

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kobayashi, J. Chromatogr., 24, 447, 1966.
2. И. А. Вахтина, П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Ж. аналит. химии, 21, 630, 1966.
3. K. Vögerl, Z. analyt. Chem., 224, 421, 1967.
4. Авт. свид. СССР, 193715, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
5. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, изд-во «Наука», 1964.
6. S. Nejmánek, V. Schwarz, Z. Čekan, Coll. czechošlov. chem. commun., 26, 3170, 1961.
7. H. Brockmann, Angew. Chemia, 59, 199, 1947.
8. С. Д. Рафиков, С. Н. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 245.
9. R. Siegel, Liebig's Ann. Chem., 478, 246, 1930.

УДК 678.744:678.01:53

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ЭФИРОВ

Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина,
З. А. Окладникова

Вопрос о строении продуктов свободнорадикальной полимеризации винилацетилена и его производных является дискуссионным [1]. Спектроскопические методы исследования использовались для решения этой проблемы недостаточно. Мацоян с сотр. [2] описали ИК-спектр полимера диметилвинилэтинилкарбина (ДВК) и обнаружили слабую полосу поглощения в области 1650 см^{-1} , которую отнесли к колебаниям двойной связи в цикlopентеновом ядре. Это подтверждало предположение об одновременном участии в полимеризации виниловой и ацетиленовой связей мономера с образованием циклического элементарного звена макромолекулы. Однако, как указывалось в работе [1], циклическому механизму полимеризации противоречат результаты химических превращений полимера ДВК и его метилового и триметилсилилового эфиров.

Это побудило нас провести углубленное исследование колебательных спектров указанных полимеров и продуктов некоторых их превращений (табл. 1).

Запись ИК-спектров производили на спектрофотометре UR-10 в области $400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$. Полимеры исследовали в виде пленок и прессованных таблеток (5 мг вещества на $400 \text{ мг} \text{ KBr}$).

Спектры комбинационного рассеяния получены на приборе ИСП-51.

В ИК-спектрах мономеров (рис. 1, a; 2, a; 3, a) интенсивная полоса с частотой 1609 см^{-1} подтверждает винилацетиленовую группу [6]. Частоты $905, 975, 990, 1410, 1840, 3010, 3100 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы. Однако не обнаруживаются частоты колебаний, характерные для ацетиленовой связи в области $2100\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$. Возможно, в молекулах мономеров возникает псевдоцентр симметрии, относительно которого колебания $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи становятся симметричными и, следовательно, неактивными в ИК-спектре [7]. Наоборот, в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) появляются две интенсивные полосы 2200 (10) и 2240 (5) см^{-1} , характеризующие ацетиленовую связь, сопряженную с винильной группой.

Появление двух частот можно приписать резонансу Ферми, на что, в частности, указывают Сидельковская с сотр. [8], исследовавшие СКР ДВК.

На рис. 1, a в спектре ДВК размытая малоинтенсивная полоса с частотой 1650 см^{-1} интерпретируется как деформационное колебание гидро-

Таблица 1

Характеристика исследованных веществ

Продукты	Предполагаемое строение	Методика получения	Характеристика вещества
Диметилвинилэтинилкарбинол (ДВК)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}\equiv\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}-\text{OH}}}$	Технический продукт, очищенный ректификацией	Чистота 99,9%*
Метиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинала (МЭД)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}\equiv\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}-\text{OCH}_3}}$	см. [3]	Чистота 99,0% (1,0% ДВК)*
Триметилсилиловый эфир диметилвинилэтинилкарбинала (ТСЭД)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}\equiv\text{C}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3}}$	см. [4]	Чистота 96,0% (4,0% ДВК)*
Полимер ДВК	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ OH	см. [1]	см. [1]
Полимер МЭД	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ OCH_3	см. [1]	см. [1]
Полимер ТСЭД	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$	см. [1]	см. [1]
Полимер ТСЭД, подвергнутый гидролизу	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ OH	см. [1]	см. [1]
Гидратированный полимер ДВК	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C=O}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	см. [1]	см. [1]
Ацетилированный полимер ДВК	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ OCOCH_3	см. [2]	см. [2]
Полимер МЭД, обработанный HCl	$(-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{CH}}}-)_n$ $\text{CH}_3-\overset{\text{C}}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ Cl	**	Найдено: Cl 25,6% Вычислено: Cl 27,7%

* Определено методом газо-жидкостной хроматографии.

