

2. Wielkość ładunku oraz jego znak zależy od rodzaju jonu metalicznego oraz położenia w układzie okresowym (od ilości elektronów na powłoce 3d). Taki przebieg wyników pomiaru jest zgodny z podawaną w literaturze teorią dotyczącą oddziaływań elektrostatycznych w kompleksach (elektrostatyczna teoria pola krystalicznego) oraz z pracami H. Hartmanna dotyczącymi trwałości związków kompleksowych metali przejściowych.
3. Badania ładunku tryboelektrycznego kompozycji (próbki PK) wykazały, że wszystkie kompozycje posiadają wyższy ładunek elektrostatyczny niż żywica poliestrowa (ZP).
4. Dominującą rolę w procesie oddziaływań elektrostatycznych wykazuje żywica poliestrowa. Wszystkie próbki posiadają ujemny znak ładunku, natomiast wielkość tego ładunku uzależniona jest od rodzaju zastosowanego kompleksu. Kompleksy o znaku ujemnym wzmacniają zdolności tryboelektryczne żywicy, natomiast kompleksy o znaku dodatnim oddziałują na te zdolności w mniejszym stopniu.
5. Pomiar ładunku tryboelektrycznego sporządzonych próbek wykazał, że kompleksy 8-hydroksychinolini wpływają stabilizująco na sumaryczny ładunek elektrostatyczny próbki. Stabilizacja ładunku nie zależy od rodzaju metalu przejściowego wprowadzonego do ligandu.

ZASTOSOWANIE METODY FTIR DO BADAŃ CYKLIZACJI POLIIMIDAZOPIROLONÓW

© Bożena Kaczmarczyk, 2000

Centrum Chemii Polimerów PAN, ul Marii Skłodowskiej-Curie 34,
41-819 Zabrze

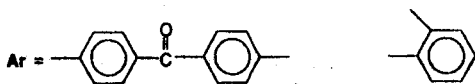
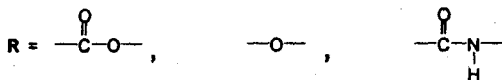
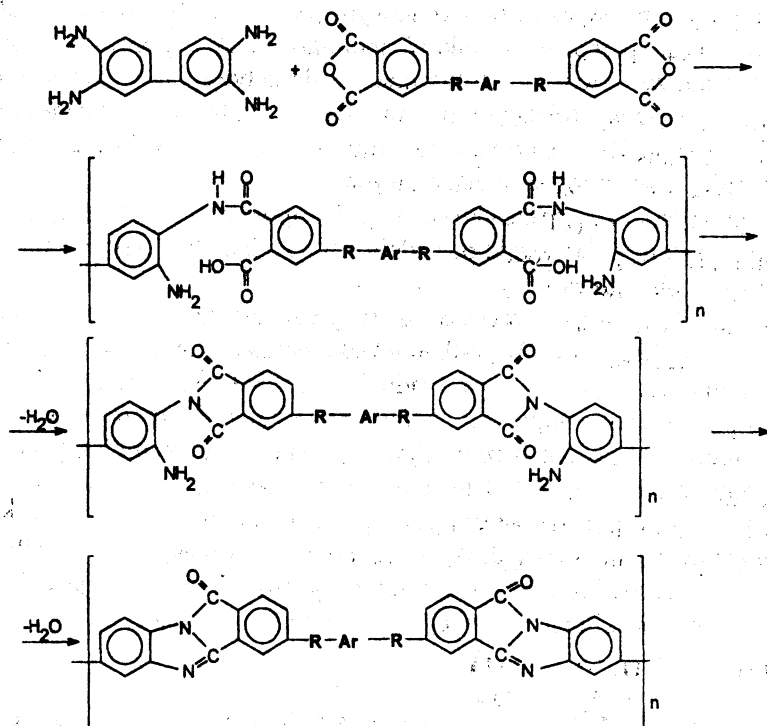
Проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження процесу циклізації поліїмідазопіролінів.

IR-spectroscopic investigations of polyimidazopirolines cyclization process have been carried out.

WSTĘP

W cyklu badań dotyczących syntezy polimerów termoodpornych otrzymaliśmy polimery semidrabinkowe, charakteryzujące się lepszą rozpuszczalnością w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach. Zainteresowanie polimerami drabinkowymi i semidrabinkowymi wynika z możliwości zastosowania ich do wytwarzania membran do separacji gazów oraz jako półprzewodników elektrycznych, uzyskiwanych w procesie pirolizy. Do grupy polimerów semidrabinkowych należą poliimidazopirolony. Celem naszej pracy było określenie postępu procesu termicznej cyklizacji w syntezie tych polimerów.

