

УДК 541(64+49):543.422.4

ИК-СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИВИНИЛАМИДОВ С ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

© 2007 г. Е. Ф. Панарин, К. К. Калниньш, В. В. Азанова

Институт высокомолекулярных соединений

Российской академии наук

199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 21.06.2006 г.

Принята в печать 24.10.2006 г.

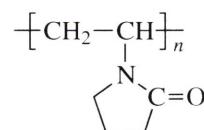
Изучены ИК-спектры безводных тонких пленок комплексов пероксида водорода с циклическими и алифатическими поливиниламидами. Расщепление полосы валентных колебаний C=O в ИК-спектрах комплекса поливинилкапролактама объяснено резонансным взаимодействием колебаний $\nu_{C=O}$ двух мономерных звеньев, связанных молекулой пероксида водорода. Наблюданная низкая способность к поглощению пероксида водорода полимерами N-виниламида и их сополимерами обусловлена образованием внутримолекулярной водородной связи N—H...O=C между соседними звеньями полимера. Выполнены квантово-химические расчеты энергии E_H водородной связи пероксида водорода с фрагментами полимерной цепи. Показано, что величина E_H в зависимости от структуры комплекса составляет 13–29 кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ

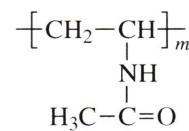
По данным работ [1–3], пероксид водорода (H_2O_2) ($\varepsilon = 82$, $\mu = 2.2 \text{ Д}$, $T_{\text{кип}} = 150^\circ\text{C}$) может храниться и эффективно использоваться в виде комплексов с полимерными носителями, например, поливинилпирролидоном (**ПВП**), которые поглощают значительное количество пероксида водорода, вплоть до 50 мас. %. Механизм взаимодействия H_2O_2 с ПВП рассмотрен в работах [4–6]. Было показано, что комплекс ПВП– H_2O_2 состава 6 : 1 устойчив и хранится в течение нескольких месяцев. Высокой термической стабильностью характеризуются комплексы неорганических носителей H_2O_2 , таких как соли Na_2CO_3 , KF, Na_3PO_4 [7]. Пероксосольваты, представляющие собой твердые формы H_2O_2 , перспективны в качестве окислителей, источников кислорода в портативных аппаратах дыхания, отбеливателей.

Полимерные формы H_2O_2 при использовании в качестве медицинских препаратов (например, дезинфицирующих средств) имеют определенные преимущества. Поэтому представляло интерес расширить круг полимеров с тем, чтобы глубже изучить механизм взаимодействия и попытаться найти оптимальные условия связывания H_2O_2 . В частности, в качестве полимерных носи-

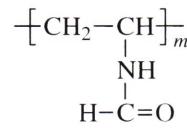
телей могут быть использованы сополимеры N-винилпирролидона (**ВП**)



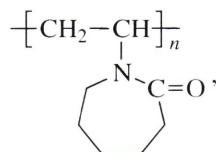
с N-виниламидами кислот жирного ряда: N-винаиласетатом (**ВАА**)



и N-винаилформамидом (**ВФА**)



В связи с большим практическим интересом к полимерным композициям H_2O_2 в настоящей работе изучены ИК-спектры комплексов H_2O_2 с поливинилкапролактамом (**ПВКЛ**)



E-mail: karl@lp1884.spb.edu (Калниньш Карл Карлович).

Таблица 1. Состав синтезированных поли-N-виниламидов и их комплексов с пероксидом водорода

Полимер	Состав (ко)полимера, мол. %			Содержание H ₂ O ₂ , мас. %	[H ₂ O ₂] [полимер]*
	ВП	ВАА	ВФА		
ПВП	100	—	—	22	0.91
ВП : ВАА	76	24	—	12	0.42
	50	50	—	11	0.36
	32	68	—	11	0.33
ПВАА	—	100	—	11	0.35
ВП : ВФА	90	—	10	13	0.48
	76	—	24	16	0.56
	29	—	71	10	0.27
ПВФА	—	—	100	4	0.09
ПВКЛ	—	—	—	9	0.40

* Число молей связанного пероксида водорода, приходящихся на одно звено сополимера.

ВП и его сополимерами с N-виниламидами различного состава, а также выполнены неэмпирические расчеты RHF/SBK (*d*, *p*) энергии взаимодействия и пространственной структуры модельных полимерных комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мономеры ВП, ВАА, ВФА фирмы “Aldrich” перед полимеризацией перегоняли в вакууме. Чистота исходных мономеров составляла 98–99%. Полимеризацию ВП, ВАА, ВФА и сополимеризацию ВП с ВАА или ВФА проводили при 65°C в стеклянных ампулах в атмосфере аргона, используя в качестве растворителя этиловый спирт, а в качестве инициатора – ДАК в количестве 1% от массы мономеров [8–11]. Комpleксы H₂O₂ получали при комнатной температуре смешиванием полимера с раствором H₂O₂ при мольном соотношении [H₂O₂] : [полимер] = 10 : 1. Полученный комплекс сушили лиофильно или при комнатной температуре продувкой воздухом. Содержание H₂O₂ в исходных растворах H₂O₂ определяли перманганатометрически, а в комплексах – иодометрически [12]. Строение синтезированных поливиниламидов и состав их комплексов с H₂O₂ приведены в табл. 1.

