

Сальме ЛАЙСААР

n-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛЫЕ ЭФИРЫ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

3. Структура по ИК-спектру

(Представил О. Эйзен)

Настоящая работа продолжает исследование по синтезу *n*-толуолсульфокислых эфиров (тозилатов, ПВТз) поливинилового спирта (ПВС). Методика [1], как показано в [2], позволяет осуществить селективное тозирование ПВС в последовательности, соответствующей тактической структуре. В настоящей работе на основе ИК-спектров ПВТз различной степени тозирования приведены дополнительные доказательства этого положения, кроме того обсуждается более детальная структура ПВС и ПВТз.

ИК-спектр ранее представлен в [3]. Известны ИК-спектры метил- [4] и этилтозилата [5], метилового и этилового эфиров метан- и этансульфокислот [6]. Обзор ИК-спектров ПВС дан в [7].

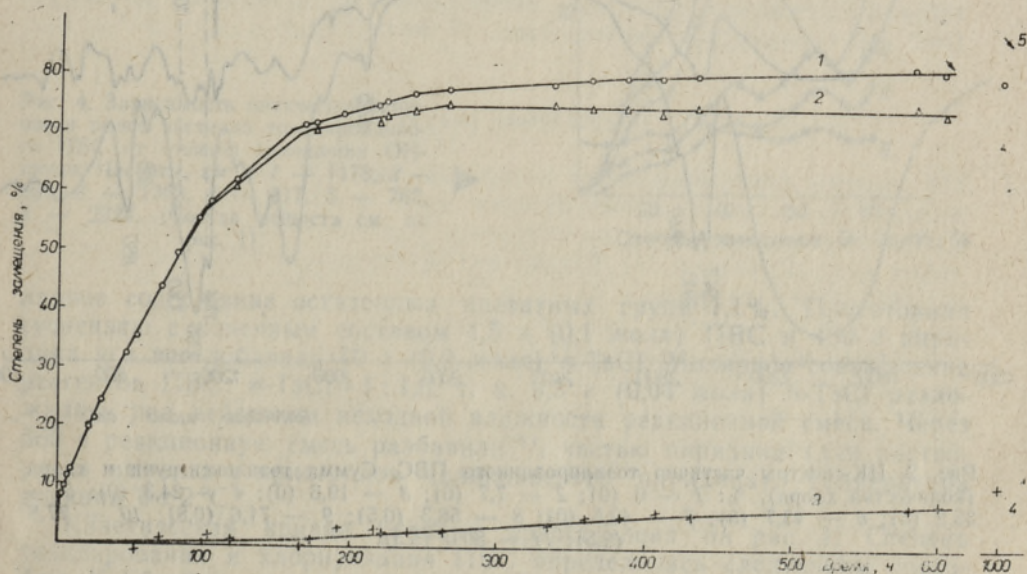


Рис. 1. Реакция ПВС с *n*-ТзСl в пиридине при $0 \pm 2^\circ$, 1 — сумма тозилокси-групп и хлора (в связи С—Сl), 2 — тозилокси-группы, 3 — хлор, 4 — двойные связи, 5 — сумма тозилокси-групп, хлора и двойных связей.

