

含砒功能基的交联聚苯乙烯的红外光谱特性*

任启生 黄文强 赵芬芝 何炳林

(南开大学高分子化学研究所, 天津)

摘 要

本文合成了一系列聚苯乙烯基支载的含砒基的化合物 ($\text{P} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{X}$: $\text{X} = \text{Cl}, \text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{NHNH}_2, \text{Na}, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{OH}$) 并较系统地研究了这些聚合物中的 $=\text{SO}_2$ 基团的红外光谱特性, 比较了聚合物和低分子类似物的特征吸收频率的变化规律, 考察了聚合物骨架对 $\text{S}=\text{O}$ 基团的红外吸收峰的影响。

关键词 聚苯乙烯基砒、砒基的红外光谱

红外光谱技术在验证聚合物中功能基的存在或者确定功能基化聚合物发生的化学变化进行的程度已成为一种广泛应用的手段^[1-3]。含砒和磺酸功能基的交联聚苯乙烯树脂的红外光谱最近已有一些报道^[4]。这些报道包括聚苯乙烯基固载的磺酰氯 ($-\text{SO}_2\text{Cl}$), 磺酸 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 等基团的特征红外光谱。但迄今为止, 在聚苯乙烯骨架上固载的取代砒基 ($=\text{SO}_2$) 的红外光谱特性尚未见有系统的分析报道。为了考察聚合物骨架对砒基的红外吸收频率的影响和聚合物固载的取代砒基的红外特征吸收带的变化情况, 我们合成了一系列含不同取代基的聚苯乙烯支载的含砒基的化合物并研究了这些聚合物的红外光谱特性。

实 验 部 分

1. 样品的制备

聚苯乙烯树脂由常规的悬浮聚合方法合成, 用二乙烯基苯为交联剂。制得的树脂在使用前按文献[5]提供的程序进行洗涤并在 60°C 下真空干燥。树脂的功能基化反应所用的试剂和溶剂均经干燥除水处理。

(1) 聚苯乙烯基磺酰氯 (2) 的制备^[6]: 在氮气下将 4 g 1% 二乙烯基苯交联的聚苯乙烯树脂与 40 ml 氯磺酸在三口瓶中于 65°C 反应 0.5 小时, 加入 40 ml 无水四氯化碳, 回流反应 1 小时, 冷到室温后滤出树脂并先后用无水四氯化碳 (三遍), 无水乙醚 (三遍) 洗涤, 用五氧化二磷在室温下真空干燥。元素分析: S 14.85% (相应于每克树脂含 4.64 mmol 的 $-\text{SO}_2\text{Cl}$ 基团)。

(2) 聚苯乙烯基磺酸癸酯 (3) 的制备: 在三口瓶内加入 2 g 1% 二乙烯基苯交联的

* 本课题为国家自然科学基金资助课题; 本文 1988 年 3 月 7 日收到。

聚苯乙烯磺酰氯 **2**, 5.4 ml 癸醇, 12 ml 二氯甲烷在氮气下于 0℃ 滴入 6 ml 三乙胺, 反应 5 小时, 然后在室温搅拌 20 小时, 过滤出树脂, 依次用二氯甲烷、四氢呋喃、乙醇、水、丙酮、乙醚洗涤, 减压干燥。

(3) 聚苯乙烯基磺酰胺 (**4**) 的制备: 在三口瓶内加入 1.5 g 8% 二乙烯苯交联的聚苯乙烯基磺酰氯, 7 ml 二氧六环, 在 0℃ 下加入 1.2 ml 三乙胺, 8 ml 浓氨水并搅拌 0.5 小时, 然后升温至室温下反应 24 小时。滤出树脂, 依次用水、乙醇、丙酮、四氢呋喃、乙醚洗涤, 减压干燥。

