

УДК 541.64:543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОТОНИРОВАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ НА
ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
ДИЭТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА И ЕГО СОЛЕЙ
МЕТОДОМ ЯМР ^1H И ^{13}C**

***Журавлева И. Л., Бунэ Е. В., Богачев Ю. С.,
Шапелько Н. Н., Шейнкер А. П., Абкин А. Д.***

Изучены ЯМР спектры ^1H и ^{13}C диэтиламиноэтилметакрилата и его уксуснокислой и солянокислой солей в различных растворителях, полученные данные сопоставлены со скоростями полимеризации этих соединений в тех же растворителях. На основании данных об изменениях химических сдвигов был сделан вывод о том, что образование водородной связи между группой $\text{C}=\text{O}$ мономера и растворителем и эффект протонирования приводят к уменьшению электронной плотности на атомах водорода и углерода группы $\text{CH}_2=$ у двойной связи в мономере. В результате, по-видимому, повышается скорость взаимодействия мономера с радикалом в силу нуклеофильных свойств алкильных радикалов, что и объясняет рост скорости полимеризации исследованных мономеров при добавлении воды к органическому растворителю, а также в водных растворах.

Одна из актуальных задач полимерной химии — изучение механизма влияния среды на скорость радикальной полимеризации. Ранее было показано, что скорость полимеризации диэтиламиноэтилметакрилата (ДЭ) и его солей резко возрастает при переходе от органических растворителей к водным растворам [1—3]. Было показано, что при взаимодействии мономера с растворителем образуется H -комплекс и скорость полимеризации коррелирует с положением частоты группы $\text{C}=\text{O}$ мономера в ИК-спектрах, а также со степенью ионизации мономера в различных растворителях [3].

Для изучения влияния образования H -комплекса между группой $\text{C}=\text{O}$ мономера и растворителем и степени ионизации мономера на электронную структуру мономера, в том числе группы $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$, ответственной за полимеризационный процесс, мы использовали метод спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C . Метод ЯМР на разных ядрах может дать достаточно полную информацию о структуре молекулы в различных средах, поскольку он позволяет изучить поведение каждой функциональной группы молекулы в отдельности. Нами были изучены ЯМР спектры ^1H и ^{13}C ДЭ и его уксуснокислой и солянокислой солей ($\text{D}\text{Э}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$ и $\text{D}\text{Э}\cdot\text{HCl}$) в различных растворителях и полученные данные сопоставлены со скоростями полимеризации этих соединений в тех же растворителях. В качестве растворителей были выбраны CCl_4 , диоксан, ацетон, а также растворители, способные к образованию водородной связи: хлороформ, метанол, вода.

Методика проведения полимеризации приведена в работе [4]. Мономеры и растворители для проведения кинетических и спектральных измерений готовили следующим образом: ДЭ выдерживали над окисью алюминия и дважды перегоняли в вакууме при 86 град/9 мм рт. ст., n_D^{20} 1,4440; ДЭ·HCl перекристаллизовывали из ацетона, т. пл. 102°; хлороформ сушили пятиокисью фосфора, остальные растворители — гидридом кальция, после чего перегоняли.

Спектры ЯМР ^{13}C записаны на спектрометре «Bruker MX-90» (90 МГц) в Фурье-режиме с широкополосной развязкой от спин-спинового взаимодействия с протонами. Спектры ЯМР ^1H записаны на спектрометре «Тесла В3437» с частотой 100 МГц. Все спектры сняты при 30°. Отнесение сигналов сделано на основании закономерностей расположения хим. сдвигов ядер ^{13}C и ^1H различных функциональ-

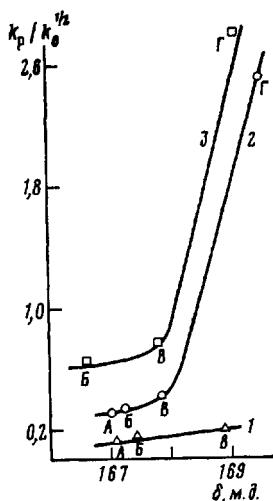


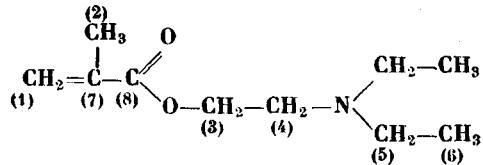
Рис. 1. Корреляция между скоростью полимеризации и хим. сдвигами ^{13}C группы $\text{C}=\text{O}$ в ДЭ (1), ДЭ- CH_3COOH (2) и ДЭ- HCl (3). А — диоксан, Б — хлороформ, В — метанол, Г — вода

ных групп. Внутренним стандартом служил гексаметилдисилоксан (ГМДС). Для пересчета хим. сдвигов к стандартной шкале относительно триметилсила (ТМС) к измеренным величинам хим. сдвигов углерода и протона прибавляли соответственно 1,95 и 0,06 м.д.

