

дикатрисы рассеяния клубкообразных макромолекул, жесткость которых характеризуется одним параметром — персистентной длиной цепи. Однако вид этой кривой весьма сходен с кривой рассеяния синдиотактического полиметилметакрилата в бензоле, полученной недавно [7] и интерпретированной в терминах наличия в клубкообразных макромолекулах помимо преимущественного направления (персистентной длины) также некоторой преимущественной локальной кривизны цепи. При добавлении воды второй максимум исчезает, а первый и третий остаются неизменными. Таким образом, конформационный переход, происходящий в молекулах ПМАК при изменении состава растворителя, отчетливо проявляется на кривых диффузного рассеяния рентгеновых лучей. Следовательно, этот переход сопровождается перестройкой локальной структуры макромолекул ПМАК. Более детальная интерпретация зависимости формы кривой рассеяния молекул ПМАК от состава растворителя требует дальнейших исследований.

Авторы сердечно благодарят Т. Н. Некрасову за предоставление образца ПМАК и Б. А. Федорова за ценные консультации по внесению коллимационной поправки.

### Выводы

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что в молекулах ПМАК при изменении состава растворителя происходит конформационный переход, сопровождающийся перестройкой локальной структуры цепи.

Институт белка АН СССР  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

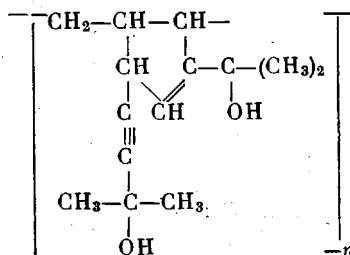
1. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
2. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Polymer previews, 2, 616, 1966.
3. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нгон, Т. Н. Некрасова, Высокомолек. соед., A10, 1834, 1968.
4. A. Silberberg, J. Eliasaff, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
5. Б. А. Федоров, Кристаллография, 13, 763, 1968.
6. S. Heine, O. Kratky, G. Porod und P. J. Schmitz, Makromolek. Chem., 44—46, 682, 1961.
7. W. Wunderlich, R. G. Kirste, Ber. Bunsengesell. phys. Chem., 68, 645, 1964.

УДК 678.76:678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

И. Д. Калилман, Ю. Г. Кряжев, А. В. Рженка

В работах [1, 2] предполагалось, что при свободнорадикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (ДВК) образуется полимер следующей структуры:



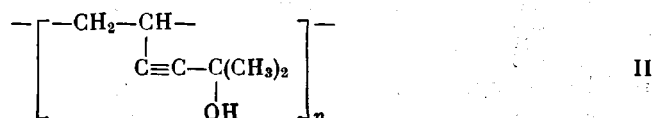
I

Исследованные вещества и применяемые при съемке ЯМР-спектров растворители

Структура, №	Вещество	Предполагаемое строение	Мол. вес	Применяемые растворители
I	Поли-ДВК	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	75 000	$\text{CD}_3\text{OD}$
II	Поли-МЭД	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	13 600	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$
III	Ацетат поли-ДВК	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad    \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	—	$\text{CCl}_4$
IV	Поли-ТМГ	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \quad   \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array}$	8 000	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$
V	Поли-ТСЭД	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4 600	$\text{CCl}_4$
VI	Поли-БДА	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{OC}_4\text{H}_9 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	2 000	$\text{CD}_3\text{OD}$

Полимер ДВК был исследован методом ЯМР-спектроскопии широких линий [3]. Из анализа кривой температурной зависимости второго момента и энергий активации наблюдаемых переходов авторы сделали вывод о присутствии в элементарном звене полимера двух типов диметилкарбинольной группы, что служило подтверждением циклического строения элементарного звена.

Однако результаты химических анализов и ИК-спектроскопии, полученные в работах [4, 5], не согласуются с приведенной выше структурой поли-ДВК и его производных и свидетельствуют о полимеризации исходных мономеров селективно по двойной связи в положение 1, 2 с образованием полимеров следующего строения (для ДВК):



В связи с этим представляло интерес уточнить строение полимеров ДВК и его производных методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения, позволяющим однозначно решить вопрос о строении вещества при таких существенных различиях в возможных структурах, как в данном случае.

Действительно, при циклическом строении элементарного звена (структура I) в спектрах ЯМР высокого разрешения исследуемых полимеров следует ожидать появления в слабом поле (в области 4—7 м.д.) сигнала олефиновых протонов группы  $-\text{CH}=\text{C}-$ . Соотношение площадей сигналов групп  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$  для поли-ДВК структуры I должно составлять 1,5 : 1 : 6. Кроме того, неэквивалентность протонов в различных метильных группах циклического звена должна усложнять сигнал  $\text{CH}_3$ -групп.