(4) 聚苯乙烯基磺酰肼 (**5**) 的制备: 制备方法类似于化合物 **4** 的制备过程。

(5) 聚苯乙烯基亚磺酸钠 (**6**) 的制备: 在带导气管的三口瓶内加入 2 g 2% 二乙烯苯交联的聚苯乙烯树脂, 3 g 三氯化铝, 15 ml 二硫化碳, 在室温搅拌 0.5 小时后通入氯化氢气体 15 分钟, 悬浮液呈红色, 再通入二氧化硫气体 3 小时。此时悬浮液成为棕色粘稠物, 静置 12 小时, 加入二硫化碳溶化, 滤出树脂。用二硫化碳洗涤二次后将树脂慢慢加入到 20% 的氢氧化钠水溶液中, 在 70℃ 搅拌 20 分钟, 过滤。如此重复三次, 至滤液呈无色, 然后用热水、乙醇、丙酮、乙醚洗涤, 减压干燥。元素分析得硫含量为 11.86%, 相应于一 SO_2Na 功能基的容量为 3.7 mmol/g 树脂。

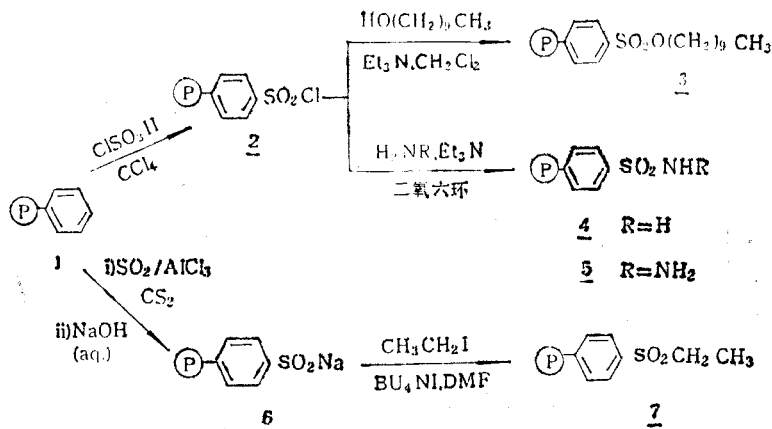
(6) 聚苯乙烯基乙基砒 (**7**) 的制备: 在反应瓶内加入 1 g 亚磺酸钠树脂, 0.52 ml 碘乙烷, 0.24 g 碘化四丁铵和 8 ml 二甲基甲酰胺, 混合物在氮气下于 65℃ 反应 12 小时, 滤出树脂并依次用乙醇、水、乙醇、丙酮、乙醚洗涤, 减压干燥。

2. 红外光谱的测定

所有待测样品均用溴化钾压片。在 Nicolet 5DX FT-IR 光谱仪上进行测定样品的红外吸收光谱。测定结果总结在表 1 中。

结 果 和 讨 论

我们通过式 1 所示的反应由聚苯乙烯树脂分别制得了含砒基 ($=\text{SO}_2$) 的聚合物: 聚苯乙烯基磺酰氯 (**2**), 磺酸癸酯 (**3**), 磺酰胺 (**4**), 磺酰肼 (**5**), 亚磺酸钠 (**6**) 和乙基砒 (**7**)。



式 1

(7). 这些聚合物中都含有硫氧 ($\text{S}=\text{O}$) 基团, 因此都将具有一些类似的特征红外吸收带. 但由于取代基不同, 这些聚合物中的硫氧基的吸收带位置、强度和数目将会有所变化. 这些聚合物的主要的红外吸收带总结在表 1 中.

