

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА СКОРОСТЬ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ТРЕТИЧНЫХ ВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛОВ

А. В. МУШЕГЯН, Ф. С. КИНОЯН и Т. Г. КАРАПЕТЯН

Изучением интенсивности поглощения ОН-групп диметил-, метилэтил-, диэтил- и метил-*трет*-бутилвинилэтинилкарбинолов при различных концентрациях в растворителе CCl_4 установлено, что характер ассоциации межмолекулярного типа. Наряду с этим обнаружена также ассоциация типа π -водородной связи. Изучена интенсивность поглощения ОН-групп при различных температурах (293—263°K) и получены значения энергии водородных связей. Из сопоставления энергии водородных связей с экспериментально определенными значениями энергии активации сделан вывод, что истинная энергия активации реакции для вышеуказанных мономеров должна быть примерно одинаковой.

При помощи ИК спектров показаны некоторые структурные особенности винилэтинилкарбинолов.

В работе Мацояна и сотрудников [1] наблюдалось, что в гомологическом ряду третичных винилэтинилкарбинолов способность к полимеризации меняется в следующем порядке: метилбутилвинилэтинилкарбинол (МБВЭК) > диэтилвинилэтинилкарбинол (ДЭВЭК) > метилэтилвинилэтинилкарбинол (МЭВЭК) > диметилвинилэтинилкарбинол (ДМВЭК), т. е. способность к полимеризации повышается с увеличением объема алкильных групп мономеров. По мнению авторов, причина столь странного поведения мономеров может быть связана с образованием межмолекулярных водородных связей. Несмотря на многочисленные работы [2], посвященные влиянию водородной связи на скорость химических превращений, в литературе нет сведений о влиянии этой связи на скорость полимеризации мономеров. Настоящая работа посвящена исследованию методом инфракрасной спектроскопии характера ассоциации, определению энергии водородных связей с целью сопоставления ее со скоростью и энергией активации реакции полимеризации, а также изучению некоторых структурных особенностей мономеров.

Экспериментальная часть

Измерения проведены на двухлучевом инфракрасном приборе УР-10 при различных концентрациях мономера и различных температурах, в хорошо очищенном растворителе— CCl_4 . Для снятия спектров при различных температурах были использованы специальные кюветы с нагревательным кожухом.

Измерение интегральной интенсивности гидрокисльных групп осуществлено двумя методами: а) взвешиванием бумаги, вырезанной по контуру полосы и б) планиметром типа ПП-2К.

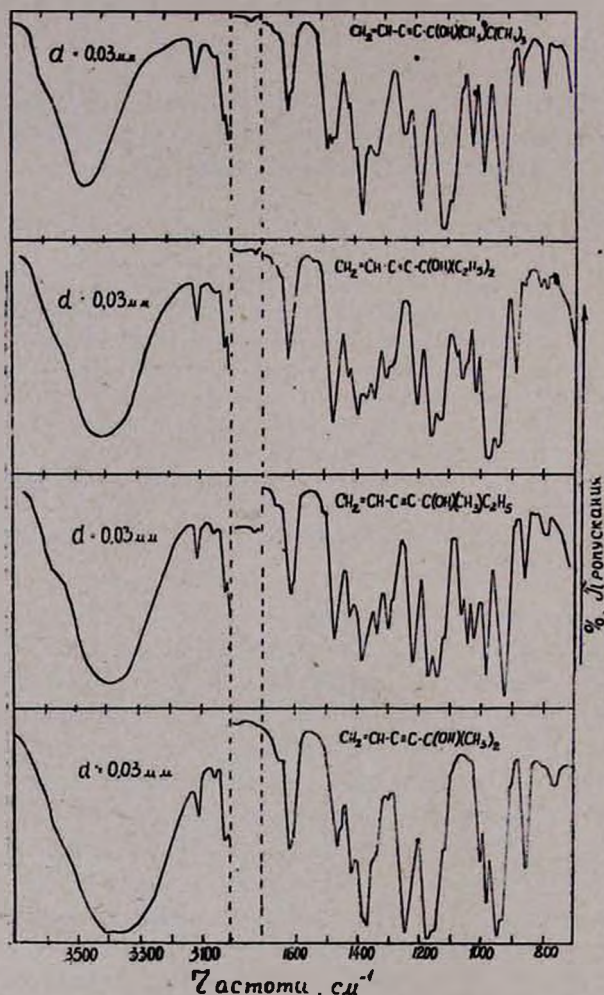


Рис. 1.

