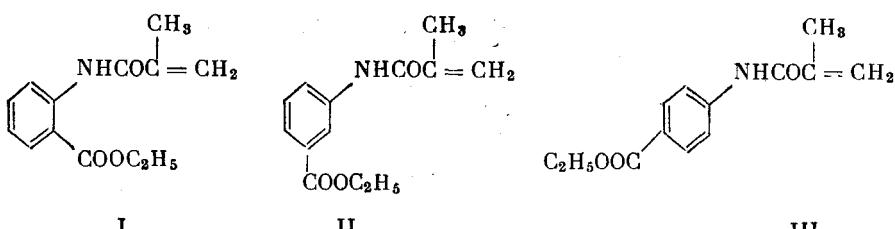


**ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И СПОСОБНОСТЬ К ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
*o*-, *m*- и *n*-ЗАМЕЩЕННЫХ *N*-ФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОВ. III**

**T. A. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин**

В предыдущем сообщении [1] нами было показано на ряде изомерных алкооксифенилметакриламидов, что они различаются по скорости полимеризации в массе; *m*- и *n*-соединения, обладающие межмолекулярной водородной связью, полимеризуются в массе значительно медленнее *o*-изомеров, молекулы которых не ассоциированы. На процесс полимеризации замещенных *N*-фенилметакриламидов, кроме водородной связи, оказывает влияние характер находящегося в фенильном остатке заместителя. Для оценки того, какое из этих влияний в процессе полимеризации сильнее, была изучена полимеризация *o*-, *m*- и *n*-карбэтоксифенилметакриламидов (I, II, III; *o*-, *m*, *n*-КЭФМА) с заместителем, обладающим противоположным алкооксигруппе [1] характером. Эти соединения синтезированы и охарактеризованы ранее [2].



Для выяснения природы водородных связей в этих соединениях исследовались их ИК-спектры поглощения по методике, приведенной в пре-

**Характеристика мономеров**

Мономер	Свойства мономеров		Конденсированное состояние*		Раствор в $\text{CCl}_4$ *	
	т. пл., °C	растворимость в $\text{CCl}_4$ при 20°	$d = 0,02 \text{ мм}$	$c = 1$	$d = 5,5 \text{ мм}$	$c = 0,015 \text{ мол/л}$
			NH... (связанный), $\lambda$ в $\mu$	NH (свободный), $\lambda$ в $\mu$	NH... (связанный), $\lambda$ в $\mu$	NH (свободный), $\lambda$ в $\mu$
<i>n</i> -КЭФМА	101,5—102,0	Трудно растворим	3,028	нет	2,980	2,920
<i>-КЭФМА</i>	60,5—61,0	Легко растворим	3,035	то же	2,990	2,920
<i>o</i> -КЭФМА	55,0—55,5	То же	3,038	»	3,038	нет
<i>-TMA</i>	87,5—88,0	Растворя-	3,072	»	2,998	2,930
<i>m</i> -TMA	77,0—77,5	ются почти	3,056	»	3,000	2,936
<i>o</i> -TMA	94,5—95,0	одинаково	3,080	»	—	2,920

\* Здесь  $d$  — толщина слоя в кювете;  $c$  — концентрация.

дальнем сообщении [1]. Как показывают ИК-спектры (рис. 1 и таблица), у *m*- и *n*-КЭФМА в конденсированном состоянии обнаружены межмолекулярные водородные связи, которые частично нарушаются при растворении этих соединений в четыреххлористом углероде. У *o*-КЭФМА ни в конденсированном состоянии, ни в растворе в  $\text{CCl}_4$  свободные NH-группы не обнаружены (рис. 2). Атом водорода NH-группы, замыкая

