

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

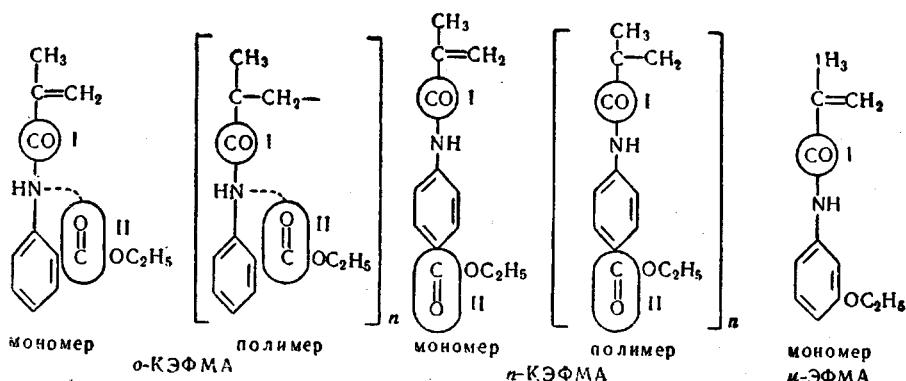
1964

УДК 678.01:53+678.744

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В ПОЛИМЕРАХ *o*- И *n*-КАРБЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА И КОНФОРМАЦИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ

*B. Н. Никитин, Н. А. Шаронова*

За последние годы были изучены некоторые физико-химические свойства N-фенилметакриламидов. Эти вещества, подобно биополимерам, содержат пептидную группу, но в боковых привесках, атомы которой могут участвовать в образовании водородной связи. Методом ИК-спектроскопии было показано влияние водородной связи на способность к полимеризации ряда N-замещенных фенилметакриламидов [1—3]. *o*-Изомеры этих соединений с внутримолекулярными водородными связями полимеризуются значительно лучше, чем *m*- и *n*-изомеры, образующие межмолекулярную водородную связь. В работах [4, 5] были исследованы гидродинамические свойства (характеристическая вязкость и седиментация) полимеров *o*- и *n*-карбэтооксифенилметакриламидов (КЭФМА) (рис. 1).



Обнаруженные аномалии зависимостей характеристической вязкости и седиментации от молекулярного веса в *n*-КЭФМА авторы объясняли жесткостью конфигурации молекулы, вызванной внутримолекулярными водородными связями между амидными водородами и карбонильными кислородами амидных групп (I). Было сделано предположение, что конформация молекулы в растворе в диметилформамиде напоминает  $\alpha$ -спираль, свойственную синтетическим полипептидам и ряду белков с межамидинными водородными связями между каждым первым и четвертым вдоль цепи звеньями. В работе [6] измерялось светорассеяние и характеристическая вязкость семи фракций поли-*n*-КЭФМА в этилацетате. В этом растворителе полимер не обнаруживает каких-либо аномалий, которые могли бы быть обусловлены спиральной конформацией молекулы.

В настоящей работе изучено поведение полос поглощения связей  $\text{NH}$  и  $\text{C}=\text{O}$  в мономерах и полимерах *o*- и *n*-КЭФМА. Можно было полагать, что такое исследование позволит судить о конформации полимерных цепей в растворе и в твердом состоянии. Спектры регистрировали с помощью двухлучевого спектрометра ИКС-14 (призмы из  $\text{NaCl}$  и  $\text{LiF}$ ) и однолучевого спектрометра ИКС-12 с призмой из  $\text{CaF}_2$ . Молекулярный вес исследованных фракций полимеров *o*- и *n*-КЭФМА равнялся соответственно  $1,5 \cdot 10^6$  и  $10,3 \cdot 10^6$ . Вещества были синтезированы по способу, описанному в работе [7] \*. Образцы мономеров и полимеров в твердом состоянии изучали в виде пленок на пластинках из  $\text{NaCl}$ . Пленки толщиной 3–10  $\mu$  получали из раствора веществ в хлороформе испарением растворителя.

*o*-КЭФМА. В спектре полимера наблюдается полоса с двумя минимумами при  $3291$  и  $3217 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1, а). Эту полосу можно отнести к поглощению  $\text{NH}$ -групп, образующих внутримолекулярную водородную связь с карбонилом (II).

