

ИК СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РАСТВОРАХ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

А. Е. САРДАРЯН, Ф. С. КИНОЯН, В. А. ДАНИЕЛЯН и А. Ж. ПОШОТЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 30 VII 1978

Изучением интенсивности поглощения ассоциированных ОН групп диметилвинилэтинилкарбинола (ДМВЭК) в разных растворителях—метаноле, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране, а также в присутствии добавок мочевины в ДМВЭК как акцепторов водородной связи установлено образование ассоциатов ДМВЭК с диоксаном (ДО), тетрагидрофураном (ТГФ) и мочевиной.

Для количественной оценки энергии ВС в вышеуказанных системах выведено уравнение, позволяющее определить разницу между энергией активации ВС ДМВЭК—ДМВЭК ($E_{мм}$) и ДМВЭК—растворитель ($E_{мр}$), в частности, в смеси ДМВЭК-ТГФ. Получены отрицательные значения определяемой величины $E_{мм}-E_{мр}$, что указывает на несколько большую энергию ВС ассоциации ДМВЭК с ТГФ, достаточную для разрыва ВС в ассоциатах ДМВЭК и образования новых ассоциатов ДМВЭК с ТГФ.

Рис. 2, библиографические ссылки 4.

Ранее было показано, что водородная связь (ВС) между гидроксильными группами ДМВЭК и других диалкилвинилэтинилкарбинолов оказывает сильное влияние на кинетику их радикальной полимеризации в массе, а также на энергетические параметры этого процесса [1].

Было также установлено, что ВС лежит в основе меж- и внутримолекулярной ассоциации макромолекулярных клубков поли-ДМВЭК в метанольных растворах, а также своеобразного гидродинамического и оптического поведения последних в присутствии добавок низкомолекулярных акцепторов водородной связи [2].

С целью более детального изучения влияния среды на кинетику радикальной полимеризации ДМВЭК в разных растворителях мы сочли необходимым не только качественное, но и количественное изучение возможности образования ВС между мономером и растворителями—акцепторами ВС. Задача состояла в обнаружении новых полос поглощения в области валентных колебаний $\nu_{ОН}$, относимых к новым ассоциатам мономер-растворитель, образующихся при конкуренции за ВС между ассоциатами ДМВЭК и соответствующими растворителями.

Широкая полоса поглощения $\nu_{ОН}$ ассоциатов ДМВЭК имеет максимум в области 3450—3480 $см^{-1}$. В разбавленных растворах ДМВЭК в четыреххлористом углероде указанные ассоциаты частично диссоциируют с появлением изолированной полосы $\nu_{ОН}$ свободных групп ОН

при 3620 см^{-1} . По интенсивности этой полосы была определена энергия активации ВС в димерах ДМВЭК [3], составлявшая $4,6 \text{ ккал/моль}$.

Нами была исследована область поглощения $\nu_{\text{ОН}}$ растворов ДМВЭК в метаноле, тетрагидрофуране и 1,4-диоксане (соответственно с одним или двумя эфирными центрами), а также в присутствии добавок мочевины в ДМВЭК.

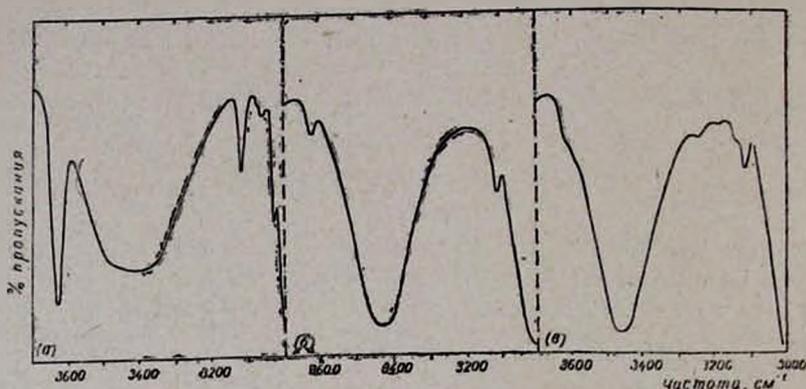


Рис. 1. ИК спектры ДМВЭК в CCl_4 (а) с добавлением ТГФ (б) и ДО (в) в соотношении 1:1.