Исследования структурных особенностей вышеуказанных мономеров методом ИК спектроскопии привели к следующим выводам. В ИК спектрах мономеров (рис. 1) хорошо проявляются как валентные, так и деформационные колебания, характерные для однозамещенной сопряженной винильной группы (3100, 3010, 1610, 980—970, 930—920 см^{-1}). Интенсивность колебания, характеризующего ацетиленовую связь, слабая (2210 см^{-1}). Характер пониженной интенсивности сопряженного ацетилена не полностью ясен. Основным предположением является то, что гидрокисльные группы экранируют ацетилен, что сильно влияет на активность ИК поглощения ацетиленовой группировки. Это предположение подтверждается в частности исследованием

хлорзамещенных винилацетиленовых систем, в которых поглощение ацетилена характеризуется отчетливо выраженной полосой.

В спектре КР карбинолов ацетилен характеризуется интенсивными дуплетами (при 2220 и 2240 см^{-1}), характер и проявление которых заслуживают особого внимания.

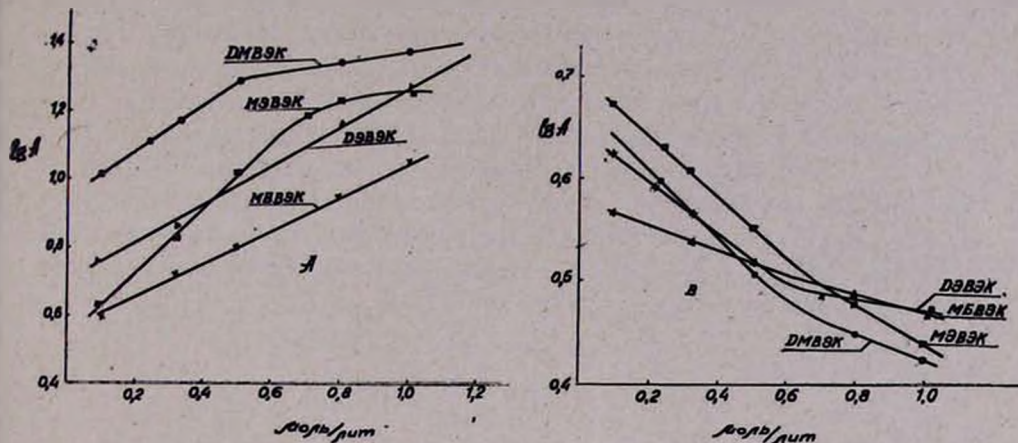


Рис. 1.

В ИК спектрах колебания, относящиеся к С—О группе в третичных спиртах, появляются в следующих областях: ДМВЭК—1170 и 1150 см^{-1} , МЭВЭК—1165 и 1135 см^{-1} , ДЭВЭК—1150 и 1120 см^{-1} и МБВЭК при 1110 и 1080 см^{-1} . К валентному колебанию ОН относится интенсивная и широкая полоса в области 3300—3500 см^{-1} .

Для определения характера ассоциации мономеров исследованы валентные колебания ОН в разбавленных растворах CCl_4 (0,05—1М). Выяснилось, что выше 0,5 М ДЭВЭК и МЭВЭК характеризуются частотами при 3610, 3450, 3470, 3375, 3230 см^{-1} , а ДЭВЭК и МБВЭК при 3610, 3470—3480 см^{-1} . Поглощение при 3610 см^{-1} относится к свободному гидроксилу, а при 3450—3480 см^{-1} к димеру. Высшие ассоциаты характеризуются поглощением при 3375, 3230 см^{-1} . Из сказанного следует, что при данной концентрации высшие ассоциаты существуют только в ДМВЭК и МЭВЭК, а в остальных случаях единственный ассоциат—димер. Действительно, при построении графика зависимости интегральной интенсивности свободной и связанной гидроксильных групп от концентрации, прямолинейная зависимость наблюдается только для ДЭМВЭК и МБВЭК, а в случае ДМВЭК и МЭВЭК такая же зависимость в пределах концентрации 0,05—0,4 М (рис. 2 А). Аналогичная картина наблюдается для свободных гидроксильных групп (рис. 2 В).

