

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1969

Том (A) XI

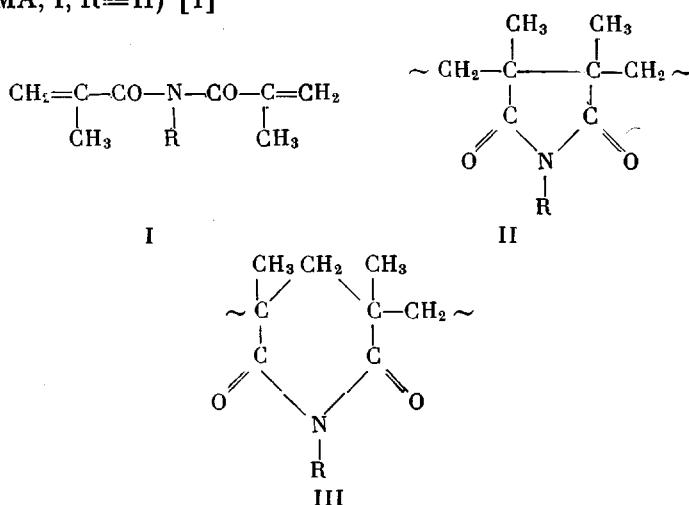
№ 10

УДК 678.01:53:678.744

ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ ИМИДНОЙ ГРУППЫ И ВЛИЯНИЕ
КОНФОРМАЦИИ МОНОМЕРОВ НА СТРОЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ
ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТАКРИЛАМИДОВ

Ю. М. Боярчук

При полимеризации диметакриламидов (I) образуются полимеры как с пяти (II), так и шестичленными (III) кольцами, причем последние обнаружаются главным образом в полимерах незамещенного диметакриламида (DMA, I, R=H) [1]



Фиксированная в циклах конформация имидной ($-\text{CO}-\text{NR}-\text{CO}-$) группы, очевидно, должна отличаться от конформаций этой группы в мономерах (таблица). Поэтому следует ожидать, что реакции $\text{I} \rightarrow \text{II}$ и $\text{I} \rightarrow \text{III}$ должны сопровождаться поворотной изомеризацией указанной группы, связанной с вращением вокруг сопряженной C—N-связи. Такие переходы имеют достаточно высокие потенциальные барьеры и, следовательно, могут оказывать влияние на строение получающегося в результате подобной реакции цикла. В связи с этим в данной работе были изучены поворотная изомерия имидной группы в нециклических соединениях, влияние растворителей на конформацию DMA и влияние таких же растворителей на строение полученных в них полимеров DMA.

Поворотная изомерия имидной группы. Представленные в таблице наиболее вероятные конформации имидной группы можно разделить на плоские конформации ($a-b$) и конформации, в которых одна (g , d) или обе (e) $\text{C}=\text{O}$ -связи выведены из плоскости связей C—N. Нарушение компланарности должно уменьшить энергию делокализации π -электронов и повысить энергию соответствующих изомеров.

Помимо этого рассматриваемые конформации отличаются взаимной ориентацией полярных $\text{C}=\text{O}$ -связей и, следовательно, энергией взаимного отталкивания этих связей. Последняя, в первом приближении, может быть оценена как энергия взаимодействия соответствующим образом ори-

Энергия взаимодействия дипольных моментов С=O-связей
при различных конформациях диамидной группы *

Конформация	Обозначение	Энергия взаимодействия диполей	Сумма дипольных моментов
	<i>a</i>	$+0,10 \frac{\mu^2}{r^3}$	μ
	<i>б</i>	$+0,15 \frac{\mu^2}{r^3}$	2μ
	<i>в</i>	$+0,05 \frac{\mu^2}{r^3}$	μ
	<i>г</i>	$+0,05 \frac{\mu^2}{r^3}$	$1,4\mu$
	<i>д</i>	$+0,10 \frac{\mu^2}{r^3}$	μ
	<i>е</i>	$+0,05 \frac{\mu^2}{r^3}$	$0,5\mu$

* μ и r — дипольный момент и длина С=О-связи. При $r = 1,3 \text{ \AA}$
и $\mu = 2D$, $\mu^2/r^3 \approx 25 \text{ ккал/моль}$. Точность оценок $\pm 0,02 \mu^2/r^3 \approx RT$.