Тонкие пленки (~1 мкм) полимерных комплексов H₂O₂ для ИК-спектров готовили следующим образом. В 0.5 мл метанола добавляли 3 мг полимера и 50 мг 30%-ного водного H₂O₂, полученный раствор выливали на окна из CaF₂ и высушивали в герметичной кювете над P₂O₅. Состав комплекс-

сов [H₂O₂] : [полимер], где [полимер] – концентрация карбонильных групп C=O, оценивали по соотношению интенсивностей полос валентных колебаний ν_{OH} пероксида водорода и ν_{C=O} мономерных звеньев полиамидов; его величина не превышала 2:1 непосредственно после приготовления комплекса и постепенно уменьшалась по мере хранения пленки над P₂O₅.

Неэмпирические расчеты структуры и электронных характеристик молекул H₂O, H₂O₂ и их комплексов выполняли с помощью программного комплекса GAMESS [13] (версия pcGAMESS 6.4 [14]) ограниченным методом Хартри–Фока в приближении псевдопотенциала SBK для основного электронного состояния. Для расчета систем с водородной связью использовали смешанный базис SBK с учетом *d*- и *p*-орбиталей для атомов H, C, N и O, участвующих в формировании водородного мостика C=O...HO или C–N...HO. Расчеты в этом базисе приводят к удовлетворительно му совпадению вычисленных и экспериментальных (в скобках данные работы [15]) параметров молекулы H₂O₂: ∠HOH = 114.1 (119.8°); ∠OOH = 102.3 (102.7°); R_{OO} = 1.401 (1.391 Å); R_{OH} = 0.957 (0.946 Å); дипольный момент μ = 1.98 (2.2 Д). Энергию H-связи вычисляли как разность между полными оптимизированными энергиями молекул комплекса и энергиями его компонентов с учетом энергии нулевых колебаний. Полученные таким образом расчетные энергии водородной связи имеют обычную для комплексов подобного типа [16] величину 13–29 кДж/моль.

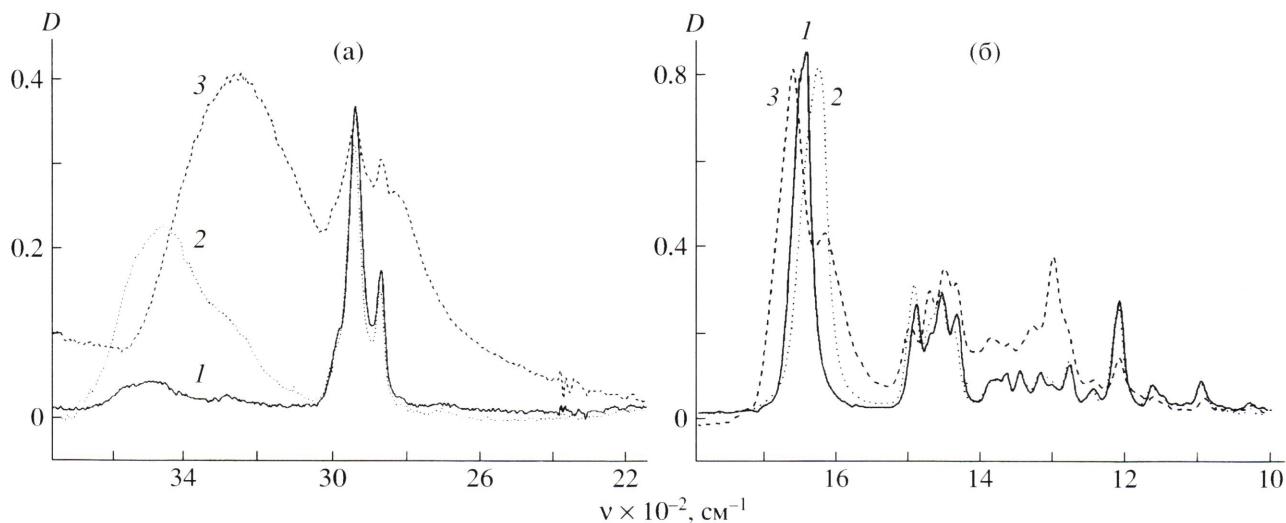


Рис. 1. ИК-спектры комплексов поливинилкапролактама с H_2O_2 в интервале частот 3600–2200 cm^{-1} (а), 1700–1000 cm^{-1} (б). 1 – пленка над P_2O_5 , 2 – пленка на воздухе, 3 – пленка комплекса поливинилкапролактама.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водородная связь $\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ между молекулами воды и карбонильными группами ПВКЛ проявляется в уширении и низкочастотном сдвиге полос антисимметричных ν_{OH}^{as} и симметричных ν_{OH}^s валентных колебаний групп OH: соответственно 3708 (CCl_4) \rightarrow 3460 cm^{-1} и 3616 (CCl_4) \rightarrow 3250 cm^{-1} (рис. 1). Другим признаком H-связи $\text{H}-\text{O}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ является уменьшение частоты валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ от 1648 cm^{-1} для безводной пленки до 1630 cm^{-1} для воздушно сухой полимерной пленки, содержащей одну-две молекулы воды на мономерное звено. Молекула H_2O_2 по сравнению с водой обладает большей протонодонорной способностью (величины $\text{p}K_a$ равны соответственно 11.65 и 15.7), что влечет за собой более прочную H-связь и, следовательно, большие низкочастотные сдвиги полос ν_{OH} в ИК-спектрах комплексов.

