

УДК 541.64:543.422.4

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ПОЛИДИАЛКИЛАМИНОФОСФАЗЕНОВ¹

© 2002 г. Л. И. Комарова, Н. И. Мухаметова, Д. Р. Тур, В. С. Папков, Б. В. Локшин

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова
Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 19.12.2000 г.
Принята в печать 12.02.2001 г.

Изучены ИК-спектры полидиалкиламинофосфазенов $[-P(NHC_mH_{2m+1})_2=N-]_n$, где $m = 1-7$, в интервале $-100...+20^\circ\text{C}$ и спектры КР при комнатной температуре. Проведено отнесение колебаний в спектрах полидиалкиламинофосфазенов с использованием полученных ранее данных по спектрам полидиалкоксифосфазенов. Показано, что для всех исследованных полидиалкиламинофосфазенов отсутствуют конформационные переходы за счет вращения вокруг связей P–N и C–N в боковых группах. Температурные изменения ИК-спектров полидиалкиламинофосфазенов с $m > 4$ обусловлены переходами типа *гош-транс* за счет внутреннего вращения вокруг связей C–C в боковых заместителях, а также изменениями в структуре основной цепи. Изменения структуры основной цепи в полидиалкиламинофосфазенах с $m \leq 4$ не наблюдаются из-за водородных связей, образованных группами NH.

ВВЕДЕНИЕ

Полиорганосфосфазены 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 возникновения мезоморфного состояния [1–3]. Мезофазы в этих полимерах отличаются по структуре от фаз, характерных для классических полимерных жидких кристаллов. Они являются термодинамически равновесными, но частично разупорядоченными кристаллами; в них утрачены некоторые элементы трехмерного порядка и проявляется определенная внутримолекулярная подвижность. Особенности фазового состояния полиорганосфосфазенов являются следствием конкуренции в оптимальной упаковке боковых групп и макромолекул в целом, которая в свою очередь определяется меж- и внутримолекулярными взаимодействиями. В этом отношении большой интерес представляют полидиалкиламинофосфазены (ПДААФ) $[-P(NHC_mH_{2m+1})_2=N-]_n$, поскольку в них должно проявляться как взаимодействие боковых алкильных групп, так и наличие водород-

ных связей. Особый интерес приобретают подробные исследования колебательных спектров ПДААФ, так как они позволяют судить о поворотной изомерии боковых групп, характере межмолекулярного взаимодействия и о конформации основной цепи макромолекул.

В настоящей работе изучены ИК-спектры ПДААФ с $m = 1-7$ в интервале $-100...+20^\circ\text{C}$ и их спектры КР при комнатной температуре. Результаты обсуждены с точки зрения влияния длины боковых цепей и температуры на строение основной и боковой цепей полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез исследованных образцов ПДААФ осуществляли аминлизом линейного полидихлорфосфазена соответствующими аминами по методике, аналогичной методике получения полидигексиламинофосфазена [4].

ИК-спектры регистрировали на ИК-фурье спектрометрах Nicolet "Magna-750" и IFS-25 фирмы "Bruker" в области $4000-400\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 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 "Carl Zeiss" (Jena) в диапазоне $-100^\circ\text{C}...+20^\circ\text{C}$. Кювету продували сухим арго-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33394).

E-mail: bloksh@ineos.ac.ru (Комарова Лидия Ивановна).

ном. Охлаждение осуществляли с помощью жидкого азота. Образцы готовили нанесением пленок ПДААФ на пластинку КВг. Полимер выдерживали при каждом значении температуры в течение 15 мин, записывая спектры с интервалом 5°. Точность измерения составляла +1°.

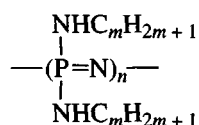
Спектры КР образцов, помещенных в капилляры, снимали на лазерном спектрометре "Ramalog HG-25". Возбуждение осуществляли линией 514.5 нм Ar-лазера ПЛА 120. Спектры регистрировали в диапазоне 5–3800 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Колебания основной цепи полидиалкиламинофосфазенов

Ранее [5] нами подробно были рассмотрены колебательные спектры полидиалкоксифосфазенов (ПДАОФ) $[-P(OC_mH_{2m+1})_2=N-]_n$, где $m = 1-9$. Отнесение колебаний было проведено путем сопоставления ИК- и КР-спектров, а также на основании модельного расчета частотных ветвей простейшего представителя полидиалкоксифосфазенов – полидиметоксифосфазена (ПДМОФ). В настоящей работе отнесение колебаний в ПДААФ также проводили на основании сравнения их ИК- и КР-спектров с учетом результатов работы [5].

