

УДК 541.64:547.39

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ α -(N-АЦИЛАМИНО)-
АКРИЛОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПОЛИМЕРОВ

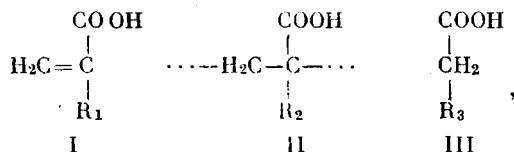
B. H. Толмачев, B. K. Юшко

Синтезированы и исследованы кислотные свойства (потенциометрическим методом) α -(N-ациламино)акриловых кислот, их полимеров и различных по структуре модельных соединений. Получены кривые титрования для поли- α -(N-ацетиламино)акриловой кислоты различной ионной силы. Кислотность полимерных кислот ниже, чем соответствующих модельных соединений и мономеров. Рассчитанные для низкомолекулярных веществ значения pK_a определенным образом зависят от природы заместителей и наличия двойной связи.

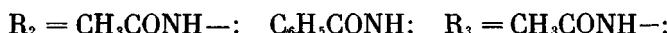
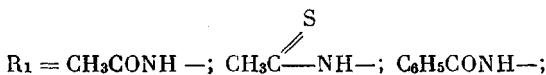
В работах [1–3] описаны методы синтеза ряда растворимых поли- α -(N-ациламино)акриловых кислот и некоторые их свойства. Было показано, что эти вещества представляют собой относительно сильные кислоты. Однако количественных определений авторы не проводили.

Ранее нами были также приведены некоторые данные по синтезу и изучению структуры этого типа полимеров методами ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования [4].

Настоящее сообщение посвящено исследованию кислотных свойств α -замещенных акриловой кислоты (I), полимеров на их основе (II) и модельных соединений и их производных (III)



где



Мономеры I – α -(N-ациламино)акриловые кислоты ($\text{Ac}=\text{CH}_3\text{CO}-; \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$) получены конденсацией двукратного избытка свежеперегнанной пировиноградной кислоты соответственно с ацет- и бензамидом в абсолютном бензоле, как указано в [1]. Синтез α -(N-тиоацетиламино)акриловой кислоты (не описанной в литературе) в аналогичных условиях приводит к получению маслообразного продукта, из которого после промывания эфиром и растворения в ацетоне осаждали α -(N-тиоацетиламино)-акриловую кислоту петролейным эфиром. После перекристаллизации из смеси метanol — ацетон (1:3) продукт имел т. пл. 145–146°.

Найдено, %: N 9,72, 9,85; S 21,8, 22,0. $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$. Вычислено, %: N 9,65; S 22,1.

Полимеры II получали радикальной полимеризацией мономеров I в ДМФ при 50–60° в атмосфере азота в присутствии перекиси бензоила по методике [2]. Полученные вещества осаждали из раствора эфиром, промывали спиртом и высушивали в вакууме.

Низкомолекулярные аналоги III — N-ациламиноуксусные кислоты — синтезировали ацилированием глицина соответствующими галоидангидридами по Шоттен — Бауману.

Потенциометрическое титрование 0,01 н. водных растворов указанных соединений проводили KOH с использованием стеклянного электрода по методу [5] при $25 \pm 0,5^\circ$. В качестве нуль-инструмента был использован pH-метр ЛПУ-0,1, соединенный с потенциометром ППТВ-1.

Кривые потенциометрического титрования некоторых из исследованных соединений приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, для мономеров I и модельных соединений III имеется одна четкая точка перегиба; соот-