ентированных диполей (таблица). Учитывая это, наиболее энергетически выгодной плоской конформацией имидной группы можно считать конформацию *в*. Но вместе с этим следует отметить, что два из рассмотренных изомеров имеют (конформации *б* и *г*) большую, чем *в*, сумму дипольных моментов С=О-связей. Последнее может привести к тому, что энергия взаимодействия таких изомеров с полярными растворителями будет больше, чем изомера *в*. Это должно уменьшить разность энергии между ними и увеличить содержание изомеров *б* и *г* при растворении соединений с имидными группами в полярных растворителях.

При исследовании поворотной изомерии имидной группы использовали метод ИК-спектров, применение которого основано на различиях в спектрах поглощения изомеров [2]. Экспериментальным критерием отнесения ИК-полос к различным изомерам служит изменение отношения их интенсивностей при изменении относительного содержания соответствующих изомеров. Так как относительное содержание поворотных изомеров имидной группы должно зависеть от полярности среды, то было изучено влияние полярности растворителя на ИК-спектры некоторых имидов ($R-CO-NR'-CO-R$).

Влияние растворителей наиболее четко проявляется в области 1800—1600 cm^{-1} , где лежат полосы валентных колебаний С=О-связей группы $-CO-NR-CO-$. В спектрах раствора денизобутирамида (($\text{CH}_3)_2-CHCO-NHCO-CH(\text{CH}_3)_2$. Т. пл. = 173°) в диоксане ($\epsilon = 2$) и хлороформе ($\epsilon = 5$) проявляются две полосы v_s (С=О) (1720 и 1690 cm^{-1} , рис. 1, а). При увеличении полярности среды, т. е. при переходе к ра-

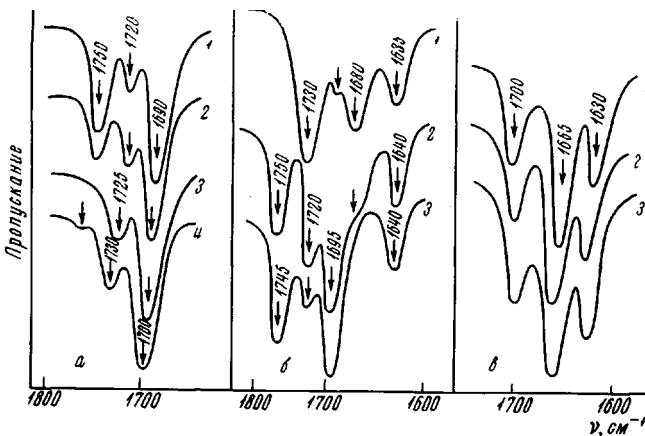


Рис. 1. ИК-спектры растворов:

a — дизобутирамид: 1 — в диметилсульфоксиде; 2 — в смеси диметилсульфоксиде — диоксане; 3 — в диоксане; 4 — в хлороформе; $c \approx 0.5$ (1—3) и 10^{-3} (4) моль/л; *b* — диметакриламид: 1 — в диметилсульфоксиде; 2 — в диоксане; 3 — в четыреххлористом углероде; $c \approx 0.5$ (1, 2) и 10^{-3} (3) моль/л; *c* — N-метицидиметакриламид: 1 — в диоксане; 2 — в четыреххлористом углероде; 3 — в диметилсульфоксиде; $c \approx 0.5$ моль/л. Спектрометр UR-10

створам в смеси диоксан — диметилсульфоксид или в диметилсульфоксиде ($\epsilon = 50$), появляется новая одиночная полоса — 1750 cm^{-1} . Если полосы 1720 и 1690 cm^{-1} можно связывать с поглощением конформации *в*, относя их к симметричным (1720 cm^{-1}) и антисимметричным (1690 cm^{-1}) колебаниям двух эквивалентных C=O-связей, то полосу 1750 cm^{-1} приходится относить к отличной от *в*, очевидно более полярной, конформации. Из двух полярных изомеров *б* и *г* эту полосу наиболее естественно связать с конформацией *б*, в которой обе C=O-связи являются эквивалентными, причем в ИК-спектре должны проявляться только совпадающие по фазе (симметричные) колебания этих связей.