Если исходить из значений, полученных для С—О в третичных спиртах, то наблюдается следующая картина. При переходе от $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ радикала к третичному C_4H_9 радикалу наблюдается закономерное смещение основных частот (смещение составляет —5 и —15, —20 и —30, —50 и —70 см^{-1}), т. е. в зависимости от стерических препятствий

деформационные колебания смещаются в сторону низких частот, как это наблюдается в ряде работ [3]. Действительно, при построении модели этих соединений оказывается, что в МБВЭК гидроксильная группа, ввиду пространственных затруднений, сильно фиксирована, вследствие чего внутреннее вращение ее заторможено, как это обычно имеет место в кристаллических решетках. Это явление, по-видимому, должно сказываться на структуре водородных связей (например, структура димера циклического строения). Кроме вышеуказанных частот, которые характеризуют межмолекулярную ассоциацию, в сильно разбавленных растворах обнаруживается также частота поглощения $3575-3577\text{ см}^{-1}$, которая хорошо проявляется в ИК спектрах МБВЭК и ДЭВЭК. При разбавлении частота остается постоянной, что дает основание приписать ее внутримолекулярным π -водородным связям. В спектрах ДМВЭК и МЭВЭК π -водородная связь проявляется в виде широкой и слабой полосы ($3560-3580\text{ см}^{-1}$).

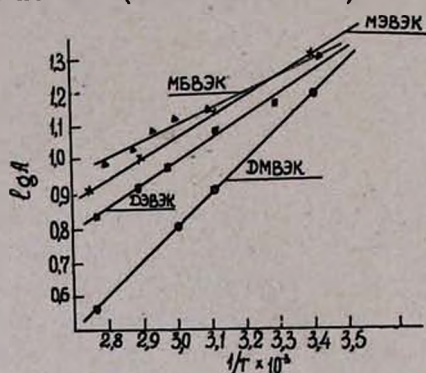


Рис. 3.

Для вычисления связи между энергией водородной связи и скоростью реакции полимеризации мономеров исследована кинетика в температурном интервале $293-363^\circ\text{К}$. Энергии были вычислены исходя из следующей схемы:

$A-H-B \rightleftharpoons AH+B+Q \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, где $K = K_0 l \frac{Q}{\text{кг}}$, откуда $\lg \frac{K_0}{K} = \frac{Q}{4,6} \approx \lg A$, т. е. $\lg \frac{K_0}{K}$ пропорционально логарифму интегральной интенсивности ассоциированных ОН-групп. Из вышесказанного следует, что $Q = 4,6 \lg \alpha$, где α угол наклона линий зависимости $\frac{\lg A}{1/T}$ к оси абсцисс.

На рисунке 3 построена зависимость интегральной интенсивности от $1/T$.

Как видно из приведенных данных (табл. 1), энергия водородных связей увеличивается с уменьшением объема алкильных групп. При сопоставлении данных, полученных в работе [1] (табл. 2), видно, что

по мере увеличения энергии водородных связей уменьшается скорость реакции. Полученные данные находятся в согласии с энергией активации.

