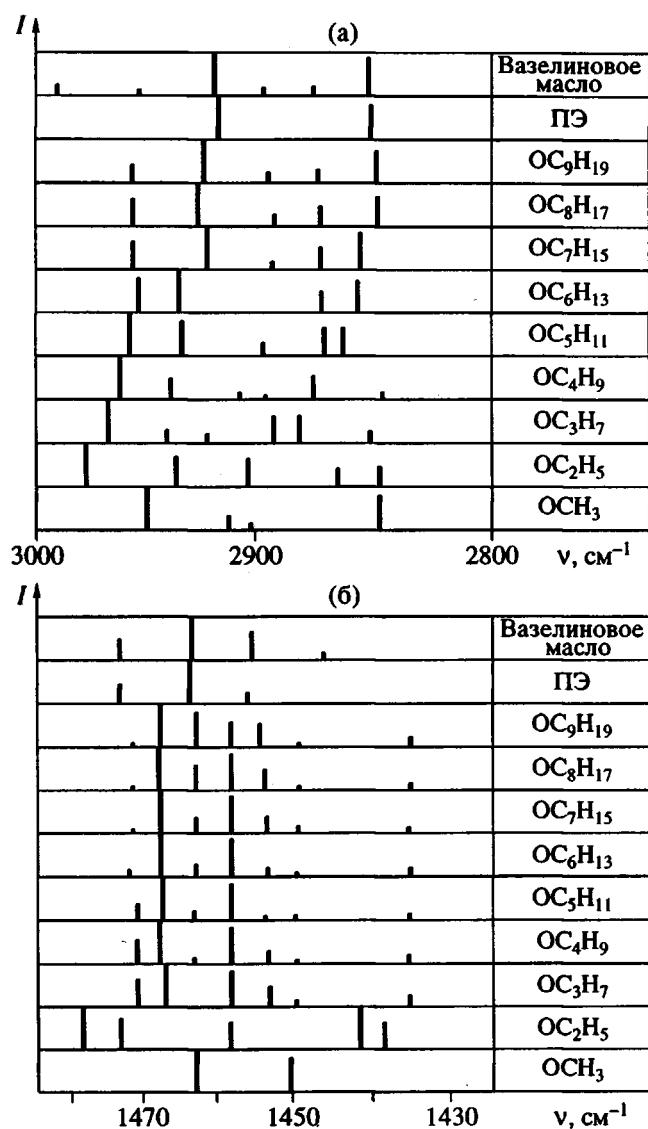


Рис. 5. Диаграммы, иллюстрирующие влияние длины боковой углеводородной цепи на число, положение и интенсивность полос поглощения валентных колебаний CH. а – область 2800–3000 см<sup>-1</sup>, б – 1430–1480 см<sup>-1</sup>.

могут быть отнесены полосы в области 1430–1480 см<sup>-1</sup>. Как было показано выше, эти колебания строго локализованы внутри повторяющегося звена и не зависят от разности фаз колебаний соседних осцилляторов в цепи. Поэтому наблюдаемые сдвиги частот, изменения относительных интенсивностей и числа полос поглощения (рис. 5б) можно отнести за счет изменения длины боковой углеводородной цепи, поворотной изомерии и влияния гетероатомов. Из рис. 5б видно, что в отличие от спектров углеводородов в спектрах ПДАФ наблюдается большое число полос поглощения в этой области, что обусловлено, по-

видимому, как влиянием атома кислорода, так и наличием поворотных изомеров.

**Область 1130–900 см<sup>-1</sup>.** Область 1130–900 см<sup>-1</sup>, где проявляются колебания νC–O, νC–C и νP–O, весьма чувствительна к строению ПДАФ. Расчетная частота валентных колебаний C–O составляет около 1050 см<sup>-1</sup>. Валентные колебания связей C–C в линейных полиэтиленовых цепях также лежат в области 1100–900 см<sup>-1</sup>, однако соответствующие им полосы поглощения относительно мало интенсивны. В спектрах ПДАФ интенсивность полос νCC возрастает вследствие смешивания колебаний νCO, νP–O и νCC и роста полярности связей C–C под влиянием атомов кислорода. Наиболее примечательной особенностью этой области спектра для ПДАФ является увеличение числа очень интенсивных полос с ростом числа метиленовых групп в боковой алифатической цепи (рис. 6).