Нами были исследованы спектры ЯМР высокого разрешения полимеров, полученных при свободнорадикальной полимеризации ДВК, его метилового (МЭД) и триметилсилилового (ТСЭД) эфиров, бутилдиметилвинилэтиллацетата (БДА), а также кремнийсодержащего винилэтинилкарбинола — 1-триэтилсилил-3-метилпентен-6-ин-4-ол-3 (ТМГ).

Кроме того, был исследован ацетат полимера ДВК, который в отличие от поли-ДВК растворим в хлорированных углеводородах. Характеристика исследованных веществ приведена в таблице.

Съемку спектров проводили на приборе INM 3Н-60 при концентрации полимера в растворе 10% и 60°. В качестве внутреннего эталона использовали гексаметилдисилоксан.

Полимеризацию осуществляли в блоке при 80° в присутствии 1 вес.% перекиси бензоила. Время полимеризации составляло для различных мономеров: ДВК — 3; МЭД — 5; ТМГ — 5; ТСЭД — 8; БДА — 6 час. Ацетат поли-ДВК получали согласно [1]. Все полимеры очищали пятикратным переосаждением и сушили в вакууме при 20° (подробнее см. [4, 5]).

Молекулярный вес полимеров определяли методом обратной эбуллиоскопии (термисторный микрометод).

В спектрах поли-ДВК (рисунок) сигнал с химическим сдвигом  $\delta = 1,4$  м.д., принадлежащий протонам метильных групп, перекрывается с широким сигналом метиленовых протонов  $\delta = 0,8-1,9$  м.д. Метиновые протоны дают широкий сигнал в области 2,5—3,2 м.д. Сигналы с химическим сдвигом 3,2 и 4,5 м.д. принадлежат соответственно  $\text{CH}_3$ - и  $-\text{OH}$ -группам примеси  $\text{CH}_3\text{OH}$  в  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Сигнал гидроксильных протонов полимера совпадает с сигналом  $\text{OH}$  примеси метанола. Как и следовало ожидать, при структуре II соотношение интенсивностей сигналов  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}_3$ -групп поли-ДВК равно 1 : 2 : 6.

В спектре поли-МЭД наряду с широкими сигналами метиленовых и метиновых протонов, расположенными в том же поле, что и соответствующие группы в поли-ДВК, появляется узкий интенсивный сигнал метоксильной группы с  $\delta = 3,2$  м.д.

Общая площадь сигналов метоксильных и метиновых протонов в два раза меньше площади сигналов метильных и метиленовых протонов, что соответствует структуре II.

Спектр ацетата поли-ДВК аналогичен спектру поли-ДВК. Однако протоны гемдиметильного дублета в ацетате дают сигнал, несколько смещенный в слабое поле ( $\delta = 1,6$  м.д.).

Химический сдвиг протонов ацетатной группы равен 1,9 м.д. Общая площадь сигналов метильных, метоксильных и метиленовых протонов этого полимера в 11 раз больше площади сигнала  $\text{CH}$ -групп, что согласуется со структурой II.