Таблица 1

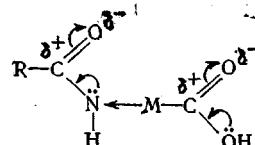
Константы кислотной ионизации

Соединение, №	Соединение	pK
1	COOH $\cdots -\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{NHCOCH}_3}{\text{—}}} \cdots$ COOH	$\text{pK}_{0,5}=6,34$; $\text{pK}_0 \sim 4,0$
2	$-\text{CH}_2-\overset{\text{C}}{\underset{\text{NHCOC}_6\text{H}_5}{\text{—}}}$	$\text{pK}_{0,5}=6,40$
3	CH_3COOH	$\text{pK}_a=4,76 *$
4	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{COOH}$	$3,64 \pm 0,02$; $3,67 **$
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$	$3,55 \pm 0,03$
6	$n\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{COOH}$	$4,77 \pm 0,06$
7	$n\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONHCH}_2\text{COOH}$	$3,50 \pm 0,03$
8	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NHCH}_2\text{COOH}$	$3,44 \pm 0,03$
9	$\text{HC}-\text{COOH}$ \parallel CH_2	$4,26 *$
10	$\text{CH}_3\text{CONH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{—}}}-\text{COOH}$	$3,24 \pm 0,03$
11	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{—}}}-\text{COOH}$	$3,56 \pm 0,05$
12	$\text{CH}_3\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_2}{\text{—}}}-\text{COOH}$	$3,84 \pm 0,06$

* Взято из [5]. ** Взято из [9].

ветствующая нейтрализации сильнокислотной функциональной группы. Расчет pK_a для этих соединений был проведен с учетом поправок на концентрацию ионов водорода [5] (табл. 1).

Соединения I, III являются относительно сильными кислотами в связи с возможностью электронных смещений по схеме:



где $M=-\text{CH}_2-$; $\text{H}_2\text{C}=\text{C}\swarrow$.

Поскольку эти соединения содержат вторичную амидную и карбоксильную группы, то они способны, в принципе, к диссоциации по связям N—H и O—H. Однако вследствие разной электроотрицательности атомов кисло-

рода и азота и способности к сопряжению диссоциация по этим связям должна отличаться, по-видимому, не менее, чем на 6—8 порядков. Действительно, например, величина $K_{\alpha NH}$ для ацетамида и сукциниамида равна $8 \cdot 10^{-16}$ и $3 \cdot 10^{-11}$ соответственно, а $K_{\alpha OH}$ соединений $R-\text{CH}_2\text{COOH}$ лежит в интервале $10^{-4}-10^{-5}$. Наши данные [4] по ИК-спектрам соединений I—III показывают наличие полос недиссоциированной карбоксильной группы в области $1740-1700 \text{ cm}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что исследованные соединения вследствие уменьшения основности атома азота в групп-

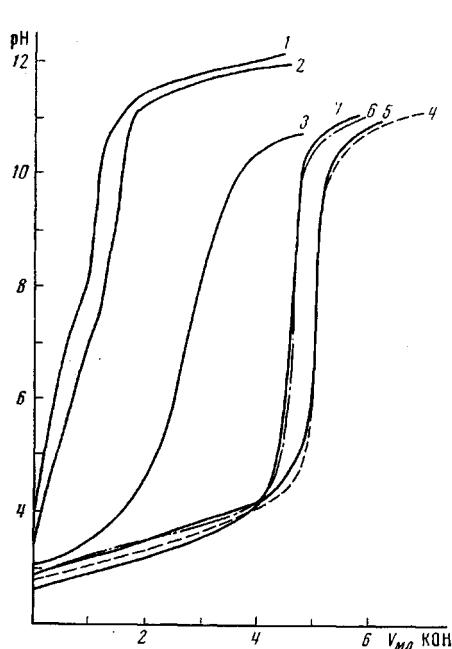


Рис. 1

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования:

1 — поли- α -(N-бензоиламино)-, 2 — поли- α -(N-ацетиламино)- и 3 — α -(N-тиоацетиламино)акриловой кислот; 4 — N-бензоиламино- и 5 — N-ацетиламиноуксусной кислот; 6 — α -(N-бензоилиамино)- и 7 — α -(N-ацетиламино)акриловых кислот

Рис. 2. Корреляционная зависимость $\lg K_a = f(\sigma^*)$ для соединений типа $R-\text{CH}_2\text{COOH}$: 1 — расчетные, 2 — лит. данные

пах RCONH не обладают биполярным характером. Все эти факты дают основание рассматривать соединения I—III как α -замещенные карбоновых кислот.

Сравнение кислотных свойств соединений 3, 4 и 9, 10 (табл. 1) показывает, что для мономеров I значения pK_a несколько меньше. Это связано с тем, что ненасыщенный α -углерод с sp^2 -гибридизацией обладает пониженной способностью отдавать электроны по сравнению с sp^3 -гибридизированными насыщенными атомами углерода [6].