Такое отнесение было сделано на основании исследования спектра мономера *o*-КЭФМА [2]. В этом веществе наблюдается аналогичная полоса поглощения, положение которой не меняется при растворении его в  $\text{CCl}_4$ , что указывает на существование внутримолекулярной водородной связи. Такую связь амидный водород может образовывать либо с карбонилом I, либо с карбонилом II. Сравнение спектров поглощения мономеров КЭФМА и ЭФМА позволяет определить тип водородной связи. В мономере *m*-ЭФМА, в отличие от КЭФМА, присутствует только карбонильная группа I. В твердом состоянии *m*-ЭФМА имеет полосы поглощения при  $3300$  и  $1660 \text{ см}^{-1}$ , характеризующие соответственно ассоциированные водородной связью  $\text{NH}$ - и  $\text{C}=\text{O}$ -группы. При растворении вещества в  $\text{CCl}_4$  ( $c = 0,003$  моль/л) наблюдаются полосы при  $3445$  и  $1696 \text{ см}^{-1}$ , отвечающие колебаниям свободных от водородной связи  $\text{NH}$ - и  $\text{C}=\text{O}$ -групп. Появление этих полос свидетельствует о том, что в мономере *m*-ЭФМА существует межмолекулярная водородная связь и не имеет места внутримолекулярная водородная связь с образованием четырехчленного цикла. Это позволяет считать, что внутримолекулярная водородная связь в *o*-КЭФМА реализуется за счет карбонила II с образованием шестичленного цикла.

В области поглощения  $\text{C}=\text{O}$ -групп в полимере *o*-КЭФМА можно было ожидать появления двух полос, соответствующих поглощению группы I, не включенной в водородную связь, и группы II, принимающей участие во внутримолекулярной водородной связи. Как видно из рис. 1, б, в спектре полимера наблюдается полоса поглощения  $\text{C}=\text{O}$  с двумя минимумами при  $1685$  и  $1695 \text{ см}^{-1}$ . Подобный спектр имеет и мономер *o*-КЭФМА. Полосу  $1695 \text{ см}^{-1}$  у *o*-КЭФМА, как и у *m*-ЭФМА, мы относим к поглощению свободных  $\text{C}=\text{O}$ -групп I, а полосу при  $1685 \text{ см}^{-1}$  — к поглощению карбонильной группы *o*-КЭФМА, включенной во внутримолекулярную водородную связь. Полученные данные позволяют считать, что в полимере *o*-КЭФМА как в твердом состоянии, так и в растворе в  $\text{CCl}_4$  невозможно образование жестких молекулярных структур, стабилизованных водородными связями, поскольку в каждом мономерном звене  $\text{NH}$ -группы включены во внутримолекулярную водородную связь с карбонилом II.

*n*-КЭФМА. Изучение полосы поглощения  $\text{NH}$ -групп показало, что в пленке мономера *n*-КЭФМА существует межмолекулярное взаимодействие,

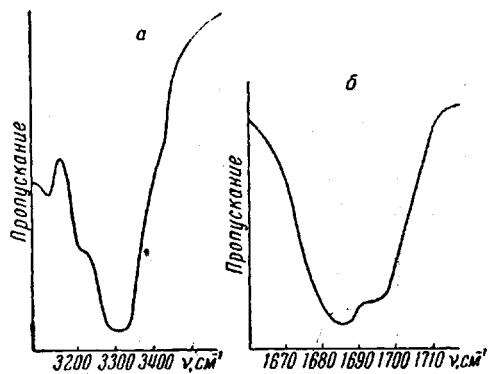


Рис. 1. Спектр поглощения полимера *o*-КЭФМА в твердом состоянии:  
а —  $d \sim 10 \mu$ , призма из  $\text{LiF}$ ; б —  $d \sim 2 \mu$ , призма из  $\text{CaF}_2$ .

\* Пользуемся случаем выразить благодарность Т. А. Соколовой и Г. М. Четыркиной за предоставление образцов мономеров и полимеров.