В спектрах растворов диметакриламида $\text{CH}_2=\text{CHCONHCOCH}=\text{CH}_2$,



т. пл. = 106° (рис. 1, б) в четыреххлористом углероде ($\epsilon = 2$) и диоксане ($\epsilon = 2$) помимо полосы 1640 cm^{-1} , которую можно отнести к колебаниям C=C-связей, присутствуют четыре полосы колебаний ν_s (C=O). Это указывает на то, что в таких растворах имидная группа DMA может находиться в двух конформациях. Это проявляется и в расщеплении полос валентных колебаний N—H-связей (рис. 2). При переходе к растворам в полярном диметилсульфоксиде относительная интенсивность двух из четырех полос ν_s (C=O) — полос 1750 и 1695 cm^{-1} — резко падает. Эти полосы, как и полосы 1720 и 1690 cm^{-1} в спектре дизобутирамида, можно связывать с конформацией меньшей полярности, т. е. с конформацией *в*. Полосы 1730 и 1680 cm^{-1} являются полосами более полярного изомера с конформацией имидной группы *б* или *г*. Так как с конформацией *б* можно связывать только одну полосу ν_s (C=O), то полярному изомеру DMA приходится приписывать конформацию *г*, две C=O-связи в которой неэквивалентны.

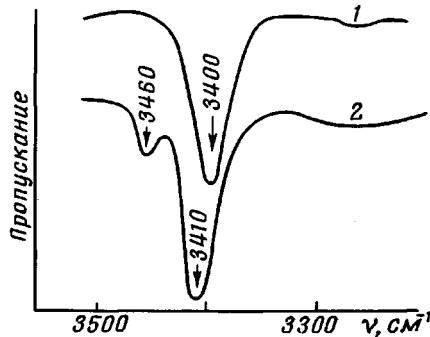


Рис. 2. ИК-спектры растворов:
1 — дизобутирамид (хлороформ, $c \approx 10^{-3}$ моль/л); 2 — диметакриламид (четыреххлористый углерод, $c \approx 10^{-3}$ моль/л). Спектрометр UR-10

Меньшая устойчивость плоских конформаций имидной группы в ДМА, по-видимому, связана с влиянием стерических факторов, нарушающих компланарность C—N и C=O-связей. Как видно из рис. 3, в этих молекулах стерические затруднения сказываются даже тогда, когда у азота находится атом водорода. Увеличение ван-дер-ваальсового радиуса за-

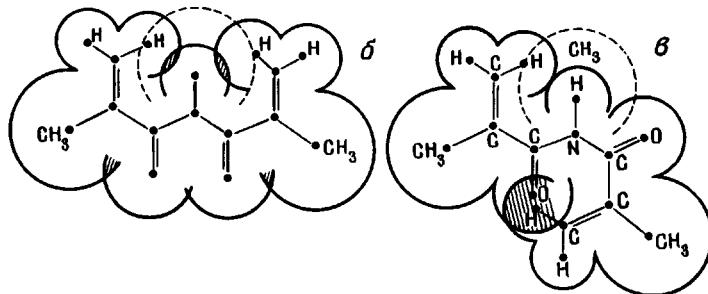


Рис. 3. Стерические затруднения в молекулах диметакриламидов при плоских конформациях имидной группы

местителя вообще исключает возможность существования даже искаженной плоской конформации имидной группы. С этим, очевидно, связан и тот факт, что спектры N-метилдиметакриламида ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CON}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$, т. пл. $90,5^\circ$) не чувствительны к изменению полярности растворителя (рис. 1, б).

Таким образом, можно заключить, что в зависимости от условий имидная группа может иметь как конформацию *в*, так и конформацию *б*, причем последняя реализуется из-за большей энергии сольватации в полярных растворителях. Влияние стерических факторов искажает плоские конформации этой группы в диметакриламидах. Последние исключают возможность реализации плоских конформаций в N-замещенных DMA и уменьшают устойчивость конформации *в* в DMA. Кроме этого, в результате влияния этих факторов в DMA полярная конформация *г* оказывается более энергетически выгодной, чем *б*.