**Область 900–700 см<sup>-1</sup>.** Здесь легко идентифицируются полосы маятниковых колебаний метиленовых групп ρCH<sub>2</sub>, характерные для всех полиметиленовых соединений. Это колебание обычно не наблюдается в спектрах КР и четко проявляется в ИК-спектрах. В спектрах ПДАФ с  $m > 4$  полоса ρCH<sub>2</sub> находится при 721 см<sup>-1</sup>. Для более коротких боковых цепей поглощение ρCH<sub>2</sub> смещается в более коротковолновую сторону, и при  $m = 3$  и 4 полоса расщеплена в дублет (OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, 735 и 720 см<sup>-1</sup>, OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, 748 и 734 см<sup>-1</sup>).

#### Внутреннее вращение вокруг связей C–C

Наличие внутреннего вращения вокруг связей C–C в боковых цепях для ПДАФ в аморфной и мезоморфной фазах подтверждается изучением температурной зависимости спектров. При изменении температуры перераспределение интенсивностей в системе полос νCH полидиаллоксифосфазена с  $m = 2$ –4 мало. Такое перераспределение более заметно для соединений с более длинной боковой цепью ( $m = 5$ –9). При рассмотрении спектров следует учитывать, что ПДАФ с  $m = 7$  и 8 при охлаждении переходят из аморфного в кристаллическое состояние ( $T_{\text{пп}}$  равна соответственно –17 и +4°C), где боковые цепи упорядочены и имеют полностью транс-конформацию [3]. У всех изученных ПДАФ в аморфном и мезоморфном фазовых состояниях с повышением температуры растет относительная интенсивность полосы около 1450 см<sup>-1</sup>, которая при температурах порядка 100°C становится преобладающей. При охлаждении увеличивается относительная интенсивность полосы 1466–1470 см<sup>-1</sup>, а интенсивность остальных полос падает. На рис. 7 приведены ИК-спектры в указанной области для ПДАФ с  $m = 6$  и 8. Видно, что в случае полидиоктаоксифосфазена, который при температурах ниже 4°C является кристаллическим, в спектре остается практически только одна полоса 1470 см<sup>-1</sup>,