обусловленное водородной связью [2]. Эта связь разрушается при растворении вещества в  $\text{CCl}_4$ . Амидный водород может образовывать такую связь как с карбонильным кислородом I или II, так и с атомом азота другой молекулы. Для определения типа водородной связи мы сравнивали спектры поглощения кристаллического мономера *n*-КЭФМА в виде пленки и его раствора в  $\text{CCl}_4$  в области  $1700 \text{ cm}^{-1}$ , где расположены полосы поглощения  $\text{C} = \text{O}$ -групп. В спектре пленки мономера наблюдается двойная полоса с минимумами при  $1686$  и  $1696 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2). При растворении вещества в  $\text{CCl}_4$  в спектре появляется полоса поглощения  $1724 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующая колебания  $\text{C} = \text{O}$ -групп, не возмущенных водородной связью. По

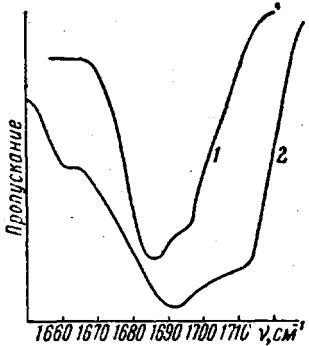


Рис. 2

Рис. 2. Спектры поглощения *n*-КЭФМА в твердом состоянии ( $d \sim 2\mu$ , призма из  $\text{CaF}_2$ ):

1 — спектр мономера, 2 — спектр полимера

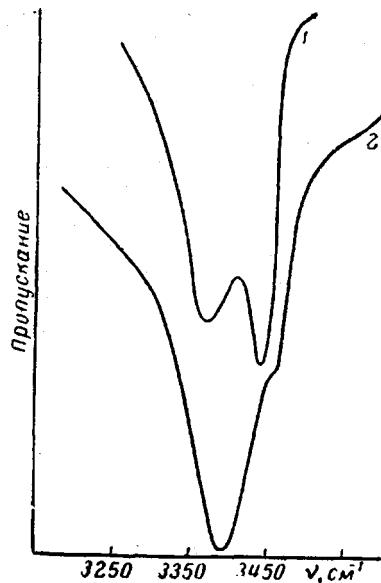


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения полимера *n*-КЭФМА (призма из  $\text{LiF}$ ):

1 — спектр раствора в хлороформе ( $c = 0,015$  моль/л.,  $d = 4,004$  мм), 2 — спектр пленки полимера ( $d \sim 2 \mu$ )

анalogии с *o*-КЭФМА и *m*-ЭФМА полосу  $1696 \text{ cm}^{-1}$  мы относим к поглощению свободных  $\text{C} = \text{O}$ -групп I. Учитывая это, полосу  $1686 \text{ cm}^{-1}$  в пленке мономера *n*-КЭФМА можно отнести к поглощению карбонила II, включенного в водородную связь. Эта связь нарушается при растворении вещества в  $\text{CCl}_4$ , что характеризуется появлением полосы  $1724 \text{ cm}^{-1}$ .

Из сравнения спектров мономера и полимера *n*-КЭФМА в твердом состоянии (рис. 2) можно видеть, что полоса поглощения  $\text{C} = \text{O}$  в полимере имеет гораздо большую полуширину, чем в мономере. Расширение полосы в сторону больших частот вызвано присутствием полосы поглощения свободного карбонила II при  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которой возрастает при растворении полимера в хлороформе. Расширение полосы в сторону меньших частот вызвано появлением полосы при  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , которая может быть приписана поглощению возмущенных  $\text{C} = \text{O}$  групп I. Эта полоса присутствует и в спектре пленки *m*-ЭФМА, характеризуя поглощение карбонила I, включенного в межмолекулярную водородную связь.