На рис. 1 приведены спектры ДМВЭК при малой его концентрации ($0,5 \text{ моль/л}$) в CCl_4 и с добавлением ТГФ и ДО при отношении 1:1 к раствору карбинола (по объему). Как видно, полоса $\nu_{\text{ОН}}$ поглощения свободной ОН группы при 3620 см^{-1} полностью исчезает при добавлении ДО, тогда как она сохраняется при малой интенсивности в случае ТГФ, хотя и мольное содержание ДО в добавке меньше, чем в случае второго разбавителя. Это объясняется, по-видимому, тем, что связывание ОН групп с молекулами ТГФ осуществляется одним эфирным центром, а с ДО—двумя. Примером подобного поведения одно- и двухцентровых акцепторов ВС (ТГФ и ДО) является влияние этих растворителей на скорость алкилирования фенола третбутилхлоридом [5].

Таким образом, приведенные результаты позволяют качественно подтвердить образование ассоциатов ДМВЭК с ДО, ТГФ и мочевиной. Конкурентоспособность же метанола с ассоциатами ДМВЭК трудно определить исходя из наличия обширных идентичных кластеров ВС в обоих спиртах.

Далее была предпринята попытка количественной оценки энергии ВС ДМВЭК в ТГФ в широком интервале концентраций карбинола из зависимости $\ln S = f(1/T)$, где S —интегральная площадь полосы поглощения связанной ОН группы ДМВЭК. Как видно из рис. 2, наклон зависимости D/d от C при малых концентрациях карбинола меняется, что указывает на появление увеличивающегося взаимодействия (ВС) между карбинолом и ТГФ. Соответственно при изменении концентрации ДМВЭК от $0,1$ до $0,025 \text{ моль/л}$ полученные энергии активации ВС ме-

няются от 1,22 до 5,01 ккал/моль. Последняя величина удовлетворительно совпадает с нижеприведенной энергией активации, что указывает на доминирование ВС между карбинолом и ТГФ при очень малых концентрациях ДМВЭК.

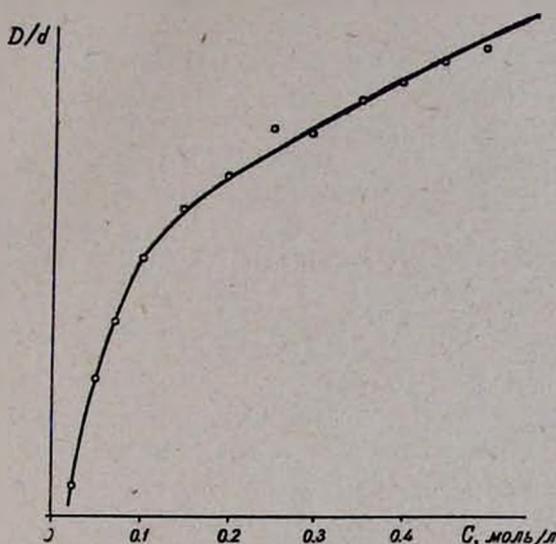


Рис. 2. Кривая зависимости D/d от концентрации ДМВЭК в ТГФ, где D — оптическая плотность, d — толщина поглощающего слоя, C — концентрация.

