

УДК 541(64+57)

**ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АССОЦИАЦИЯ КОНЦЕВЫХ ОН-ГРУПП  
С  $\pi$ -ЭЛЕКТРОНАМИ ДВОЙНОЙ СВЯЗИ  
В ГИДРОКСИОЛИГОБУТАДИЕНАХ**

*Атовян Е. Г., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н.*

Методом ИК-спектроскопии разбавленных растворов гидроксиолигобутадиенов в  $\text{CCl}_4$  показано, что в изолированной макромолекуле наблюдаются контакты концевых OH-групп лишь со срединными сегментами с образованием ассоциатов OH-группы с  $\pi$ -электронами двойной связи. Контакты концевых OH-групп друг с другом не обнаружены. В процессе ассоциации две OH-группы, принадлежащие одной макромолекуле, ведут себя независимо. Отношение числа ассоциированных OH-групп к числу свободных возрастает от 0,4 до 0,5 при увеличении  $M$  от 2000 до 3000, затем остается постоянным вплоть до  $M=11\,000$ . Энталпия внутримолекулярной OH... $\pi$ -ассоциации 2 кДж/моль,  $\Delta S/R=-1,48$ . Поведение молекулы олигобутадиена в разбавленном растворе довольно точно может быть описано с помощью модельной цепи, построенной на тетраэдрической решетке с учетом исключенного объема и равной вероятностью углов вращения 0, 120 и 240°. Конформации цепи, обеспечивающие контакт концевого сегмента со срединным, энергетически менее выгодны, чем конформации без таких контактов.

В работе [1] было показано, что в  $\alpha$ ,  $\omega$ -гидроксиолигобутадиене (ГОБД) ( $M=2000-10\,000$ ) в отсутствие растворителя часть OH-групп образует самоассоциаты, а другая взаимодействует с  $\pi$ -электронами двойной связи с образованием OH... $\pi$ -комплексов, причем самоассоциация имеет межмолекулярный характер [2], в то время как OH... $\pi$ -взаимодействие может быть и внутримолекулярным [4].

В данной работе проведено исследование внутримолекулярной ассоциации концевых OH-групп с целью определения типа и числа контактов концов цепи в изолированной макромолекуле олигобутадиена и сравнения полученных результатов с теоретическими расчетами [3, 4].

Методом ИК-спектроскопии исследовали разбавленные растворы ГОБД в  $\text{CCl}_4$  в области поглощения OH-группы 3200–3700  $\text{cm}^{-1}$ . ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в интервале 293–338 K в кювете длиной 2 см. Концентрация OH-групп составляла  $(2-4)\cdot10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> при концентрации олигомера 4–10 г/дм<sup>3</sup>. По независимости формы спектра и коэффициента экстинкции от концентрации в заданных пределах установили, что в этих условиях макромолекулу олигомера можно рассматривать как находящуюся в изолированном состоянии, т. е. в отсутствие контактов с соседними макромолекулами. В кювете сравнения находился раствор соответствующей концентрации олигомера без OH-групп.  $\text{CCl}_4$  использовали после осушки над  $\text{P}_2\text{O}_5$  и перегонки. Лабораторные образцы олигомеров [5] сушили в вакууме при 333 K, до содержания влаги не более 0,01% по Фишеру. Молекулярные характеристики исследованных олигомеров приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлен типичный спектр  $\alpha$ ,  $\omega$ -ГОБД. Спектры  $\alpha$ -ГОБД имеют аналогичный характер. Этот спектр можно рассматривать как наложение двух полос. Полоса 1 относится к валентным колебаниям «свободного» гидроксила в первичных спиртах; ее асимметричный характер обусловлен наличием вращательных изомеров вокруг связи C—O [6]. Полоса 2 соответствует поглощению OH-группы, ассоциированной с  $\pi$ -электронами двойной связи [1, 7]. В области 3480–3520  $\text{cm}^{-1}$  поглощения не наблюдали, что свидетельствует об отсутствии димеров OH-групп, т. е. о практическом отсутствии контактов между концами цепи. Следовательно, в изолированном состоянии в молекуле олигобутадиена (ОБД) концевые группы взаимодействуют лишь со срединными сегментами.

Концентрации свободных  $c_f$  и ассоциированных  $c_a$  OH-групп находили по площади индивидуальных полос, которую определяли взвешиванием.