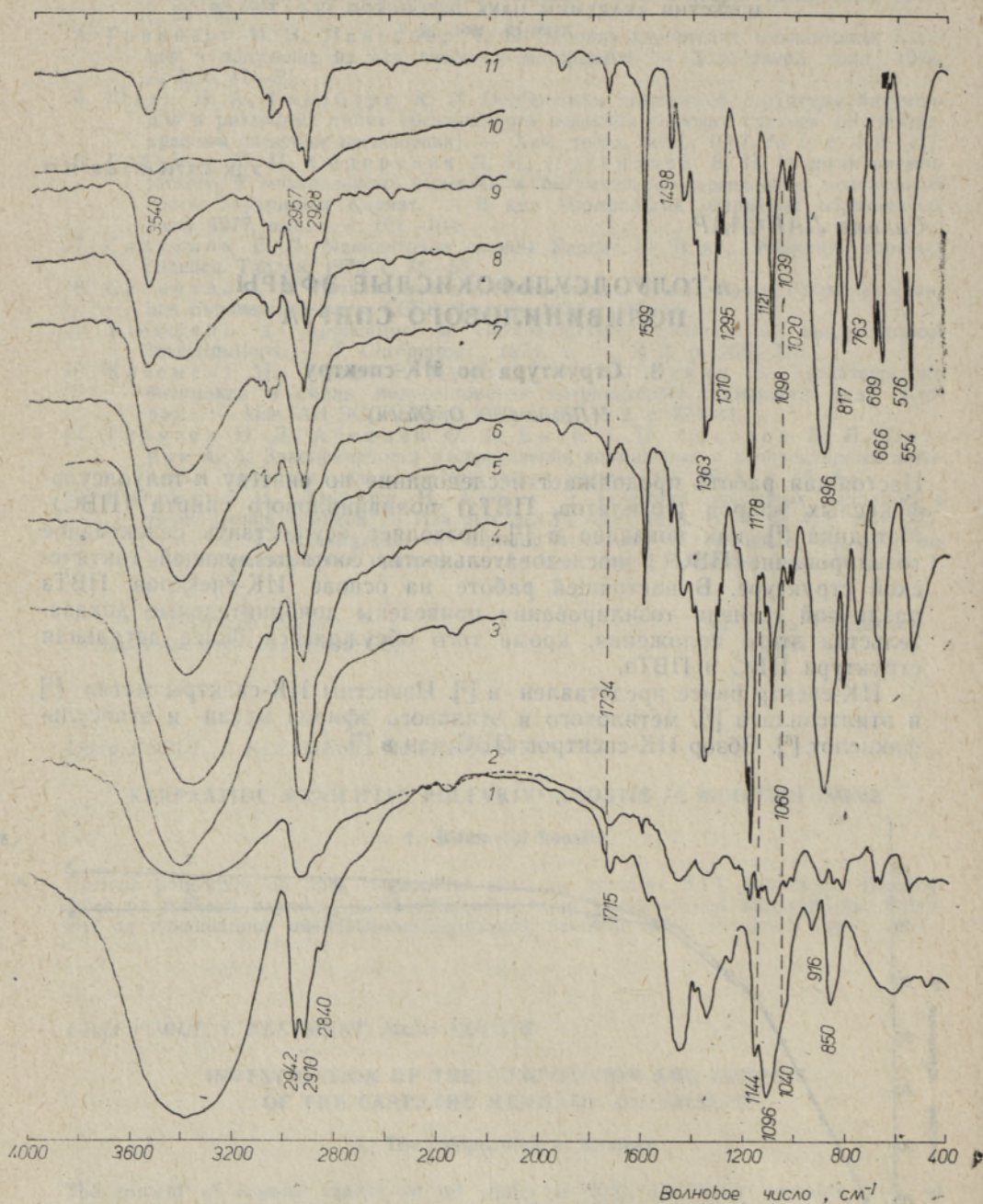


Рис. 2. ИК-спектры частично тозилрованного ПВС. Сумма тозилокси-групп и хлора (количество хлора), %: 1 — 0 (0); 2 — 7,7 (0); 3 — 19,6 (0); 4 — 24,3 (0); 5 — 35,2 (0); 6 — 43,7 (0); 7 — 49,5 (0); 8 — 58,3 (0,5); 9 — 71,6 (0,8); 10 — 77,8 (2,5); 11 — 80,0 (5,3).

Методика

Реакцию ПВС с *n*-толуолсульфохлоридом (*n*-ТЗС) проводили по методике [1]. Молекулярная масса использованного ПВС была 46 000, а мо-

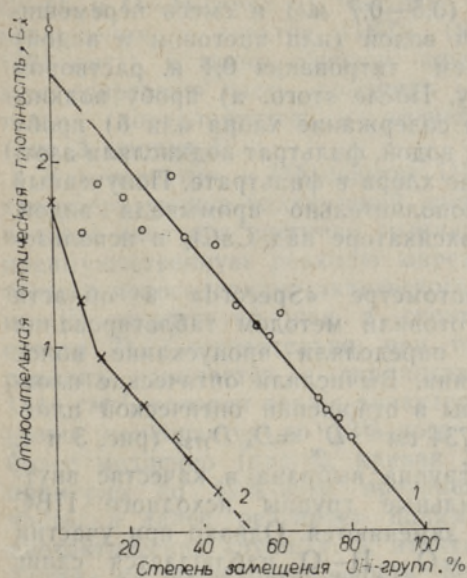


Рис. 3. Зависимость оптической плотности спиртовых полос частично тозилрованного ПВС от степени замещения OH-групп. Частоты, см^{-1} : 1 — 1060, 2 — 1144. (Состав веществ см. по рис. 1).