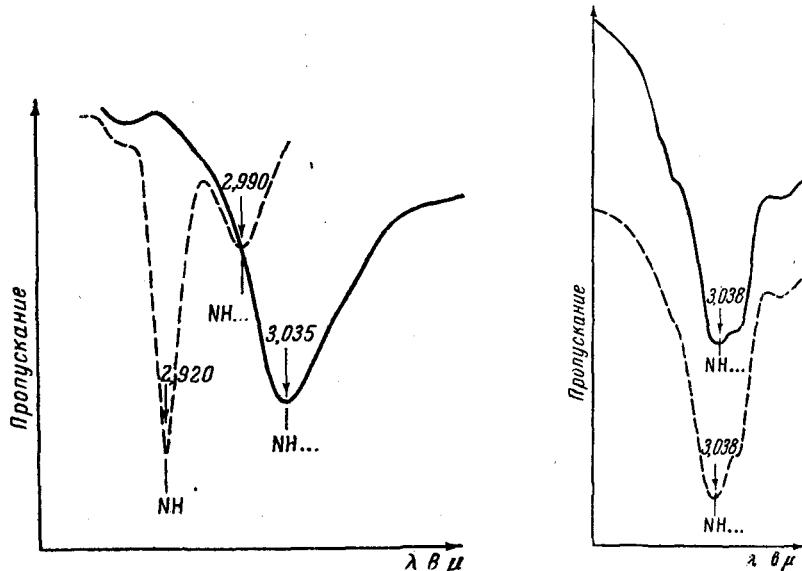


Рис. 1. Спектр поглощения *m*-КЭФМА:  
— раствор в  $\text{CCl}_4$ ; — в твердом состоянии

Рис. 2. Спектр поглощения *o*-КЭФМА:  
— раствор в  $\text{CCl}_4$ ;  
— в твердом состоянии

шестичленное кольцо, образует устойчивую внутримолекулярную водородную связь (IV), вследствие чего он не может участвовать в водородной связи между молекулами и они остаются изолированными. Для изучения способности этих соединений к полимеризации в массе были проведены сравнительные наблюдения за скоростью этого процесса дилатометрическим методом. Из результатов опытов, представленных графически на

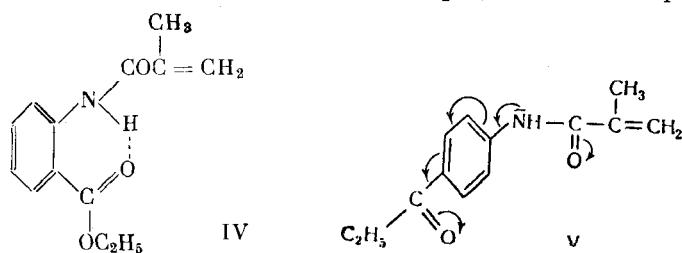


рис. 3, видно, что *o*-КЭФМА полимеризуется быстрее, чем его *m*- и *n*-изомеры. Таким образом, здесь, как и в ранее исследованном ряду алкоксифенилметакриламидов, межмолекулярная водородная связь оказывает замедляющее влияние на полимеризацию *m*- и *n*-КЭФМА.

В *n*-изомере (V) карбетокси-группа сопряжена с азотом. Являясь заместителем второго порядка, она уменьшает подвижность неподеленной пары электронов атома азота, вследствие чего увеличивается положительный заряд соседнего карбонильного углерода, и поляризация двойной связи винильной группы несколько усиливается.

Подобным же образом передается влияние карбетоксильной группы и в *o*-изомере. В *m*-КЭФМА из-за отсутствия сопряжения влияние карбетоксильной группы значительно слабее. Однако, как указывалось выше, полимеризация *o*-КЭФМА протекает быстрее, чем *n*-и *m*-изомеров. Меньшее различие в скорости полимеризации *o*-, *m*- и *n*-изомеров в ряду КЭФМА по сравнению с различием, которое наблюдалось в ряду этиксифенилметакриламидов (ЭФМА) [1, 2], можно объяснить тем, что в ряду КЭФМА картина межмолекулярных водородных связей сложнее, чем в ряду ЭФМА. Наличие в молекуле КЭФМА двух карбонильных атомов кислорода позволяет предположить, что они конкурируют в процессе образования межмолекулярных водородных связей, вследствие чего эти связи менее устойчивы.