Как видно из таблицы, в спектрах ПМР ДЭ сигналы протонов всех функциональных групп во всех изученных нами растворителях не меняются, за исключением слабого изменения хим. сдвига протонов CH_2 -группы при переходе от CCl_4 к CD_3OD . В спектрах ЯМР ^{13}C ДЭ наблюдается заметное смещение линий атомов углерода групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}_2=$ в слабое поле при переходе от CCl_4 к CD_3OD , в то время как хим. сдвиги углеродных атомов других групп почти не изменяются. Известно, что между хим. сдвигами ^{13}C и ^1H и распределением электронной плотности в молекуле существует определенная корреляция [5, 6]. Наблюдаемое смещение линий атомов групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}_2=$ в слабое поле при переходе от CCl_4 к CD_3OD свидетельствует о некотором понижении электронной плотности на атомах углерода $\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}_2=$. Поскольку хим. сдвиги атомов углерода чрезвычайно чувствительны к природе растворителей, особенно таких, которые способны к образованию водородной связи с кислородом карбонильной группы, можно сделать вывод о том, что наблюдаемые нами смещения хим. сдвигов атомов углерода групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{CH}_2=$ обусловлены образованием группой $\text{C}=\text{O}$ водородной связи с молекулами растворителя. Следует отметить, что при полимеризации ДЭ в исследованных растворителях влияние образования группой $\text{C}=\text{O}$ водородной связи с молекулами растворителя на скорость процесса невелико (рис. 1).

Из анализа данных таблицы можно также сделать вывод о степени протонирования исследуемых мономеров в различных растворителях. Так, величина хим. сдвига протонов CH_3 группы шестого углеродного атома для молекул ДЭ во всех изученных растворителях постоянна и составляет 1,03–1,05 м.д., что соответствует полностью непротонированной форме эфира в этих растворителях [1, 7]. Этот вывод подтверждается и данными по хим. сдвигам ядра углерода 6 (таблица). Как видно из таблицы, ДЭ в ДЭ- HCl во всех изученных растворителях существует полностью в протонированной форме. При протонировании сигналы протонов всех групп смещаются в слабое поле по сравнению с сигналами ДЭ, причем наибольшее смещение наблюдается у групп, соседних с атомом азота (рис. 2) [7, 8]. В спектрах ДЭ- HCl во всех указанных выше органических растворителях наблюдается расщепление сигналов групп CH_2 за счет спин-спинового взаимодействия $I(\text{CH}_2-\text{NH}^+)=5$ Гц, что согласуется с литературными данными [7]. Кроме того, в области 12–13 м.д. наблюдается сигнал протона NH^+ , который уширен за счет квадрупольного момента атома азота. Отметим, что при переходе от ацетона к D_2O (таблица) наиболее сильно меняются хим. сдвиги протонов группы $\text{CH}_2=$, причем изменение хим. сдвига одного из протонов (более сильнопольного) в 2 раза

Хим. сдвиги протонов и ядер углерода ^{13}C ДЭ, ДЭ·HCl и ДЭ·CH₃COOH в различных растворителях