Структурная формула ПДААФ представлена ниже.



В отличие от ПДАОФ, где боковые алкильные группы присоединены к атому фосфора основной цепи через атом кислорода, в аминоксифосфазенах они соединены с главной цепью полимера через группу NH, которая может образовывать водородные связи с атомами азота основной цепи и боковой группы. Наличие водородных связей способно затруднять вращение боковых групп вокруг связей P–N, а также может влиять на конформации основной фосфазеновой цепи полимера.

На наличие в ПДААФ водородных связей указывают полосы в области частот валентных колебаний групп NH в ИК- и КР-спектрах. В ПДААФ с $m = 1-3$ наблюдается одна широкая полоса валентных колебаний N-связанных NH-групп (3240 см⁻¹), а в ИК-спектрах ПДААФ с $m = 5-7$, кроме полосы связанных групп NH, наблюдается еще одна более коротковолновая узкая полоса при 3380 см⁻¹. В случае $m = 4$ эта полоса проявляется в виде плеча на полосе 3240 см⁻¹. Полоса 3380 см⁻¹ относится

к колебаниям групп NH, не принимающих участие в N-связях. Доля свободных NH-групп в ПДААФ увеличивается с ростом длины алифатической цепочки, т.е. фактически с увеличением стерических препятствий к образованию N-связей.

Исследования колебательных спектров ПДАОФ показали [5], что для делокализованных по цепи (PN)_n симметричных и антисимметричных валентных колебаний ν_{P-N}^s и ν_{P-N}^{as} имеет место альтернативный запрет, что указывает на высокую симметрию фрагментов основной цепи. Этим колебаниям соответствуют две сильно изогнутые частотные ветви в областях 1300–1100 и 800–600 см⁻¹. Первое колебание, высокохарактеристичное по форме, является антисимметричным валентным колебанием соседних связей PN в цепи (ν_{PN}^{as}) и наблюдается только в ИК-спектре. Второе колебание является симметричным валентно-деформационным колебанием связей PN цепи (ν_{PN}^s), в котором изменяются не только связи PN, но и углы PNP и NPN, а также принимают участие деформации боковых групп. Это колебание проявляется только в спектрах КР.

В ИК-спектрах ПДААФ в области валентных колебаний ν_{PN}^{as} присутствует широкая интенсивная полоса 1190 см⁻¹ и очень широкая полоса 1260 см⁻¹ (рис. 1). В ПДАОФ аналогичное поглощение наблюдалось при 1245 и 1320 см⁻¹ соответственно. Согласно теоретическим расчетам, двугорбый контур полосы ν_{PN}^{as} отвечает как плоской *цис-транс*-, так и спиральной конформации основной цепи [6].

Сравнивая ИК-спектры ПДААФ и ПДАОФ (рис. 1), следует отметить, что контур полосы ν_{PN}^{as} в ПДААФ становится сходным с контуром полосы ν_{PN}^{as} ПДАОФ только при $m \geq 5$, и сходство увеличивается с ростом m , которое также сопровождается увеличением числа аминоксифосфазеновых групп, не принимающих участия в водородных связях. Усложнение спектра поглощения в области ν_{PN}^{as} при $m < 5$ можно связать с влиянием водородных связей на строение основной цепи ПДААФ.

В ИК-спектрах ПДААФ проявляется очень слабая полоса, соответствующая колебанию ν_{PN}^s . Это указывает на нарушение альтернативного запрета. В КР-спектрах ПДААФ полоса ν_{PN}^s интенсивна и проявляется при 612 см⁻¹ (рис. 2) там же, где и в спектрах ПДАОФ (610 см⁻¹). Интересно поведение интенсивности этой полосы в спектре