** Через раствор 10 г поли-МЭД в 50 мл CHCl_3 пропускали сухой HCl при 20° в течение 12 час согласно [5]. Продукт переосаждали из хлороформа в спирт. Выход 9 г.

ксильной группы [9]. Валентным колебаниям ОН-группы приписывается полоса с $\nu = 3370 \text{ см}^{-1}$. Правильность такого отнесения подтверждается тем, что в эфирах ДВК (МЭД и ТСЭД), где ОН-группа отсутствует, полосы при 1650 и 3370 см^{-1} не обнаруживаются.

При рассмотрении полимеров необходимо, прежде всего, отметить, что полосы, характерные для функциональных групп мономеров, четко проявляются и сохраняют неизменными свое положение и форму в полимерах. Так, для группы $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$ в полимере ДВК обнаружены те же значения частот, что и в мономере: 820 [10], 955 , 1165 , 1235 , 1360 , 1372 , 1453 см^{-1} (рис. 1, а, б). В полимере сохраняются также валентные (3370 см^{-1}) и деформационные (1650 см^{-1}) колебания ОН-группы.

Группировка $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OCH}_3$ характеризуется в спектре МЭД и его полимера полосами поглощения 815 [10], 1076 , 1150 , 1170 , 1210 , 1250 , 1360 , 1375 , 2823 см^{-1} (рис. 2, а, б). ТСЭД и его полимер, содержащие группировку $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, дают соответствующие полосы поглощения: 756 , 845 , 1250 см^{-1} (рис. 3, а, б).

В отличие от мономеров, в ИК-спектрах полимеров появляется полоса с $\nu = 2234 \text{ см}^{-1}$ слабой интенсивности, характеризующая валентные колебания дизамещенной несопряженной ацетиленовой связи (рис. 1, б; 2, б; 3, б). Полосы, отнесенные в мономерах к колебаниям винильной группы, в спектрах полимеров полностью отсутствуют.

Спектры полимеров, подвергшихся химическим превращениям, также подтверждают предполагаемое строение макромолекул.

В ИК-спектрах ацетилированного полимера ДВК (рис. 1, г) появляются полосы поглощения, присущие ацетатной группе OCOCH_3 : 1020 , 1240 и 1745 см^{-1} . Частота валентного колебания ацетиленовой связи сохраняет свое значение — 2234 см^{-1} .

При гидратации полимера ДВК колебание $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи исчезает и появляется полоса поглощения двойной связи (1620 см^{-1}), сопряженной с кетогруппой (1680 см^{-1}) (рис. 1, е).

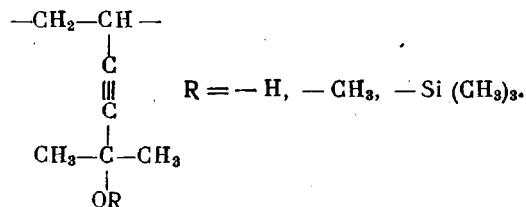
Присутствие небольшого количества ОН-групп в ацетате поли-ДВК и гидратированном полимере (3450 и 1630 см^{-1}), по-видимому, связано с незавершенностью реакций.

После обработки полимера МЭД хлористым водородом в спектре сохраняется тройная связь (2234 см^{-1}), но появляется новая полоса поглощения 593 см^{-1} , характерная для $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Cl}$ -группы [11], а колебания, характерные для метоксильной группы, исчезают (рис. 2, е).

ИК-спектр полимера ТСЭД после кислотного гидролиза становится идентичным со спектром полимера ДВК (рис. 1, б; 3, е).

В спектрах полимеров не появляются новые, по сравнению с соответствующими мономерами, полосы поглощения, за исключением полосы поглощения дизамещенной тройной связи, валентные колебания которой при полимеризации становятся активными в ИК-спектрах.