Мономер	Раство- ритель	Хим. сдвиги протонов, м.д.						Хим. сдвиги ядер углерода, м.д.							
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6		
ДЭ	CCl ₄	6,09; 5,54	1,97	4,47	2,71	2,64	1,03	124,3	18,3	62,8	51,5	47,8	12,5	137,7	165,9
	DO	6,05; 5,55	1,87	4,25	2,90	2,72	1,05	125,0	18,4	63,6	51,9	48,1	12,5	137,5	167,1
	CDCl ₃	6,09; 5,55	1,94	4,21	2,75	2,59	1,03	125,4	18,4	63,4	51,2	48,0	12,3	136,4	167,5
	CD ₃ OD	6,08; 5,61	1,93	4,24	2,75	2,61	1,05	126,0	18,4	63,7	51,2	48,6	11,9	137,7	168,9
ДЭ·HCl	Ацетон	6,15; 5,66	- *	4,67	3,53	3,30	1,39	126,7	18,4	60,5	50,3	48,0	8,9	136,7	167,0
	CDCl ₃	6,16; 5,65	1,95	4,70	3,48	3,30	1,45	127,1	18,4	59,0	49,9	47,7	8,9	135,4	166,6
	CD ₃ OD	6,19; 5,71	1,97	4,58	3,59	3,36	1,39	127,3	18,4	60,2	51,5	49,4	9,3	136,9	167,8
	D ₂ O	6,27; 5,87	2,04	4,57	3,67	3,41	1,41	128,7	18,4	60,3	51,1	49,3	9,4	136,0	169,1
ДЭ·CH ₃ COOH	DO	6,05; 5,55	1,88	4,25	2,89	2,73	1,06	125,4	18,3	62,2	50,7	47,4	11,0	137,3	167,0
	CDCl ₃	6,10; 5,58	1,97	4,36	3,01	2,83	1,14	125,8	18,4	61,6	50,2	47,0	10,6	136,3	167,2
	CD ₃ OD	6,13; 5,65	1,94	4,44	3,30	3,09	1,25	126,8	18,4	61,0	51,0	48,3	9,6	137,1	167,8
	YK**	6,12; 5,65	- *	4,52	3,55	3,34	1,31	127,2	18,2	59,9	51,1	48,7	8,8	136,6	167,6
	D ₂ O	6,28; 5,90	2,02	4,64	3,69	3,43	1,42	128,8	18,4	60,9	51,1	49,1	9,1	136,1	169,5

* Хим. сдвиг протонов группы CH₃ совпадает с сигналом протонов растворителя.