Таблица 1

Мономер	Растворитель	Концентрация, М	Температура, °К	Энергия водородных связей, ккал/моль
ДМВЭК	CCl ₄	0,25	292—363	4,6
МЭВЭК	CCl ₄	0,25	292—363	2,76
ДЭВЭК	CCl ₄	0,25	292—363	2,62
МБВЭК	CCl ₄	0,25	292—363	2,16

Таблица 2

Мономер	Энергия активации, ккал/моль	Предэкспоненц. множит.	моль/л·сек.	Энергия водородных связей, ккал/моль
ДМВЭК	20,4	143,7	1,4	4,6
МЭВЭК	18,7	15,4	1,81	2,76
ДЭМВЭК	16,8	1,2	1,86	2,62
МБВЭК	—	—	12,77	2,16

Если принять, что водородная связь уменьшает активность реагирующей группы, то истинную энергию активации можно определить по формуле:

$$E_u = E_a - \alpha Q,$$

где E_u — истинная энергия активации; E_a — эффективная энергия активации (1); Q — энергия водородных связей; α — коэффициент ≤ 1 . Полученные значения, приведенные в таблице 3, показывают, что истинная энергия активации для всех реакций примерно одинакова.

Таблица 3

Мономер	E_a , ккал/моль	E_u , ккал/моль
ДМВЭК	20,4	15,8
МЭВЭК	18,7	15,9
ДЭВЭК	16,7	14,1

. При измерении температурной зависимости наблюдается смещение димерной полосы в сторону высоких частот. Смещение составляет 10 см^{-1} при 313°К и 30 см^{-1} при 363°К. В полосах валентных колебаний свободных гидроксильных групп смещение не наблюдается.

По методу Куна (4) вычислены расстояния $\text{ОН} \cdots \text{О}$ групп (табл. 4).

Таблица 4

Мономер	Свободный ОН, см^{-1}	Связанный ОН, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	Расстояние ОН...О, Å
ДМВЭК	3610	3450	160	1,07
МЭВЭК	3610	3570	140	1,16
ДЭВЭК	3610	3470	140	1,16
МБВЭК	3610	3480	130	1,22

Значения, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о том, что сдвиг, вызванный водородными связями, тем больше, чем короче расстояние между ними.

Авторы выражают благодарность Манташяну А. А., принявшему участие в обсуждении результатов.

Институт органической химии
АН АрмССР

Поступило 30 V 1967

ԶՐԱՄՆԱՅԻՆ ԿԱՊԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՄԻ ՔԱՆԻ ԵՐՐՈՐԴԱՅԻՆ
ՎԻՆԻԼԵԹԻՆԻԿԱՐԲԻՆՈԼԵՆԻ ՊՈԼԻՄԵՐՄԱՆ ԽԵԱԿՑԻԱՅԻ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՎՐԱ

Ա. Վ. ՄՈՒՇԵՂՅԱՆ, Յ. Ս. ՔԻՆՈՅԱՆ ԵՎ Թ. Գ. ԿԱՐԱՊԵՏՅԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ուսումնասիրված է դիմեթիլ-, մեթիլէթիլ-, դիէթիլ-, մեթիլ-երրորդա-
յին-բուտիլ-վինիլէթիլիլկարբինոլների ՕՆ խմբի վարքը կախված ինչպես
լուծույթի կոնցենտրացիայից CCl_4 -ում, նույնպես և ջերմաստիճանից:

Ցույց է տրվել, որ ՕՆ խմբի ասոցումը հիմնականում միջմոլեկուլային է:
Ջրածնային կապի էներգիայի և պոլիմերման ռեակցիայի արագության միջև
կապը հայտնաբերելու նպատակով կինետիկական չափումների միջոցով որոշ-
ված է ջրածնային կապի էներգիան:

Ցույց է տրված, որ ջրածնային կապի էներգիան փոքրանում է ակիլ խմ-
բերի ծավալի մեծացմանը զուգընթաց: Վերջինս լավ համապատասխանում
է կինետիկական չափումներից ստացված տվյալներին:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацюян, Н. М. Морлян, Ф. С. Киноян, Высокомол. соед. 7, 1159 (1965).
2. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., 24, 275 (1955).
3. A. R. H. Cole, R. N. Jones, K. Dobriner, J. Am. Chem. Soc., 74, 5571 (1952).
4. L. P. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 74, 2492 (1952).
5. H. Rosenkrantz, L. Zablon, там же, 75, 903 (1953).
6. A. Fürst, H. P. Kuhn, R. Ir. Scontoni, H. H. Günthard, Helv. Chim. Acta, 35, 951 (1952).