

Б. З. ВОЛЧЕК, В. Н. НИКИТИН

К ВОПРОСУ О ПРИРОДЕ ЖЕСТКОСТИ ПОЛИИЗОЦИАНАТОВ ПО ДАННЫМ И.-К. СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 1 II 1972)

В работе В. Н. Цветкова и других ^(1, 2) проведено обширное исследование динамо- и электрооптических свойств полиизоцианатов $(-\text{CO}-\text{N}-)_{n}$, где $R_1 = \text{C}_4\text{H}_9$ (ПБИЦ) и $R_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (ПТИЦ).

Было показано, что свойства молекул ПТИЦ в бромформе типичны для гибких макромолекул без упорядоченной вторичной структуры. Совершенно отличными свойствами обладает полиизоцианат, в боковом радикале которого стоят не толильные, а бутильные группы. По данным работы ^(1, 2) ПБИЦ имеет необычно большую жесткость молекулярной цепи, сравнимую с жесткостью синтетических полипептидов. Как известно, жесткость полипептидов определяется внутримолекулярными водородными связями, которые стабилизируют вторичную структуру этих полимеров (α -спираль). В изоцианатах водородные связи не имеют места. В работе В. Н. Цветкова и других ^(1, 2) было высказано предположение, что большая жесткость макромолекул ПБИЦ определяется скелетной жесткостью цепи, связанной с резонансным взаимодействием соседних пептидных групп.

В настоящей работе методом и.-к. спектров поглощения изучены образцы ПБИЦ и ПТИЦ *. Порядок связи $\text{C}-\text{N}$ может быть оценен по положению частот $\nu(\text{C}-\text{N})$ в области 1300 см^{-1} и по частотам $\nu(\text{C}=\text{O})$, которые расположены у $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$. В работах ^(3, 4) на ряде простых амидов теоретическими расчетами и экспериментально было показано, что при увеличении порядка связи $\text{C}-\text{N}$ частота $\nu(\text{C}=\text{O})$ уменьшается. Этот спектроскопический критерий может быть использован для сравнения порядка связи $\text{C}-\text{N}$ в ПБИЦ и ПТИЦ. На рис. 1 приведены и.-к. спектры растворов этих двух полимеров в хлороформе. Как видно, полоса $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ПБИЦ расположена у 1700 см^{-1} , а в ПТИЦ у 1725 и 1750 см^{-1} . Меньшее значение $\nu(\text{C}=\text{O})$ в ПБИЦ по сравнению с наблюдаемыми частотами ПТИЦ свидетельствует об увеличении порядка связи $\text{C}-\text{N}$ в ПБИЦ. Наблюдаемый эффект определяется различным влиянием боковых радикалов — C_4H_9 в ПБИЦ и $\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_5$ в ПТИЦ, которые обладают противоположным по знаку индуктивным эффектом ⁽⁵⁾. Таким образом, большая жесткость ПБИЦ действительно может быть связана с порядком связи $\text{C}-\text{N}$ ^(1, 2). Дополнительным доказательством различной жесткости ПБИЦ и ПТИЦ могут служить данные, полученные при сравнении и.-к. спектров этих полимеров в растворе и блочном состоянии. Как видно из рис. 2, в спектре ПТИЦ в растворе наблюдаются две полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ у 1725 и 1750 см^{-1}

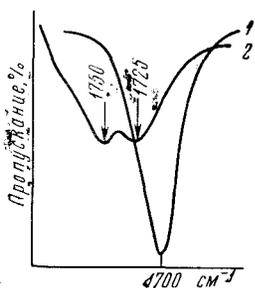


Рис. 1. И.-к. спектры ПБИЦ (1) и ПТИЦ (2) в хлороформе, $C = 0,05$ мол/л

* Образцы ПБИЦ и ПТИЦ любезно предоставлены нам В. Н. Цветковым.