** УК — уксусная кислота.

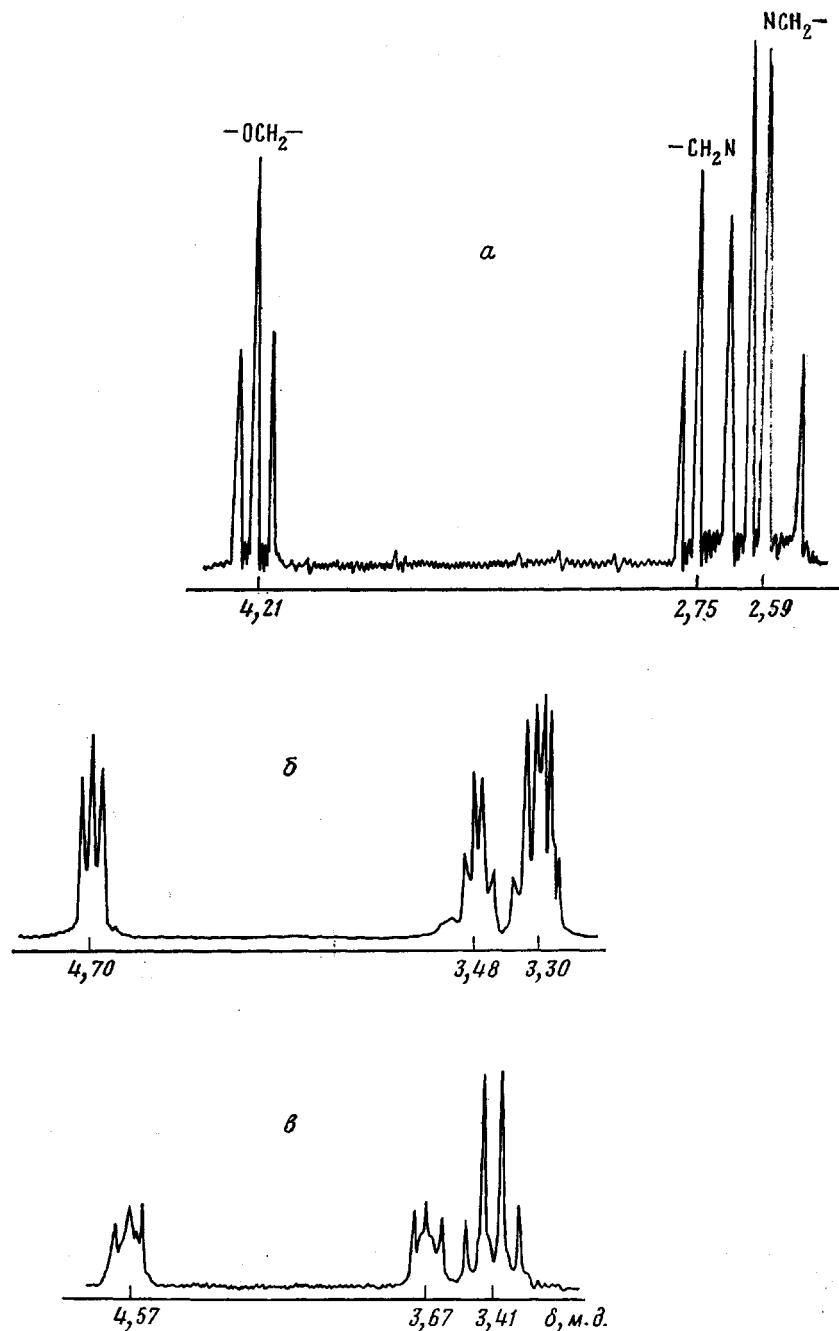


Рис. 2. Спектры ПМР ДЭ в CDCl_3 (α), ДЭ·HCl в CDCl_3 (β) и ДЭ·HCl в D_2O (γ)

превышает изменение хим. сдвига другого. Следует подчеркнуть, что хим. сдвиги протонов CH_3 в этильной группе (таблица) при этом не меняются.

В отличие от других растворителей в водных растворах ДЭ·HCl исчезает спин-спиновое взаимодействие I ($\text{CH}_2 - \text{NH}^+$), что связано с межмолекулярным обменом протона группы NH^+ с протонами воды. Поскольку при этом все хим. сдвиги характерны для протонированной формы, можно сделать вывод о том, что в водных растворах солянокислая соль находится в виде свободных ионов, сольватированных растворителем, в то время как в органических растворителях эта соль существует в виде контактной ионной пары с сильной водородной связью $\text{NH}^+ \dots \text{Cl}^-$, что согласуется с результатами изучения солянокислых солей аминоэфиров в CDCl_3 [8].

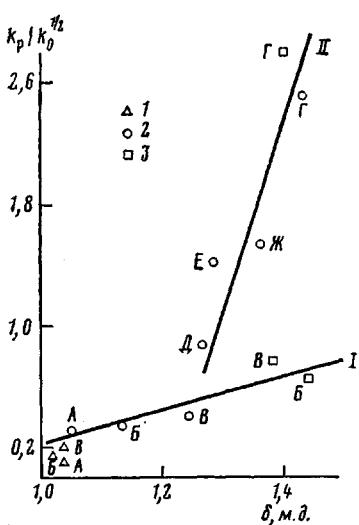


Рис. 3

Рис. 3. Корреляция между скоростью полимеризации и хим. сдвигами ^1H группы CH_3 в ДЭ (1), ДЭ· CH_3COOH (2) и ДЭ· HCl (3) в органических растворителях (I) и в смесях дioxан - вода и в воде (II). Здесь и на рис. 4: А - дioxан, Б - хлороформ, В - метанол, Г - вода, Д - дioxан : вода = 70 : 30, Е - дioxан : вода = 50 : 50, Ж - дioxан : вода = 30 : 70 об. %

Рис. 4. Корреляция между скоростью полимеризации и хим. сдвигами ^{13}C (а) и ^1H (б) группы CH_2 в ДЭ (1), ДЭ· CH_3COOH (2) и ДЭ· HCl (3)

