

УДК 541(64+183.12):547.39

**ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
НА РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТЬ АКРИЛОВОЙ
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ В РАДИКАЛЬНОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

*Макушка Р. Ю., Баерас Г. И., Шулскус Ю. К.,
Болотин А. Б., Роганова З. А., Смолянский А. Л.*

На основе ИК-спектров и температур замерзания смесей проведено сравнение комплексования акриловой и метакриловой кислот в растворах ДМСО – H_2O . Взаимодействие кислот с ДМСО протекает практически одинаково, а с водой более активно комплексует акриловая кислота. Реакционная способность метакриловой кислоты в различных комплексах оценена по перераспределению электронной плотности (расчетано методом ППДП/2) в молекулах и радикалах кислоты при комплексовании. Уменьшение полимеризационной активности акриловых кислот в сильноэлектронодонорных средах связано с двумя параллельными процессами: образованием Н-комплексов между молекулами кислот и растворителем и π-комплексов между растущими макрорадикалами и растворителем.

Известно, что реакционная среда сильно влияет на полимеризационную активность акриловой (АК) и метакриловой кислоты (МАК). Было установлено [1], что зависимость скорости полимеризации кислот в водных растворах от pH среды обусловлена диссоциацией мономеров, электростатическим взаимодействием и связыванием ионов. В органических растворителях изменение активности АК и МАК коррелирует с меняющейся автоассоциацией кислот [2, 3]. Уменьшение реакционноспособности кислот в сильноэлектронодонорных средах, по-видимому, обусловлено образованием Н-комплексов, включающих мономер и растворитель [4–7], или, по мнению других авторов [8, 9], π-комплексов между растущими макрорадикалами и растворителем. Однако до сих пор механизм влияния растворителей различной электронодонорной способности на полимеризационную активность непредельных кислот остается пока недостаточно изученным.

В предыдущей работе [10] было исследовано комплексообразование АК в реакционной смеси ДМСО – H_2O и возможная его роль при сополимеризации. В данной работе предпринята попытка сравнить комплексование АК и МАК в этом же растворителе и на основе перераспределения электронной плотности в закомплексованных радикалах и мономерах показать наиболее вероятные причины изменения реакционноспособности кислот в различных средах.

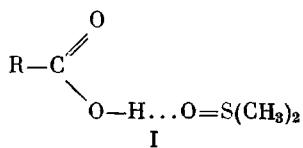
АК и МАК очищали вымораживанием и дважды перегоняли над медной стружкой. Отбирали следующие фракции: АК – т. кип. 314–315 K / 1,60 кПа, n_D^{20} 1,4224; МАК – т. кип. 328–329 K / 0,93 кПа, n_D^{20} 1,4316. ДМСО высушивали над CaCl_2 и перегоняли в вакууме, т. кип. 335–336 K / 0,67 кПа, n_D^{20} 1,4783.

Комплексообразование в реакционных системах оценивали спектрометрически, а также по температурам замерзания смесей мономеров и растворителей. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

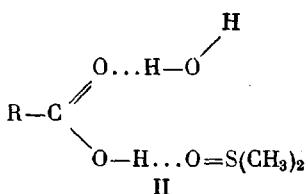
Квантовохимические параметры, характеризующие свободные и входящие в комплексы с ДМСО и водой молекулы и радикалы мономеров, рассчитывали методом ППДП/2 по программе [11] на ЭВМ.

Комплексообразование МАК в растворах ДМСО – H_2O изучали по изменению кажущегося коэффициента поглощения полосы С von комплексов

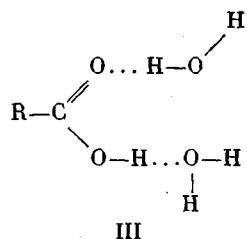
МАК – ДМСО при 1900 см^{-1} в зависимости от концентрации кислоты (рис. 1) аналогично тому, как это сделано для АК в работе [10]. В растворе в ДМСО молекулы кислоты при небольшом ее содержании практически все связаны Н-связью с растворителем



Только в более концентрированных растворах некоторая часть молекул МАК входит в автоассоциаты (димеры). Так, при концентрации МАК 25 вес.% количество кислоты, связанной в димеры, не превышает 10%. При введении в растворитель воды, Н-комpleксы I заменяются комплексами



и далее



а также, возможно, более сложными ассоциатами с цепочками молекул воды.