Отсутствие полос, характерных для колебаний групп $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $-\text{R}_1\text{C}=\text{CR}_2-$, $-\text{CH}=\text{C}=\text{CR}-$ и $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CR}$, и данные химического анализа (см. [1]) дают основание считать, что полимеризация ДВК, МЭД и ТСЭД протекает только по винильной группе в положение 1, 2 с образованием полимеров вида:



Маюян с сотр. [2], исследуя ИК-спектр полимера ДВК, относят ма-лоинтенсивную широкую полосу поглощения в области $1640-1660 \text{ см}^{-1}$

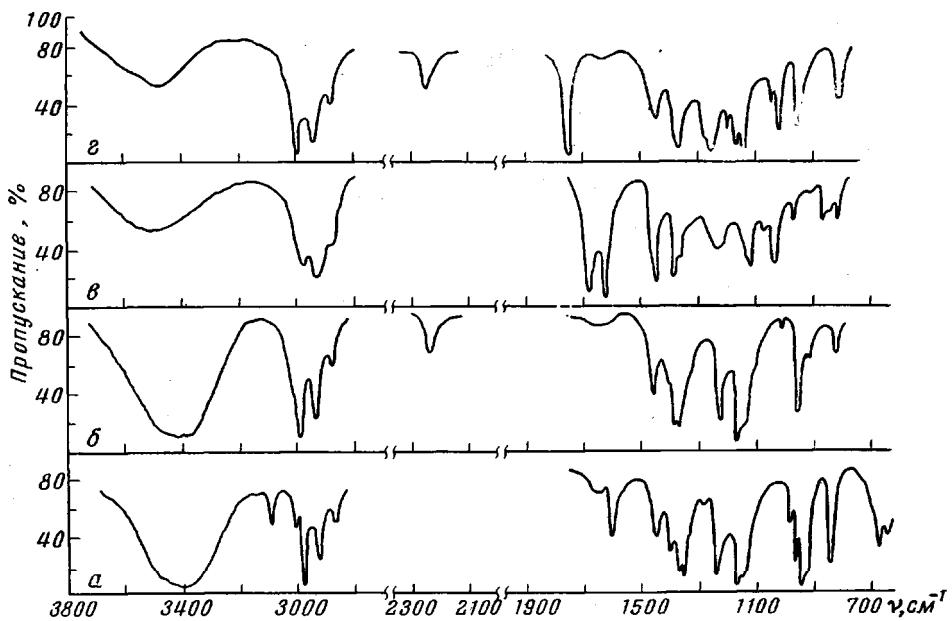


Рис. 1. ИК-спектры ДВК (а), его полимера (б), гидратированного поли-ДВК (с) в ацетилированного поли-ДВК (д)

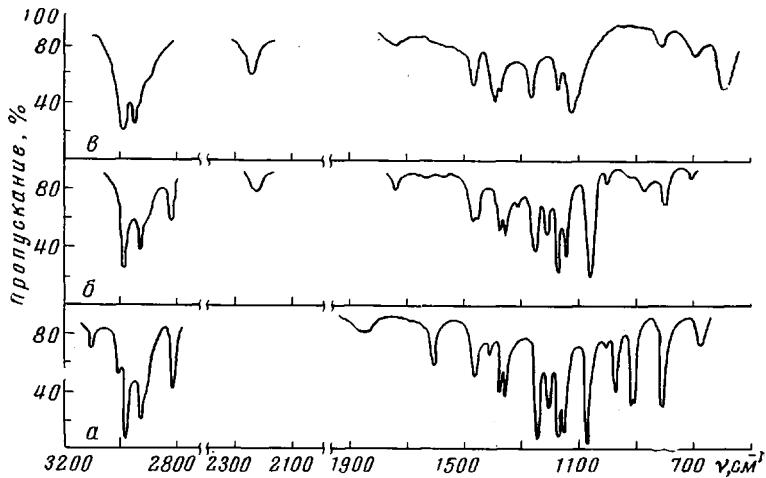


Рис. 2. ИК-спектры МЭД (а), его полимера (б) и продукта обработки поли-МЭД HCl (с)

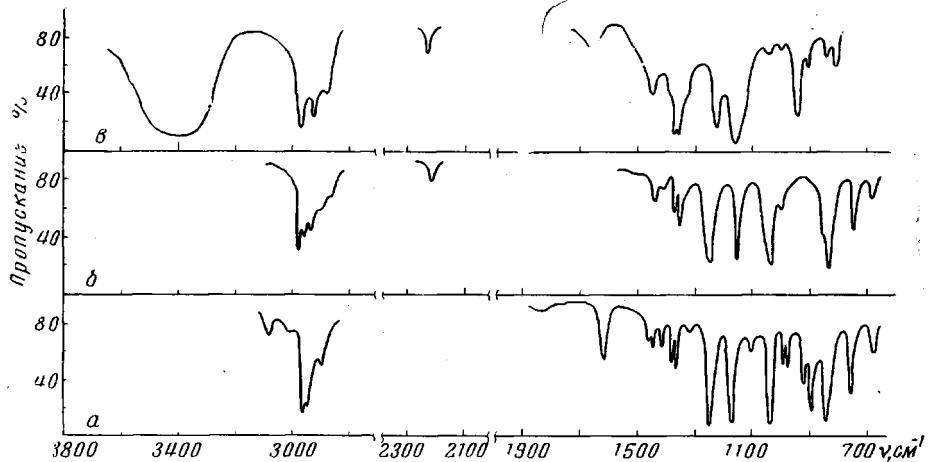


Рис. 3. ИК-спектры ТСЭД (а), его полимера (б) и продукта гидролиза поли-ТСЭД (с)