В общем случае интегральная интенсивность общей полосы поглощения  $A$  связана с интегральными интенсивностями свободной  $A_f$  и ассоциированной  $A_a$  OH-групп соотношением  $A_c = A_{c_f} + A_{c_a}$ , где  $c = c_f + c_a$ , а

$$A = (2,3/cI) \int_{v_1}^{v_2} (I_0/I) dv$$

Деление перекрывающихся полос проводили графически. Ранее мы показали, что в спектральных исследованиях OH-групп деканола может служить моделью OH-групп в ГОБД [1]. Поэтому при делении мы приняли, что полоса свободного гидроксила по форме совпадает с полосой OH-группы деканола в разбавленном растворе  $CCl_4$  в присутствии соответ-

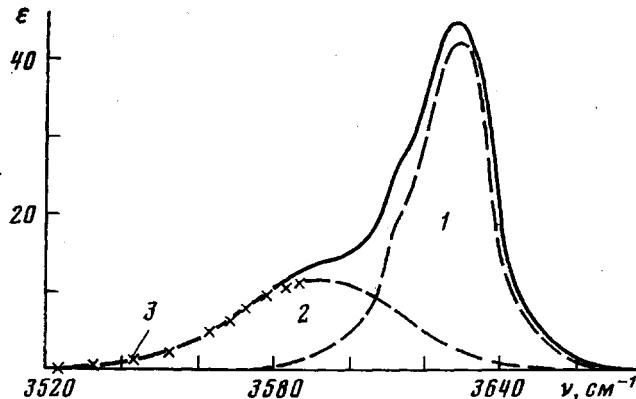


Рис. 1. ИК-спектр  $\alpha, \omega$ -ГОБД в  $CCl_4$  ( $c_{OH}=3,2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм $^3$ ,  $l=2$  см, 308 К): 1 — полоса «свободной» OH-группы; 2 — полоса OH-группы в ассоциате OH...π-электроны в  $CCl_4$ ; 3 — тоже в олигобутадиене

ствующей концентрации ОБД (без OH-групп) для имитации среды в растворе ГОБД. ИК-спектр деканола, снятый в этих условиях, приведен на рис. 2. Как следует из рисунка, OH-группы находятся в свободном состоянии и межмолекулярное OH...π-взаимодействие практически не наблюдается. Это является дополнительным доказательством того, что OH...π-ассоциация, наблюдавшаяся в ГОБД, является внутримолекулярной.

Форму полосы OH-группы, ассоциированной с π-электронами, мы считали аналогичной полосе OH...π-комплекса в олигомере без растворителя, показанной на рис. 2 (полоса 2). Этот спектр был получен при такой концентрации OH-групп в олигомере, когда самоассоциаты не наблюдаются и 90% OH-групп ассоциированы с π-электронами. Небольшая полоса, принадлежащая свободным OH-группам ( $\nu_{max}=3627 см^{-1}$ ), на спектре не показана. Предположение о совпадении формы спектра OH...π-ассоциата в разных средах, видимо, допустимо, поскольку, как это показано на рис. 1, левая ветвь наблюдаемой полосы ассоциированной OH-группы в разбавленном растворе  $CCl_4$  полностью совпадает с рассчитанной по спектру OH...π-комплекса в массе олигомера.

Положение максимумов индивидуальных полос ( $\nu_{max}$ ), а также интегральные интенсивности суммарной полосы  $A$  приведены в табл. 1.

Найденные значения  $A$  для различных образцов олигомеров оказались близки друг другу, причем их среднее значение  $(4,56 \pm 0,32) \cdot 10^3$  дм $^3/\text{моль} \cdot \text{см}^2$  совпадает со значением  $A$  деканола в разбавленном растворе ( $4,35 \cdot 10^3$ ), с  $A$  других первичных алифатических спиртов [6] и  $\omega$ -гидрокси-1-алканов, в которых также наблюдали внутримолекулярное OH...π-взаимодействие [7] (табл. 1).

На основании приведенных данных мы приняли  $A_f \approx A_a$ . Тогда константа равновесия между свободными и ассоциированными формами OH-групп ( $K=c_a/c_f$ ) будет равна отношению площадей соответствующих полос. Найденные значения  $K$  при 308 К приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Молекулярные и спектральные характеристики ГОБД  
и низкомолекулярных спиртов**