Расчеты по методике [10] количества димеров в растворах в ДМСО и Н-комплексов II и III в растворах в ДМСО – H_2O при определенных

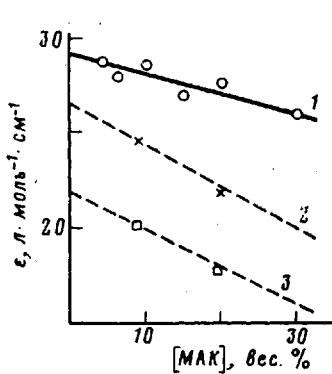


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость кажущегося коэффициента поглощения ϵ полосы С. von комплексы МАК – ДМСО при 1900 см^{-1} от концентрации МАК. ДМСО : H_2O , вес.%: 1 – 100 : 0, 2 – 90 : 10, 3 – 74 : 26

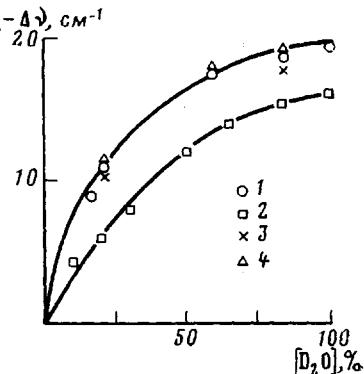


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость смещения $\Delta\nu$ полосы $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ кислот к низким частотам при увеличении содержания D_2O в смеси ДМСО – D_2O : 1 – 2% АК при 298 К, 2 – 2% МАК при 298 К, 3 – 2% АК при 343 К, 4 – 25% АК при 298 К

концентрациях кислоты показали, что взаимодействие по OH-группе АК и МАК с компонентами растворителя протекает практически одинаково.

При значительном избытке воды в составе растворителя по полосе ν_{OH} 1900 cm^{-1} не удается обнаружить комплексы кислота – ДМСО, поскольку их мало, а использовать толстые слои нельзя из-за сильного поглощения H_2O . Поэтому для исследования комплексования кислот в смеси ДМСО – H_2O при избытке воды мы изучили влияние состава растворителя на частоту $\nu_{\text{C=O}}$ АК и МАК. Полоса $\nu_{\text{C=O}}$ в спектрах растворов кислот в ДМСО имеет наибольшее значение (1716 для АК и 1704 cm^{-1} для МАК). При добавлении воды (D_2O), полоса $\nu_{\text{C=O}}$ смещается к низким частотам (рис. 2) благодаря образованию тримеров II, III и более сложных комплексов. В спектрах кислот в D_2O частота $\nu_{\text{C=O}}$ имеет наименьшее значение (1696 для АК и 1698 cm^{-1} для МАК).

Величина низкочастотного сдвига полосы $\nu_{\text{C=O}}$, несомненно, является мерой воздействия Н-связей на молекулу кислоты. Частота $\nu_{\text{C=O}}$ кислоты всегда уменьшается при образовании Н-связи не только по карбонильной, но и по гидроксильной группам. Поскольку все Н-связи в комплексах кислоты : вода = 1 : 2, 1 : 3 и т. д. усиливают друг друга, наименьшее значение $\nu_{\text{C=O}}$ в D_2O можно объяснить их взаимодействием с цепочечными ассоциатами воды. Небольшие добавки ДМСО, молекулы которого, по-видимому, разрушают ассоциаты воды и приводят к ослаблению Н-связей ее с кислотой, способствуют сдвигу полосы $\nu_{\text{C=O}}$ к высоким частотам.

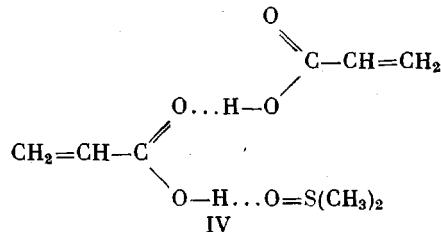
При малом содержании воды в смеси ДМСО – H_2O по соотношению $\Delta\nu/\Delta\nu_{\text{макс}}$ можно оценить количество молекул кислоты, связанных в Н-комплексы II ($\Delta\nu_{\text{макс}} = \nu_{\text{C=O DMCO}} - \nu_{\text{C=O D}_2\text{O}}$; $\Delta\nu = \nu_{\text{C=O DMCO+D}_2\text{O}} - \nu_{\text{C=O DMCO}}$). При большом избытке воды ДМСО непосредственно с кислотой практически не взаимодействует.

Сравнение смещения $\Delta\nu$ полосы $\nu_{\text{C=O}}$ кислот к низким частотам при увеличении содержания D_2O в смеси ДМСО – D_2O показывает (рис. 2), что МАК с водой взаимодействует менее активно (во всяком случае, по карбонильной группе).