Badane poliimidazopirolony otrzymywano w reakcji różnych dibezwodników z 3,3'-diaminobenzydyną (rys. 1).



Rys. 1. Schemat reakcji cyklizacji poliimidazopirolonów i struktury badanych polimerów.

W I etapie reakcji powstawał amidoaminokwas, który cyklizował poprzez imid do struktury imidazopirolonowej. Do badań zostały wybrane amido-, esto- i etero-dibezwodniki z grupą katecholową i wykazującą charakter elektronoakceptorowy benzofenonową grupą łączącą. Do badania wpływu grupy łączącej na przebieg procesu termicznej cyklizacji zastosowano spektroskopię w podczerwieni.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Próbki badano w postaci filmów uzyskanych po wylaniu roztworów polimerów w dimetyloacetamidzie na płytce z bromku potasu i odparowaniu w temperaturze 50°C przez 5 godzin pod próżnią.

Widma w podczerwieni rejestrowano na spektrometrze FTS-40 z fourierowską transformacją firmy BIO-RAD z rozdzielczością 2 cm^{-1} i przy liczbie skanów równej 64.

Zmiany w widmach obserwowano:

1. podczas dynamicznego wygrzewania w zakresie temperatur od 20 do 245°C w atmosferze azotu. Widma rejestrowano co 20°C .
2. podczas izotermicznego wygrzewania w 200°C pod próżnią przez określone czasy, a następnie w 260 i 300°C przez 1 godzinę. W tym przypadku widma rejestrowano po schłodzeniu do 20°C .

Celem ilościowego opisanie procesu cyklizacji poprzez określenie relacji pomiędzy pasmami odzwierciedlającymi proces cyklizacji zastosowano program dopasowania krzywej w zakresie $1830\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ firmy BIO RAD. Parametry początkowe, tzn. liczbę pików, ich położenie i przybliżoną szerokość uzyskano z widma drugiej pochodnej. Do korekcji tych parametrów i obliczeń poszczególnych pików zastosowano procedurę "interactive" oraz wybrano typ krzywych: krzywą mieszaną Gaussa-Lorentza.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Szczegółowo przeanalizowano następujące zakresy widma w podczerwieni:

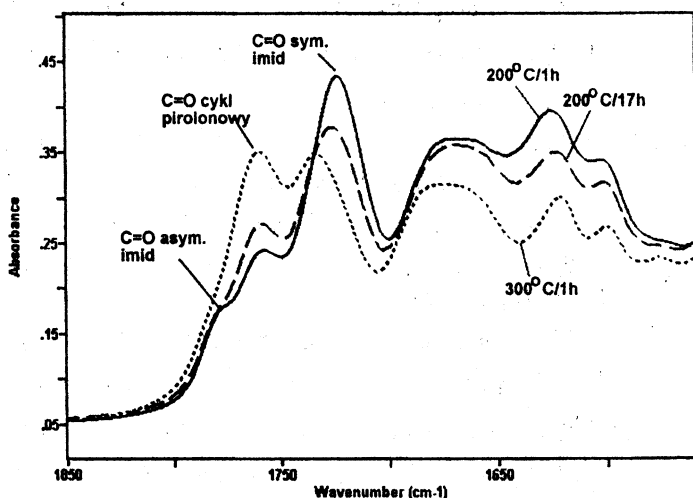
1. $3600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ - zakres charakterystyczny dla drgań rozciągających grupy NH_2 aminowej ($\sim 3350\text{ cm}^{-1}$), NH amidowej ($\sim 3230\text{ cm}^{-1}$) oraz OH kwasowej ($3000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$);
2. $1800\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ - zakres odpowiadający drganiom rozciągającym grupy $\text{C}=\text{O}$ imidowej (~ 1780 i 1722 cm^{-1}), kwasowej ($\sim 1712\text{ cm}^{-1}$), cyklu imidazopirolonowego ($\sim 1756\text{ cm}^{-1}$) oraz estrowej ($\sim 1740\text{ cm}^{-1}$);
3. $1700\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ - zakres I pasma amidowego ($\sim 1675\text{ cm}^{-1}$ wolne i $\sim 1660\text{ cm}^{-1}$ zasocj. grupy $\text{C}=\text{O}$);
4. $1630\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ - zakres charakterystyczny dla drgań deformacyjnych grupy NH_2 aminowej ($\sim 1628\text{ cm}^{-1}$), rozciągających $\text{C}=\text{N}$ cyklu imidazo-pirolonowego ($\sim 1620\text{ cm}^{-1}$) oraz drganiom rozciągającym pierścienia aromatycznego ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$);
5. $1550\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ - zakres II pasma amidowego;