Введение электроноакцепторного заместителя CH_3CONH ($\sigma_i=0,28$ [7]) в соединения I и III приводит к существенному увеличению констант кислотности (табл. 1). Аналогичное влияние на степень диссоциации групп COOH этих же соединений оказывают другие заместители типа RCONH, причем оно растет в ряду: $n\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH} \sim \text{H} < \text{CH}_3\text{CONH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{CONH} < n\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}$ в соответствии с увеличением электроноакцепторных свойств этих заместителей. На рис. 2 приведена корреляционная зависимость $\lg K_a = \rho \sigma^* + \lg K_0$ для соединений III (где σ^* — индукционные константы заместителей RCONH). Наряду с исследованными нами веществами рис. 2 содержит данные для ряда других замещенных карбоновых кислот [5]. Для заместителей CH_3CONH ,

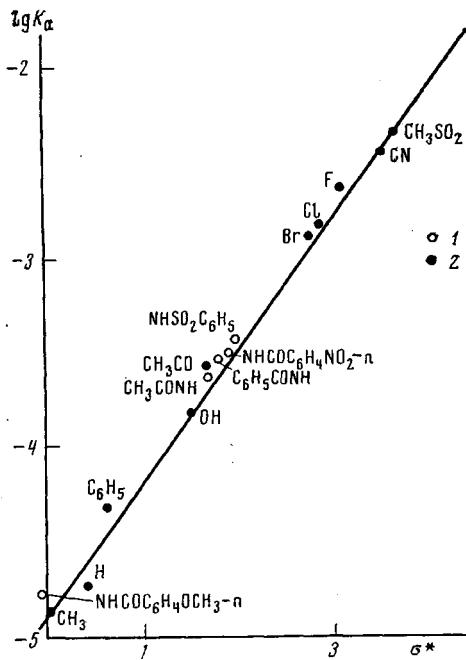
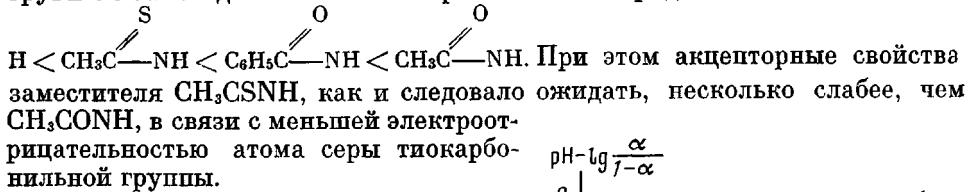


Рис. 2

$C_6H_5SO_2NH$ σ^* и σ_i были взяты из [7, 8], а для остальных рассчитаны по формуле $\sigma_i = -0,2512 pK_a + 1,186$ [9] и известному соотношению $\sigma^* = -6,23 \sigma_i$ [7]. Как видно из табл. 2, полученные нами значения σ^* и σ_i для заместителей CH_3CONH и $C_6H_5SO_2NH$ хорошо согласуются с имеющимися в литературе. Найденные значения pK_a для исследованной группы соединений удовлетворительно ложатся на корреляционную прямую, описываемую уравнением $lg K_a = 0,69 \sigma^* + 4,88$, $r = 0,993$.

Поскольку σ^* или σ_i отражают лишь индукционное взаимодействие между заместителем и реакционным центром, обнаружение такого типа корреляционной зависимости означает, что индукционный эффект заместителей $RCONH$ — основной структурный фактор, влияющий на кислотные свойства этих соединений.

Усиление кислотной функции ненасыщенных кислот (монаомеров) при введении акцепторных заместителей $RCONH$ хорошо видно при сравнении соединений 9 и 10–12 (табл. 1). Заместители по влиянию на диссоциацию групп $COOH$ соединений I можно расположить в ряд:



Кривые потенциометрического титрования полимеров (рис. 1) имеют несколько иной вид, чем для модельных соединений III и мономеров I. Так, начальное значение pH несколько выше, а скачок pH выражен менее четко. На основании этих кривых для полимеров II по уравнению Гендерсона — Гассельбаха [10]

$$pH = pK_{0,5} + n \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}, \quad (1)$$

где n — эмпирический коэффициент, α — степень диссоциации, были рассчитаны показатели констант кислотности $pK_{0,5}$, характеризующие кислотность карбоксильных групп при условии $\alpha = 0,5$. Как видно из рис. 1, величины $pK_{0,5}$ для полимеров значительно выше, чем pK_a для соответствующих низкомолекулярных аналогов. Учитывая условность найденных по (1) величин $pK_{0,5}$, были получены кривые титрования для поли- α -(N-ацетиламино)акриловой кислоты при различных ионных силах ($\mu = 0,05$ – $1,0$), создаваемых KCl . Исходя из известного уравнения [10],

$$pH = pK_o + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK_\alpha \quad (2)$$

(где pK_o — внутренняя константа диссоциации, ΔpK_α — член, учитывающий электростатические свойства полиэлектролита), были построены графики функции: $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = pK_o + \Delta pK(\alpha) = f(\alpha)$, приведенные на рис. 3.