примерно равной интенсивности. В и.-к. спектре блочного полимера происходит перераспределение интенсивностей этих полос: интенсивность полосы 1725 см^{-1} увеличивается, а полосы 1750 см^{-1} уменьшается. Присутствие в спектре ПТИЦ двух полос поглощения ν ($\text{C}=\text{O}$), интенсивность которых изменяется при изменении агрегатного состояния полимера объясняется нами существованием двух поворотных изомеров в ПТИЦ, что еще раз указывает на гибкость цепи этого полимера. Существование 2 поворотных изомеров связано с возможностью вращения вокруг связи $\text{C}-\text{N}$.

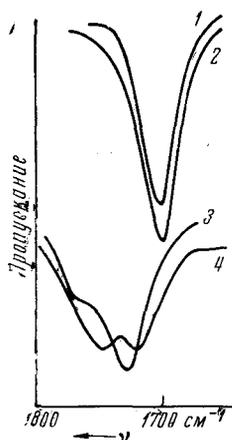


Рис. 2. И.-к. спектры ПБИЦ (1, 2) и ПТИЦ (3, 4). 1, 3 — блок, 2, 4 — раствор в хлороформе

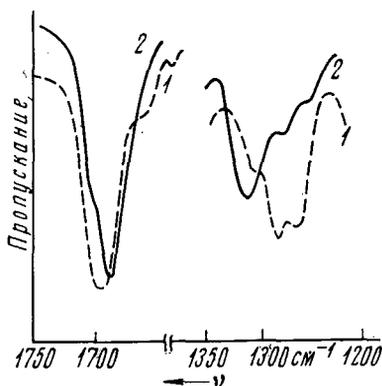


Рис. 3. И.-к. поляризованный спектр ПБИЦ при электрическом векторе E_{\parallel} (1) и E_{\perp} (2)

Отметим, что существование поворотной изомеризации вокруг связи $\text{C}-\text{N}$ наблюдалось в работе (6).

В спектрах ПБИЦ — жестком полимере, в растворе и в блоке наблюдается только одна полоса ν ($\text{C}=\text{O}$) у 1700 см^{-1} и этот факт может быть связан с существованием одной конформации. Жесткость ПБИЦ проявляется и при его ориентации. Так, при малой вытяжке полимера (150—200% от первоначальной длины) наблюдается сильный дихроизм всех полос поглощения (рис. 3). Это указывает также и на регулярность вторичной структуры этого полимера. Интересно отметить, что для ПБИЦ в и.-к. поляризованном свете частоты в двух взаимно перпендикулярных векторах отличаются на 2 см^{-1} (для E_{\parallel} — 1700 см^{-1} , для E_{\perp} — 1698 см^{-1}). Такое же расщепление полос ($\text{C}=\text{O}$) наблюдалось для полипептидов в α -спиральном состоянии (7).

Можно было ожидать, что дихлоруксусная кислота будет вступать в водородную связь с ПБИЦ, изменяя его конформационное строение. Как было установлено, дихлоруксусная кислота приводит к разрушению полимера, что наблюдалось в и.-к. спектрах.

Приносим благодарность члену-корр. АН СССР В. Н. Цветкову за предложенную тему и интерес к работе.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
21 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, И. Н. Штенникова и др., Высокомолек. соед., А10, 2132 (1968). ² V. N. Tsvetkov, I. N. Shtennikova et al., Europ. Pol. J., 7, 767 (1971). ³ F. E. Morris, W. I. Orville-Thomas, J. Mol. Spectr., 6, 572 (1961). ⁴ А. В. Пуркина, А. И. Кольцов, Б. Э. Болчек, Журн. прикл. спектроскоп., 15, 288 (1971). ⁵ В. А. Пальм, Усп. хим., 30, 1069 (1961). ⁶ В. Н. Никитин, Н. А. Шаронова, ЖСХ, 7, 540 (1966). ⁷ T. Miyazawa, J. Chem. Phys., 32, 1647 (1960).