Ze względu na bardzo skomplikowany charakter nakładających się pasm w zakresie $3600\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ a więc obecność pasm pochodzących od 3 rodzajów grup, nadtonów i przede wszystkim nieznaną wpływ wiązań wodorowych na położenie pasm w tym zakresie, zakres ten służył tylko do porównania i potwierdzenia wyników otrzymanych w bardziej charakterystycznym zakresie $1850\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Wyniki "dopasowania krzywej" uzyskane dla badanych poli-amidoaminokwasów wskazują, że już w temperaturze 20°C oprócz pasm pochodzących od drgań grupy karbonylowej kwasowej i amidowej obecne są w widmie pasma charakterystyczne dla symetrycznych i asymetrycznych drgań karbonylowej grupy imidowej. Wynika

stać, że podczas przygotowywania folii polimeru część grup amidowych i kwasowych już przereagowała.

Wynika z nich ponadto, że powierzchnie pasm odpowiadających grupie imidowej dla poszczególnych związków różnią się między sobą. I tak, najwięcej grup imidowych utworzyło się w przypadku poliestro-amidoaminokwasu z katecholową grupą łączącą.

Jak wspomniałam wcześniej, w I etapie reakcji dehydratacji tworzy się poliamino-imid. W widmie w podczerwieni jest to obserwowane jako zmniejszenie się intensywności pasm odpowiadających grupie karbonylowej kwasowej i amidowej, a równoczesnym wzrostem intensywności pasm charakterystycznych dla grupy imidowej. W II etapie procesu cyklizacji powstaje struktura imidazopirolonowa, co w widmie w podczerwieni odpowiada obniżeniu intensywności pasm pochodzących od drgań karbonylowej grupy imidowej oraz grupy aminowej NH_2 . Równocześnie powinny pojawić się nowe pasma charakterystyczne dla grup: karbonylowej i $\text{C}=\text{N}$ w cyklu imidazopirolonowym. Takie zmiany w widmie w podczerwieni obserwuje się dla wszystkich badanych polimerów, zarówno podczas dynamicznego, jak i izotermicznego wygrzewania. Na rysunku 2 przedstawiono dla przykładu widma uzyskane dla poliamido-aminoamidokwasu z katecholową grupą łączącą podczas izotermicznego wygrzewania.

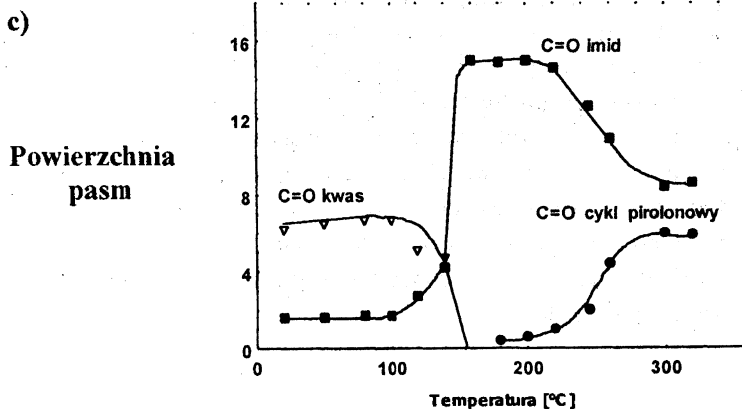
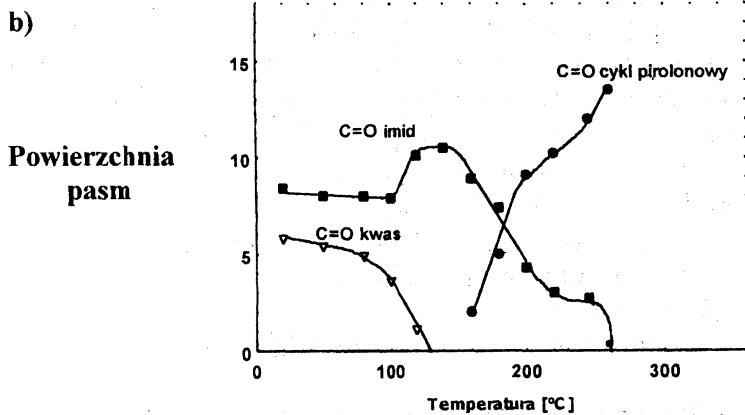
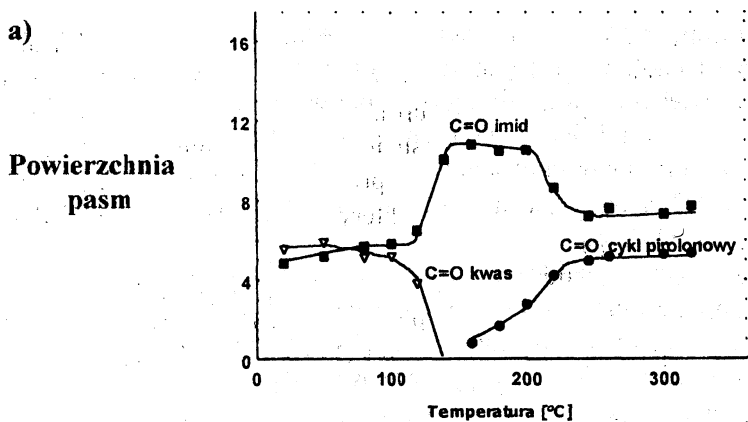


