

ления за счет появления ступеней и пиков в области больших диаметров бисера при уменьшении концентрации стабилизатора подтверждает высказанные нами соображения о характере процессов коалесценции полимеризующихся капель.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wenning H.* Kunst. Plast., 1958, B. 5, № 3, S. 328.
2. *Wolf F., Eckert S.* Plaste und Kautschuk, 1971, B. 18, № 9, S. 650.
3. *Winslow F. H., Matreyek W.* Ind. Engng Chem., 1951, v. 43, № 5, p. 1108.
4. *Николаев А. Ф., Казанская В. Ф., Виноградский В. О.* Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 11, с. 2548.
5. *Николаев А. Ф., Казанская В. Ф., Виноградский В. О.* Ж. прикл. химии, 1981, т. 54, № 2, с. 343.
6. *Ребиндер П. А.* Коллоидн. ж., 1946, т. 8, № 3, с. 157.
7. *Шварев Е. П.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1970, 30 с.
8. *Таубман А. Б., Корецкий А. Ф.* В кн.: Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973, с. 255.
9. *Корецкий А. Ф.* Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: Ин-т неорганич. химии СО АН СССР, 1978, 44 с.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
12.VII.1980

УДК 541.64:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОН-ГРУПП С π -ЭЛЕКТРОНАМИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ В α , ω -ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Атовян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П.

В α , ω -гидроксиолигобутадиенах (ГОБД) существует возможность образования автоассоциатов ОН-групп и взаимодействия ОН-групп с π -электронами двойной связи.

Взаимодействие ОН-групп с π -электронами двойной связи показано на примере низкомолекулярных олефинов и фенола в растворе CCl_4 . ИК-спектры этих смесей наряду с основной узкой полосой поглощения несвязанной ОН-группы с $\nu_{\text{макс}}=3610 \text{ см}^{-1}$ имели новую широкую полосу при более низкой частоте, указывающую на образование комплекса [ОН — π -электроны]. В зависимости от строения олефина $\Delta\nu=-30-130 \text{ см}^{-1}$ [1, 2].

В данной работе проведено исследование ИК-спектров ГОБД и модельных смесей деканола и фенола с олигобутадиеном (ОБД), не содержащим ОН-групп, в чистом виде и в двух растворителях, CCl_4 и сквалане (гидрированном гексамере изопрена), с целью обнаружения в ГОБД взаимодействия ОН — π -электроны, выяснения возможности внутримолекулярного взаимодействия концевых ОН-групп олигомера с двойными связями, а также с целью определения относительной электронодонорной способности двойных связей.

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в области 3200—3800 см^{-1} по стандартной методике с соответствующей очисткой растворителей [3] при 298К. Олигобутадиены были получены методом анионной полимеризации с использованием литийорганического инициатора [4].

Взаимодействие OH — π-электроны. На рис. 1 (кривая 1) показано, что ГОБД ($c_{OH}=0,225$ кг-экв/м³) имеет широкую полосу поглощения в области 3200—3550 см⁻¹ и узкую полосу с $\nu_{max}=3587$ см⁻¹. ОБД, не содержащий OH-групп, в исследованной области частот не имеет характеристических полос поглощения. Полосу в области 3200—3550 см⁻¹ обычно относят к поглощению автоассоциированных OH-групп [5]. Полосу с $\nu_{max}=3587$ см⁻¹, по-видимому, можно отнести к поглощению OH-групп, взаимодействующих с π-электронами двойных связей. Для уточнения та-