Было выведено уравнение, позволяющее определить не прямо энергию активации ВС ДМВЭК-ТГФ ($E_{\text{мр}}$), а разницу этой величины и энергии активации ВС ДМВЭК-ДМВЭК ($E_{\text{мм}}$). Численное значение $E_{\text{мр}}$ определялось с использованием значения $E_{\text{мм}}$, найденного в работе [3]. При условии эквимольного состава ассоциатов ДМВЭК (м) — ТГФ (р) и неравновесной ассоциации оптическая плотность (площадь полосы поглощения) этих ассоциатов и ассоциатов ДМВЭК будет составлять соответственно

$$D_{\text{мр}} = \varepsilon_{\text{мр}} C_{\text{р}} d \quad (1)$$

$$D_{\text{мм}} = \varepsilon_{\text{мм}} / C_{\text{м}} - C_{\text{р}} / d \quad (2)$$

где $\varepsilon_{\text{мр}}$ и $\varepsilon_{\text{мм}}$ — мольные коэффициенты поглощения, $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{р}}$ — концентрации мономера и растворителя, моль/л, d — толщина поглощенного слоя, см.

Суммарная площадь поглощения, определяемая экспериментально по базисной линии, составит

$$\frac{D_{\text{общ}}}{d} = \frac{D_{\text{мм}} + D_{\text{мр}}}{d} = C_{\text{м}} \varepsilon_{\text{мм}} + C_{\text{р}} (\varepsilon_{\text{мр}} - \varepsilon_{\text{мм}}) \quad (3)$$

Значения $\epsilon_{\text{мм}}$ и $\epsilon_{\text{мр}} - \epsilon_{\text{мм}}$ могут быть найдены совместным решением двух уравнений (3), составленных для $D_{\text{обш.}}$ при двух парах значений $C_{\text{м}}$ и $C_{\text{р}}$ (в изотермических условиях).

Далее из уравнения температурной зависимости оптических плотностей $D_{\text{мм}}$ и $D_{\text{мр}}$ ($D_i = D_{i_0} e^{E_i/RT}$) в логарифмической форме следует:

$$\ln \frac{D_{\text{мм}}}{D_{\text{мр}}} = \ln D_{\text{мм}_0} - \ln D_{\text{мр}_0} + \frac{1}{RT} (E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}),$$

или

$$\ln \left(\frac{D_{\text{обш}}}{D_{\text{мр}}} - 1 \right) = \ln \frac{D_{\text{мм}_0}}{D_{\text{мр}_0}} + \frac{1}{RT} (E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}) \quad (4)$$

Таким образом, из наклона прямой в координатах $\ln \left(\frac{D_{\text{обш}}}{D_{\text{мр}}} - 1 \right) - \frac{1}{T} (E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}})$ может быть определена в ккал/моль ($D_{\text{мм}_0}$ и $D_{\text{мр}_0}$ — предэкспоненциальные множители).

Экспериментально были исследованы две пары растворов при концентрациях $C_{\text{м}_1} = 1,5$, $C_{\text{р}_1} = 10,05$ моль/л (а) и $C_{\text{м}_2} = 5,72$, $C_{\text{р}_2} = 3,62$ моль/л (б). В другой серии исследовалась пара (а) с парой $C_{\text{м}_1} = 0,25$, $C_{\text{р}_1} = 11,95$ моль/л (в). Температурная зависимость в каждой паре исследовалась при 303 и 333°К. Рассчитанные мольные коэффициенты поглощения составляли $\epsilon_{\text{мм}} = 214^{\pm 4}$ и $\epsilon_{\text{мр}} = 256^{\pm 3}$ л/моль·см. Значения $E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}$, определенные из температурной зависимости (4), составляли в парах (а), (б) и (в) соответственно $-0,386$, $-0,260$ и $-0,001$ ккал/моль. Среднее значение $E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}} = -0,215$ ккал/моль.

Таким образом, отрицательное значение определяемой величины указывает на несколько большую энергию ВС ДМВЭК с ТГФ, достаточную для разрыва ВС в ассоциатах ДМВЭК и образования новых ассоциатов последнего с ТГФ. С учетом абсолютной величины $E_{\text{мм}} = 4,6$ ккал/моль [3] и полученного значения $E_{\text{мм}} - E_{\text{мр}}$, $E_{\text{мр}} = 4,815$ ккал/моль.