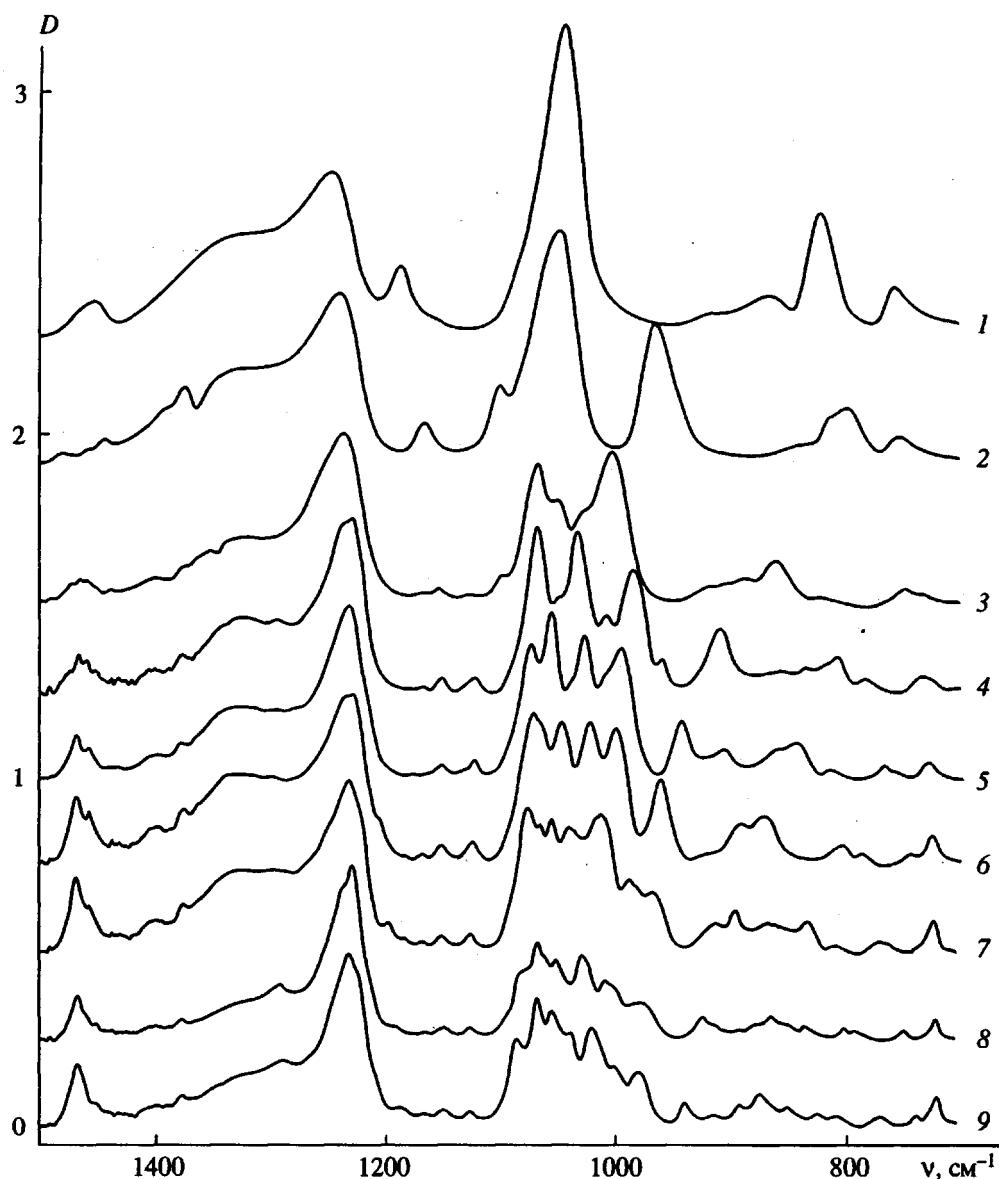
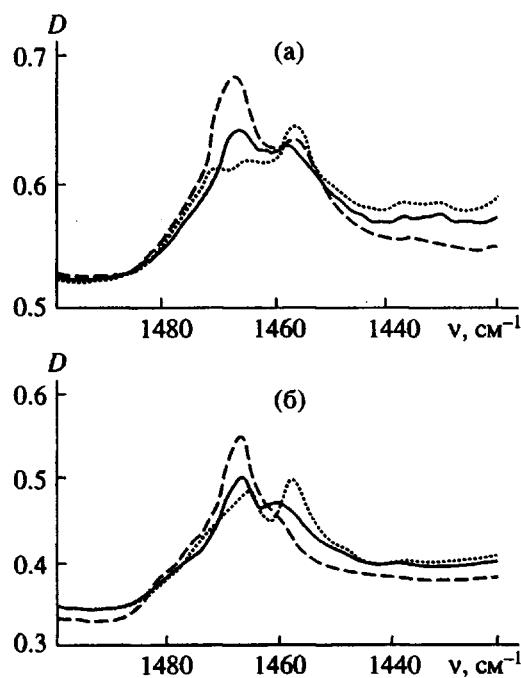


Рис. 6. ИК-спектры при  $-80^{\circ}\text{C}$  полидиалкоксифосфазенов  $[-\text{P}(\text{OC}_m\text{H}_{2m+1})_2=\text{N}-]_n$ , где  $m = 1-9$  (кривые 1-9 соответственно).

что позволяет отнести эту полосу к колебаниям групп  $\text{CH}_2$  для полностью *транс*-конформации. Тогда полоса  $1458 \text{ cm}^{-1}$  соответствует ножничным колебаниям групп  $\text{CH}_2$  полностью *гош*-конформера, либо частично *гош*-конформера. По соотношению интенсивностей полос  $1468$  и  $1450 \text{ cm}^{-1}$  в спектрах аморфных ПДАФ можно сделать вывод о преобладании в боковых цепях с повышением температуры *гош*-конформеров относительно связей  $\text{C}-\text{C}$ . При понижении температуры растет доля *транс*-конформеров.