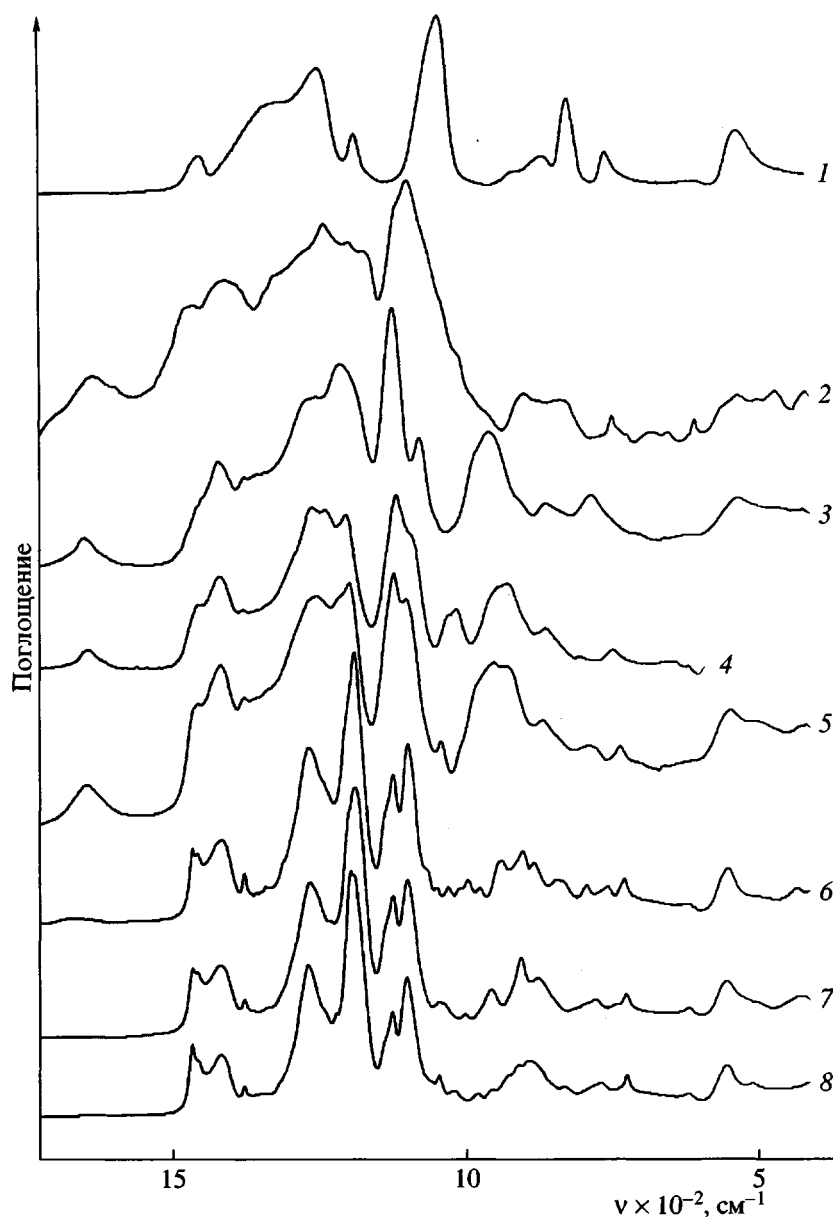


Рис. 1. ИК-спектры полидиметоксифосфазена (1) и полидиалкиламинофосфазенов с $m = 1$ (2), 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 6 (7) и 7 (8).

КР по отношению к интенсивности полосы деформационных колебаний алкильных групп δ_{CH_2} при 1460 см^{-1} (рис. 3). Для ПДАОФ отношение I_{1460}/I_{610} закономерно растет при увеличении длины бокового заместителя (на ~ 1 порядок при переходе от метокси- к октилокси-заместителю). Это можно объяснить постоянством интенсивности колебаний ν_{PN}^s и повышением интенсивности δ_{CH_2} при увеличении числа групп CH_2 . В случае ПДААФ отношение I_{1460}/I_{610} изменяется с ростом длины алкильных фрагментов значительно мень-

ше. По своей величине оно близко к наблюдаемому для ПДАОФ с длинными алкоксигруппами. Отсюда следует, что интенсивность полосы ν_{PN}^s в ПДААФ с короткими боковыми заместителями более низкая, чем в ПДААФ с длинными боковыми группами. Это также должно быть связано с более сильным влиянием водородных связей на строение основной цепи в случае ПДААФ с короткими алкиламинными группами.

Различна и зависимость интенсивности и формы полос ν_{PN}^s для ПДААФ с короткими и длинными алкильными заместителями от длины боковой