В ИК-спектрах H_2O_2 в аргоновой матрице наблюдаются все шесть нормальных колебаний молекулы H_2O_2 . К ним относятся полосы симметричных (ν_1) и асимметричных (ν_5) валентных колебаний ν_{OH} с близкими частотами 3593 и 3597 cm^{-1} [17–19], две полосы симметричных (ν_2) и асимметричных (ν_6) деформационных колебаний НОО соответственно 1385 и 1271 cm^{-1} , слабая (сильная в спектрах КР) полоса валентных колебаний О–О

(ν_3) 869 cm^{-1} и, наконец, широкая интенсивная полоса торсионных колебаний (ν_4) 372 cm^{-1} . Указанные полосы в ИК-спектрах из-за эффектов заторможенного вращения вокруг связи О–O наблюдаются в виде дублетов, причем степень расщепления различна для разных колебательных состояний (от единиц до нескольких десятков cm^{-1}). Кроме того, дополнительное усложнение спектров возникает из-за ассоциации молекул H_2O_2 в димеры, тримеры и более сложные структуры.

Из этих шести полос фундаментальных колебаний в ИК-спектрах комплексов H_2O_2 присутствует только широкая одиночная полоса ν_{OH} в области 3200–3300 cm^{-1} , включающая две близкие по частоте компоненты ν_{OH}^s и ν_{OH}^{as} . Остальные полосы скрываются собственным поглощением полимера. В области 2800–2850 cm^{-1} имеется полоса средней интенсивности (рис. 1), которую по аналогии со спектрами H_2O_2 в аргоновой матрице [17] можно отнести к комбинационной частоте $\nu_2 + \nu_6$, однако более вероятна ее принадлежность к обертону $2\nu_2$. Указанная полоса чувствительна к состоянию водородной связи H_2O_2 – с уменьшением ν_{OH} (т.е. по мере увеличения прочности H-связи) частота этой полосы повышается, что характерно для деформационных колебаний OH.

Комплексы H_2O_2 с поли-N-виниламидаами многообразны и отличаются по структуре и харак-

Таблица 2. Расчетные характеристики молекул H_2O , H_2O_2 и их комплексов с ЭП, ЭКЛ и димером ПВКЛ (метод RHF/SBK (d, p))

Молекула, комплекс	E/Н-связь, кДж/моль	Длина Н-связи $R_{\text{O} \dots \text{H}}$, Å	Дипольный момент, Д	Двугранный угол в молекулах H_2O_2 , град
H_2O	—		2.17 (1.84)	—
H_2O_2	—		1.98 (2.2)	114.1 (119.8)
$2\text{H}_2\text{O}_2$	9.20	2.10, 2.10	0.00	114.3, 114.3
$3\text{H}_2\text{O}_2$	9.66	2.11, 2.05, 2.05, 2.11	2.17	113.4, 123.8, 113.3
ЭП– H_2O	21.36	1.93	4.76	—
ЭП– H_2O_2	28.30	1.86	5.50	105.3
ЭП– $3\text{H}_2\text{O}_2$ открытый	14.80	1.76, 1.90, 2.16, 2.09, 2.05	6.52	109.2, 116.6, 111.3
ЭП– $3\text{H}_2\text{O}_2$ циклический	14.40	1.87, 1.88, 2.02, 2.23, 2.20, 2.04	9.06	99.5, 103.2, 100.0,
ЭКЛ– H_2O_2	28.22	1.85	5.42	105.3
Димер ПВКЛ– H_2O_2	19.52	1.98, 1.98	10.62	105.8
Тетramer ПВФА	—	2.04, 2.05, 2.12	6.87	—

Примечание. В скобках приведены данные работы [15], ЭКЛ – этилкапролактам.

теру взаимодействия. Наиболее прочную связь образует первая молекула H_2O_2 , которая присоединяется к карбонильному атому кислорода. Так, расчетная энергия взаимодействия молекулы H_2O_2 с мономерным аналогом ПВП этилпирролидоном (ЭП) 28.30 кДж/моль почти в 3 раза больше энергии каждой из двух водородных связей в циклическом димере H_2O_2 9.20 кДж/моль (табл. 2). Циклические димеры зарегистрированы в ИК-спектрах H_2O_2 в аргоновой матрице (полоса ν_5 3470 см⁻¹) [18], расчетная величина энергии димеризации невелика и составляет 18.39 кДж/моль (табл. 2), что значительно меньше предполагаемой в работе [18] энергии 105 кДж/моль. Открытые димеры, согласно нашим расчетам, гораздо менее устойчивы и стабилизируются в виде циклических структур.

Типичная картина спектральных проявлений комплексообразования показана на рис. 2. Формирование водородной связи между поли-N-винил-N-метилацетамидом (ПВМА) и молекулой пероксида водорода $\text{HOON} \dots \text{O=C}$ сопровождается уменьшением частоты ν_{OH} на ~300 см⁻¹ по сравнению с мономерной формой H_2O_2 и соответствующим низкочастотным сдвигом полосы валентных колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ от 1650 до 1611 см⁻¹. В области 1500–1200 см⁻¹ отмечается незначительное изменение интенсивностей полос деформационных колебаний.

