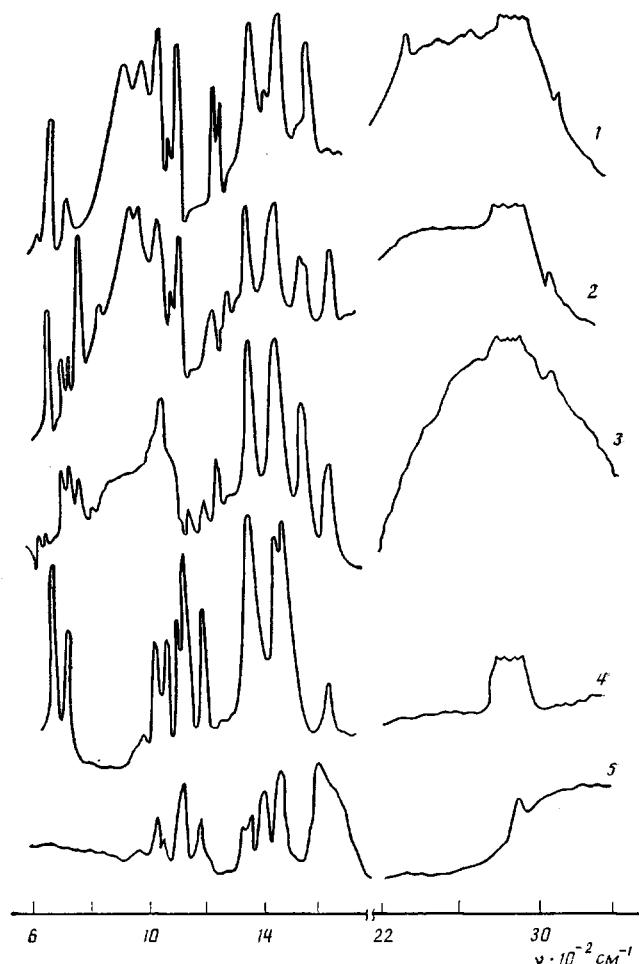


О ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ
В ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛЕ

Круглова В. А., Кижняев В. Н., Иванова Н. А.,
Ратовский Г. В., Верещагин Л. И.

Наличие в мономерных звеньях поли-5-винилтетразола (ПВТ) наряду с кислым протоном атомов азота пиридиниевого типа должно приводить к сильному внутри- и межмолекулярному связыванию макромолекул.

О подобном явлении ассоциации молекул пятичленных азотсодержащих гетероциклов на низкомолекулярном уровне сообщалось для имидазола и пиразола [1], а также для 4(5)-винил-1,2,3-триазола [2].



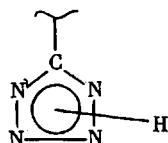
ИК-спектры (вазелиновое масло): МТ (1), ВТ (2), ПВТ (3),
натриевой соли МТ (4) и натриевой соли ПВТ (пленка) (5)

В настоящей работе приведены результаты исследования химической структуры ПВТ, внутри- и межмолекулярных взаимодействий в полимере как в конденсированном состоянии, так и в растворе.

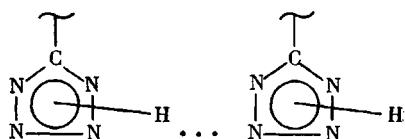
ПВТ получали по методике [3]. ИК-спектры поглощения снимали на спектрофотометре «Perkin — Elmer», модель 577 в вазелиновом масле и ДМСО, который очищали по методике [4].

Анализ ИК-спектров мономера и полимера показал, что в спектре ПВТ отсутствует полоса поглощения при 965 см^{-1} , которая относится к колебаниям $-\text{CH}_2$ винильной группы (рисунок). Полоса поглощения при 1640 см^{-1} в спектре ПВТ, исходя из анализа спектров модельных соединений, отнесена к поглощению, вызванному деформационными колебаниями воды (от нее чрезвычайно трудно освободиться при высушивании полимера обычными приемами, поскольку она способна к образованию гидратов с тетразольными циклами [5]). Вероятно, этим обусловлена небольшая полуширина данной полосы $\Delta\nu=40-60 \text{ см}^{-1}$ в спектрах ПВТ. Полоса поглощения при 1570 см^{-1} относится к деформационным колебаниям N—H связей тетразольного кольца. Данная полоса наблюдается в спектрах 5-метилтетразола (МТ), 5-винилтетразола (ВТ), ПВТ, но отсутствует в спектрах их натриевых солей (рисунок) и в 5-метил-N-замещенных тетразолях. В ИК-спектре ВТ, а также ПВТ наряду с широкой полосой поглощения при $3000-3300 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям N—H, связанных водородными связями, наблюдается поглощение в области $2300-2800 \text{ см}^{-1}$, которое соответствует колебаниям четвертичного атома азота $\text{N}^+ - \text{H}$ [6].