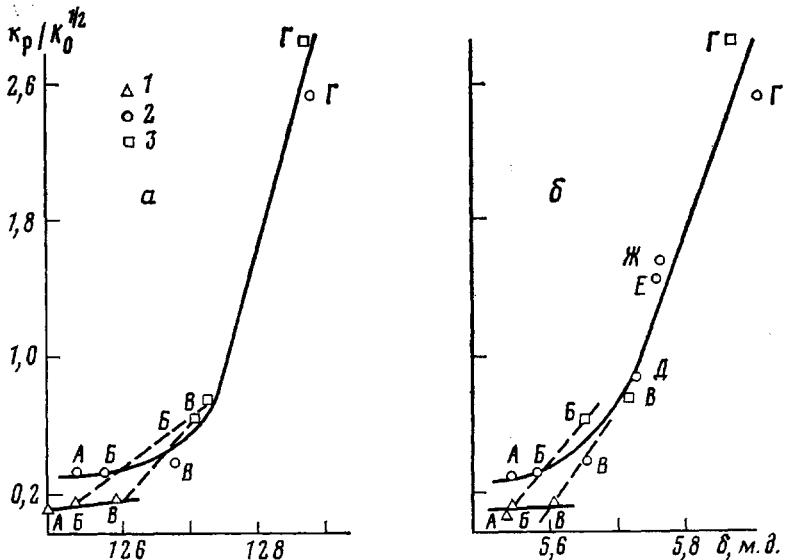


Рис. 4

В спектрах ^{13}C переход непротонированной формы ДЭ к протонированной в ДЭ· HCl отразился в наибольшей степени на хим. сдвигах CH_3 в этильной группе и OCH_2 -группы. Наблюдаемые хим. сдвиги CH_3 в этильной группе характерны для протонированной формы [7]. Однако наибольший интерес представляет изменение хим. сдвигов групп C=O и CH_2 при переходе от ацетона к воде. Эти изменения равны $\delta^c(\text{CO})=2,1$ м.д. и $\delta^c(\text{CH}_2)=2,0$ м.д. соответственно. Чем больше сдвиг $\delta^c(\text{CO})$, тем более сильная водородная связь образуется с группой C=O ДЭ· HCl . Это относится и к указанным выше хим. сдвигам протонов CH_2 -группы. Обращает на себя внимание тот факт, что протонирование эфира HCl приводит к резкому возрастанию скорости полимеризации (рис. 3).

Для ДЭ· CH_3COOH доля протонированной формы ДЭ возрастает в ряду растворителей дioxан, хлороформ, метанол, уксусная кислота, о чем свидетельствуют характерные изменения хим. сдвигов δ^H и δ^c фрагмента CH_3 этильной группы и группы COO^- уксусной кислоты. В уксусной кислоте эфир полностью протонирован.

В водном растворе ДЭ· CH_3COOH ДЭ также полностью протонирован, а значение $\delta^c(\text{COO}^-)$ кислоты характерно для свободных ионов [5]. Сле-

дует отметить, что все хим. сдвиги δ^H и δ^C ДЭ·CH₃COOH и ДЭ·HCl очень близки в водных растворах.

Увеличение хим. сдвигов протонов δ^H (CH₃) в этильной группе при увеличении содержания воды в диоксановом растворе ДЭ·CH₃COOH свидетельствует о возрастании протонированной формы и увеличении доли свободных ионов. При этом наблюдается и рост скорости полимеризации (рис. 3).

Обращает на себя внимание сильное отличие хим. сдвигов δ^C (CO) и δ^C (CH₂=) в водных растворах ДЭ·HCl и ДЭ·CH₃COOH по сравнению с другими растворителями. Поскольку в более кислом растворителе — уксусной кислоте эти хим. сдвиги мало отличаются от таковых в других растворителях, то этот эффект не может быть связан с образованием водородной связи с молекулами воды. По-видимому, в водных растворах образуется водородная связь между NH⁺ и группой C=O в свободных ионах.

Образование водородной связи и эффект протонирования приводят к уменьшению электронной плотности на протонах и ядрах углерода группы CH₂= в мономере, о чем свидетельствует увеличение хим. сдвига протона и углерода CH₂-группы при переходе от растворов мономеров в диоксане к водным растворам (таблица). По данным работы [9], для метилакрилата — мономера, близкого по строению к метилметакрилату и его производным, распределение полных атомов зарядов таково, что на CH₂-группе имеется положительный заряд. Изменение электронной плотности на CH₂-группе, т. е. увеличение поляризации двойной связи мономера должно, по-видимому, приводить к изменению скорости полимеризации при переходе от одного растворителя к другому. Действительно, из рис. 4, на котором представлена зависимость величины $k_p/k_o^{1/2}$ для ДЭ, ДЭ·CH₃COOH и ДЭ·HCl в различных растворителях от величины хим. сдвига группы CH₂ на ¹H и ¹³C, видно, что существует корреляция между скоростью полимеризации и величиной хим. сдвига винильной группы.

Особенно сильный рост скорости наблюдается при образовании свободных ионов. Об этом говорят полученные нами данные при сопоставлении скоростей полимеризации с хим. сдвигами протонов CH₃-группы в этильной группе у азота, характеризующих протонирование исследуемых мономеров (рис. 3).