Экспериментальная часть

Промышленный диметилвинилэтинилкарбинол (ДМВЭК) очищали двойной перегонкой в вакууме, т. кип. 52°/10 мм, n_D^{20} 1,4750. Растворители тщательно подвергали сушке, по возможности освобождая от воды по [4].

Измерения проводились на двухлучевом инфракрасном приборе UR-20 при разных температурах растворов мономера в различных растворителях. Использовались специальные кюветы толщиной слоя $d = 0,428$ мм с нагревательным кожухом. Полосы поглощения изучались в области 3100—3700 см⁻¹.

ԻԿՍ ՄԵԹՈԴՈՎ ԴԻՄԵԹԻԼՎԻՆԻԼԷԹԻՆԻԼԿԱՐԲԻՆՈԼԻ
 ԼՈՒՌՈՒՅԹՈՒՄ ՋՐԱԾՆԱՑԻՆ ԿԱՊԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ե. ՍԱՐԴԱՐՅԱՆ, Յ. Ս. ԲԻՆՈՅԱՆ, Վ. Հ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ և Ա. Ժ. ՓՈՇՈՏՅԱՆ

ԻԿ սպեկտրալ եղանակով տարբեր լուծույթներում ուսումնասիրվել է դիմեթիլվինիլէթինիլկարբինոլում ջրածնային կապի կախվածությունը ջերմաստիճանից և լուծիչից (մեթանոլ, 1,4-դիօքսան, տետրահիդրոֆուրան) և նրա էներգիայի քանակական գնահատման համար դուրս է բերված հավասարում, որը հնարավորություն է տալիս որոշել ջրածնային կապի ակտիվացման էներգիայի տարբերությունը՝ մոնոմեր-մոնոմեր և մոնոմեր-լուծիչի միջև: Վերջինիս բացասական արժեքը հանգեցնում է այն եզրակացության, որ մոնոմեր-լուծիչ ջրածնային կապի ակտիվացման էներգիան բավական է տետրահիդրոֆուրանում մոնոմեր-մոնոմեր դիմերների ջրածնային կապը քանդելու և նոր՝ մոնոմեր-լուծիչ կապ գոյացնելու համար:

HYDROGEN BOND INVESTIGATION BY IR SPECTROSCOPY
 IN DIMETHYLVINYLETHYNYLCARBINOL SOLUTIONS

A. E. SARDARIAN, F. S. KINOYAN, V. H. DANIELIAN and A. Zh. POSHOTIAN

The hydrogen bond (H-bond) of dimethylvinylethynylcarbinol has been investigated by the method of IR spectroscopy in connection with its dependence upon temperature and solvent (methanol, dioxane, THF), as well as in the presence of a H-bond acceptor, such as urea. An equation for the quantitative evaluation of the H-bond in the above-mentioned systems has been deduced which permits to determine the difference in H-bond activation energies between monomer-monomer (m-m) and monomer-solvent (m-s). From the negative value of this difference it can be concluded that the m-s H-bond activation energy in the case of THF is sufficient for the breaking of m-m H-bond and formation of a new m-s bond.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Г. Мацоян, Н. М. Мормян, Ф. С. Киноян, *Высокомолекулярное соед.*, 7, 1159 (1965).
2. В. Г. Бархударян, А. Е. Сардарян, В. А. Даниелян, С. Г. Мацоян, *Арм. хим. ж.*, 26, 424 (1973).
3. А. В. Мушегян, Ф. С. Киноян, Т. Г. Карапетян, *Арм. хим. ж.*, 21, 753 (1968).
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тулс, *Органические растворители*, ИЛ, М., 1958.
5. Н. Hart, F. A. Gassis, J. J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1639 (1954).