Надо отметить, что температура раствора мало влияет на комплексообразование кислот (рис. 2). Так, сдвиги полосы $\nu_{\text{C=O}}$ АК, наблюдаемые в растворах ДМСО – D_2O при 298 и 343 К, практически одинаковы. Увеличение концентрации кислоты в растворе от 2 до 25% тоже не меняет картины. Таким образом, и в условиях полимеризации в растворах ДМСО – H_2O комплексообразование АК и МАК должно мало отличаться от описанного.

Известно, что образование Н-связей понижает температуры кипения и замерзания растворов [12]. Зависимость температуры замерзания от состава изученных нами смесей носит экстремальный характер (рис. 3, 4). Можно предположить, что выраженные минимумы на кривых примерно соответствуют составу Н-комплексов.

Взаимодействие ДМСО с АК происходит более сложно, чем с МАК (рис. 3). Кроме комплекса АК : ДМСО = 1 : 1 в системе, где ДМСО составляет 33–48 мол. %, появляются комплексы АК : ДМСО = 2 : 1.



Образование подобных комплексов МАК : ДМСО = 2 : 1, по-видимому, не происходит из-за стерических препятствий, создаваемых CH_3 -группами кислот. Из сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 3, a) можно предположить также, что ДМСО с МАК взаимодействует сильней, чем с АК.

Измерения температур замерзания подтверждают, что АК взаимодействует с цепочками молекул воды, т. е. наибольшей стабильности Н-комп-

лекса отвечает состав АК : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 3$ (рис. 3, б, кривая 1). Надо отметить, что для смеси, в которой H_2O составляет 50–85 мол. %, свойственны две температуры кристаллизации. Это связано, по-видимому, с раздельным замерзанием наиболее стабильного и остальных Н-комплексов.

Иначе происходит взаимодействие H_2O и МАК (рис. 3, б, кривая 2). В области состава смеси с преобладающим количеством (67–93 мол. %)

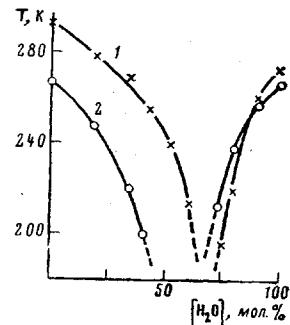
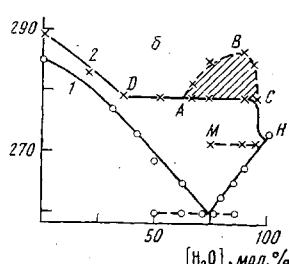
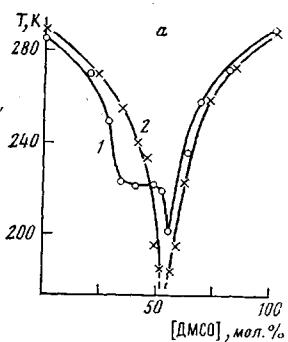


Рис. 3. Температура замерзания смесей кислота – ДМСО (а) и кислота – вода (б): 1 – АК, 2 – МАК

Рис. 4. Температура замерзания смесей: 1 – ДМСО – H_2O , 2 – 25 вес. % АК в ДМСО – H_2O

воды из-за гидрофобного эффекта метильных групп кислоты система расщепляется на две фазы (рис. 3, б, зона ABC). При понижении температуры раздельно кристаллизуется раствор воды в МАК (линия AC) и раствор МАК в воде (линия MH). Линия DC отвечает, по-видимому, замерзанию комплексов МАК – H_2O различного состава. Более сильное воздействие цепочек воды на МАК при комплексовании (понижение температур замерзания) в этом случае ограничено стерическими и гидрофобными эффектами CH_3 -групп.

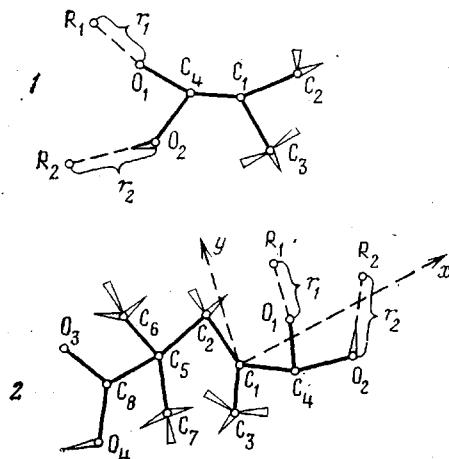
Изучение комплексообразования кислот в растворах ДМСО – H_2O по температурам замерзания осложнено тем, что смеси кристаллизуются при очень низких температурах (рис. 4). Очевидно, что введение в смесь АК усиливает Н-связи; при этом в составе наиболее стабильных комплексов количество молекул ДМСО и H_2O примерно одинаково.