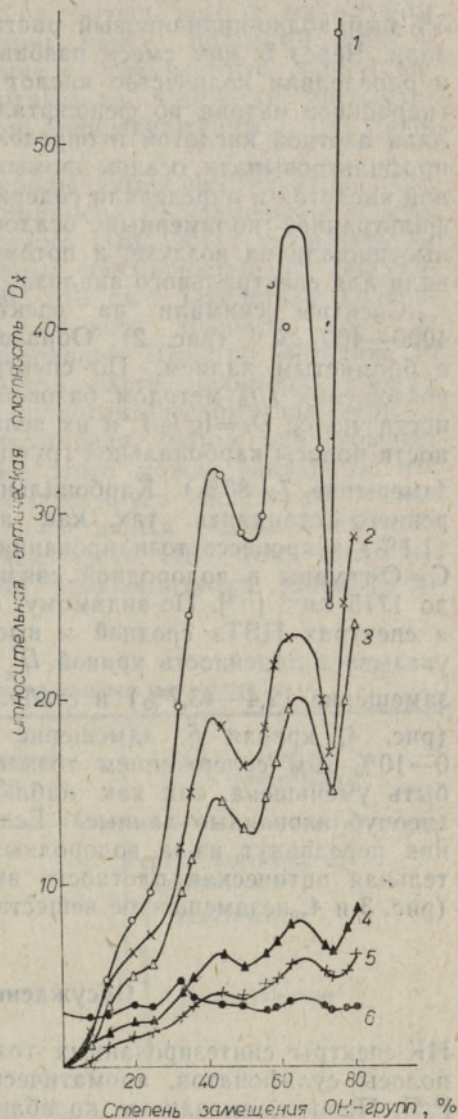


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полос частично тозилрованного ПВС от степени замещения OH-групп. Частоты, см^{-1} : 1 — 1178, 2 — 896, 3 — 1363, 4 — 817, 5 — 763, 6 — 2928. (Состав веществ см. по рис. 1).

лярное содержание остаточных ацетатных групп 1,1%. Приготовили суспензию с конечным составом 4,5 г (0,1 моля) ПВС и 460 г пиридина и в нее добавили 40 г (0,2 моля) *n*-ТзСl. Молярное соотношение реагентов ПВС: *n*-ТзСl=1:1,6, т. к. 9,5 г (0,04 моля) *n*-ТзСl разложились под действием исходной влажности реакционной смеси. Через 560 ч реакционную смесь разбавили 1/4 частью пиридина (для растворения выпавших кристаллов солянокислого пиридина). Температура реакции $0 \pm 2^\circ\text{C}$.

Кинетическая кривая реакции представлена на рис. 1. Степень тозилрования и хлорирования ПВС определялась следующим способом. К 1,5—2 г реакционной смеси для разложения *n*-ТзСl* добавляли

* Предварительное разложение *n*-ТзСl водно-пиридиновым раствором повышает точность анализа, а также способствует образованию мягкого осадка при высаждении ПВТз из реакционной смеси водой.

3%-ный водно-пиридиновый раствор (0,5—0,7 мл) и смесь перемешивали. Через 5 мин смесь разбавляли водой (или ацетоном и водой) и определяли количество кислот путем титрования 0,1 н. раствором гидроокиси натрия по фенолфталеину. После этого: а) пробу подкисляли азотной кислотой и определяли содержание хлора или б) пробу профильтровывали, осадок промывали водой, фильтрат подкисляли азотной кислотой и определяли содержание хлора в фильтрате. Полученный фильтрацией полимерный осадок дополнительно промывали водой, высушивали на воздухе, а потом в эксикаторе над CaCl_2 и использовали для спектрального анализа.