Существенно другая картина наблюдается в ИК-спектрах комплекса ПВКЛ– H_2O_2 : полоса $\nu_{\text{C=O}}$ расщепляется на две компоненты 1660 и

1612 см⁻¹ (рис. 1). Кроме того, имеет место резкое перераспределение интенсивностей полос деформационных колебаний C–H в области 1500–1200 см⁻¹. Одной из причин расщепления полосы $\nu_{\text{C=O}}$ может быть резонансное взаимодействие валентных колебаний C=O двух капролактамовых циклов, связанных молекулой H_2O_2 .

Квантово-химический расчет структуры комплекса, состоящего из димерного фрагмента ПВКЛ и молекулы H_2O_2 (рис. 3), предсказывает сближение под действием водородной связи атомов кислорода соседних капролактамовых циклов на расстояние 4.99 Å, при этом формируются две равноценные водородные связи длиной 1.98 Å с общей энергией 38.04 кДж/моль. Энергетические затраты на перестройку пространственной структуры димера ПВКЛ под действием двух Н-связей составляют 3.43 кДж/моль. Оптимизированное расстояние между атомами кислорода карбонильных групп в отсутствие молекулы H_2O_2 увеличивается до 6.03 Å. В случае молекулы H_2O из-за меньших размеров подобная связь между капролактамовыми циклами не может возникнуть. Очевидно, по этой причине при гидратации пленок ПВКЛ полоса $\nu_{\text{C=O}}$ не расщепляется, а наблюдается лишь низкочастотный сдвиг (рис. 1, кривая 2).

Характерное перераспределение интенсивностей полос деформационных колебаний CH₂ в области 1500–1200 см⁻¹ (рис. 1, кривая 3) указывает на то, что капролактамовый цикл при образовании комплекса с молекулой H_2O_2 испытывает

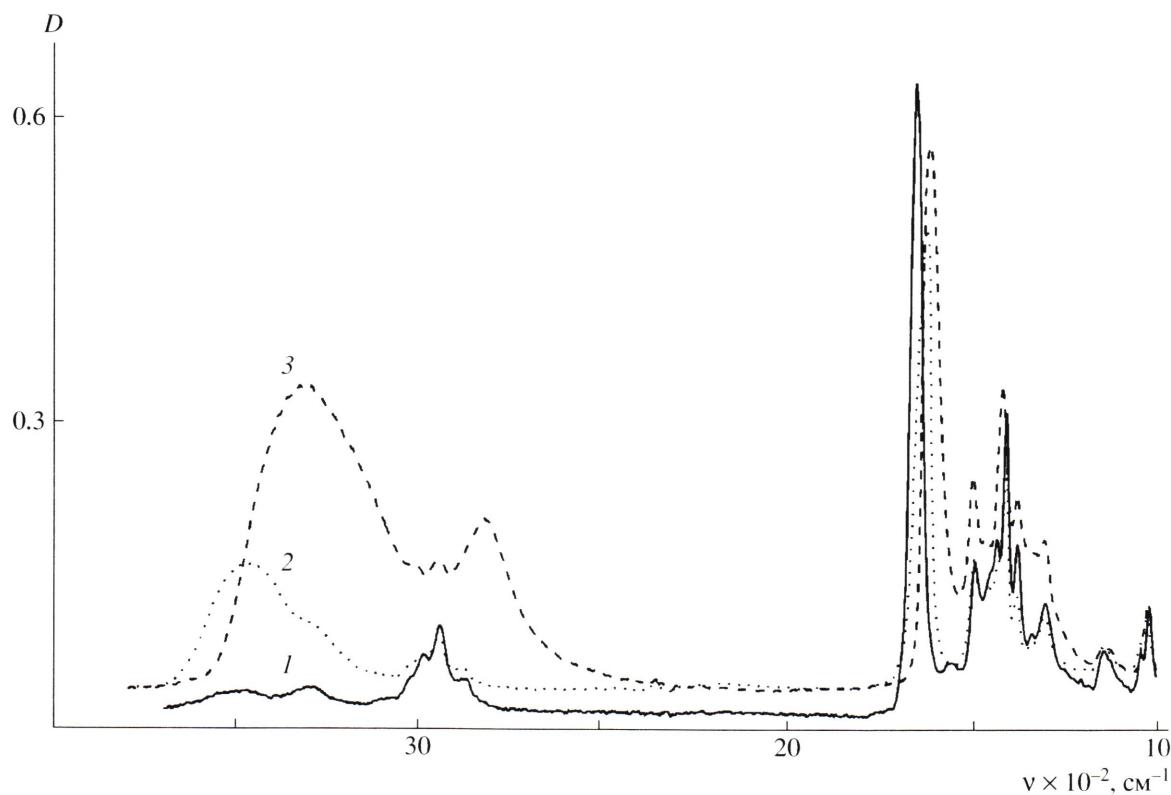


Рис. 2. ИК-спектры комплексов поли-N-винил-N-метилацетамида с H_2O_2 : 1 – безводная пленка над P_2O_5 , 2 – пленка на воздухе, 3 – пленка комплекса над P_2O_5 .

конформационный переход. Наиболее устойчивая конформация, по данным рентгеноструктурного анализа и квантово-химического расчета [20, 21], имеет форму кресла (рис. 3). Менее выгодные структуры, имеющие форму искаженного кресла, отделены от самой выгодной структуры небольшим энергетическим интервалом 4–13 кДж/моль и могут быть заселены в процессе комплексообразования с H_2O_2 . Конформационный переход сопровождается значительным изменением колебательного спектра.