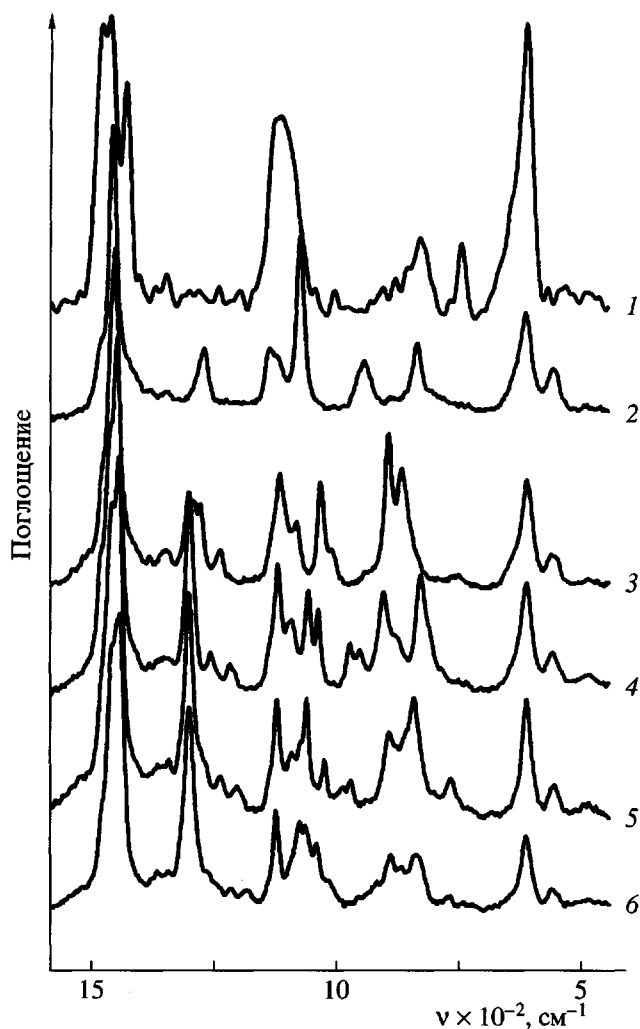


Рис. 2. КР-спектры полидиалкиламинофосфазенов с $m = 1$ (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5) и 6 (6).

группы и температуры. Для ПДААФ с $m \leq 4$ положение и форма полос $\nu_{\text{PN}}^{\text{as}}$ зависят от длины бокового заместителя, но слабо изменяются с температурой (рис. 1 и 4а). При понижении температуры до -100°C полосы $\nu_{\text{PN}}^{\text{as}}$ практически не меняются. Для полимеров с $m > 4$ спектральная картина в этой области частот сходна и мало зависит от длины боковых групп, но она заметно меняется с температурой. Двугорбая полоса в области $1300\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ сильно структурируется при понижении температуры, и становится видно, что она состоит из большого числа узких полос, соотношение интенсивностей которых существенно меняется при понижении температуры до -100°C (рис. 4б). Такая зависимость может быть связана с изменением конформации основной цепи полимера, вызванным конформационными переходами в боковых группах полимера.

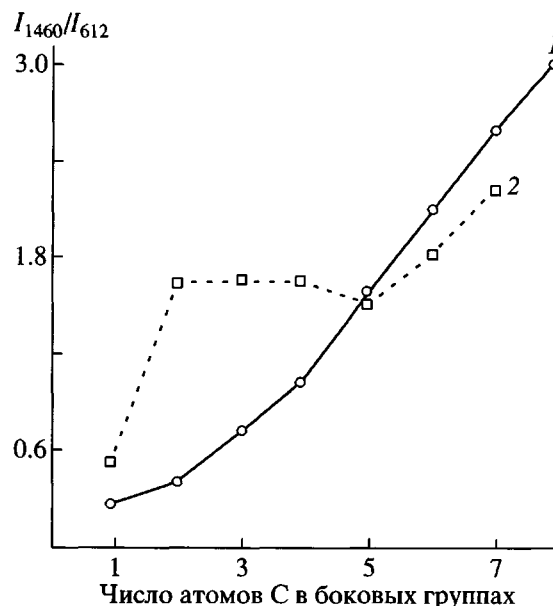


Рис. 3. Отношение интенсивностей полос 1460 см^{-1} δ_{CH} и 612 см^{-1} $\nu_{\text{NP}}^{\text{s}}$ в КР-спектрах ПДАОФ (1) и ПДААФ (2) в зависимости от длины боковых алкильных групп.

Колебания связей P-N и C-N

При исследовании ПДАОФ [5] было обнаружено, что область спектра $1200\text{--}900\text{ см}^{-1}$, где расположены полосы валентных колебаний связей CO, PO и PN и деформационных колебаний углов CCH, CCC, чувствительна к температурным изменениям конформации боковых заместителей, связанным с вращением вокруг связей CO и PO. В частности, модельный расчет частот и форм нормальных колебаний *транс*- и *гош*-конформеров во фрагменте $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-P-OC}_2\text{H}_5$ полидиэтоксифосфазена показал, что различие в частотах их некоторых колебаний может достигать 30 см^{-1} .