Спектры снимали на спектрофотометре «Specord» в области 4000—400 см^{-1} (рис. 2). Образцы готовили методом таблетирования с бромистым калием. По спектрам определяли пропускание полос поглощения I/I_0 методом базовой линии. Вычислили оптические плотности полос $D_x = \lg I_0/I$ и их величины в отношении оптической плотности полосы карбонильной группы 1734 см^{-1} : $D'_x = D_x/D_{1734}$ (рис. 3 и 4, замещение 7—80%). Карбонильная группа выбрана в качестве внутреннего стандарта, так как ацетильные группы исходного ПВС (1,1%) в процессе тозилирования не заменяются. Однако при участии С=О-группы в водородной связи С=О...Н—О наблюдается сдвиг до 1715 см^{-1} [7, 8]. По-видимому, полоса 1734 см^{-1} довольно стабильна в спектрах ПВТз средней и высокой степени тозилрования, на что указывает линейность кривой D'_x полосы 1144 см^{-1} (рис. 3, кривая 2, замещение 12,4—43,7%) и стабильность кривой D'_x полосы 2928 см^{-1} (рис. 4, кривая 6, замещение 43,7—80%). В спектрах ПВТз с 0—10%-ным содержанием тозилосигрупп полоса 1734 см^{-1} может быть уменьшена, так как наблюдается отдельная полоса 1715 см^{-1} (неопубликованные данные). Если максимум карбонильного поглощения передвинут из-за водородных связей (рис. 2, спектр 1), относительная оптическая плотность вычисляется по истинному максимуму (рис. 3 и 4, незамещенное вещество, $D'_x = D_x/D_{1715}$).

Обсуждение результатов

ИК-спектры синтезированных тозилатов (рис. 2) имеют характерные полосы сульфонатов, ароматических ядер и СН-, CH_2 - и CH_3 -групп [3—6]. Полосы, вызванные колебаниями тозилосигрупп ПВТз, по частотам (рис. 2, спектр 11) близки соответствующим полосам в спектре метилтозилата, изученным ранее, в [4].

В спектре частично тозилрованного ПВС кроме обычной полосы спиртовых ассоциированных ОН-групп при 3400 см^{-1} наблюдается полоса внутримолекулярно связанных ОН-групп при 3540 см^{-1} , которая может быть вызвана их колебаниями в водородной связи с тозильным кислородом и доказывает образование ПВТз с остаточными ОН-группами. Последние, по предположению в [2], участвуют одновременно в двух водородных связях ($\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{O})\cdots\text{O}=\text{S}$). Если присутствуют остаточные ОН-группы с одной водородной связью (см. реакцию изотактических диад и тетрад), то они могут поглощать в высокочастотной части полосы 3540 см^{-1} (свободная ОН-группа поглощает около 3630 см^{-1}).

Хотя интенсивные тозилатные полосы накладываются на полосы ПВС, степень его тозилрования приблизительно видна по поглощению при 1060 см^{-1} (рис. 2), т. е. в области колебаний спиртовых

C—O- и O—H-групп [7]. Частота 1060 см^{-1} совпадает с минимумом поглощения в спектре ПВТз (минимум между полосами 1098 и 1039 см^{-1}), и таким образом поглощение с этой частотой характеризует спиртовую часть полимера — оптическая плотность приблизительно коррелируется с количеством непревращенных OH-групп (рис. 3, кривая 1).

Как известно, в ИК-спектре ПВС наблюдаются некоторые полосы, характеризующие тактический состав полимера [7]. Изменения в этих полосах спектров частично тозилированного ПВС могут указывать на преимущественную реакцию определенных тактичностей. И действительно, полоса синдиотактического ПВС 916 см^{-1} (скелетные колебания [7] отсутствует уже в спектре 7,7%-ного тозилата (рис. 2, спектр 2). Следовательно, при тозилировании ПВС по методике [1] реакция начинается с синдиотактической части полимера. Полоса 1144 см^{-1} , которая также характерна синдиотактическому полимеру [7], резко уменьшается до 12%-ного превращения, потом она убывает более медленно (рис. 3, кривая 2). Из этого можно заключить, что примерно до 12%-ного превращения реагирует синдиотактическая часть, а далее реагирует полимер с частичным содержанием синдиотактических групп, т. е. атактическая часть ПВС (см. таблицу). Такая же последовательность реакции предполагалась ранее [2] на основе кинетических кривых.