В ИК-спектрах полимерных комплексов H_2O_2 следует ожидать зависимости частоты ν_{OH} от стехиометрии комплексов $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{O}=\text{C}]$. Действительно, максимум полосы валентных колебаний ОН для комплекса ПВМА с H_2O_2 смещается в область низких частот (рис. 4) по мере выдерживания полимерной пленки над P_2O_5 , при этом происходит удаление части молекул H_2O_2 . Наблюденный сдвиг обусловлен более прочной водородной связью (более низкие частоты ν_{OH}) между оставшимися молекулами H_2O_2 и полимером по сравнению с Н-связью между молекулами H_2O_2 (рис. 4).

Стехиометрия $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{O}=\text{C}]$ устойчивых комплексов поли-N-виниламидов приближается к значению 1 : 1.

В первичных полиамидах ПВАА, ПВФА возможно образование внутри- или межцепной водородной связи N–H...O=C, которая конкурирует с молекулами H_2O_2 за центры связывания с полимером. Из рис. 5а видно, что сополимер (ВП : ВАА = 50 : 50) способен связать некоторое количество пероксида водорода (~1 : 1), который обнаруживается по широкой полосе $\nu_{\text{OH}} 3270 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5а). В то же время ПВАА (рис. 5б) такую способность утрачивает. Об этом свидетельствует отсутствие в ИК-спектре комплекса ПВАА с H_2O_2 выраженной широкой полосы валентных колебаний OH у 3300 см^{-1} . В данной области спектра наблюдается значительно более узкая (в 3–4 раза) полоса 3290 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям N–H первичного амида. Из сопоставления спектров ПВАА и комплекса ПВАА с H_2O_2 (рис. 5б) можно заключить, что количество связанного с полимером H_2O_2 по отношению к количеству карбонильных групп не-

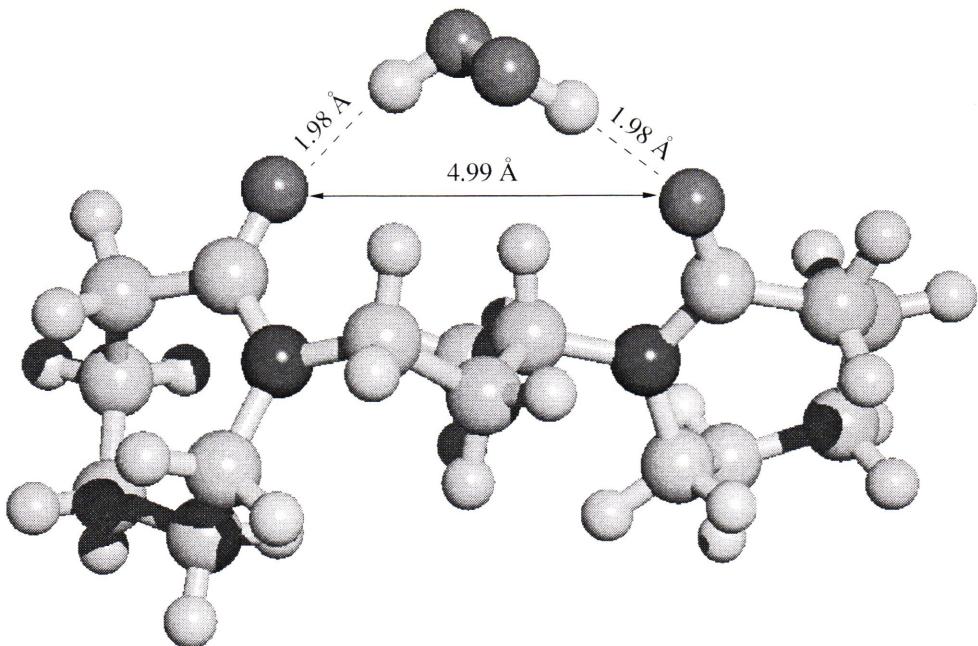


Рис. 3. Пространственное строение комплекса димера винилкапролактама с молекулой H_2O_2 ; метод RHF/SBK (*d, p*). Здесь и на рис. 6 и 7 длина водородной связи указана в ангстремах.