Rys. 2. Widma FTIR poliamido-aminoamidokwasu z katecholową grupą łączącą otrzymane podczas izotermicznego wygrzewania.

Obliczone metodą "dopasowania krzywej" zmiany powierzchni pasm odpowiadających karbonylowej grupie kwasowej, imidowej i w cyklu imidazopirolonowym przedstawiono jako funkcję zmiany temperatury (rys. 4-7). Dla jasności wykresu nie zamieszczono zmian powierzchni pasm pochodzących od karbonylowej grupy amidowej, także ze względu na przebiegający równocześnie proces zrywania wiązań wodorowych, a także zmian powierzchni pasm pochodzących od grupy aminowej i $\text{C}=\text{N}$ w cyklu pironowym.

Wyrzwanie dynamiczne

W przypadku poliamido-aminoamidokwasu z katecholową grupą łączącą (rys. 3a) wygrzewanie do 120°C powoduje jedynie stosunkowo niewielkie zmiany powierzchni analizowanych pasm. Znaczny wzrost powierzchni pasma pochodzącego od grupy imidowej obserwuje się w 140°C. W tej też temperaturze zanika pasmo przypisywane karbonylowej grupie kwasowej.



Rys. 3. Zmiany powierzchni pasm pochodzących od grupy C=O kwasowej, imidowej i w cyklu pirolonowym podczas dynamicznego wygrzewania poliamido- (a), poliestro- (b) i polietero-aminoamidokwasów (c) z katecholową grupą łączącą.

W temperaturze 160°C pojawia się stosunkowo słabe pasmo pochodzące od grupy karbonylowej w cyklu imidazopiroolonowym, chociaż znaczący spadek intensywności pasma odpowiadającego karbonylowej grupie imidowej obserwuje się od 200°C. Zmiany powierzchni pasm następują w sposób ciągły do 245°C, dalsze jednakże wygrzewanie nawet w temperaturze 320°C nie powoduje widocznych zmian w widmie. Cyklizacja do struktury imidazopiroolonowej nie jest więc całkowita.