Характеристика частично тозилированных продуктов

Кинетические этапы (по рис. 1)	Превращение OH-групп, %	Предполагаемая структура	Общая тактичность
8—25	12—25	<i>DDL?</i> (<i>DDLLD?</i>)	синдиотактическая? (атактическая?)
25—57	25—43	<i>DDLL</i>	} атактические
	43—57	<i>DDDLL</i>	
57—71	57—65	<i>DDDLLL</i>	
	65—71	<i>DDDDLLL</i>	} изотактические
71—77	71—74	<i>DDDDLLLL</i>	
	74—77	<i>DDDDLLLLL</i>	

Представляют интерес кривые зависимости оптических плотностей полос тозилатных групп от степени замещения (рис. 4), характеризующиеся областями резких повышений или слабых понижений.** Такой характер этих кривых (подобный вид кривых наблюдается при всех хорошо заметных полосах частотного интервала $1600—400\text{ см}^{-1}$) еще раз показывает, что ПВС реагирует стереоспецифично. По всей вероятности, можно заключить, что поочередно реагируют участки ПВС меньшей регулярности и участки большей регулярности (более симметричные, давшие ПВТз большей кристалличности [9]). Опираясь на эту закономерность, а также на найденную в результате наблюдения полос 1144 и 916 см^{-1} (предположенную в [2]), что ПВС реагирует последовательно увеличению изотактичности, и сопоставляя кривые оптической плотности (рис. 4) с кинетическими кривыми (рис. 1), можно

** Аналогичный представленному на рис. 4 вид кривых получен предварительным опытом (синтезировали 5 образцов ПВТз и снимали их спектры): наблюдалась область слабого подъема (10—20% замещения), максимум (38%) и минимум (58%).

сделать некоторые более детальные чем в [2] предположения о строении ПВС и ПВТз.

Кинетические кривые (рис. 1) указывают на наличие 7 этапов*** реакции, примерно 0—8, 8—25, 25—57, 57—71, 71—77, 77—80, более 80%. Как правило, эти этапы содержат как области резкого повышения оптической плотности, так и ее понижения или слабого увеличения (рис. 4). Отыскивая подходящие структуры, можно предположить, например, что при 25—43%-ном замещении (резкий подъем) реагируют участки структуры *DDLL*, а при 57—65%-ном (подъем) — участки структуры *DDDLLL*. Между ними (43—57%, область с минимумом поглощения) могут реагировать менее симметричные участки структуры *DDDLL* (или *LLLDD*, здесь и далее из двух возможных форм приводится только одна). Рассуждая далее, можно предположить вероятную структуру участков ПВС, поступающих в реакцию при определенной степени превращения ОН-групп (таблица).

Как видно, каждому кинетическому этапу в пределах замещения 25—77% соответствуют две формы. В таблицу не включены структуры с весьма расходящимися тактичностью (например *DDDL*, *DDDDL* и другие, в которых одновременно содержатся изотактические и синдиотактические триады), так как образование такого ПВС кажется маловероятным.

В пользу этих предположений можно привести следующие факты. Полоса внутримолекулярно связанных ОН-групп 3540 см^{-1} значительно увеличивается начиная с 43%-ного превращения ОН-групп (рис. 2, спектры 6 и 7). Так как соответствующая этой полосе вышеуказанная группировка $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{O})\cdots\text{O}=\text{S}^{****}$ может образоваться (при зигзагообразной структуре углеродного скелета) начиная с изотактических триад, то начиная с 43%-ного превращения реагируют именно триады (в таблице структура *DDDLL*). Сильное увеличение той же полосы начиная с 57%-ного превращения (рис. 2, спектры 8—10) соответствует дальнейшему увеличению количества изотактических триад***** благодаря структуре *DDDLLL* (замещение 57—65%) и структурам с более длинными изотактическими цепочками (замещение 65—77%).

Структуры, соответствующие 65—77%-ному замещению (таблица), согласуются с изменениями оптической плотности полос тозилокси-группы (рис. 4, кривые 1—5), как показывают следующие обсуждения. Низкая интенсивность поглощения тозилокси-группы 65—74%-ного превращения может быть связана с реакцией изотактических тетрад на образование цепочек $-\text{CHOTz}-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{CHOTz}-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2-$ (асимметричные группировки: крайние тозилокси-группы и ОН-группы могут участвовать в одной водородной связи вышеуказанного типа, те же средние — одновременно в двух). Сильное увеличение оптической плотности полос 74—77%-ного ПВТз может быть вызвано реакцией изотактических пентад на образование цепочек $\text{CHOTz}(-\text{CH}_2-\text{CHON}-\text{CH}_2-\text{CHOTz}-\text{CH}_2-)_2$ — симметричных группировок высокой кристалличности (конформацию стабилизируют водо-

*** В работе [2] отмечено 5 этапов тозилирования, что менее точно.

**** Полоса внутримолекулярно связанных ОН-групп 3540 см^{-1} интенсивна в спектрах высокопроцентного ПВТз (рис. 2), следовательно она характерна изотактической части полимера. Это соответствует предположениям в [2] и говорит в пользу образования группировок $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{O})\cdots\text{O}=\text{S}$.