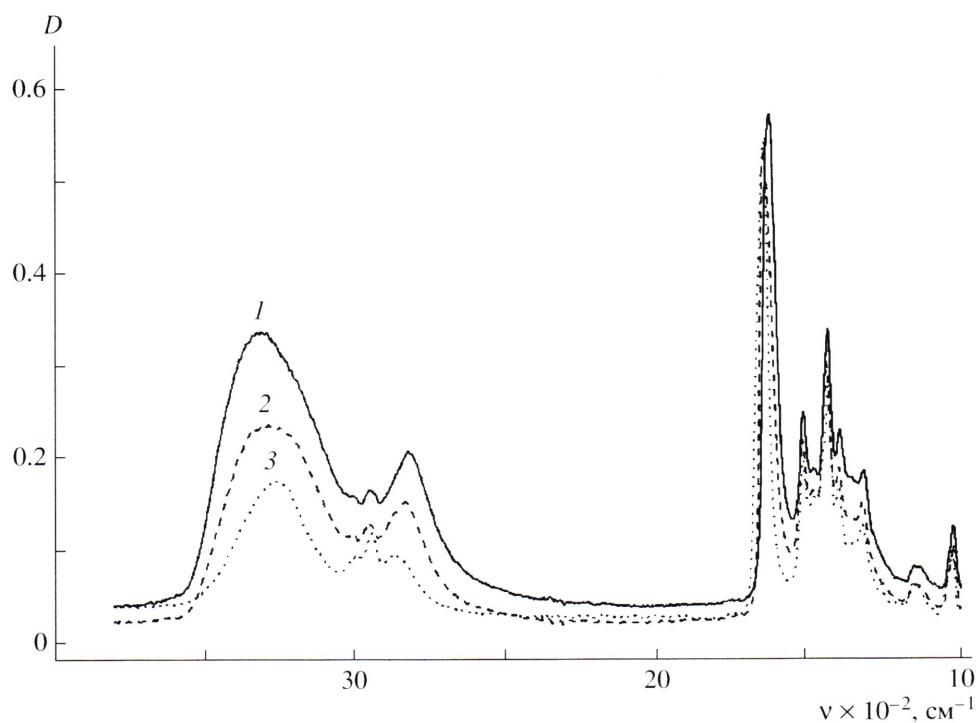


Рис. 4. ИК-спектры комплексов поливинил-*N*-метилацетамида с H_2O_2 над P_2O_5 : 1 – через 40 мин после приготовления комплекса, 2 – через 2 часа, 3 – через 1 сутки; приведены частоты (cm^{-1}) в максимумах полос поглощения ν_{OH} , комбинационной полосы у 2800 cm^{-1} и полосы $\nu_{\text{C=O}}$, которые составляют для спектров 1, 2 и 3 соответственно $3325, 3393, 3250 \text{ cm}^{-1}$; $2815, 2830, 2850 \text{ cm}^{-1}$ и $1630, 1620, 1610 \text{ cm}^{-1}$.

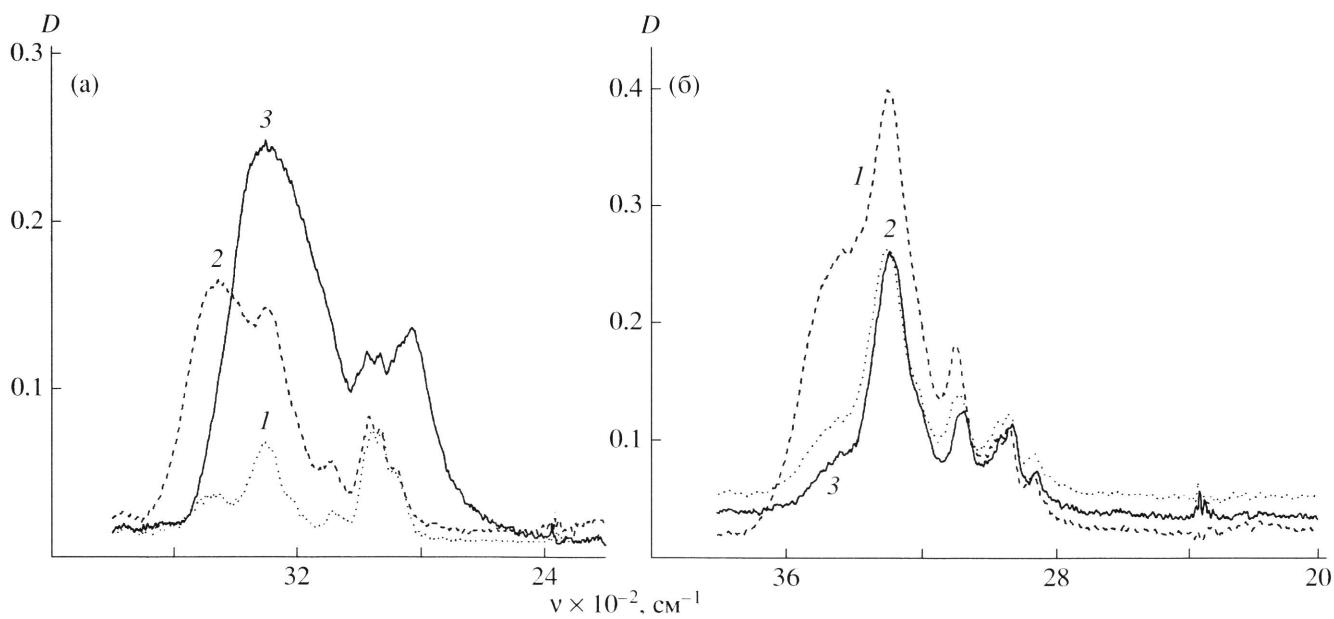


Рис. 5. ИК-спектры комплексов сополимера N-винилпирролидона с N-ванилацетамидом (50 : 50) (а) и поли-N-ванилацетамида (б) с H_2O_2 : 1 – пленка полимера на воздухе, 2 – пленка над P_2O_5 , 3 – пленка комплекса над P_2O_5 .