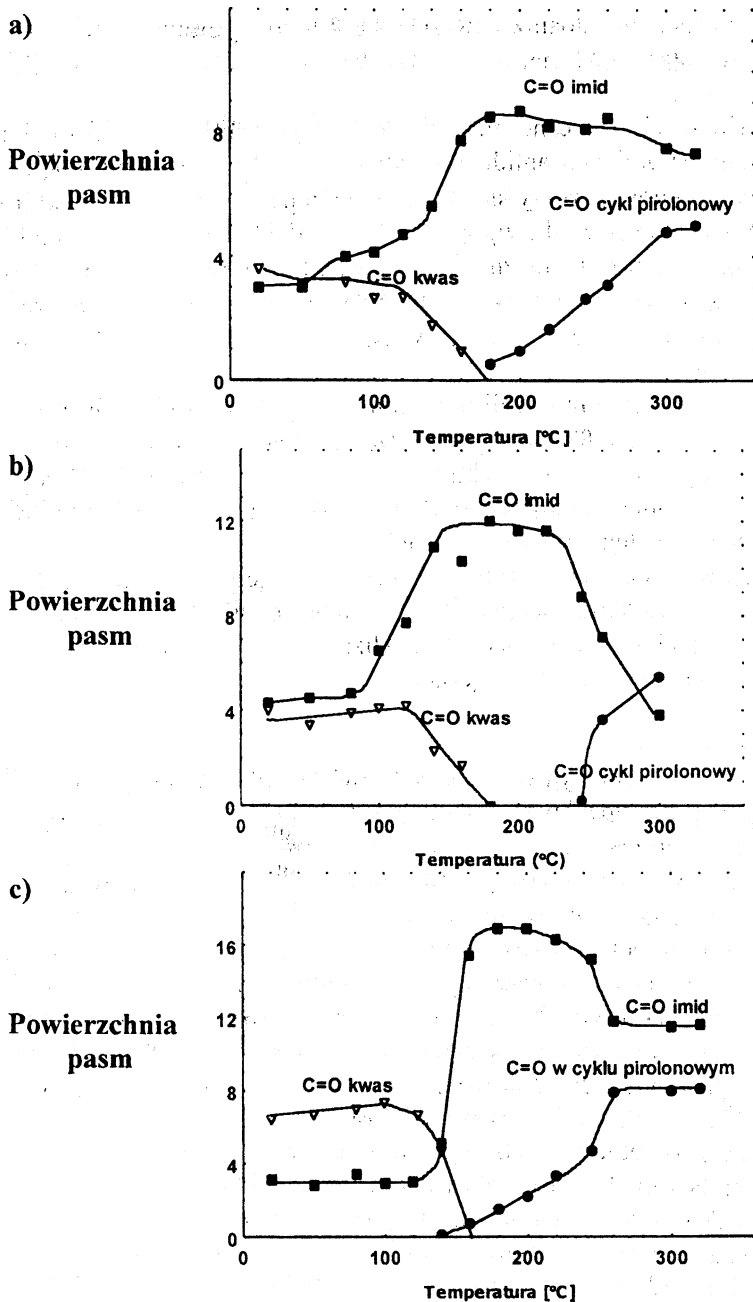
Podobny postęp reakcji cyklizacji obserwuje się dla poliestro-amidoaminokwasu z katecholową grupą łączącą (rys. 3b) z tą różnicą, że w tym wypadku w związku z większą zawartością grup imidowych przed wygrzewaniem zmiany powierzchni pasm wynikające z procesu imidyzacji są mniejsze. Ponadto proces cyklizacji do struktury imidazopiroolonowej przebiega znacznie gwałtowniej i już w temperaturze 260°C zanikają pasma charakterystyczne dla grupy imidowej. Nastąpiła więc całkowita cyklizacja.

W przypadku polietero-amidoaminokwasu z katecholową grupą łączącą (rys. 3c) znaczny wzrost powierzchni pasm odpowiadających karbonylowej grupie imidowej obserwuje się dopiero w temperaturze 160°C, przy równoczesnym zaniku pasma pochodzącego od karbonylowej grupy kwasowej. Pasma charakterystyczne dla grupy karbonylowej w cyklu imidazopiroolonowym widoczne są już od 180°C, jednakże powierzchnia tych pasm jest stosunkowo mała, a bardziej znaczący jej wzrost obserwuje się w zakresie od 245 do 300°C. Podobnie jak dla poliamido-amidoaminokwasu cyklizacja nie jest całkowita, nawet po wygrzaniu w 320°C.

Tak więc poliamido- i poliestro-aminoimidy z katecholową grupą łączącą tworzą się głównie w temperaturze 140°C, a cyklizacja do struktury imidazopiroolonowej przebiega od 160°C. W przypadku obecności grupy eterowej temperatura imidyzacji wzrasta do 160°C a początku cyklizacji do 180°C i początkowo przebiega wolno. Całkowitą cyklizację obserwuje się tylko w przypadku poliestroimidazopiroolonów.

Tak więc bardziej polarne grupy: estrowa i amidowa powodują obniżenie temperatur procesu cyklizacji.

W przypadku poliamido-amidoaminokwasu z benzofenonową grupą łączącą (rys. 4a) stopniowy wzrost powierzchni pasm pochodzących od karbonylowej grupy imidowej z równoczesnym zmniejszeniem się powierzchni pasma odpowiadającego grupie karbonylowej kwasowej obserwuje się do temperatury 140°C. Stosunkowo większe zmiany widoczne są w temperaturze 160°C a pasmo przypisane drganiom karbonylowej grupy kwasowej zanika w 180°C. Także w tej temperaturze pojawiają się pasma charakterystyczne dla karbonylowej grupy w cyklu imidazopiroolonowym. Największy przyrost powierzchni tego pasma obserwuje się w temperaturze 300°C. Jednakże jeszcze w 320°C obecne są nadal pasma o stosunkowo dużej powierzchni przypisane karbonylowej grupie imidowej.



Rys. 4. Zmiany powierzchni pasm pochodzących od grupy C=O kwasowej, imidowej i w cyklu pirolonowym podczas dynamicznego wygrzewania poliamido- (a), poliestro- (b) i polietero-aminoamidokwasów (c) z benzofenonową grupą łączącą.