Особенно сильно выраженная тенденция к комплексообразованию, несомненно, вносит свой вклад в кинетику полимеризации АК и МАК в растворах ДМСО – H_2O . Из ИК-спектров и температур замерзания смесей следует, что в разбавленных растворах кислот в ДМСО (2–30 вес. %, при таких концентрациях обычно проводят полимеризацию) комплексование АК и МАК протекает практически одинаково. Однако с водой легче комплексуется АК, чем МАК. Это, видимо, и есть одна из причин того, что качественный эффект влияния растворителя на кинетику полимеризации МАК заметно меньше, чем в случае АК. Так, переход от полимеризации этих мономеров в ДМСО к полимеризации в водном растворе сопровождается при 293 К увеличением k_p в 25 и 50 раз для МАК и АК соответственно [9].

Почему так уменьшена полимеризационная активность кислот в ДМСО по сравнению с водой? Авторы работы [8] объясняют это только образованием π-комплексов между растущим радикалом и ДМСО. Такое объяснение не является исчерпывающим. Ведь π-комплексы могут образовываться с электронодонорными растворителями и другие мономеры, влияние растворителя на полимеризацию которых выражено в несколько раз слабее. Поскольку кислоты комплексуют и с ДМСО и с H_2O (кроме того, это происходит как с молекулами, так и с их радикалами), причиной изменения активности АК и МАК может быть перераспределение электронной плотности в закомплексованных молекулах и радикалах.

Для расчетов квантовохимических параметров закомплексованных соединений выбрали метод ППДП/2 как качественно удовлетворительно воспроизводящий некоторые характеристики Н-связи [13]. Так как принципиальная картина комплексования АК и МАК в растворах ДМСО – H_2O общая, ограничились анализом перераспределения электронной плотности только в свободной и связанной МАК.

Пространственная структура и некоторые геометрические параметры исследованных комплексов молекулы 1 и радикала 2 МАК ($\text{R}_1 = \text{H}_2\text{O}$, $\text{R}_2 = \text{H}_2\text{O}$ или $\text{O}=\text{S}(\text{CH}_3)_2$) показаны ниже.



Длина связей в мономерах и их радикалах соответствует лит. данным [14, 15], углы между связями, образованными атомами C_2 и C_5 – тетраэдрические. Началом координат закомплексованного радикала выбирали атом C_1 , направление оси x – как показано на схеме, т. е. примерно по направлению присоединения молекулы мономера. Оптимальную пространственную структуру радикала рассчитывали по его минимальной энергии, меняя пространственную ориентацию связей C_1-C_3 и C_1-C_4 . Минимальной энергии соответствуют следующие валентные и двугранные углы: $\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_3=120^\circ$; $\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_4=122^\circ$; $\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_4\text{O}_1=10^\circ$; $\text{C}_5\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_3=-72^\circ$ (двугранный угол положителен при вращении связей C_1-C_4 и C_2-C_1 по часовой стрелке в направлениях $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_4$ и $\text{C}_2 \rightarrow \text{C}_1$ соответственно).

Наибольший перенос электронной плотности на молекулу МАК осуществляется при ее комплексовании с ДМСО (табл. 1). В комплексах II и III отрицательный заряд молекулы кислоты значительно меньше. Однако при комплексовании радикалов МАК перенос заряда на радикал в комплексах I–III примерно одинаков (табл. 2). Эти данные дают основание предположить, что образование Н-комплексов в реакционной среде ДМСО – H_2O больше меняет активность молекул кислоты, чем ее радикалов.

Индекс Вайберга характеризует прочность связей [16] и в какой-то мере может отражать электронную плотность на двойной связи C_1-C_2 .

Таблица 1

Характеристики закомплексованных молекул кислоты (перенос заряда между компонентами Н-комплекса и индекс Вайберга W двойной связи C_1-C_2)

Комплекс	Перенос заряда			W
	кислота	R_1	R_2	
I	-0,1173			1,3645
II	-0,0793	-0,0718	+0,1236	1,3538
III	-0,0153	-0,0703	+0,0857	1,3425
МАК	-	-	-	1,3388
АК	-	-	-	1,3664

Таблица 2

Характеристики закомплексованных радикалов кислоты
(длины водородных связей r_1 и r_2 , перенос заряда между компонентами
Н-комплекса и спиновая плотность s на орбитали $2p_x$ атома С₁)