В спектре поглощения пленки полимера *n*-КЭФМА (рис. 3) в области валентных колебаний  $\text{NH}$ -групп наблюдается полоса с минимумом при  $3372 \text{ cm}^{-1}$  (связанные  $\text{NH}$ -группы) и поглощение при  $3450 \text{ cm}^{-1}$  (свободные  $\text{NH}$ -группы). При растворении вещества в хлороформе происходит разделение этих полос. При концентрации  $0,015$  моль/л в спектре раствора мономера в хлороформе присутствует одна полоса поглощения свободных  $\text{NH}$ -групп. В спектре полимера при этой же концентрации, помимо полосы

$3450 \text{ см}^{-1}$  наблюдается полоса NH-групп, включенных в водородную связь (рис. 3, кривая 1). Используя закон Ламберта-Бугера-Бэра, мы оценили количество свободных NH-групп (по полосе  $3450 \text{ см}^{-1}$ ) в полимере ( $C_{\text{своб}}$ ) при концентрации раствора  $0,015 \text{ моль/л}$ :

$$C_{\text{своб}} = \frac{\ln (I_0/I)}{K_{\text{своб}} d}.$$

Коэффициент поглощения свободных NH-групп ( $K_{\text{своб}}$ ) определяли из данных для мономера при концентрации  $0,015 \text{ моль/л}$ , где наблюдается только поглощение свободных NH-групп. Проведенная оценка показала, что концентрация связанных NH-групп равна  $\sim 0,001 \text{ моль/л}$ . Если предположить, как это было сделано в [4], что все водородные связи замкнуты только внутри молекулы, а не приводят к ассоциации между молекулами, то при коэффициенте полимеризации 7000 число связанных NH-групп в одной молекуле не превышает 500. Такое количество водородных связей не может обеспечить образование правильной спиральной структуры в растворе в хлороформе. Вероятно, в данном случае мы имеем дело со статистическим клубком, отдельные звенья которого связаны водородной связью. Существование спиральных структур, типа описанных в работе [4], на больших участках в твердом полимере также невозможно, поскольку здесь реализуется несколько типов водородной связи, и одновременно существуют свободные NH-группы. Данные рентгеноструктурного анализа показывают, что твердый полимер аморфен, в то время как спиральное строение молекулярной цепи обычно приводит к кристаллизации полимера.

### Выводы

1. Методом ИК-спектроскопии проведено исследование поглощения NH- и C = O-групп полимеров *o*- и *n*-карбэтоксицифенилметакриламидов (КЭФМА), позволяющее судить о конформациях молекулярных цепей полимеров в растворе и в твердом состоянии.
2. Показано, что в полимере *o*-КЭФМА существуют внутримолекулярные водородные связи в каждом мономерном звене. Это исключает образование жестких молекулярных структур, стабилизированных водородными связями.
3. В растворе и в пленке полимера *n*-КЭФМА реализуется несколько типов водородной связи и присутствуют невозмущенные NH-группы. Количественная оценка показала, что при коэффициенте полимеризации 7000 число связанных NH-групп составляет  $\sim 500$ . Это позволяет считать, что в молекуле полимера *n*-КЭФМА не существует больших регулярных участков, обладающих спиральной структурой, стабилизированной водородными связями как в растворе в хлороформе, так и в твердом состоянии.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
19 IX 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511.
2. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 5056, 1959.
3. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 1559, 1959.
4. Г. М. Четыркина, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
5. В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Г. М. Четыркина, Высокомолек. соед., 4, 207, 1962.
6. В. Е. Эскин, О. З. Коротина, Высокомолек. соед., 3, 1805, 1961.
7. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. химии, 27, 185, 1957.

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF HYDROGEN BONDING  
IN ORTHO-AND PARACARBETHOXYPHENYLMETHACRYLAMIDE POLYMERS  
AND THE MOLECULAR CHAIN CONFORMATION

*V. N. Nikitin, N. A. Sharonova*

Summary

The conformation of ortho- and para-carbethoxyphenylmethacrylamide polymers (CEPMA) in solution and in the solid state has been investigated by means of the IR absorption spectra of the NH- and C=O groups. The *o*-CEPMA polymer possesses intramolecular hydrogen bonds in every monomer unit. This excludes the formation of rigid molecular structures stabilized by hydrogen bonds. Several types of hydrogen bonds and free NH-groups are present in the *p*-CEPMA polymer both in solution and in the film. A quantitative evaluation showed that the number of hydrogen bonded NH-groups in *p*-CEPMA is too small for the formation of large regular segments with helical structure stabilized by hydrogen bonds.