Podobny przebieg cyklizacji obserwuje się dla poliestro-amidoaminokwasu z benzofenonową grupą łączącą rys. 4b). Jednakże, pomimo tego że pasma pochodzące od karbonylowej grupy w pierścieniu imidazopirolonowym pojawiają się dopiero w temp. 245°C, cyklizacja przebiega szybciej. W przeciwieństwie

jednak do poliestro-amidoaminokwasu z katecholową grupą, w tym przypadku po wygrzaniu w 300°C cyklizacja nie jest całkowita, a dalsze wygrzewanie powoduje degradację próbki.

Najbardziej widoczne zmiany pasm odpowiadające procesowi imidyzacji obserwuje się dla polietero-amidoaminokwasu z benzofenonową grupą łączącą (rys. 4c). Struktura imidową tworzy się głównie w temperaturze 160°C, w której zanikają także pasma pochodzące od grupy kwasowej. Jednakże pasma o stosunkowo małej powierzchni charakterystyczne dla karbonylowej grupy w cyklu imidazopirolonowym widoczne są już w temperaturze 140°C. Dalsza cyklizacja postępuje stopniowo do 260°C, lecz dalsze wygrzewanie do 320°C nie zmienia stopnia cyklizacji.

Tak więc poliamido- i poliestro-aminoimidy z benzofenonową grupą łączącą tworzą się głównie w 160°C i ulegają dalszej cyklizacji głównie w 260°C. Bardziej gwałtownie cyklizacja do struktury imidowej i imidazopirolonowej przebiega dla polietero-amidoaminokwasu. Ponadto obecność grupy eterowej powoduje obniżenie temperatury cyklizacji.

Obecność benzofenonowej grupy łączącej wykazującej charakter elektronoakceptorowy i zmniejszającej polarność grupy estrowej i amidowej powoduje podwyższenie temperatur cyklizacji w porównaniu z odpowiednimi polimerami z katecholową grupą łączącą.

Wygrzewanie izotermiczne

Jak wynika z wykresów przedstawiających zmiany powierzchni pasm pochodzących dla grupy karbonylowej imidowej i w cyklu imidazopirolonowym obserwowane podczas izotermicznego wygrzewania polimerów z katecholową grupą łączącą (rys. 5), przebieg cyklizacji jest zbliżony dla wszystkich badanych polimerów. Podczas wygrzewania w temperaturze 200°C największy przyrost powierzchni pasm odpowiadających tworzeniu się struktury imidazopirolonowej obserwuje się po 1 i 3 godzinach. Dalsze wygrzewanie w tej temperaturze nie powoduje większych zmian powierzchni pasm nawet po wygrzaniu przez 17 godzin. Zmiany obserwuje się dopiero po wygrzaniu w wyższych temperaturach. Analogicznie jak w przypadku dynamicznego wygrzewania, całkowitą cyklizację obserwuje się tylko dla poliestro-imidazopirolonów.

Podobny przebieg cyklizacji obserwuje się także dla polimerów z benzofenonową grupą łączącą (rys. 6). Także w tym przypadku najwyższą choć nie całkowitą cyklizację obserwuje się dla polimeru z grupą estrową.

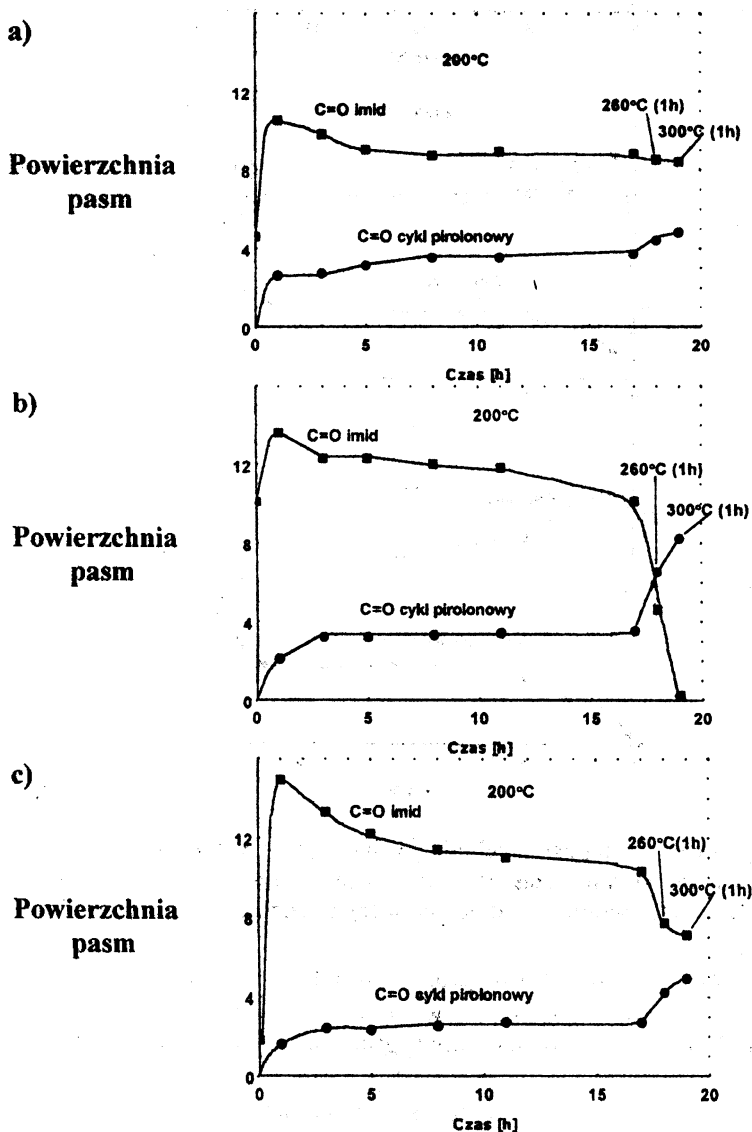
Celem porównania stopnia cyklizacji do imidazopirolonowej struktury dla poszczególnych polimerów obliczono stosunki powierzchni pasm odpowiadające grupie karbonylowej w cyklu imidazopirolonowym do powierzchni pasm pochodzących od symetrycznych drgań karbonylowej grupy imidowej (tabela 1).