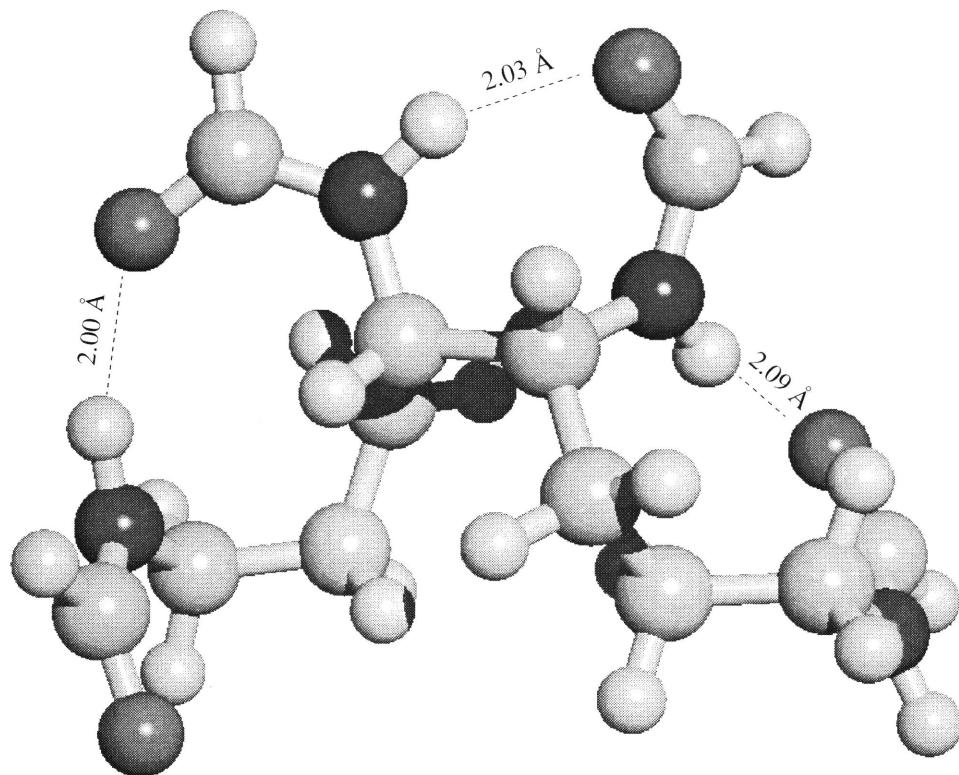


Рис. 6. Расчетная структура тетрамера N-винилформамида (метод RHF/SBK (*d, p*)).

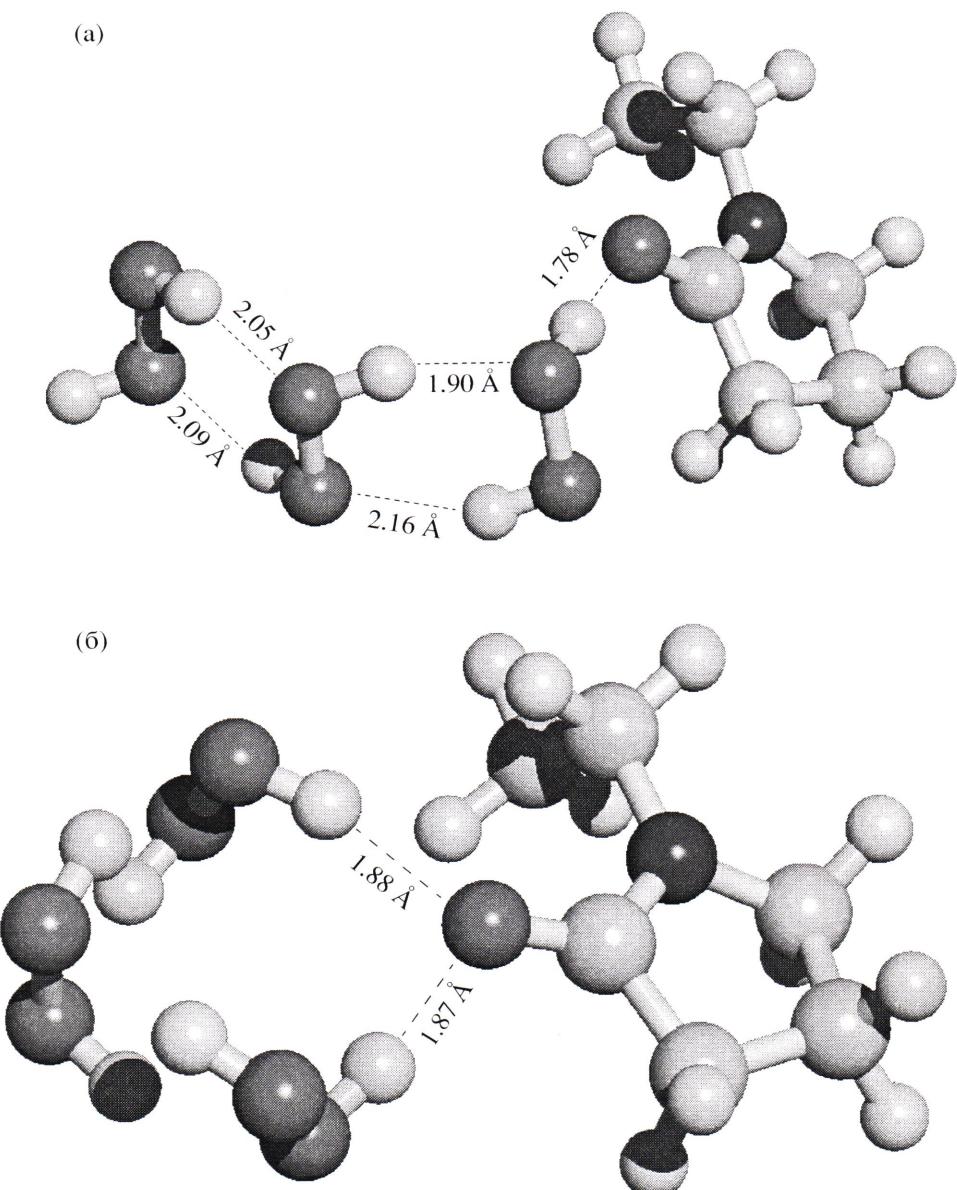


Рис. 7. Пространственная структура комплекса этилпирролидона с тремя молекулами H_2O_2 : а – тример открытый, б – тример циклический (расчетный метод RHF/SBK (*d, p*)).