我们发现, 用氯磺酸直接将聚苯乙烯氯磺化所得的聚苯乙烯磺酰氯与文献 [4] 中用 PCl_5 和 POCl_3 将磺酸树脂酰氯化所得的产物两者的红外光谱图完全一致. Bogoczek 等^[4] 认为含磺酸和磺酰氯的聚合物在 $1400\text{—}1420\text{ cm}^{-1}$ 处的强至中强吸收带是由于 $\text{>S}=\text{O}$ 基中 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动所致, 但由文献^[7] 我们发现, 低分子类似物, 如苯磺酰

氯, 苯磺酸、苯磺酰胺、苯磺酰肼的红外吸收光谱中都不存在这一吸收带, 因此可以肯定, $1400\text{—}1420\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收带并不是 $\text{S}=\text{O}$ 振动所致. 而在对位甲基取代的化合物, 如对-甲苯磺酰氯, 对-甲苯磺酸, 对-甲苯磺酰胺和对-甲苯磺酰肼的红外光谱图中各自在 $1408, 1404, 1418, 1418\text{ cm}^{-1}$ 处有强吸收峰出现. 此外, 在对-甲苯甲酰氯 (1408 cm^{-1}), 和对-甲苯甲腈 (1408 cm^{-1}) 也都有这一吸收峰存在. 由于芳烃氢的摇摆振动吸收峰常常出现在 $1400\text{—}1430\text{ cm}^{-1}$ 处, 因此我们有充足的理由认为在含砷基的聚苯乙烯的红外光谱中 $1400\text{—}1420\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰产生于带拉电子取代基的对位烷基取代的芳氢的摇摆振动. 而不带功能基的聚苯乙烯在这一吸收区的峰太弱在图谱上不能显示出来.

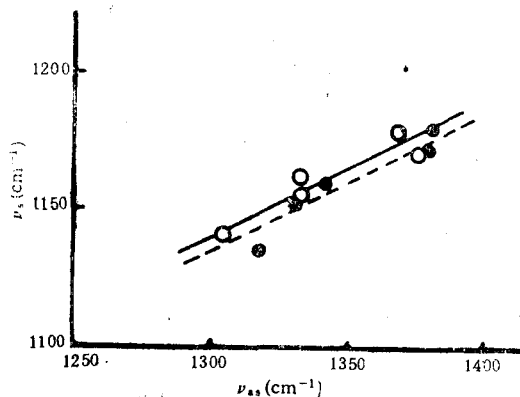


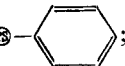
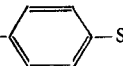
图 1 聚苯乙烯支载和低分子类似物的 >SO_2 基的 $\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动 ν_s 和不对称伸缩振动 ν_{as} 频率关系图. ---●---: 低分子类似物; —○—: 聚合物支载体. (数据引自表 2 和表 3).

在低分子芳香砷的红外光谱研究中发现, 砷基中 $\text{S}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动 ν_{as} 和对称伸缩振动 ν_s 的频率不受质量效应的影响, 只与取代基的电负性有关^[9]. 而且 ν_{as} 和 ν_s 的吸收频率之间有线性关系^[9]. 表 2 列出了各种低分子砷化合物的 $=\text{SO}_2$ 基的特征吸收谱带并依此数据得到图 1 (数据引自文献 [8]). 为了考察聚合物骨架对聚苯乙烯支载的砷基的伸缩振动特征吸收带的影响, 我们从表 1 分析出了聚苯乙烯支载的砷基的特征吸收频率 (表 3). 从这些数据可以看出, 在

聚合物中 $\text{S}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动的波数依下列次序增大: $\text{①} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{Na} < \text{②} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} < \text{③} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 < \text{④} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NH}_2 = \text{⑤} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{NHNH}_2 < \text{⑥} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{O}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3 < \text{⑦} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_2\text{Cl}$. 由于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基的不对称性它含有两个不对称吸收带. $\text{S}=\text{O}$ 基的对称伸缩振动按上列相似的次序波数增大. 同样 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中的 $\text{S}=\text{O}$ 基也有两个对称伸缩振动吸收带. 这些结果表明, 聚合物固载的砷的 $\text{S}=\text{O}$ 基的伸缩振动吸收频率与低分子物的相似, 只与取代基的电负性有关.