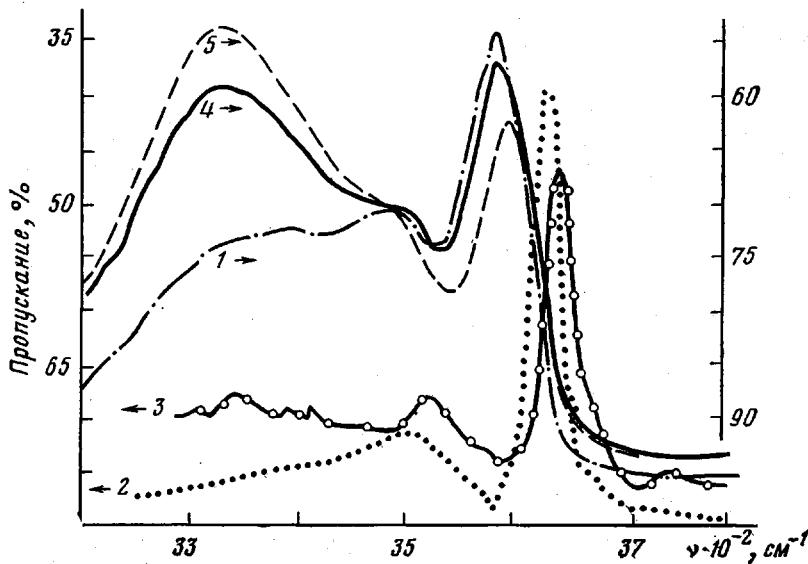


Рис. 1. ИК-спектры: 1 — α,ω -гидроксиолигобутадиен в чистом виде ($c_{OH} = 0,225$ кг-экв/м³, $l = 0,266 \cdot 10^{-3}$ м); 2 — деканол в CCl_4 ($c_{OH} = 0,050$ кг-экв/м³, $l = 1,01 \cdot 10^{-3}$ м); 3 — деканол в сквалане ($c_{OH} = 0,023$ кг-экв/м³, $l = 2,68 \cdot 10^{-3}$ м); 4 — деканол в олигобутадиене с 15% винильных групп ($c_{OH} = 0,225$ кг-экв/м³, $l = 0,266 \cdot 10^{-3}$ м); 5 — деканол с ОБД с 75% винильных групп ($c_{OH} = 0,225$ кг-экв/м³, $l = 0,266 \cdot 10^{-3}$ м); l — длина кюветы

кого отнесения были сняты спектры деканола в различных растворителях, где OH-группа деканола служила моделью OH-группы ГОБД.

Известно, что среда оказывает существенное влияние на ИК-спектры молекул или групп атомов. За счет взаимодействия с растворителем происходит сдвиг полос поглощения, изменение их формы и интенсивности. На рис. 1 представлены спектры деканола, растворенного в CCl_4 , сквалане и ОБД. Спектр деканола в CCl_4 (кривая 2) имеет две полосы поглощения: широкую с $\nu_{max}=3500$ см⁻¹, относящуюся к автоассоциированным OH-группам, и узкую с $\nu_{max}=3635$ см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям несвязанной OH-группы в среде CCl_4 [5]. ИК-спектр деканола в сквалане имеет почти тот же вид, что и в CCl_4 , однако ν_{max} обеих полос смешены в сторону более высоких частот: 3525 и 3645 см⁻¹ соответственно. Это смещение вызвано более слабым взаимодействием OH-группы со скваланом по сравнению с CCl_4 . В ИК-спектре деканола в ОБД, являющемся в данном случае растворителем (кривая 4), также имеются две полосы поглощения: широкая в области 3200—3550 см⁻¹ и довольно узкая с $\nu_{max}=3585$ см⁻¹, которая практически не смещается с уменьшением концентрации, а $\Delta\nu/\Delta T=0,25$ см⁻¹/град. Отсюда можно заключить, что полоса с $\nu_{max}=3585$ см⁻¹ связана с поглощением OH-групп, взаимодействующих с π-электронами двойных связей. Смещение полосы $\Delta\nu=50$ см⁻¹ по сравнению с CCl_4 в сторону более низких частот свидетельствует о более

сильном взаимодействии $\text{OH} - \pi$ -электроны. Согласно работе [6], $\Delta\nu \approx 35 \text{ см}^{-1}$ соответствует усилению взаимодействия на 4,2 кДж. Отсюда энергия взаимодействия $\text{OH} - \pi$ -электроны в данном случае на 5,8 кДж больше, чем энергия взаимодействия $\text{OH} - \text{CCl}_4$.