к двойной связи пятичленного цикла элементарного звена макромолекулы. На основании приведенных выше данных предпочтительнее отнести указанную полосу как по форме, так и по частоте к деформационным колебаниям OH-группы. Это подтверждается тем, что такая полоса наблюдается не только в поли-ДВК, но и в мономере и в то же время отсутствует в спектрах эфиров ДВК и их полимеров, не содержащих OH-групп. После гидролиза триметилсилилового эфира колебания OH-групп вновь начинают проявляться в области как 3400 cm^{-1} , так и 1650 cm^{-1} .

Для более строгой проверки предполагаемого строения элементарного звена полимеров большой интерес представляло количественное определение по ИК-спектрам содержания в макромолекуле $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей. Был использован метод внутреннего эталона. Исследовали пикиовые интенсивности тройных связей (2234 cm^{-1}) относительно пикиевых интенсивностей CH_2- и CH_3- групп (2930 и 1370 cm^{-1} соответственно), содержание которых во всех полимерах должно быть постоянным. Полученные результаты (табл. 2) убедительно показали, что исследованные полимеры содержат ацетиленовую связь в каждом мономерном звене.

Выражаем глубокую благодарность А. В. Ржепка, получившей все необходимые для исследования полимеры и принявшей участие в обсуждении результатов, а также А. С. Медведевой и Г. Г. Чичкаревой, любезно предоставившим синтезированный ими 2-метилгептин-3-диол-2,6.

Выводы

- Исследованы ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния диметилвинилэтинилкарбинола (ДВК), его метилового и триметилсилилового эфиров, ИК-спектры продуктов свободнорадикальной полимеризации этих мономеров, а также продуктов полимерологических превращений полученных полимеров.

- В спектрах полимеров отсутствуют полосы, характерные для двойных связей. Полосу в области $1640-1660 \text{ cm}^{-1}$ следует отнести к деформационным колебаниям OH-группы.

- Проведенный методом внутреннего эталона расчет содержания $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей показывает, что полимеры содержат ацетиленовую связь в каждом мономерном звене и, следовательно, ДВК и его эфиры вступают в полимеризацию по винильной группе в положение 1,2, а не по циклическому механизму.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
13 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед., А10, 2366, 1968.
- С. Г. Мацоян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, 16, 347, 1963.
- И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, серия химич., 1938, 709.
- М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, Ю. М. Марошин, А. Д. Лебедева, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 565.
- И. Н. Назаров, Изв. АН СССР, серия химич., 1938, 695.
- И. А. Мартина, А. А. Петров, Ж. общ. химии, 32, 127, 1962.
- J. H. Wotiz, F. A. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949.
- Ф. П. Сидельковская, Э. В. Рогова, Ф. Ибрагимов, М. Ф. Шостаковский, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 1228.
- Г. В. Юхневич, Успехи химии, 32, 1397, 1963.
- A. R. Philpotts, E. M. Thain, Analyt. chem., 24, 238, 1952.
- N. Sheppard, Trans. Faraday Soc., 46, 527, 1950.
- Т. А. Фаворская, А. С. Медведева, В. М. Власов, Г. Г. Чичкарева, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2107.

Таблица 2
Результаты определения содержания ацетиленовых связей в полимерах по ИК-спектрам *

Исследуемый полимер	Содержание $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей, мол. %	
	рассчитано по $I_{\text{C}\equiv\text{C}}/I_{\text{CH}_2}$	рассчитано по $I_{\text{C}\equiv\text{C}}/I_{\text{CH}_3}$
Поли-ДВК	97	107
Поли-МЭД	100	105
Поли-ГСЭД	105	103

* В качестве эталона, содержащего 100 мол. % $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей, был использован 2-метилгептин-3-диол-2,6, описанный в [12].