表 1 聚苯乙烯基支载的 SO_2 基在 $900\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 间的红外吸收光谱*

波 数 cm^{-1}	振动类型及归属	化合物及吸收强度**							
		1	2	3	4	5	6	7	8***
1600 } 1580 } 1500 } 1450 }	芳环 C=C 键伸缩	s	s	s	s	s	s	s	s
		m	—	—	—	—	—	—	—
		s	m	s	m	m	s	s	m
		s	m	m	s	m	s	s	m
1557		—	—	—	s	—	—	—	—
1417 } 1409 }	二取代芳基(对位 CH_3 或 CH_2 基)的 C—H 键弯曲	—	s	s	s	s	s	s	s
1380—1273		—	vs	s	vs	vs	—	vs	—
1250—1160	$-\text{SO}_2-$ 中 S=O 键不对称伸缩	—	—	w	—	—	—	—	vs
1180—1130	S=O 键的对称伸缩	—	vs	vs	vs	vs	—	vs	—
1180—1150	芳环 C—H 面外弯曲	w	—	—	—	—	—	—	—
1120	$-\text{SO}_2-$ 中 S=O 不对称伸缩	—	—	w	—	—	w	w	s
1080	芳香 C—H 面内弯曲	m	m	m	m	m	m	m	m
1050	$-\text{SO}_2-$ 中 S=O 对称伸缩	—	—	—	—	—	—	—	s
1030	芳香 C—H 面内弯曲	s	w	—	w	w	—	w	—
1015	SO_2 中 S=O 不对称伸缩	—	—	—	—	—	vs	w	—
1008	SO_2 中 S=O 对称伸缩	—	—	—	—	—	—	—	s
1007	S=O 键变形	—	m	m	m	m	m	m	m
958—933	S—O— CH_2 变形	—	—	s	—	—	—	—	—

* 表中聚合物结构: 1 ; 2  SO_2X ; 3 $\text{X}=\text{Cl}$; 4 $\text{X}=\text{NH}_2$; 5 $\text{X}=\text{NHNH}_2$; 6 $\text{X}=\text{Na}$; 7 $\text{X}=\text{CH}_2\text{CH}_3$; 8 $\text{X}=\text{OH}$. ** vs = 很强, s = 强, m = 中强, w = 弱. *** 聚合物 8 的数据引自文献[4].

而且聚合物支载的砒基的 S=O 键的 ν_{as} 与 ν_s 频率之间也有线性关系(见图 1).

由表 3 的数据和 Gillespie-Robinson 方程^[10]:

$$\nu_s/\nu_{as} = [(1 + \cos^2\alpha)/(1 + \sin^2\alpha)]^{1/2},$$

我们计算出了聚苯乙烯支载的各种 SO_2 基中的键角 (2α). 结果总结在表 4 中. 所得的结果表明,支载在聚苯乙烯上的 $-\text{SO}_2$ 基的键角与低分子的芳香化合物上的 $-\text{SO}_2$ 基

表 2 各种含 SO_2 基团的低分子物中 S=O 键的特征吸收峰 (cm^{-1})*

化合物(溶剂)	不对称吸收峰 ν_{as}	对称吸收峰 ν_s
PhSO_2Cl	1380	1180
$\text{ArSO}_2\text{OCH}_3(\text{CCl}_4)$	1380	1172
$\text{PMePhSO}_2\text{NH}_2$ (研糊)	1330	1152
RSO_2Na	1050	980
PhSO_2CH_3	1318	1135
P-MePh SO_3H (固相)	1342	1160

* 表中数据引自文献[8]

的键角没有明显的差别,其键角的变化只与取代基有关。

从上述分析结果可以看出,固载在二乙烯基苯交联的聚苯乙烯上的 $=\text{SO}_2$ 基的红外光谱特征吸收频率,取代基团对 $\text{S}=\text{O}$ 基的吸收频率的影响规律和 $\text{>S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \end{smallmatrix}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ 基的键角变化关系都与低分子类似物相同或相似。因此,从这些结果可以证明,聚苯乙烯骨架对于 $=\text{SO}_2$ 基的红外特征吸收频率没有明显的影响。