В областях  $1100-900$  и  $900-700 \text{ cm}^{-1}$  также наблюдается отчетливая температурная зависимость ИК-спектров. Некоторые полосы меняют

интенсивность и смещаются, причем сдвиги наблюдаются как в низкочастотную, так и в высокочастотную сторону. Изменения спектров обусловлены конформационными переходами в боковых цепях (рис. 4). Для ПДАФ с  $m = 7$  и  $8$ , которые переходят при понижении температуры из аморфного в кристаллическое состояние, вместо спектра с довольно широкими и размытыми полосами появляется большое число четких довольно узких полос (рис. 6), что связано с возникновением упорядоченной структуры с полностью *транс*-конформацией боковой алифатической цепи.



**Рис. 7.** ИК-спектры полидиалкоксифосфазенов  $[-P(OC_mH_{2m+1})_2=N-]_n$  в области частот ножничных колебаний  $CH_2$  для  $m=6$  (а) и  $m=8$  (б) при комнатной температуре (сплошная линия), при  $-80^{\circ}C$  (штриховая) и при  $80^{\circ}C$  (точечная).  $R = OC_6H_{13}$  (а) и  $OC_8H_{17}$  (б).

Авторы выражают благодарность С.С. Букалову за измерение спектров КР и Л.А. Лейтес за ценные дискуссии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Godovsky Ju.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
- Ungar G. // Polymer. 1993. V. 34. P. 2050.
- Tur D.D., Pravotorova N.P., Bakhmutov V.I., Galakhov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tsvankin D.Ja. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. S. 1905.
- Papkov V.S., Il'ina M.N., Zhukov V.P., Tsvankin D.Ja., Tur D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 6. P. 2033.
- Грибов Л.А., Дементьев В.А. Моделирование колебательных спектров сложных соединений на ЭВМ. М.: Наука, 1989.
- Schneider N.S., Desper C.R. Liquid Crystalline Order in Polymers/Ed. by Blumstein F. New York: Acad. Press. 1978. Ch. 9.
- Coleman V.V., Zarian J., Painter P.C. // Appl. Spectr. 1982. V. 36. № 2. P. 277.
- Allcock H.R. Phosphorous Compounds. New York; London: Acad. Press, 1972.
- Bougeard D., Bremard C., de Jacger R., Lemmouchi Y. // Spectrochim. Acta. A. 1993. V. 49. № 2. P. 199.
- Маянц Л.С., Попов Е.М., Кабачник М.И. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 7. № 2. С. 170.
- Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
- Грибов Л.А., Дементьев В.А., Тодоровский А.Г. Интерпретированные колебательные спектры алканов, алкенов и производных бензола. М.: Наука, 1986. С. 15.
- Snyder R.G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 3. P. 1316.
- Snyder R.G., Zerbi G. // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23. № 3. P. 391.
- Abbate S. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 8. P. 3140.

## Vibrational Spectra and Rotational Isomerism of Poly(dialkoxyphosphazenes)

B. V. Lokshin, L.-I. Komarova, I. A. Garbuzova, N. N. Lapina, D. R. Tur, and V. S. Papkov

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

**Abstract**—The IR spectra of poly(dialkoxyphosphazenes) with a general formula  $[-P(OC_mH_{2m+1})_2=N-]_n$ , where  $m=1-9$ , were studied in the temperature interval from  $-100$  to  $+100^{\circ}C$ . The Raman spectra of methoxy, ethoxy, butoxy, and octaoxy derivatives were measured at room temperature. Vibrations manifested in the spectra of poly(dialkoxyphosphazenes) are interpreted using the results of calculations of the frequency branches for poly(dimethoxyphosphazene). The domains sensitive to conformational changes in the side branches of poly(dialkoxyphosphazenes) are established on the basis of model calculations for diethoxyphosphazenes with different conformations (*trans* versus *gauche*) relative to the P—O and C—O bonds. It is shown that the backbone conformations of the poly(dialkoxyphosphazenes) studied in this work are the same and do not vary with the temperature. The bands of the symmetric chain vibrations  $\nu^{SPN}$  in the region of  $600\text{ cm}^{-1}$  are observed in the Raman spectra and are not manifested in the IR spectra. On the contrary, the antisymmetric vibrations  $\nu^{APN}$  at  $1240$  and  $1325\text{ cm}^{-1}$  are present only in the IR spectra. This behavior agrees with the assumption of a helical structure of the polymer backbone. The temperature-induced changes in the vibrational spectra of poly(dialkoxyphosphazenes) are caused by conformational transitions in the side chains: as the temperature decreases, the proportion of *trans* isomers increases and that of the *gauche* isomers decreases.