велико и составляет величину менее 0.01. Этот вывод подтверждается измерением состава комплекса весовым методом (табл. 1).

Структура внутрицепного ассоциата показана на примере ПВФА (рис. 6). Квантово-химический расчет предсказывает возможность образования умеренно прочных водородных связей N–H...O=C с длиной 2.0–2.1 Å между соседними звеньями в полимерной цепи, что должно ослаблять взаимодействие карбонильных групп с молекулами H_2O_2 . Помимо внутрицепной водородной связи

N–H...O=C в реальном полимере возникает также межцепная H-связь с аналогичными блокирующими эффектами в отношении связывания H_2O_2 . В противоположность этому N-замещенные поли-N-виниламиды обладают такой же способностью связывания H_2O_2 , как и ПВП или ПВКЛ. Полученные нами количественные данные о составе комплексов (табл. 1) позволяют утверждать, что в сополимерах первичных N-виниламидов с ВП количество поглощенного H_2O_2 обратно пропорционально содержанию первичного виниламида.

Расчетные данные (табл. 2) дают полезные сведения о характере взаимодействия H_2O_2 с поливиниламидаами. Так, молекула воды образует менее прочную Н-связь с ЭП (21.36 кДж/моль) по сравнению с H_2O_2 (28.30 кДж/моль), что находит объяснение в большей кислотности H_2O_2 ($\text{p}K_a$ 11.65) по сравнению с водой ($\text{p}K_a$ 15.7). Как и следовало ожидать, комплексы ЭП и ЭКЛ с H_2O_2 по основным характеристикам полностью идентичны: по энергии взаимодействия 28.30 и 28.22 кДж/моль; по длине Н-связи 1.86 и 1.85 Å; дипольному моменту 5.50 и 5.42 Д и двугранному углу 105.3 и 105.3 град соответственно. Комплексы между молекулой ЭП и тремя молекулами H_2O_2 могут быть открытого или циклического типа (рис. 7). В первом случае общая энергия пяти Н-связей равна 74.03 кДж/моль, тогда как во втором все шесть возможных водородных связей в сумме дают 86.19 кДж/моль. Энергетический выигрыш в случае циклического комплекса достигается за счет включения незадействованной в открытом комплексе одной группы OH молекулы H_2O_2 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Pat. 5077047 USA. 1991.
- Pat. 5312619 USA. 1994.
- Pat. 5008093 USA. 1991.
- Панарин Е.Ф., Калниныш К.К., Пестов Д.В. // Докл РАН. 1999. Т. 363. № 2. С. 208.
- Panarin E.F., Kalninsh K.K., Pestov D.V. // Eur. Polym. J. 2001. V. 37. P. 375.
- Панарин Е.Ф., Калниныш К.К., Азанова В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 5. С. 798.
- Титова К.В., Буянов В.В., Никольская В.П. // Координационные соединения пероксида водорода. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2000.
- Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 10. С. 1732.
- Еришов А.Ю., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 9. С. 1522.
- Еришов А.Ю., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 11. С. 1522.
- Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Жумель К., Хардинг С.Е., Еришов А.Ю., Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф. // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73. № 6. С. 992.
- Государственная фармакопея. М.: Медгиз, 1961. С. 465, 550.
- Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347.
- Granovsky A.A. // <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- Redington R.L., Olson W.B., Cross P.C. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. № 5. P. 1311.
- Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М.: Мир, 1964.
- Pettersson M., Tuominen S., Rasanen M. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 1166.
- Giguere P.A., Srinivasan T.K.K. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 33. № 3. P. 479.
- Olson W.B., Hunt R.H., Young B.W., Maki A.G., Brault J.W. // J. Molec. Spectroscopy. 1988. V. 127. P. 12.
- Тищенко Г.Н., Жухлистова Н.Е., Кириш Ю.Э. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 685.
- Кириш Ю.Э., Калниныш К.К. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 8. С. 1233.

IR Spectra and Structure of Poly(vinylamide) Complexes with Hydrogen Peroxide

E. F. Panarin, K. K. Kalnin'sh, and V. V. Azanova

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

e-mail: karl@lp1884.spb.edu

Abstract—The IR spectra of anhydrous thin films of hydrogen peroxide complexes with cyclic and aliphatic poly(N-vinylamides) have been studied. Splitting of a band due to stretching vibrations of $\text{C}=\text{O}$ groups in the IR spectra of the poly(vinylcaprolactam) complex is accounted for by the resonance interaction of $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ vibrations of two monomer units linked by a hydrogen peroxide molecule. The formation of a $\text{N}-\text{H}\dots\text{O}=\text{C}$ intramolecular hydrogen bond between neighboring polymer units is responsible for the observed low absorption of hydrogen peroxide by N-vinylamide polymers and copolymers. The energy E_{H} of hydrogen bonds formed between hydrogen peroxide and polymer chain fragments has been estimated by quantum-mechanical calculations. Depending on the complex structure, the value of E_{H} varies from 13 to 29 kJ/mol.