В случае ПДААФ в указанной выше области спектра кроме полос деформационных колебаний углов CCH и CCC находятся также полосы валентных колебаний связей P-N, C-N и C-S. Вращение боковых групп вокруг этих связей, может приводить к появлению конформеров с *транс*- и *гош*-расположением азота одной алкиламиногруппы и α -атома углерода второй алкиламиногруппы у атома фосфора. Соотношение конформеров должно зависеть от температуры. Однако анализ ИК-спектров ПДААФ с $m \leq 4$ в интервале $-110\text{...}+20^\circ\text{C}$ показал, что с понижением температуры не происходит заметного сужения и смещения максимумов полос и изменения их интенсивностей. При $m > 4$ в ИК-спектрах ПДААФ при понижении температуры относительная интенсивность полос в области $1150\text{--}400\text{ см}^{-1}$ также

не меняется (рис. 4), хотя полосы сужаются. При этом наблюдаются небольшие сдвиги полос как в низкочастотную, так и в высокочастотную сторону. Постоянство соотношения интенсивностей полос означает, что и в случае ПДААФ с $m > 4$ конформационные переходы за счет внутреннего вращения во фрагментах $\text{PNH-C}_m\text{H}_{2m+1}$ вокруг связей P-N, C-N также не наблюдаются. Таким образом, в ПДААФ в исследованной области температур не происходит существенных изменений в конформациях боковых групп, связанных с вращением вокруг связей C-N и P-N. Ранее нами было обнаружено, что ПДААФ с $m = 2-7$ являются кристаллами при указанных температурах в кристаллическом состоянии [4, 7]. В противоположность им ПДАОФ с $m = 2-7$ при низких температурах находятся в высокоэластическом состоянии и претерпевают ряд переходов [2, 3].

Колебания боковых групп ПДААФ

Рассмотрим далее колебания боковых групп ПДААФ в зависимости от их длины. При анализе спектров ПДААФ с длиной боковых групп от C_3 до C_7 использованы литературные данные по расчетам нормальных колебаний *транс*- и *гаиш*-конформеров парафинов [8].

Частоты валентных колебаний СН-связей ПДААФ в области $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре схематически представлены на рис. 5а, где для сравнения приведены также данные для длинноцепных углеводородов – вазелинового масла и ПЭ. Видно, что влияние атома азота на колебания метильных групп $\nu_{\text{CH}_3}^s$ и $\nu_{\text{CH}_3}^{as}$ около 2930 и 2860 см^{-1} заметно только для полидиметиламинофосфазена и слабо – для полидиэтиламинофосфазена. Удаленность метильной группы от атома азота практически не сказывается на относительной интенсивности этих полос поглощения. Влияние атома азота на валентные колебания групп CH_2 практически не наблюдается. Температурные изменения проявляются только слабым сужением полос поглощения и очень небольшим смещением их максимумов в длинноволновую область при понижении температуры.

Деформационные ножничные колебания СН – $\delta_{\text{CH}_3}^{as}$ и $\delta_{\text{CH}_2}^{as}$ проявляются в углеводородах в области $1440-1460 \text{ см}^{-1}$. В спектрах ПДААФ к колебаниям как метильных, так и метиленовых групп могут быть отнесены полосы в области $1430-1480 \text{ см}^{-1}$. Как было показано ранее [5], эти колебания строго локализованы внутри повторяющегося звена; их частоты не зависят от разности фаз колебаний соседних осцилляторов в цепи, однако они чувствительны к конформационным измене-