ИК-спектр деканола в ОБД очень близок спектру ГОБД, что видно при сравнении кривых 1 и 4 на рис. 1. Таким образом, можно считать установленным, что в ГОБД часть OH -групп образует автоассоциаты, в то время другая часть взаимодействует с двойными связями, являясь акцепторами π -электронов.

Внутримолекулярное взаимодействие $\text{OH} - \pi$ -электроны. Следует отметить, что взаимодействие OH -группы с двойной связью в смеси дека-

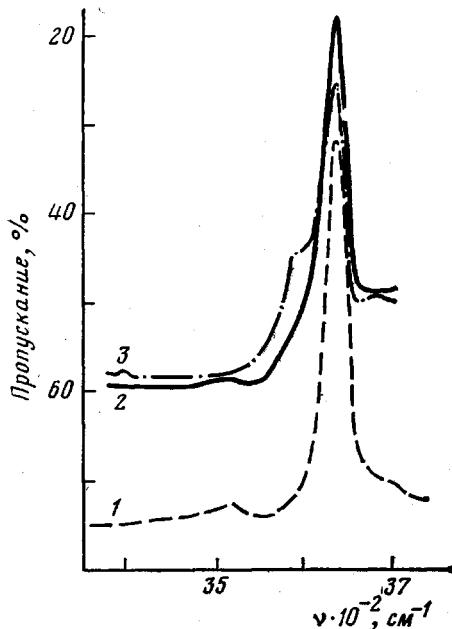


Рис. 2

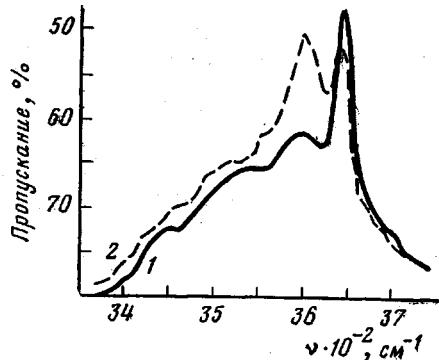


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры растворов в CCl_4 : 1 — деканол и ОБД ($c_{\text{ОН}} = 0,023 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$, $c_{\pi\text{-связь}} = 0,25 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$); 2 — деканол и ОБД ($c_{\text{ОН}} = 0,025 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$, $c_{\pi\text{-связь}} = 1,85 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$); 3 — α, ω -ГОБД ($c_{\text{ОН}} = 0,023 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$, $c_{\pi\text{-связь}} = 1,70 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$); $l = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

Рис. 3. ИК-спектры растворов в сквалане: 1 — деканол с ОБД ($c_{\text{ОН}} = 0,020 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$, $c_{\pi\text{-связь}} = 1,7 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$); 2 — α, ω -ГОБД ($c_{\text{ОН}} = 0,023 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$, $c_{\pi\text{-связь}} = 1,7 \text{ кг}\cdot\text{экв}/\text{м}^3$); $l = 2,68 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

нол — ОБД является межмолекулярным, в то время как в ГОБД оно может быть также и внутримолекулярным. Для проверки этого предположения были исследованы ИК-спектры растворов ГОБД и смеси деканола с ОБД в CCl_4 (рис. 2) и сквалане (рис. 3). Кривая 1 на рис. 2 представляет собой ИК-спектр деканола с добавкой ОБД в CCl_4 при соотношении π -связей и OH -групп 10:1. Судя по приведенному спектру в этом растворе OH -группы существуют в основном в «свободном» состоянии, образуя лишь очень небольшое количество димеров с $\nu_{\text{макс}} = 3520 \text{ см}^{-1}$.