Porównując otrzymane wyniki można zauważyć, że cyklizacja do struktury imidazopirolonowej jest całkowita tylko w przypadku poliestro-imidazopirolonu z katecholową grupą łączącą podczas dynamicznego już w 200°C i izotermicznego wygrzewania w 300°C.

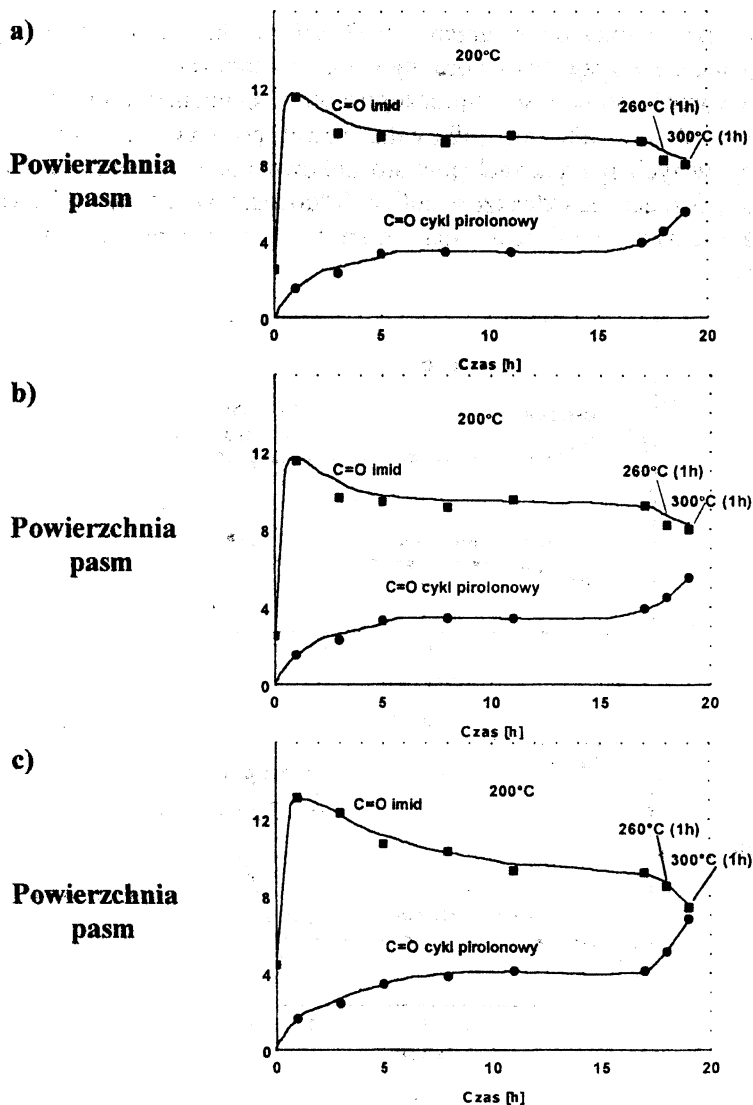
Obecność grupy benzofenonowej powoduje, że jakkolwiek otrzymane stosunki powierzchni pasm są stosunkowo wysokie, pasma odpowiadające grupie

imidowej są widoczne nawet po wygrzaniu w 300°C. Jednakże znacznie lepszą cyklizację obserwuje się w przypadku izotermicznego wygrzewania.