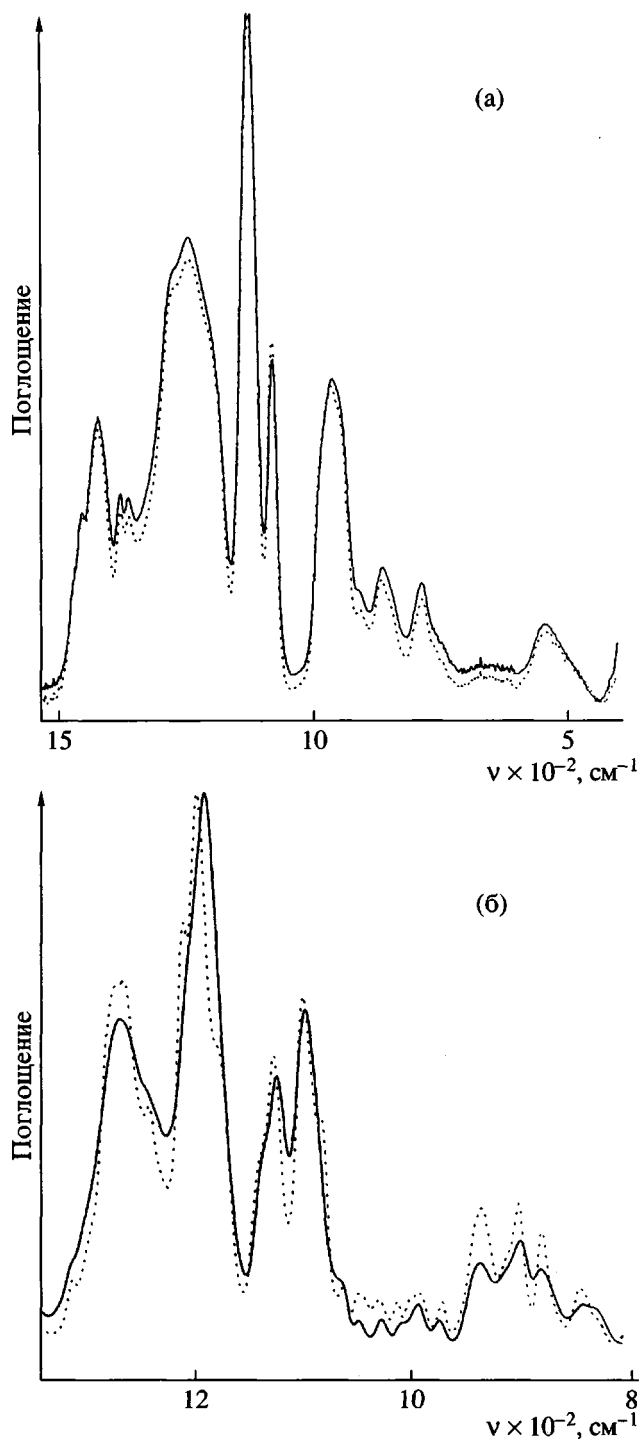


Рис. 4. ИК-спектры полидиэтил- (а) и полидиэтиламинофосфазена (б) при комнатной температуре (сплошные линии) и при -100°C (штриховые).

ниям углеводородной цепи. Наблюдаемые сдвиги частот, изменение относительных интенсивностей и числа полос поглощения следует отнести к изменению длины боковой углеводородной цепочки, поворотной изомерии и влияния гетеро-

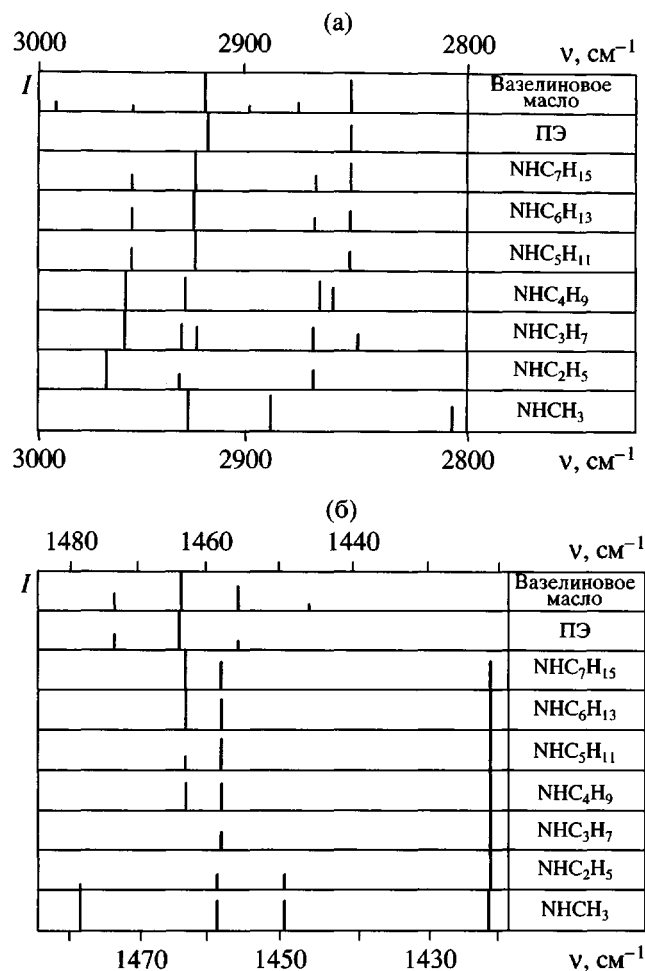


Рис. 5. Диаграмма, иллюстрирующая влияние длины боковой углеводородной цепи на число, положение и интенсивности полос поглощения валентных колебаний СН (а) и на число, положение и интенсивности полос поглощения деформационных колебаний СН (б).