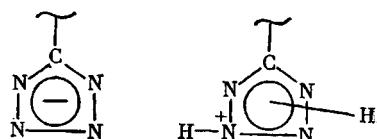
Из сравнения ИК-спектров, находящихся в конденсированном состоянии образцов ВТ, ПВТ, МТ и их натриевых солей, было найдено, что в спектрах ВТ и МТ присутствует полоса при 1250 см^{-1} , обусловленная, по-видимому, неионизованной формой существования тетразольного кольца, тогда как в спектрах солей она отсутствует, а появляется новая полоса при 1210 см^{-1} , которая, вероятно, относится к поглощению тетразолат-аниона. В спектрах ПВТ наряду с поглощением неионизированной формы тетразольных циклов при 1250 см^{-1} наблюдается и слабое поглощение при 1205 см^{-1} , что предполагает частичное образование отрицательно заряженных циклов. Таким образом, в ПВТ, находящемся в конденсированном состоянии, по данным ИК-спектров, содержатся звенья со свободными группами N—H (I), ассоциированные водородными связями (II) и звенья с заряженными тетразольными циклами (III).



I



II



III

Подобные структуры проявляются и в ИК-спектрах ПВТ в растворе в отличие от ВТ, который по данным УФ-спектроскопии и криоскопии, при концентрациях порядка 0,5–0,01 моль/л находится в неионизованном и неассоциированном состоянии.

С целью изучения явления ассоциации и ионизации и количественной оценки содержания ионизованных мономерных звеньев в макромолекулах ПВТ исследованы его растворы в ДМСО методом ИК-спектроскопии. В качестве рабочей была выбрана полоса поглощения неионизированной формы тетразольного кольца при 1570 см^{-1} (свободная связь N–H). Полосы при 1250 и 1205 см^{-1} использовать затруднительно вследствие их малой интенсивности. В качестве эталонного соединения для изучения спектральных характеристик неионизированных форм тетразольных циклов был выбран МТ, поскольку, согласно литературным данным [7], при сравнительно высоких концентрациях (более 0,1 моль/л) степень его диссоциации намного ниже 1%. Для исследования состояния ПВТ были измерены интегральные интенсивности полосы 1570 см^{-1} в растворах ДМСО.

Как видно из таблицы, для ПВТ, полученного в различных условиях, интегральная интенсивность данной полосы в 1,5–2,2 раза ниже по сравнению с таковой для МТ при одинаковых концентрациях растворов. Это может быть вызвано либо существованием в растворах ПВТ большого числа водородных связей $\begin{array}{c} \backslash \\ \text{N} \\ / \end{array} \text{—H...N} \begin{array}{c} \backslash \\ \text{N} \\ / \end{array}$, либо полным отрывом протона с образованием заряженных тетразольных циклов. С уменьшением концентрации интенсивность полосы 1570 см^{-1} в спектре ПВТ понижается, что соответствует в большей степени представлению об ионизации с отрывом протона, ибо в противном случае количество внутримолекулярных водородных связей не должно заметно изменяться, а межмолекулярные связи $\begin{array}{c} \backslash \\ \text{N} \\ / \end{array} \text{—H...N} \begin{array}{c} \backslash \\ \text{N} \\ / \end{array}$ при разбавлении должны разрушаться, что в целом привело бы к увеличению количества свободных N–H-связей и соответственно к возрастанию интенсивности полосы при 1570 см^{-1} .

Зависимость интегральной интенсивности A^∞ полосы 1570 см^{-1} и доли ионизованных звеньев α от концентрации вещества в ДМСО

Образец	Вещество *	$c, \text{ моль/л}$	$A^\infty, \text{ л}\cdot\text{см}/\text{моль}$	$\alpha, \%$
1	МТ	0,5	4800	0
		0,3	4800	0
2	ПВТ	0,5	2100	56
		0,3	1800	60
		0,2	1300	74
3	ПВТ	0,4	2400	50
		0,3	2000	58
4	ПВТ	0,5	3800	20
		0,3	3300	30

* Условия получения ПВТ. Образец 2: вода, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 10^{-3}$, $[\text{BT}] = 1 \text{ моль/л}, 333 \text{ K}$; образец 3: вода — ацетон (1 : 1), $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$, $[\text{BT}] = 3 \text{ моль/л}, 333 \text{ K}$; образец 4: ацетон, $[\text{ДАК}] = 10^{-3}$, $[\text{BT}] = 3 \text{ моль/л}, 333 \text{ K}$.