W przeciwieństwie do poliestro-imidazopirolonów cyklizacja do poliamido- i polietero-imidazopirolonów nie jest całkowita, nawet po wygrzaniu do 320°C. Stopień cyklizacji w tych przypadkach jest stosunkowo niski, podobnie i różnice pomiędzy nimi są nieznaczne. Jednakże z obliczeń "dopasowania krzywej" wynika, że nieznacznie lepsza cyklizacja ma miejsce w przypadku polietero-imidazopirolonów.



Rys. 5. Zmiany powierzchni pasm pochodzących od grupy C=O kwasowej, imidowej i w cyklu pirolonowym podczas izotermicznego wygrzewania poliamido- (a), poliestro- (b) i polietero-aminoamidokwasów (c) z katecholową grupą łączącą.



Rys. 6. Zmiany powierzchni pasm pochodzących od grupy C=O kwasowej, imidowej i w cyklu pirolonowym podczas izotermicznego wygrzewania poliamido- (a), poliestro- (b) i polietero-aminoamidokwasów (c) z benzofenonową grupą łączącą.

Dla polimerów z katecholową grupą łączącą wyższy stopień cyklizacji do struktury imidazopirolonu obserwuje się podczas dynamicznego wygrzewania, natomiast dla polimerów z benzofenonową grupą łączącą podczas izotermicznego wygrzewania.

Różnice obserwowane podczas dynamicznego i izotermicznego wygrzewania są spowodowane różnymi warunkami procesu wygrzewania: podczas dynamicznego wygrzewania cyklizacja przebiega od temperatury 20 do 245°C w atmosferze azotu a widma rejestrowano bez schładzania do temperatury pokojowej.

Natomiast podczas izotermicznego wygrzewania proces cyklizacji prowadzony był w próżni a próbki były schładzane przed rejestrowaniem widma.

Tabela 1

Stosunki powierzchni pasm odpowiadających strukturze imidazopirolonu i imidu.

Temp. [°C]	A_p/A_{im} , Ar = amid		A_p/A_{im} , Ar = ester		A_p/A_{im} , Ar = eter	
	R=katechol	R=benzofenon	R=katechol	R=benzofenon	R=katechol	R=benzofenon
WYGRZEWANIE DYNAMICZNE						
200	0.26	0.11	2.09	-	0.04	0.13
260	0.68	0.36	całkowicie	0.51	0.40	0.67
300	0.72	0.64	całkowicie	1.41	0.72	0.70
WYGRZEWANIE IZOTERMICZNE						
200/1h	0.25	0.13	0.15	0.09	0.11	0.12
200/17h	0.41	0.42	0.35	0.31	0.26	0.45
260	0.52	0.55	4.86	3.99	0.54	0.60
300	0.56	0.68	całkowicie	4.18	0.69	0.76

A_p/A_{im} - stosunek powierzchni pasm odpowiadających grupie C=O. w cyklu imidazopirolonowym do powierzchni pasm pochodzących od drgań symetrycznych imidowej grupy C=O.

WNIOSKI:

Podsumowując można stwierdzić, że spektroskopia w podczerwieni i metoda "dopasowania krzywej" pozwoliła dowieść, że imidyzacja i cyklizacja do pierścienia imidazopirolonowego zależy od struktury dibezwodnika używanego do polikondensacji z diaminobenzydyną, a mianowicie:

1. W przypadku polimerów z katecholową grupą łączącą obecność grupy eterowej powoduje wzrost temperatur imidyzacji i dalszej cyklizacji do struktury imidazopirolonowej.
2. W polimerach z benzofenonową grupą łączącą wykazującą charakter elektronoakceptorowy, w obecności bardziej polarnych grup, tj. estrowej i amidowej, obserwuje się wyższe a w przypadku grupy eterowej niższe temperatury cyklizacji w porównaniu z odpowiednimi polimerami z katecholową grupą łączącą.
3. Obecność w łańcuchu polimerowym najbardziej polarnej grupy estrowej powoduje całkowitą cyklizację do struktury imidazopirolonu dla polimeru z grupą katecholową.
Pomimo niecałkowitej cyklizacji w przypadku poliestro-imidazopirolonu z benzofenonową grupą łączącą, stopień cyklizacji jest stosunkowo wysoki w porównaniu z polimerami z grupą amidową i eterową.
4. Z porównania polimerów z grupą amidową i eterową wynika, że nieznacznie wyższy stopień cyklizacji do struktury imidazopirolonowej obserwuje się dla polietero-imidazopirolonów.