Олигомер, №	$\bar{M}_n$	$f_n$	$v_f, \text{см}^{-1}$	$v_a, \text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-3}, \text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}^{-2}$	$K = c_a/c_f$
<b>Гидроксилогубутадиены</b>						
1	1800	1,0	3627,5	3590	4,89	0,40
2	2100	1,1	3627,5	3590	4,08	0,45
3	4170	0,9	3627,0	3590	5,00	0,47
4	4380	1,0	3627,5	3594	4,33	0,55
5	2435	2,0	3628,0	3591	4,20	0,39
6	2540	1,8	3629,0	3592	4,46	0,49
7	4300	2,0	3627,5	3595	4,50	0,52
8	4750	1,8	3629,5	3595	4,94	0,49
9	6760	2,0	3627,0	3590	4,24	0,53
10	8070	1,9	3627,5	3589	4,68	0,53
11	11430	2,0	3627,0	3591	4,79	0,50
<b>Спирты в <math>\text{CCl}_4</math></b>						
12	1-деканол (данная работа)	—	3627,5	—	4,35	0
13	Этанол [6]	—	3637,3	—	4,40	0
14	<i>n</i> -Пропанол [6]	—	3639,7	—	4,66	0
15	<i>n</i> -Бутанол [6]	—	3639,3	—	4,11	0
16	Аллиловый спирт [7]	—	3634,8	3619	5,16	1,27
17	3-Бутен-1-ол [7]	—	3635,2	3596	4,20	0,59
18	10-Ундцен-1-ол [7]	—	3640,0	—	4,72	0

Таблица 2

**Влияние изменения температуры на характеристики полос поглощения свободной и ассоциированной OH-группы олигомера 6 из табл. 1**

T, K	$v_a^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$v_f^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-3}, \text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}^2$	$c_a/c_f$	T, K	$v_a^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$v_f^{\text{макс}}, \text{см}^{-1}$	$A \cdot 10^{-3}, \text{дм}^3/\text{моль} \cdot \text{см}^2$	$c_a/c_f$
295	3591	3628	4,59	0,500	328	3595	3631	4,25	0,492
308	3592	3629	4,46	0,510	338	3597	3632	3,99	0,476
318	3594	3630	4,33	0,483					

При повышении температуры наблюдали сдвиг по частоте как для свободной OH-группы, так и для ассоциированной в сторону больших значений с одновременным уменьшением общей интегральной интенсивности, как в низкомолекулярных спиртах [8]. В табл. 2 показано влияние изменения температуры на константу равновесия и спектральные характеристики полос для одного из образцов ГОБД.

Термодинамические параметры OH... π-ассоциации найдены по обычному уравнению

$$\ln K = -\Delta H/RT + \Delta S/R \quad (1)$$

На рис. 3 даны зависимости  $\ln K$  от  $1/T$  для нескольких образцов олигомеров. Методом наименьших квадратов найдено:  $-\Delta H/R = 0,25 \pm 0,08$  и  $\Delta S/R = -1,48 \pm 0,25$ .

В результате проведенного исследования обнаружено, что в изолированной олигогубутадиеновой молекуле наблюдаются контакты концевых OH-групп лишь со срединными сегментами (*et*-контакты), а контакты двух концов друг с другом (*ee*-контакты) отсутствуют. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что отношение числа контактирующих OH-групп к числу свободных ( $c_a/c_f$ ) не зависит от функциональности олигомера, что свидетельствует о независимом поведении двух концевых групп в одной макромолекуле. Как видно на рис. 4, отношение  $c_a/c_f$  при увеличении  $M$  от 2000 до 3000 несколько возрастает, но затем остается постоянным вплоть до  $M=11\,000$ . Энталпия внутримолекулярной OH... π-ассоциации (2 кДж/моль) оказалась существенно ниже межмолекулярной (11 кДж/моль [9]), а  $\Delta S/R = -1,48$ .

Согласно представлениям статистической термодинамики, отношение числа молекул, в которых имеются внутримолекулярные контакты  $N_a$ , к числу молекул без таких контактов  $N_f$ ,

$$\frac{N_a}{N_f} = \frac{W_a}{W_f} e^{-(E_a - E_f)kT}, \quad (2)$$

где  $W_a$  и  $W_f$  — число возможных способов, которыми достигаются соответствующие состояния, а  $(E_a - E_f)$  — разность энергетических состояний молекул при наличии и отсутствии внутримолекулярных контактов концов цепи  $\Delta E$ . Так как в молекуле олигобутадиена концевые OH-группы ведут себя независимо, то можно принять, что  $N_a/N_f = c_a/c_f$ . Учитывая, что  $\ln(c_a/c_f) = \ln K$ ,  $\ln(W_a/W_f) = \Delta S/R$ , а  $\Delta E \approx \Delta H$ , видно, что логарифмиче-