В органических растворителях, где при протонировании образуются в основном только контактные ионные пары, скорость увеличивается с ростом степени протонирования сравнительно мало (рис. 3, кривая I). По мере увеличения содержания воды в водо-диоксановых смесях и при переходе к воде, т. е. с ростом доли свободных ионов, наблюдается резкое увеличение скорости полимеризации (рис. 3, кривая II). Установленные различные корреляционные зависимости между скоростью полимеризации и спектральными параметрами ЯМР для молекулярной и ионной формы мономера позволяют определять скорость полимеризации, соответствующую данной структуре мономера.

Можно предположить, что при образовании свободных ионов появляется возможность образования вместо водородных связей с растворителем внутримолекулярных водородных связей между карбонильной группой и группой NH⁺, о чем говорилось выше. Это приводит к дальнейшей поляризации молекулы мономера и уменьшению электронной плотности на группе CH₂ у двойной связи мономера. По-видимому, в результате повышается скорость взаимодействия мономера с радикалом в силу нуклеофильных свойств алкильных радикалов [10].

В случае амидов, например N-винилпирролидона, для которого характерно образование прочных водородных связей группы C=O N-винилпирролидона с протоном воды, также наблюдается сильное смещение в водных растворах хим. сдвига группы CH₂= в слабое поле и резкое увеличение скорости полимеризации [11].

Возможно, в изменение скорости при переходе от органических растворителей к воде некоторый вклад вносит изменение конформации молекул мономера и макрорадикалов из-за различной степени их ионизации в разных растворителях [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскаров М. А., Мухитдинова Н. А., Назаров А. Полимеризация аминоалкилакрилатов. Ташкент: Фан, 1977. 176 с.
2. Мартыненко А. И., Рузиев Р., Нечаева А. В., Джалилов А. Т., Топчиеев Д. А., Кабанов В. А. Узб. хим. ж., 1979, № 2, с. 59.
3. Бунэ Е. В., Шейнкер А. П., Изюмников А. Л., Рогожкина Е. Д., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 93.
4. Бунэ Е. В., Шейнкер А. П., Козлова Н. В., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 8, с. 1841.
5. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода ^{13}C для химико-органиков. М.: Мир, 1975. 295 с.
6. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М.: Мир, 1968, т. 1. 630 с.
7. Самойленко А. А., Серебрянская А. И., Богачев Ю. С., Шапет'ко Н. Н., Шатенштейн А. И. Журн. общ. химии, 1979, т. 49, № 6, с. 1339.
8. Яблонский О. П., Лапука Л. Ф., Богатиков С. В., Черкасова Е. М., Унковский Б. В. Журн. орган. химии, 1973, т. 9, с. 433.
9. Эйзнер Ю. Е., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакции полимеризации. Л., Наука, 1976, с. 65.
10. Реакционная способность, механизмы реакций и структура в химии полимеров/Под ред. Дженнингса А., Ледвиса А. М.: Мир, 1977, с. 43.
11. Кирш Ю. Э., Кокорин А. И., Карапутадзе Т. М., Казарин Л. А. Высокомолек. соед. Б., 1981, т. 23, № 6, с. 444.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8.VII.1983

^1H AND ^{13}C NMR STUDY OF INFLUENCE OF PROTONATION AND FORMATION OF THE INTERMOLECULAR HYDROGEN BOND ON POLYMERIZATION OF DIETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE AND ITS SALTS

Zhuravleva I. L., Bune Ye. V., Bogachev Yu. S., Shapet'ko N. N.,
Sheinker A. P., Abkin A. D.

Summary

^1H and ^{13}C NMR spectra of diethylaminoethyl methacrylate and its acetic- and hydrochloric-acid salts in various solvents have been studied and data obtained have been compared with the rates of polymerization of these compounds in the same solvents. The change of chemical shifts permits to conclude that the formation of the hydrogen bond between C=O group of the monomer and a solvent and protonation effect result in decrease of electrons density on hydrogen and carbon atoms of CH₂-group near the double bond in the monomer. As a result the rate of interaction of the monomer with the radical is apparently enhanced because of nucleophilic properties of alkyl radicals. Therefore the rate of polymerization of monomers under study is increased at addition of water to the organic solvent and in aqueous solutions.