表3 聚苯乙烯支载的 >SO_2 基中 $\text{S}=\text{O}$ 的特征吸收峰(cm^{-1})

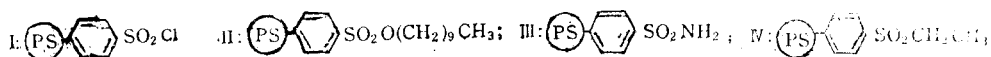
聚合物	不对称吸收峰 ν_{as}	对称吸收峰 ν_s
2	1376	1170
3	1368	1179
4	1327	1155
5	1327	1163
6	1015	957
7	1305	1138
8*	1250, 1120	1050, 1008

* 数据引自文献[4]。

表4 聚苯乙烯支载的和低分子类似物的 >SO_2 基的伸缩振动频率与键角 (2α) 的关系*

聚合物	ν_s (cm^{-1})	ν_{as} (cm^{-1})	键角 (度)	低分子化合物	ν_s (cm^{-1})	ν_{as} (cm^{-1})	键角 (度)
I	1171	1376	119	PhSO_2Cl	1180	1380	118
II	1179	1368	117	$\text{ArSO}_2\text{OCH}_3$	1172	1380	119
III	1155	1327	114.5	$p\text{-MePhSO}_2\text{NH}_2$	1155	1330	114.5
IV	1138	1305	114.2	PhSO_2CH_3	1135	1318	117

* 表中键角根据文献[10]的方程(2)计算,低分子化合物的键角依据表2的数据计算。



参 考 文 献

- [1] Letsinger, D. I., Kornet, M. J., Mahadevan, V. and Jerina, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 5163.
- [2] Farrall, M. J. and Frechet, J. M. J., *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 3877.
- [3] Crowley, J. L. and Rapoport, H., *Acc. Chem. Res.*, **1976**, 9, 135.
- [4] Bogoczek, R. and Kociolok-Balawejder, E., *Reactive Polymers*, **1987**, 7, 57.
- [5] Merrifield, R. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 2149.
- [6] Routh, R., Feitler, D. and Rebek, J., *Tetrahedr. Lett.*, **1974**, 1391; Rublenstein, M. and Patchornik, A., *Tetrahedr. Lett.*, **1972**, 2881.
- [7] Pouchert, C. J. (ed.), "The Aldrich Library of Infrared Spectra", Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, **1981**, pp. 1147.

- [8] 谢晶曦, “红外光谱在有机化学和药物化学中的应用”, 科学出版社, 北京, 1987, PP ,344.
[9] Bellamy, L. J. and Williams, R. L., *J. Chem. Soc.*, 1957, 863.
[10] Gillespie, P. J. and Robinson, E. A., *Can. J. Chem.*, 1963, 41, 2074.

INFRARED SPECTRUM FEATURE OF THE SULFONYL GROUP BOUND TO CROSSLINKED POLYSTYRENES

REN Qisheng, HUANG Wenqiang, ZHAO Fenzhi and HE Binglin

(*Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin*)

ABSTRACT

Crosslinked polystyrenes containing substituted sulfonyl groups ($\text{RSO}_2 \text{X}$; $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n$, CH_3 , NH_2 , NHNH_2 , Na , CH_2CH_3 and OH ; $\text{R} = \text{polystyryl}$) were prepared. The IR spectra of these compounds were assigned and compared with that of polystyrene and small molecular analogues. The characteristic absorption bands of the $> \text{SO}_2$ group bound to the polymers and the effect of the polymer backbone on the IR spectra were discussed.

Key words Polystyrene-supported sulfone, IR spectra of sulfonyl group