Комплекс	r_1	r_2	Перенос заряда			s
	НМ		кислота	R_1	R_2	
I	—	0,238	-0,036	—	+0,036	0,5061
II	0,257	0,228	-0,053	-0,046	+0,049	0,4742
III	0,255	0,242	-0,045	-0,048	+0,093	0,4732
МАК	—	—	—	—	—	0,4997
АК	—	—	—	—	—	0,5603

Чем она меньше, тем легче эта связь поддается атаке радикала. Наименьшая полимеризационная активность у молекулы МАК наблюдается в комплексе I (табл. 1). Введение в состав растворителя воды (образование комплексов II и III) повышает активность молекулы МАК: в комплексе III она уже мало отличается от активности незакомплексованной МАК.

Если химическую активность радикала рассматривать как концентрацию неспаренного электрона в определенном объеме пространства, то эту величину отражает спиновая плотность s на атомной орбитали $2p_x$ атома С₁: чем больше спиновая плотность, тем активнее радикал. По данным табл. 2, наибольшая активность у радикала МАК наблюдается при полимеризации в ДМСО (в комплексе I), наименьшая — в воде (в комплексе III). Но поскольку скорость полимеризации МАК изменяется в обратном порядке, кинетические эффекты полимеризации кислот в растворах ДМСО — Н₂О не могут быть объяснены изменением активности радикалов из-за образования Н-комплексов. Однако вполне возможно, что активность радикала кислоты в ДМСО уменьшена по другой причине: из-за снижения спиновой плотности неспаренного электрона при образовании π-комплекса с растворителем, как принято в работе [8].

Таким образом, значительное уменьшение полимеризационной активности непредельных кислот в сильных электронодонорных растворителях (например, в ДМСО) зависит в основном от двух параллельно действующих эффектов: образования Н-комплексов между молекулами кислот и растворителя и π-комплексов между радикалами кислот и молекулами растворителя. Введение в реакционную смесь воды повышает активность входящих в Н-комплексы молекул кислоты и уменьшает вероятность образования π-комплексов, что способствует повышению скорости полимеризации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В. А., Топчиеев Д. А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Chapiro A. Pure Appl. Chem., 1972, v. 30, № 1, p. 77.
3. Chapiro A., Goulobandi R. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 12, p. 1159.
4. Рябов А. В., Семчиков Ю. Д., Славницкая Н. Н. Докл. АН СССР, 1962, т. 145, № 4, с. 822.
5. Николаев А. Ф., Гальперин В. М. Высокомолек. соед. А, 1967, т. 9, № 11, с. 2469.
6. Kerber R. Makromolek. Chem., 1966, B, 96, S. 30.
7. Herma H. Faserforsch. und Textiltechn., 1967, B, 18, № 7, S. 328.
8. Гальперина Н. И., Гугунава Т. А., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1455.
9. Гальперина Н. И., Громов В. Ф., Хомиковский П. М., Абкин А. Д. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 9, с. 674.
10. Баёрс Г. И., Гусакова Г. В., Макушка Р. Ю., Роганова З. А., Смолянский А. Л. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 7, с. 1496.
11. Квантовохимические методы расчета молекул / Под ред. Устинюка Ю. А. М.: Химия, 1980. 256 с.
12. Plochocka K. J. Macromolec. Sci. C, 1981, v. 20, № 1, p. 67.
13. Водородная связь / Под ред. Соколова Н. Д. М.: Наука, 1981. 288 с.

14. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. П. Строение органического вещества. М.: Наука, 1980. 648 с.
15. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. 688 с.
16. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М.: Мир, 1979. 504 с.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каускаса
Вологодский молочный институт

Поступила в редакцию
20.VII.1983

INFLUENCE OF COMPLEXES FORMATION ON REACTIVITY
OF ACRYLIC AND METHACRYLIC ACIDS IN RADICAL
POLYMERIZATION

*Makushka R. Yu., Bayoras G. I., Shulskus Yu. K., Bolotin A. B.,
Roganova Z. A., Smolyanskii A. L.*

Summary

The formation of complexes of acrylic and methacrylic acids in DMSO – water solutions has been compared basing on IR-spectra and freezing temperatures of monomers. The ability to form complexes with DMSO is practically the same for both acids, while the interaction of acrylic acid with water is more strong. The reactivity of methacrylic acid in various complexes has been evaluated from the data on redistribution of electronic density in its molecules and radicals during formation of complexes. A decrease of reactivity of acrylic acids in strong electron-donor media is related with two concurrent processes: formation of H-complexes between acids and solvent molecules and π -complexes between growing macroradicals and solvent.