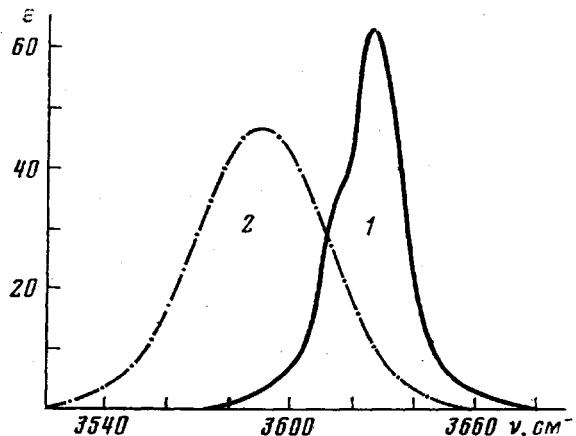


Рис. 2. ИК-спектры: 1 — смесь деканола ( $c_{\text{ОН}}=4 \cdot 10^{-3}$  моль/дм $^3$ ) и ОБД ( $10$  г/дм $^3$ ) в  $\text{CCl}_4$  ( $l=2$  см); 2 — ГОБД без растворителя ( $c_{\text{ОН}}=19,7 \cdot 10^{-3}$  моль/дм $^3$ ;  $l=0,165$  см), 308 К

ская форма уравнения (2) совпадает с уравнением (1), параметры которого для внутримолекулярной ассоциации концевых OH-групп с π-электронами двойных связей в олигобутадиеновой цепи мы нашли.

Исследования модельных систем олигомеров методом машинного эксперимента позволяют получить данные о конформационных свойствах макромолекул, в частности, рассчитать среднестатистическое число ee- и em-контактов и, в конечном итоге, найти  $W_a/W_f$ .

Сравнивая экспериментальные и рассчитанные значения  $W_a/W_f$ , можно оценить близость использованной в расчетах модели к реальной макромолекуле.

В работах [3, 4] прямым численным методом и методом Монте-Карло по формуле

$$\langle C_i \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i, \quad (3)$$

где  $N$  — число возможных или сконструированных конформаций цепи при данной степени полимеризации  $n$ ;  $C_i$  — число одного из типов контактов, соответствующее конформации  $i$  (рассчитали  $\langle C_{ee} \rangle$  и  $\langle C_{em} \rangle$  при различных  $n$ ). Оказалось, что с увеличением  $n$   $\langle C_{ee} \rangle$  уменьшается, а  $\langle C_{em} \rangle$  растет, причем их значения зависят от выбранной модели. Для простой кубической решетки с учетом исключенного объема, разрешенным углом поворота  $90^\circ$  и равной вероятностью всех конформаций  $\langle C_{ee} \rangle = 0$  при  $n \geq 15$  [3], а для цепей, построенных на тетраэдрической решетке с учетом исключенного объема и равной вероятностью трех углов вращения:  $0, 120$  и  $240^\circ$ ,  $\langle C_{ee} \rangle = 0$  при  $n=8-120$  [4]. В исследованных нами олигомерах  $n=30-210$ , и так как экспериментально ee-контакты не обнаружены, можно полагать,

что с этой точки зрения приведенные модели пригодны для описания поведения молекулы олигобутадиена.

Зависимость  $\langle C_{em} \rangle$  от  $n$  для двух вышенназванных моделей показана на рис. 4 в координатах  $\langle C_{em} \rangle / (1 - \langle C_{em} \rangle) - n$ . Эти координаты выбраны для удобства сравнения с реальными олигомерами, исходя из того, что

$$\frac{\langle C_{em} \rangle}{1 - \langle C_{em} \rangle} \approx \frac{W_a}{W_f} = \left( \frac{c_a}{c_f} \right)_{\Delta E=0}$$

Из рис. 4 видно, что величины  $\langle C_{em} \rangle$ , начиная с некоторого значения  $n$ , достигают предельного значения, но эти значения существенно отличаются друг от друга. Простой расчет показывает, что для кубической решетки  $\ln(W_a/W_f) = \ln(0.83/0.17) = +1.59 \neq -1.48$ , для тетраэдрической решетки  $\ln(W_a/W_f) = \ln(0.21/0.79) = -1.32 \approx -1.48$ . Совпадение рассчитанного и

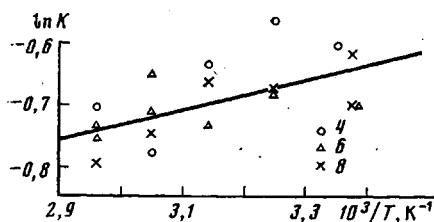


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\ln K$  от  $1/T$  для нескольких образцов ГОБД. Цифры соответствуют номерам олигомеров в табл. 1

Рис. 4. Зависимость отношения  $c_a/c_f$  от степени полимеризации  $n$ : 1 — экспериментальная кривая ( $A$  —  $\alpha$ -ГОБД,  $B$  —  $\omega$ -ГОБД); 2, 3 — рассчитанные кривые для кубической (2) и тетраэдрической решеток (3)