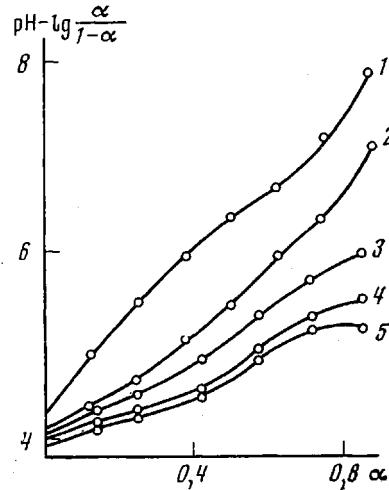


Рис. 3. Графики функции $pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} = f(\alpha)$ для поли- α -(N-ацетиламино)акриловой кислоты в присутствии различных количеств KCl ; $\mu \sim 0$ (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,5 (4), 1,0 (5)

Как видно, они значительно изменяются при увеличении μ от 0,05 до 1,0 и при $\alpha \rightarrow 0$, когда $\Delta pK_a \rightarrow 0$, сходятся к $pK_0 \sim 4,0$. Кривые, приведенные на рис. 3, имеют сходство с аналогичными кривыми для полиакриловой и полиглутаминовой кислот [10]. Большой начальный наклон кривых нейтрализации (рис. 1), как известно, связывают с возможностью образования водородных связей между близко расположенным карбоксильными группами в полимерной молекуле.

Величине pK_0 придают смысл константы диссоциации единичной функциональной группы в макромолекуле [10], аналогичной константе диссоциации низкомолекулярной кислоты. Сопоставление значений pK_0

Таблица 2

Индукционные константы заместителей RCONH

Заместитель	σ_I	σ^*
CH ₃ CONH-	0,27; 0,28 [7]	1,68
C ₆ H ₅ CONH-	0,29	1,80
n-NO ₂ -C ₆ H ₄ CONH-	0,30	1,87
n-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CONH-	-0,012	-0,07
C ₆ H ₅ SO ₂ NH	0,32; 0,32 [7]	1,99

и pK_a для веществ 1,4 и 10 (табл. 1) показывает, что полимерная кислота имеет несколько большее значение pK , т. е. ее кислотность ниже, чем для низкомолекулярного аналога 4 и мономера 10 (табл. 1). Интересно, что найденная величина $pK_0 \sim 4,0$ близка к pK_0 3,75 для группы α -COOH полипептидной цепи [11].

Следует в заключение отметить, что ослабление силы поликислоты не столь значительно и значение pK_0 близко к значению pK_a , т. е. изменение свободной энергии при акте отрыва протона от карбоксильной группы в полимере примерно такое же, как и у низкомолекулярного аналога. Вместе с тем общее изменение свободной энергии при нейтрализации поликислоты (с учетом электростатического вклада) значительно выше и, например, при $\alpha=0,5$ характеризуется величиной $pK_{0,5}$ 6,34.

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
17 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Кильдишева, Л. П. Ростейкене, И. Л. Кнунянц, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1955, 260.
2. С. С. Иванов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., 3, 243, 1961.
3. Л. П. Гаврюченкова, С. С. Иванов, М. М. Котон, Высокомолек. соед., A14, 156, 1972.
4. В. К. Юшко, В. И. Гниденко, З. А. Лузовая. Сб. Синтез и физикохимия полимеров, вып. 16, «Наукова думка», Киев, 1974.
5. А. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 32.
6. П. Сайкс, Механизмы реакций в органической химии, Изд. 2-е, «Химия», 1973.
7. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1966.
8. R. W. Taft, J. C. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5343, 1959.
9. M. Charlton, J. Organ. Chem., 29, 1222, 1964.
10. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
11. C. Tanford, J. D. Hauenstein, J. Amer. Chem. Soc., 78, 5287, 1956.