Таким образом, изучение рядов алкоксифенилметакриламидов (МФМА, ЭФМА) [1] и КЭФМА показывает, что, независимо от характера заместителя в бензольном кольце, влияние межмолекулярной водородной связи доминирует над различным по своему направлению электронным влиянием этих заместителей.

Чтобы сопоставить, как влияют характер и размер заместителя в *o*-положении фенильного остатка ряда *N*-фенилметакриламида на образование внутри- и межмолекулярной водородной связи, мы изучили также сравнительную скорость полимеризации *o*-, *m*- и *n*-толилметакриламидов (VI, VII, VIII; *o*-TMA, *m*-TMA и *n*-TMA).

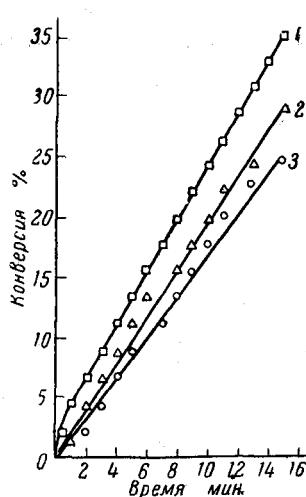
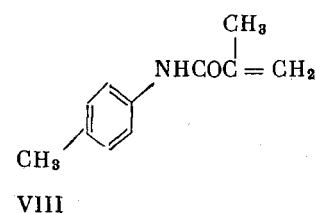
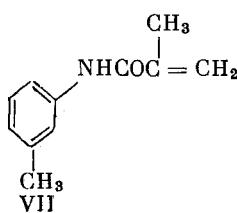
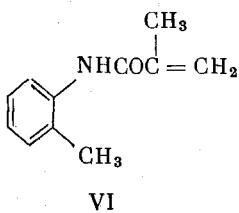


Рис. 3. Скорость полимеризации при 105°.

1 — *o*-КЭФМА; 2 — *n*-КЭФМА;  
3 — *m*-КЭФМА

чи, мы изучили также сравнительную скорость полимеризации *o*-, *m*- и *n*-толилметакриламидов (VI, VII, VIII; *o*-TMA, *m*-TMA и *n*-TMA).



По скорости полимеризации в массе при 105° эти соединения не отличаются друг от друга (рис. 4). Изучение ИК-спектров поглощения (рис. 5 и таблица) показало, что молекулы *o*-, *m*- и *n*-TMA ассоциированы посредством межмолекулярных водородных связей. Как по температурам плавления, так и по растворимости в неполярных растворителях изомерные TMA тоже мало отличаются друг от друга. Заместитель  $\text{CH}_3$  по объему меньше группы  $\text{CH}_3\text{O}$ , которая в *o*-МФМА [1] экранирует NH-группу, препятствуя взаимодействию между молекулами посредством водородной связи. В *o*-TMA такого экранирования NH-группы не происходит, и молекулы его ассоциированы.

### Экспериментальная часть

В стеклянные ампулы на микровесах брали навеску инициатора перекиси третичн. бутила. По взятой навеске точно рассчитывали и брали навеску мономера так, чтобы концентрация инициатора была равна точно 0,1 мол. %. Запаянную ампулу помещали в ультратермостат при  $105 \pm 0,1^\circ$ . По окончании опыта ампулу быстро охлаждали и вскрывали. Содержимое ее растворяли в подходящем растворителе и полимер осаждали выливанием

раствора в осадитель. *m*- и *n*-КЭФМА и *o*-, *m*- и *n*-ТМА осаждали эфиrom из ацетонового раствора; *o*-КЭФМА осаждалась метанолом из раствора в дихлор-