Кривая 2 на рис. 2 показывает спектр деканола в растворе CCl_4 , концентрация ОБД в котором примерно на порядок больше, чем в предыдущем растворе (при той же концентрации деканола). На спектре наблюдается уширение полосы «свободной» OH -группы в сторону более низких частот, что свидетельствует о появлении в растворе OH -групп, вступающих

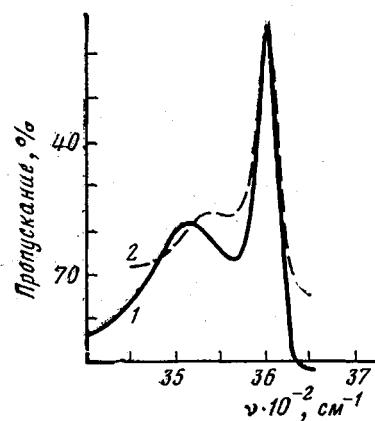


Рис. 4. ИК-спектры растворов фенола в CCl_4 с добавками ОБД, содержащего различное количество винильных групп: 1 – 15, 2 – 75%; $c_{\text{фенол}} = 0,05 \text{ кг-экв/м}^3$, $c_{\text{л-связь}} = -5,0 \text{ кг-экв/м}^3$, $l = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ м}$

(кривая 2) и смеси деканола с ОБД (кривая 1) в сквалане, показанных на рис. 3. В этих спектрах присутствуют полосы, характерные для «свободных» ($\nu_{\text{макс}} = 3640, 3645 \text{ см}^{-1}$) и «взаимодействующих» ($\nu_{\text{макс}} = 3600 \text{ см}^{-1}$) OH-групп. Как видно на рисунке, при одинаковом соотношении концентраций OH-групп и двойных связей в обоих растворах интенсивность полосы «взаимодействующей» OH-группы в ГОБД гораздо больше, чем в смеси деканола с ОБД.

Относительная электронодонорная способность двойных связей в ОБД. В исследованных ОБД присутствуют двойные связи различного типа: в виде боковых винильных групп (15%) и в основной цепи (85%). Согласно данным [1, 2], электронодонорная способность двойных связей зависит от их расположения в молекуле олефина. Для определения основности двойных связей в ОБД по методике, описанной в работе [2], были сняты ИК-спектры фенола в CCl_4 с добавками ОБД, содержащих 75 и 15% винильных групп. Как видно из рис. 4, в этих растворах имеются «свободные» ($\nu_{\text{макс}} = 3604 \text{ см}^{-1}$) и взаимодействующие с л-электронами OH-группы, причем при малом содержании винильных групп (кривая 1) $\Delta\nu = 87 \text{ см}^{-1}$, что характерно для n -олефинов, имеющих двойные связи в положении 2 или 3 [2], а при большом содержании винильных групп (кривая 2) $\Delta\nu = 64 \text{ см}^{-1}$, что соответствует 1-алкенам [2]. Из полученных данных следует, что в ОБД двойные связи локализованы и по своим электронодонорным свойствам не отличаются от двойных связей олефинов соответствующего строения.

Более слабые электронодонорные свойства винильных групп проявляются и в спектре деканола, растворенного в соответствующем ОБД. Как видно на рис. 1 (кривая 5), смещение $\nu_{\text{макс}}$ «свободной» OH-группы деканола в ОБД, содержащем 75% винильных двойных связей, по сравнению с CCl_4 составляет 38 см^{-1} в отличие от $\Delta\nu = 50 \text{ см}^{-1}$ в ОБД с 15% винильных групп (кривая 4).

Итак, проведенное исследование показало, что в ГОБД часть OH-групп, не участвующая в образовании автоассоциатов, взаимодействует с л-электронами двойной связи, причем электроноакцепторные свойства Н-атома гидроксильной группы аналогичны алифатическим спиртам. Это взаимодействие может быть как меж-, так и внутримолекулярным. Двойные связи, расположенные вдоль полимерной цепи, обладают более сильными

в межмолекулярное взаимодействие с л-электронами двойных связей молекул олигомера.