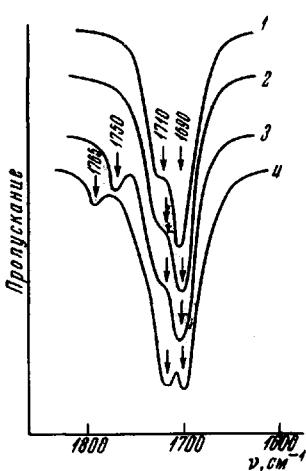


Рис. 4. ИК-спектры растворов (диметилсульфоксид) полимеров:

1 — дезаминированный полиметакриламид (III, R = H); полимеры диметакриламида, полученные в бензоле (2), диоксане (3), диметилсульфоксиде (4)

Влияние полимеризационной среды на строение полимеров DMA*. Так как молекулы DMA могут находиться в двух конформациях, и относительное содержание этих двух поворотных изомеров зависит от полярности растворителя, то для исследования влияния конформации исходных мономеров на процесс полимеризации достаточно изучить влияние полярности полимеризационной среды (растворителя) на строение получающегося полимера. При исследовании строения полимеров можно пользоваться различиями ИК-спектров циклов II и III в области поглощения колебаний v_s (C=O) [1].

ИК-спектры полученных в разных растворителях полимеров DMA различаются между собой (рис. 4). При этом только спектр поли-DMA, полученного в бензоле, близок к спектру «модельного» полимера (рис. 4, спектры 1 и 2), включающего только шестичленные циклы III. В спектре поли-DMA, полученного в диметилсульфоксиде (рис. 4, спектр 4), кроме полос 1690 и 1710 см^{-1} , которые в соответствии

* Синтез полимеров проведен Г. Д. Рудковской. Методика описана в [1].

со спектром модельного полимера следует относить к поглощению III, появляется более слабая полоса 1765 см^{-1} и дополнительное поглощение при 1710 см^{-1} , измениющее отношение интенсивностей полос 1690 и 1710 см^{-1} . Эти изменения можно связывать с появлением в этом полимере циклов II, которые также должны иметь две полосы ν_s ($\text{C}=\text{O}$), но большей, чем в III, частоты [1].

Помимо указанных отличий спектров поли-ДМА от спектра полимера с кольцами III, в спектрах некоторых полимеров ДМА (см. например рис. 4, спектр 3) может проявиться также и полоса 1750 см^{-1} . Рассматривая причины появления этой полосы, следует учесть, что полимеризация ДМА может приводить к образованию не только циклических, но и нециклических спиральных полимеров [1]. Окружение имидной группы в последних мало отличается от окружения этой группы в диизобутирамиде, в спектре которого также присутствует подобная полоса 1750 см^{-1} (рис. 1, a). Это позволяет относить полосу 1750 см^{-1} к поглощению нециклических участков полимерной цепи.

Таким образом рассматривая спектры полученных в разных растворителях полимеров ДМА, можно заключить, что увеличение полярности растворителя способствует увеличению числа пятичленных циклов в цепи полученного в этом растворителе полимера.

Обсуждение полученных результатов

Приняв, что молекулы ДМА в растворах могут иметь две конформации имидной группы (α и β), необходимо заключить, что изомеры с конформацией β должны иметь меньшую энергию активации инициирования радикальной полимеризации, так как последняя связана с энергией делокализации π -электронной плотности, в обоих указанных конформациях «свободные валентности» концевых углеродных атомов оказываются выше, чем у углеродных атомов, соседних с $\text{C}=\text{O}$ -группой [4]. Это благоприятствует образованию циклов III. Поэтому образование циклов II приходится связывать с такими условиями, когда сближение соседних с $\text{C}=\text{O}$ -группой углеродных атомов энергетически более выгодно, чем сближение атомов при образовании III. Так как реакции $\text{I} \rightarrow \text{II}$ и $\text{I} \rightarrow \text{III}$ включают конформационные переходы имидной группы, то следует рассмотреть и наиболее энергетически выгодные пути этих переходов.