***** Интенсивность полосы 3540 см^{-1} указывает на концентрацию колеблющихся групп, т. к. это поглощение мало зависит от геометрии (симметрии) молекулы: колебательные взаимодействия слабо влияют на высокочастотную часть спектра [9].

родные связи). Увеличению оптической плотности полос высокопроцентного ПВТз должно содействовать дополнительное образование симметричных изотактических цепочек типа триад за счет вышеуказанных асимметричных тетрад: последние, по-видимому, реагируют быстрой заменой крайних остаточных, связанных одной водородной связью ОН-групп на хлор (на кинетической кривой наблюдается ускоренное введение хлора в полимер примерно с 160 до 400 ч реакции, рис. 1, кривая 3, $\approx 5\%$ хлора). Далее, замещению 77—80% может соответствовать реакция крайних остаточных ОН-групп тетрад, а может быть также реакция небольшого количества пентад. Начиная с 77%-ного превращения в полимере очень мало спиртовых ассоциированных ОН-групп или они вообще отсутствуют (отсутствует полоса 3400 см^{-1} , рис. 2, спектры 10 и 11), но имеются ОН-группы в виде внутримолекулярно связанных групп (рис. 2, полоса 3540 см^{-1}).

Интересно, что на кривых оптических плотностей (рис. 4) области резкого повышения чередуются с областями понижения. Можно было бы ожидать константности или слабого повышения в случае нерегулярно построенного вещества. Эти области понижения вызваны не нестабильностью полосы сравнения 1734 см^{-1} . Полоса 2928 см^{-1} (асимметричные валентные колебания CH_2 - и CH_3 -групп) в качестве полосы сравнения дает близкий представленному на рис. 4 вид кривых. Вероятно, понижение объясняется изменением структуры ПВТз после их синтеза. Возможно, что сразу после первоначального тозилрования ПВС SO_3 -группы расположены симметрично в отношении соседних метиленовых групп, а $\text{C}-\text{O}$ - и $\text{S}-\text{C}$ -связи в энергетически невыгодном *транс*-положении [10]. Переход в более выгодную асимметричную гош-скошенную конформацию может быть одной из причин уменьшения поглощения. Сказывается, вероятно, и конформация углеродного скелета ПВТз. Строение скелета ПВС в кристаллическом виде зигзагообразное [7]; по-видимому, полимер первоначального тозилрования приобретает ту же форму, а при выдержке в реакционной смеси и в процессе тозилрования остаточных ОН-групп конформация скелета изменяется в менее симметричную.

Предположение о зигзагообразном скелете первоначального ПВТз позволяет сделать некоторые выводы о процессе тозилрования ПВС. Не только изотактические триады и более длинные цепочки, но и изотактические диады реагируют неполностью в первой стадии реакции: две тозилосигруппы рядом не помещаются. Остаточные ОН-группы этих диад при зигзагообразной структуре могут участвовать только в одной водородной связи с тозильным кислородом ($\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$), так что образуются жесткие группировки $-\text{CHOT}_3-\text{CH}_2-\text{CHON}-$ на базе тех же диад. Между такими группировками цепь подвижна, соответственно конформация скелета может легко изменяться, что ведет к быстрому тозилрованию остаточных ОН-групп. Однако (вероятно, при недостаточном количестве тозилирующего агента) изменение конформации может привести к образованию еще одной водородной связи и группировок $\text{S}=\text{O}\cdots\text{H}(\text{O})\cdots\text{O}=\text{S}$ на базе атактических триад [2]. Следовательно, в *DDL*- и *DDLL*-частях полимера могут появиться остаточные ОН-группы относительно низкой реакционной способности (рис. 2, спектры 3 и 4, полоса 3540 см^{-1}).

Представленные в таблице предполагаемые структуры отрезков полимерной цепи следует рассматривать как их преимущественные структуры, так как изменение тактичности вдоль цепи полимера, по всей вероятности, происходит плавно (но не исключена и другая возмож-

ность: существование длинных регулярных участков полимерной цепи с резкими изменениями тактичности между ними).