На спектре ГОБД в CCl_4 (рис. 2, кривая 3) при том же соотношении OH-групп и л-связей, что и в растворе, соответствующем кривой 2, кроме пика, характерного для нормальных колебаний OH-группы с $\nu_{\text{макс}} = 3635 \text{ см}^{-1}$, появляется полоса поглощения в области $3580–3600 \text{ см}^{-1}$. Отсюда следует, что в растворе ГОБД по сравнению с предыдущим раствором число OH-групп, взаимодействующих с л-электронами, гораздо больше за счет внутримолекулярного взаимодействия. Аналогичный спектр был получен при исследовании внутримолекулярного взаимодействия OH – л-электроны в ω -гидрокси-1-алкенах, растворенных в CCl_4 [7].

Еще более четко возможность внутримолекулярного взаимодействия OH-групп с л-электронами в ГОБД проявляется при сравнении спектров растворов ГОБД

электронодонорными свойствами по сравнению с двойными связями винильных групп.

ЛИТЕРАТУРА

1. West R. Hydrogen Bonding of Phenols to Olefins.— J. Amer. Chem. Soc. 1959, v. 81, № 7, p. 1614.
2. Kuhn L. P., Baum R. E. The Hydrogen Bond — VII. The Intermolecular Hydrogen Bond Between Phenol and Olefins.— Spectrochim. acta A, 1967, v. 23, № 1, p. 189.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 328, 393.
4. Эстрий Я. И., Кузнецов А. И., Линде В. А., Афанасьев Н. А., Батурик С. М., Энгелес С. Г. Исследование молекулярно-массового распределения олигобутадиенов методом молекулярно-ситовой хроматографии на колонках с пористыми стеклами.— Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 585.
5. Huggins C. M., Pimentel C. C. Systematics of the Infrared Spectral Properties of Hydrogen Bonding Systems: Frequency Shift, Half Width and Intensity.— J. Phys. Chem., 1956, v. 60, № 12, p. 1615.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 135.
7. Oki M., Iwamura H. The Intramolecular Interaction Between the OH-group and π -electrons in ω -hydroxy-1-alkenes.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, № 6, p. 567.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
18.IX.1980

УДК 541.(64+127):547.781

КИНЕТИКА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КООРДИНАЦИОННО-СВЯЗАННЫХ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛОВ

Скушинникова А. И., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г.

Винилимидазолы, имеющие четвертичную аммониевую группу, могут быть использованы для создания новых ионно-обменных смол, хорошо окрашиваемых полимерных материалов и полимерных катализаторов [1, 2]. О закономерностях полимеризации координационно-связанных мономеров в литературе имеются весьма немногочисленные данные.

В настоящей работе впервые изучена кинетика радикальной полимеризации комплексных соединений 1-винилимидазола с хлористым водородом, иодистым метилом, хлоридом марганца. При этом выяснено влияние природы электроноакцептора у атома азота в положении 3 цикла на реакционную способность двойной связи винильной группы мономера.

Гидрохлорид 1-винилимидазола (I) и 1-винил-3-метилимидазолийиодид (II) синтезированы по методике работы [3]. Т. пл. I 373–374 К, т. пл. II 338–339 К. Бис-(1-винилимидазол) марганецдихлорид (III) синтезирован взаимодействием 1-винилимидазола с дихлоридом марганца в среде этилового спирта при 298 К [4]. Состав его определяли по данным элементного анализа. Кинетику радикальной полимеризации мономеров I и II исследовали дилатометрическим методом в растворе водного метанола (концентрация воды в метаноле $2 \cdot 10^3$; $1,4 \cdot 10^4$ моль/м³) под действием ДАК. Для сравнения с незамещенным 1-винилимидазолом кинетические исследования полимеризации мономера III и солей 1-винилимидазолия в абсолютных спиртах проводили гравиметрическим методом в запаянных вакуумированных ампулах. Полимеры выделяли высаживанием в диэтиловый эфир. ДАК, этанол, метанол очищали по общепринятым методикам.