Учитывая отсутствие изменений в значениях A^∞ полосы 1570 см^{-1} для МТ с разбавлением, что согласуется с литературными данными [7], была рассчитана доля ионизованных структур для ПВТ (интегральная интенсивность полосы 1570 см^{-1} в спектре МТ принята соответствующей 100%-ному содержанию неионизированных тетразольных циклов). Как видно из таблицы, ПВТ в зависимости от условий получения содержит от 20

до 74% ионизованных звеньев (как в анионной, так и в катионной формах). Столь высокая ионизация мономерных звеньев ПВТ по сравнению с низкомолекулярным аналогом МТ может быть объяснена исходя из полимерной природы ПВТ. Известно, что в разбавленных растворах тетразол и его производные не протонируются [8], но в случае ПВТ внутри макромолекулярного клубка, где тетразольные звенья находятся близко друг от друга, возникает их высокая локальная концентрация. Вследствие этого «пиридиниевые» атомы азота, обладающие протоноакцепторными свойствами, способны «оторвать» протон от близлежащего тетразольного цикла, что и приводит к повышенной ионизации мономерных звеньев в макромолекулах ПВТ по сравнению с низкомолекулярным аналогом с образованием ионизованных структур типа III.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schofield K., Grimmett M. R., Keene B. R. T. Heteroaromatic Nitrogen Compounds. The Azoles. L., 1976. 419 p.
2. Woutvres S. G. // Makromolek. Chem. 1982. V. 183. № 8. S. 1861.
3. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 765.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. 519 с.
5. Butler R. Advances in Heterocycl. Chem. Tetrazoles. Norwich, 1977. V. 21.
6. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. 590 с.
7. Norris W. P. // J. Organ. Chem. 1962. V. 27. № 9. P. 3248.
8. Hansen L. D., Basa E. J., Scheiner P. // J. Heterocyclic. Chem. 1970. V. 7. № 4. P. 991.

Иркутский государственный
университет им А. А. Жданова

Поступила в редакцию
18.VI.1986.

УДК 541.64:547.39:542.952

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В СИСТЕМАХ МЕТАКРИЛАТ — —*трет*-БУТОКСИД ЛИТИЯ — ДИМЕТИЛФОРМАМИД И СИНТЕЗ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛАТ — АКРИЛОНИТРИЛ

Новоселова А. В., Орлова Г. А., Нестерова Н. С.,
Ерусалимский Б. Л.

Основные исследования по анионной полимеризации метакрилатов в полярных растворителях выполнены при использовании ТГФ и диметоксиэтана в качестве реакционных сред [1]. ДМФА был применен только как комплексообразующий агент при полимеризации ММА в толуоле под действием $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{ONa}$ при мольном отношении ДМФА: инициатор = 4,1 [2]. Проведение аналогичных процессов в среде ДМФА применительно к мономерам родственной природы известно лишь для некоторых акрилатов [3]. В настоящей работе дана краткая характеристика полимеризации MMA и бутилметакрилата (БМА) в ДМФА под действием *трет*-бутоксида лития (БОЛ). Она дополнена результатами использования «живущих» метакрилатных цепей для синтеза блок-сополимеров с акрилонитрилом (АН).

Мономеры и растворители выдерживали над CaH_2 , многократно перегоняли в вакууме с использованием свежего осушителя (CaH_2 для мономеров и ДМФА и *n*-бутиллития для толуола). БОЛ получали взаимодействием *трет*-бутанона и металлического лития в гексане при комнатной температуре, чистили возгонкой в вакууме, хранили и использовали в виде растворов в толуоле (0,2 н.) и в ДМФА (1 н.). Полимеризацию проводили в колбе с мешалкой, мономеры и растворители вводили с помощью вакуумной распределительной системы; раствор инициатора подавали в противотоке аргона. Живущие полиметакрилаты, предназначенные для синтеза блок-сополимеров, получали в среде ДМФА непосредственно в сосудах Шленка. Реакцион-