атомов. На рис. 5б изображена диаграмма, иллюстрирующая влияние длины боковой группы на число, положение и интенсивности полос поглощения деформационных колебаний СН-алифатической боковой цепочки в ПДААФ. По сравнению со спектрами ПДАОФ [5] в спектрах ПДААФ в этой области наблюдается гораздо меньше полос поглощения, что обусловлено, по-видимому, отсутствием внутреннего вращения вокруг связей Р-Н и С-Н из-за наличия водородных связей. Однако внутреннее вращение вокруг связей С-С в боковых группах для ПДААФ возможно, что подтверждается температурной зависимостью спектров.

При изменении температуры перераспределение интенсивностей в системе полос ПДААФ с $m = 2-4$ в области $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$ мало. Такое перераспределение более заметно для соединений с более длинной боковой группой ($m = 5-7$). В рабо-

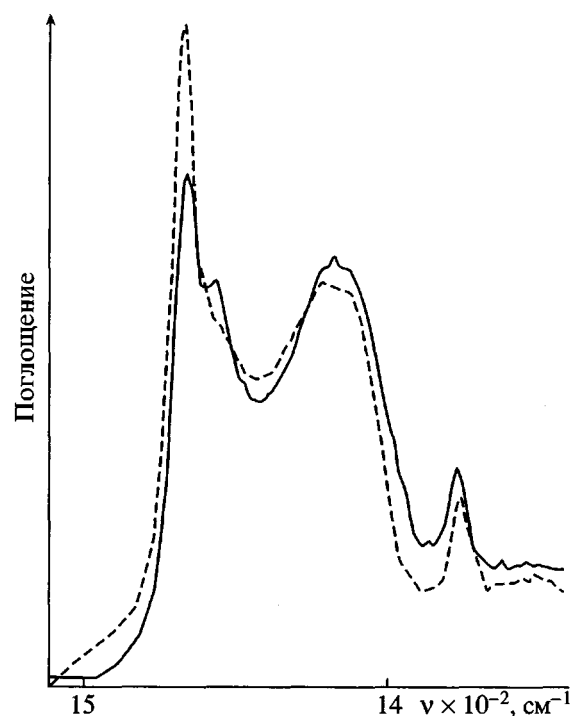


Рис. 6. ИК-спектры полидиалкиламинофосфазена $[-\text{P}(\text{NHC}_7\text{H}_{15})_2=\text{N}-]_n$ в области частот ножиных колебаний CH_2 при комнатной температуре (сплошная линия) и при -100°C (штриховая).

те [5] было показано, что у ПДАОФ в аморфном и мезоморфном фазовых состояниях с повышением температуры растет относительная интенсивность полосы около 1455 cm^{-1} , которая при температурах порядка 100°C делается преобладающей. При охлаждении увеличивается относительная интенсивность полосы 1470 cm^{-1} , а интенсивность остальных полос падает. Наиболее отчетливо это проявляется в полидиоктилфосфазене при переходе его в кристаллическое состояние, в котором боковые группы имеют полностью *транс*-конформацию [3]. На рис. 6 приведены ИК-спектры в указанной области для ПДААФ с $m = 7$. Видно, что в спектре полидигептиламинофосфазена при низких температурах преобладает полоса 1467 cm^{-1} ; это позволяет сделать вывод о том, что значительная доля групп CH_2 находится в *транс*-конформации.

Область $1130-900 \text{ cm}^{-1}$, соответствующая колебаниям $\nu_{\text{C-N}}$, $\nu_{\text{C-C}}$ и $\nu_{\text{P-N}}$, чувствительна к длине алкильного фрагмента ПДААФ, но не в такой степени, как у ПДАОФ. Расчетная частота валентных колебаний С-О составляет около 1050 cm^{-1} . Валентные колебания связи С-Н должны лежать в более коротковолновой области. В том же частотном диапазоне, в области $1100-900 \text{ cm}^{-1}$, находятся полосы поглощения валентных коле-

баний С–С в линейных ПЭ-цепях. В спектрах ПДАОФ интенсивность ИК-полос ν_{C-C} возрастает из-за резонансного взаимодействия с колебаниями ν_{C-O} и ν_{P-O} . В ИК-спектрах ПДААФ в области 1130–800 см^{-1} резонансного усиления колебаний не наблюдается, и полосы ν_{C-C} слабы. Не происходит увеличения числа полос с удлинением боковой группы. Присутствующий в этой области интенсивный дублет с максимумами 1150 и 1100 см^{-1} проявляет явную зависимость отношения интенсивностей от длины алифатической цепочки (рис. 1). Соотношение оптических плотностей полос 1100 и 1150 см^{-1} растет с увеличением числа CH_2 -групп в боковом заместителе, что свидетельствует о значительном вкладе валентных колебаний С–С в полосу поглощения с частотой 1100 см^{-1} . Полоса с частотой 1150 см^{-1} , вероятно, соответствует валентному колебанию ν_{C-N} .