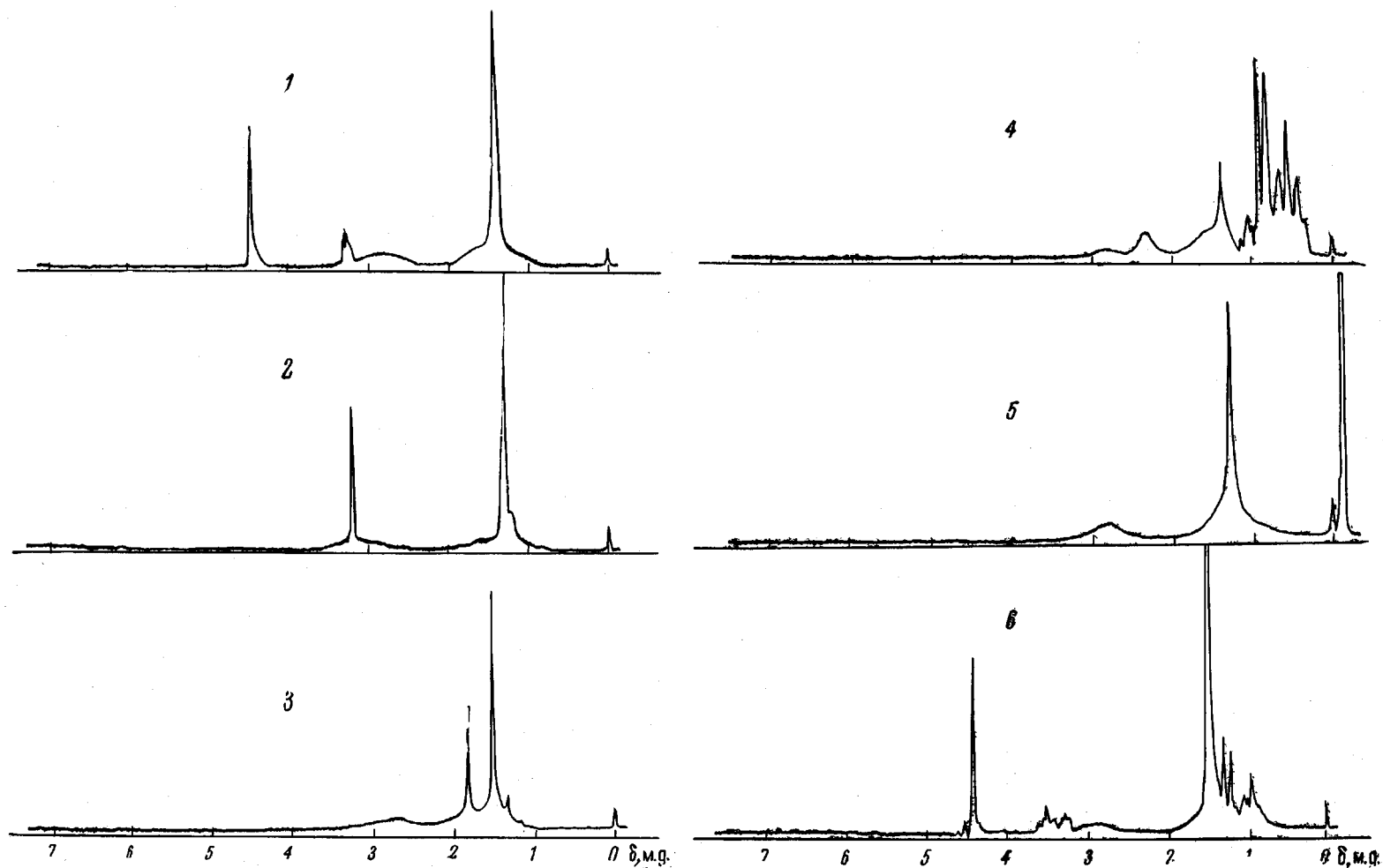
Поли-ТМГ дает спектр, усложненный сигналами  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si} \equiv \equiv (\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -групп, занимающими область от 0 до 1,3 м.д. Химический сдвиг сигнала гидроксильных протонов зависит от температуры и при 60° равен 2,4 м.д.

В спектре поли-ТСЭД по сравнению со спектром поли-ДВК появляется лишь новый интенсивный сигнал  $\delta = 0,2$  м.д. метилсилоксановых протонов.

В спектре поли-БДА появляются новые сигналы  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -группы в области 0,8—1,4 м.д. и  $\text{OSiCH}_3$ -группы при  $\delta = 3,6$  м.д. Сигнал ацетальной группы  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$  состоит из дублета метила при  $\delta = 1,3$  м.д. ( $I = 5,8$  гц)

$\text{CH}_3$   
и квинтета  $-\text{CH}$ -протонов с  $\delta = 4,6$  м.д., перекрываемого сигналом гидроксильных протонов примеси  $\text{CH}_3\text{OH}$ , к которой относится также сигнал  $\delta = 3,2$  м.д.

Приведенное выше отнесение сигналов в спектрах различных полимеров подтверждается ЯМР-спектрами соответствующих мономеров.



Спектры ЯМР полимеров:

1 — поли-ДВК; 2 — поли-МЭД; 3 — ацетат поли-ДВК; 4 — поли-ТМГ; 5 — поли-ТСЭД; 6 — поли-БДА

В спектрах всех исследованных полимеров отсутствуют сигналы в области 4—7 м.д., характерной для олефиновых протонов. Сигнал протонов гемдиметильного дублета не является сложным, как можно было ожидать при неэквивалентности метильных групп в элементарном звене полимера.

Эти наблюдения, а также соответствие структуре II соотношений площадей сигналов различных групп полимеров подтверждает вывод [4, 5] о том, что радикальная полимеризация ДВК и ряда его производных протекает по двойной связи в положении 1, 2.

### Выводы

ЯМР-спектры высокого разрешения продуктов радикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола, его ацетала, метилового и триметилсилилового эфиров, а также кремнийсодержащего винилэтинилкарбинола (1-триэтилсилил-3-метилгептен-6-ин-4-ола-3) подтверждает предположение о протекании полимеризации указанных мономеров только по винильной группе без участия ацетиленовой связи.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступила в редакцию  
26 III 1968

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Изв. АН АрмССР, хим. науки, 16, 347, 1963.
  2. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Высокомолек. соед., 6, 945, 1964.
  3. Н. М. Кочарян, А. П. Пикалов, С. А. Ян, А. В. Каграманян, Э. А. Маркосян, Высокомолек. соед., 8, 635, 1966.
  4. Ю. Г. Кряжев, З. А. Окладникова, А. В. Ржепка, Э. И. Бродская, М. Ф. Шостаковский, Высокомолек. соед., A10, 2366, 1968.
  5. Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина, З. А. Окладникова, Высокомолек. соед., B12, 895, 1968.
-