Автор выражает благодарность Л. Лахе за измерение ИК-спектров.

Выводы

1. В изучаемой реакции ПВС с *n*-ТзСl полимер реагирует в следующей последовательности тактически различных частей: синдиотактическая, атактическая и изотактическая.
2. Установлено образование ПВТз с остаточными ОН-группами при реакции атактической и изотактической частей ПВС с избытком *n*-ТзСl.
3. Цепь ПВС характеризуется отрезками весьма регулярной тактической структуры.
4. Сделано предположение, что ПВТз первоначального тозилрования сразу после их образования имеют зигзагообразный углеродный скелет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лайсаар С. *n*-Толуолсульфокислые эфиры поливинилового спирта. 1. Синтез. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1978, т. 27, № 4, с. 268—272.
2. Лайсаар С. *n*-Толуолсульфокислые эфиры поливинилового спирта. — 2. Связь кинетических показателей синтеза со структурой полимера. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, № 4, с. 266—271.
3. Lagache, M. Etude de quelques dérivés de l'alcool polyvinylique. — Ann. Chimie, 1956, v. 1, N 1, p. 5—52.
4. Rademacher, P., Wiegräbe, W., Lüttke, W. Die Infrarot-Spektren einiger *p*-Toluolsulfonyl-Verbindungen. — Chem. Berichte, 1967, Bd. 100, N 4, S. 1213—1229.
5. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М., 1977, с. 209—210.
6. Simon, A., Kriegsmann, H., Dutz, H. Schwingungsspektren von Alkyl-derivaten der Schwefligen Säure. IV. Die Raman- und IR-Spektren einiger Alkansulfonsäure-alkylester. — Chem. Berichte, 1956, Bd. 89, N 10, S. 2378—2384.
7. Finch, C. A. Polyvinyl Alcohol. New York, N. Y., 1973, p. 209—216, 430.
8. Nagai, E., Sagane, N. Poly(vinyl alcohol). V. Infrared spectra of poly(vinyl alcohol) and its partial acetate. — Chem. High Polymers (Japan), 1955, v. 12, p. 195—199 (цит. по Chem. Abstr., 1957, v. 51, 860).
9. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М., 1966.
10. Сендега Р. В., Процайло Т. А. Дипольные моменты, УФ- и ИК-спектры алкиловых и алкениловых эфиров замещенной бензолсульфокислоты. — Укр. Хим. Ж., 1978, т. 44, № 8, с. 844—851.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/II 1981

Salme LAISAAR

POLÜVINÜÜLALKOHOLI p-TOLUOOLSULFONAADID

3. Struktuur infrapunaste spektrite alusel

Artiklis on esitatud polüvinüülalkoholi (PVA) ja p-toluoolsulfoksüülidide vahelise reaktsiooni kinetiline võrrand ning erineva tosüleerimisastmega produktide infrapunased spektrid. PVA vastavate spektrijoonete (1144 ja 916 cm^{-1}) järkjärgulise kadumise põhjal on järeldatud, et esimesena reageerib polümeeri sündiotaktne, seejärel ataktne ja lõpuks isotaktne osa. Viimased kaks moodustavad mittetäielikult tosüleeritud produkte, nagu näitas molekulisisesest vesiniksidemega seotud OH-rühma ilmumine (neeldumisriba 3540 cm^{-1}). Neeldumise sõltuvus tosüleerimisastmest osutus mittelineaarseks. On järeldatud, et PVA-s esinevad erisuguse struktuuriga stereoregulaarsed lõigud, mis annavad reageerimisel erinevaid produkte. On tehtud katset määrata nende lõikude ehitust.

Salme LAISAAR

POLYVINYL p-TOLUENESULPHONATES

3. Structure determined by infrared spectra

The reaction of polyvinyl alcohol (PVA) with p-toluenesulphonyl chloride at $0 \pm 2^\circ$ has been studied. The order of disappearance of certain alcohol absorption bands (1144 , 916 cm^{-1}) indicates the following order in the reaction: syndiotactic-rich part of polymer, atactic part, and isotactic-rich part of polymer. The two latter form tosylates with hydrogen-bonded unreacted OH-groups (band at 3540 cm^{-1}).

Dependence of the absorbance on the substitution degree indicates formation of tosylates with different chemical structure and tacticity one after another. PVA has been concluded to have different sections with nearly regular structure. The structure is discussed.