В области 900–700 см^{-1} легко идентифицируются полосы маятниковых колебаний метиленовых групп ρ_{CH_2} , характерные для всех полиметиленовых соединений. Это колебание обычно не фиксируется в спектрах КР и четко проявляется в ИК-спектрах. Так, в жидких *n*-парафинах к ρ_{CH_2} относят одиночную полосу около 720 см^{-1} . В спектрах ПДААФ полоса ρ_{CH_2} наблюдается только при $m > 4$. При $m = 5, 6$ и 7 полоса ρ_{CH_2} находится у 727, 725 и 723 см^{-1} соответственно. Для более коротких боковых групп поглощение не идентифицируется.

В областях 1100–900 и 900–700 см^{-1} полуширина и относительная интенсивность полос мало меняются с температурой. Наблюдается небольшой сдвиг ряда полос как в низкочастотную, так и в высокочастотную сторону. Температурная зависимость спектров со слабым перераспределением

интенсивностей максимумов полос требует более детального исследования фазового состояния ПДААФ в этой области температур.

Таким образом, конформационные переходы за счет вращения вокруг связей Р–N и С–N в ПДААФ не происходят. Анализ температурных изменений ИК-спектров ПДААФ с $m > 4$ позволяет заключить, что они обусловлены переходами типа *gauche-trans* за счет внутреннего вращения вокруг связей С–С в боковых цепях, а также изменениями в структуре основной цепи. Изменений в структуре основной цепи в ПДААФ с $m \leq 4$ не наблюдается из-за водородных связей, образованных NH-группами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Godovsky Ju.K., Papkov V.S. // Adv. Polym. Sci. 1989. V. 88. P. 129.
2. Tur D.D., Provotorova N.P., Bakhmutov V.I., Galakhov M.V., Zhukov V.P., Dubovik I.I., Tsvankin D.Ja., Papkov V.S. // Makromol. Chem. 1991. B. 192. № 9. S. 1905.
3. Papkov V.S., Il'ina M.N., Zhukov V.P., Tsvankin D.Ja., Tur D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 7. P. 2033.
4. Тур Д.Р., Мухаметова Н.И., Герасимов М.В., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Папков В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 977.
5. Лошкин Б.В., Комарова Л.И., Гарбузова И.А., Лапина Н.Н., Тур Д.Р., Папков В.С. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 977.
6. Грибов Л.А. Теория инфракрасных спектров полимеров. М.: Наука, 1977.
7. Герасимов М.В., Ильина М.Н., Дубовик И.И., Мухаметова Н.И., Папков В.С., Тур Д.Р. // Тез. докл. Второго Всероссийского Каргинского симпозиума "Химия и физика полимеров в начале XXI века". Черногловка, 2000. Ч. 1. С. С1-81.
8. Snyder R.G., Zerbi G. // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23. № 3. P. 391.

Vibrational Spectra and Structure of Poly(dialkylaminophosphazene)s

L. I. Komarova, N. I. Mukhametova, D. R. Tur, V. S. Papkov, and B. V. Lokshin

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The IR and Raman spectra of poly(dialkylaminophosphazene)s (PDAAPs) $[-\text{P}(\text{NHC}_m\text{H}_{2m+1})_2\text{N}-]_n$ with $m = 1-7$ were measured in the temperature range -100 to $+20^\circ\text{C}$ and at room temperature, respectively. Vibrational modes in the spectra of PDAAPs were assigned with reference to the previously obtained spectral data on poly(dialkoxophosphazene)s. The absence of conformational transitions due to the rotation about P–N and C–N bonds in the side groups was demonstrated for all of the poly(dialkylaminophosphazene)s examined. Temperature-induced variations in the IR spectra of PDAAPs with $m > 4$ are due to the *gauche-trans* transitions resulting from internal rotation about C–C bonds in the side groups, as well as to the changes in the backbone structure. No changes in the main-chain structure were observed for PDAAPs with $m \leq 4$ because of hydrogen bonds formed by NH groups.