Возможные переходы можно изобразить схемой (1), где направление стрелки указывает переходы, связанные с поворотом вокруг не компланарной с $\text{C}=\text{O}$ -связью связи $\text{C}-\text{N}$, т. е. направления энергетически более выгодных переходов. Повороты вокруг сопряженной с $\text{C}=\text{O}$ -связью $\text{C}-\text{N}$ должны сопровождаться преодолением более высоких потенциальных барьеров



Для молекул N-замещенных ДМА, где существование конформаций α и β исключено по стерическим причинам, можно изобразить более простую схему (2)



В соответствии с двумя возможными в исходном мономере, а следовательно, и в радикале $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)\sim$, конформациями имидной группы, реакция образования цикла должна сопровождаться конформационными переходами $a \leftarrow \varepsilon$ и $a \leftarrow \delta$. Легко видеть, что наиболее энергетически выгодные направления таких переходов отли-

чаются тем, что в последнем случае радикал проходит конформацию *e*. Если имидная группа радикала DMA находится в конформации *d*, получающейся из *e* вращением вокруг C—N-связи, соседней со связью C—C(CH₃), то в таком радикале наиболее сближенными оказываются

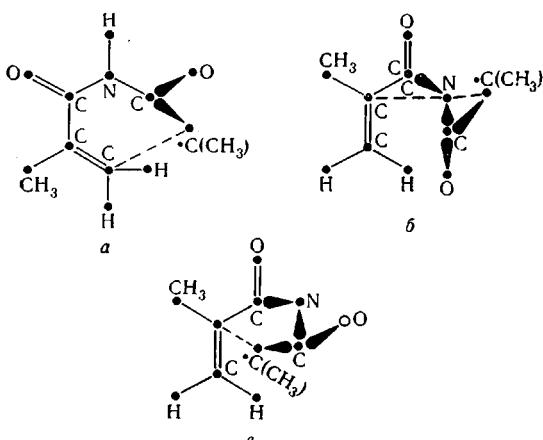


Рис. 5. Схема взаимного расположения атомов в свободном радикале диметакриламида при различных конформациях имидной группы

углеродные атомы, взаимодействие которых приводит к образованию циклов III (рис. 5, *a*). При конформации *e* и конформации *d*, полученной из *e* вращением вокруг C—N, соседней с C—C(CH₃)-связью, сближенными оказываются углеродные атомы, приводящие к образованию цикла II (рис. 5, *b* и *c*). Это позволяет понять, каким образом исходная конформация имидной группы в мономере DMA и его радикале может влиять на строение получающегося цикла. Подобная схема подтверждается и известным ранее фактом [1]: замещенные диметакриламиды, для которых конформационные превращения могут проходить только через конформацию *e* (схема 2), при полимеризации образуют главным образом циклы II.

В заключение автор считает своим долгом выразить благодарность Т. А. Соколовой и Г. Д. Рудковской за предложенную тему исследования и обсуждение полученных результатов, а также В. Н. Никитину за интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Рассмотрены вероятные конформации имидной группы. Методом ИК-спектров показано, что в растворах нециклических имидов в неполярных растворителях реализуется плоская конформация имидной группы с трансоидным расположением C=O-связей. В полярных растворителях наряду с указанной конформацией может реализоваться и более полярная конформация с цисоидным расположением C=O-связей. В молекулах диметакриламида, где на конформацию имидной группы сильно влияют стерические факторы, вместо плоской полярной конформации с цисоидным расположением C=O-связей реализуется неплоская конформация имидной группы.

2. Исследовано влияние растворителя на строение полученных в них циклических полимеров диметакриламида. Показано, что увеличение полярности растворителя способствует образованию пятичлененных циклов в полимере.

3. Обсуждается связь между конформацией имидной группы в исходном мономере и строением получающихся при полимеризации циклов.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 VIII 1968

ЛИТЕРАТУРА

- Г. Д. Рудковская, Т. А. Соколова, М. М. Котон, Докл. АН СССР, 164, 1069, 1965.
- С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, Изд-во иностр. лит., 1957.
- Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959.
- Ч. Коулсон, Валентность, изд-во «Мир», 1965.

**ROTATORY ISOMERISM OF IMIDE GROUP AND EFFECT
OF MONOMER CONFORMATION ON STRUCTURE OF CYCLIC POLYMERS
OF DIMETHACRYLAMIDE**

Yu. M. Boyarchuk

Summary

By means of infrared spectroscopy it has been shown that imide group ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$, I) can be in conformations with either transoid or cisoid location of $\text{C}=\text{O}$ groups in dependence on the solvent. In dimethacrylamide instead of cisoid conformation the one with $\text{C}=\text{O}$ groups located in different planes is realized due to steric factors. Effect of solvent polarity on structure of cyclic dimethacrylamide polymers has been studied and correlated with conformation of imide group.