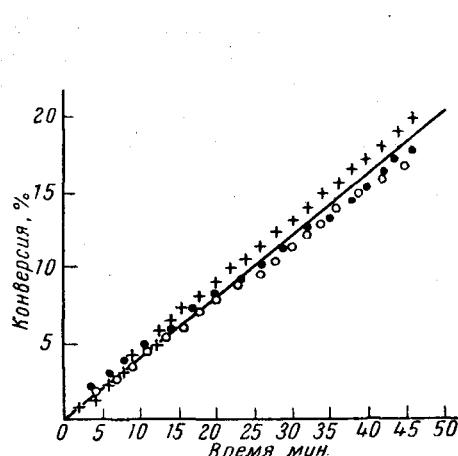


Рис. 4. Скорость полимеризации при 105°:  
○ — *o*-ТМА; ● — *m*-ТМА; + — *n*-ТМА

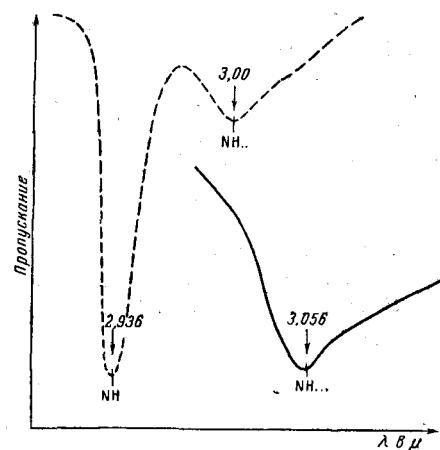


Рис. 5. Спектр поглощения *m*-ТМА:  
— — раствор в  $\text{CCl}_4$ ; — в твердом состоянии

этане. Полимер затем отфильтровывали на взвешенном стеклянном фильтре и сушили до постоянного веса. Результаты опытов представлены графически на рис. 3 и 4.

### Выводы

1. Наличие ассоциации посредством водородных связей у молекул *m*- и *n*-замещенных *N*-фенилметакриламидов, как это показано на примере МФМА, ЭФМА [1] и КЭФМА, уменьшает скорость полимеризации этих мономеров по сравнению с их *o*-изомерами, молекулы которых не ассоциированы. Влияние межмолекулярной водородной связи на процесс полимеризации доминирует над электронным влиянием заместителей в фенильном остатке.

2. В *o*-ТМА, благодаря малому объему заместителя ( $-\text{CH}_3$ ), не происходит экранирования водорода. Последний образует связь между молекулами, вследствие чего мономер по скорости полимеризации не отличается от своих изомеров (*m*-ТМА и *n*-ТМА), в которых тоже существует межмолекулярная водородная связь.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VII 1958

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511,
2. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. хим., 27, 185, 1957.

### THE HYDROGEN BOND AND THE POLYMERIZATION CAPACITY OF *o*-, *m*- AND *p*-SUBSTITUTED *N*-PHENYLMETHACRYLAMIDES. III

*T. A. Sokolova, G. M. Chetyrkina, V. N. Nikitin*

### Summary

The authors have shown in a previous paper that *m*-and *p*-ethoxy-*N*-phenylmethacrylamides, of which the molecules possess intermolecular hydrogen bonds, polymerize in bulk much slower than the *o*-isomers, of which the molecules are unassociated.

In the present study the polymerization has been investigated of *o*-, *m*-, and *p*-carbethoxyphenylmethacrylamides (CEPMA) with substituents opposite in character to the alkoxy group.

Examination of the infrared spectra of these monomers showed that *m*-and *p*-CEPMA have intermolecular hydrogen bonds in the condensed state, partially disrupting on solution. In *o*-CEPMA intramolecular hydrogen linkage has been revealed, forming a stable 6-membered ring, owing to which the molecules remain isolated.

It has been established dilatometrically that in this case *o*-CEPMA polymerizes faster than its isomers. Thus the effect of the intermolecular hydrogen bond on the polymerization process prevails over the electronic effect of the substituent in the phenyl residue of the monomer.

The predominant influence of the intermolecular hydrogen bond on the polymerization rate has also been confirmed by studies on a number of tolylmethacrylamides (TMA).

It has been found that in this case the molecules of all three isomers are associated; the polymerization rate for all of them being the same.