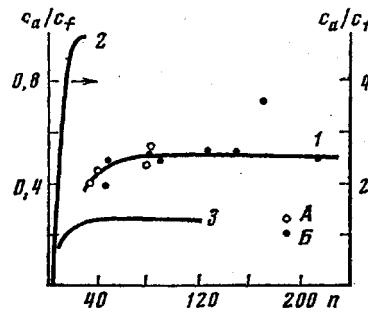


Рис. 4

экспериментального значения  $\Delta S/R$  позволяет заключить, что модель с использованием тетраэдрической решетки довольно точно описывает реальную молекулу олигобутадиена. Так как энергетическое состояние молекулы олигомера с *etm*-контактами на 2 кДж/моль меньше, чем свободной, то отношение  $c_a/c_f$  для него больше, чем для модели, которая не учитывала энергетику *etm*-взаимодействия.

Ранее нами было показано, что энергия взаимодействия OH-группы с π-электронами двойной связи равна 11 кДж/моль [9]. Это означает, что образование OH...π-контакта снижает энергию молекулы на 11 кКж/моль. При этом, как отмечено выше, энергия молекулы с *etm*-контактом становится на 2 кДж/моль ниже, чем у молекулы без такого контакта. Отсюда, видимо, можно заключить, что конформации макромолекул, обеспечивающие *etm*-контакт, на 9 кДж/моль менее выгодны, чем конформации без контактов. И если бы не выигрыш энергии за счет OH...π-взаимодействия, отношение  $c_a/c_f$  равнялось бы 0,01 вместо наблюдаемого отношения  $c_a/c_f = 0,5$ .

Следует отметить, что модель, пригодная в одном случае, может быть неприменима в другом. Например, подставим в уравнение (2) данные по внутримолекулярной ассоциации концевых OH-групп с эфирными атомами кислорода в молекуле полиэтиленгликоля [10]

$$0,8 = \frac{W_a}{W_f} \cdot e^{(-(-11,7)/8,3,343)}$$

Было получено  $W_a/W_f = 0,012$ , что не соответствует ни одной из приведенных здесь моделей.

Таким образом, экспериментально найденные термодинамические параметры внутримолекулярных взаимодействий в олигомере позволяет оце-

нить применимость той или иной модели для описания данной макромолекулы.

Авторы благодарят Я. И. Эстрина за синтез образцов олигомеров и за полезные советы при обсуждении.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Атоян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.
2. Атоян Е. Г., Батурина С. М., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 131.
3. Sotobayashi H. Makromolek. Chem., 1969, B, 123, S. 157.
4. Sotobayashi H. Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 1973, B, 251, № 10, S. 733.
5. Кузнецов А. И., Лихде В. А., Эстрина Я. И., Афанасьев Н. А., Батурина С. М., Энгельс С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 585.
6. Oki M., Iwamura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, № 9, p. 950.
7. Oki M., Iwamura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1959, v. 32, № 6, p. 567.
8. Oki M., Iwamura H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1960, v. 33, № 6, p. 717.
9. Атоян Е. Г., Батурина С. М., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 137.
10. Langbein G. Kolloid-Z. und Z. für Polymer, 1965, B, 203, № 1, S. 1.

Отделение Института  
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.II.1982

#### INTRAMOLECULAR ASSOCIATION OF END OH GROUPS WITH $\pi$ -ELECTRONS OF THE DOUBLE BOND IN HYDROXYOLIGOButADIENES

*Atovmyan Ye. G., Lodygina V. P., Fedotova T. N.*

#### S u m m a r y

By the method of IR-spectroscopy of dilute solutions of hydroxyoligobutadiene in  $CCl_4$  the formation of contacts of the end OH groups only with the middle segments is shown accompanied by the formation of associates of OH groups with  $\pi$ -electrons of the double bond. The contacts between OH groups themselves are not found. In the process of association two OH groups of the same macromolecule behave independently. The ratio of the number of associated OH groups to the number of free ones is increased from 0.4 up to 0.5 with increasing of  $M$  from 2000 up to 3000, then retains constant up to  $M=11\,000$ . The enthalpy of intramolecular OH... $\pi$ -association is equal to 2 kJ/mol,  $\Delta S/R=-1.48$ . The behaviour of the molecule of oligobutadiene can be described rather accurately by the model chain on the tetrahedral lattice with excluded volume and equal probabilities of rotation angles: 0°, 120°, 240°. The configurations of the chain providing the contact of the end segment with the middle one are energetically less advantageous, than the configurations without such contacts.