

УДК 541.64:547.462.3

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА, КОМПЛЕКСОВАНИЕ
И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИТАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ
В РАСТВОРАХ**

**Баёрас Г. И., Будрене С. М., Макушка Р. Ю., Балиевичюс М. З.,
Роганова З. А., Смолянский А. Л.**

Рассчитаны параметры электронной структуры свободной и связанный в комплексы итаконовой кислоты, выявлена большая кислотность α -карбоксильной группы. Изучено комплексование итаконовой кислоты в аprotонных растворителях с высокой электронодонорной способностью и в воде, оценена активность мономера в комплексах. Проведено исследование сополимеризации итаконовой кислоты с акрилонитрилом, метакрилонитрилом и хлорэтилметакрилатом в растворах ДМСО – вода. Обсуждены особенности и различия сополимеризации итаконовой кислоты и монокарбоновых кислот в смешанном растворителе.

Сополимеры, содержащие звенья итаконовой кислоты (**ИТК**), представляют технический интерес из-за высокой их гидрофильности, хорошей адгезии и возможной направленной химической модификации через активные функциональные группы. Однако в публикациях, посвященных вопросам гомо- и сополимеризации этой дикарбоновой кислоты [1–4], в недостаточной мере отражены многие аспекты синтеза, в том числе роль комплексования при ее (ко)полимеризации. В данной работе ставилась цель изучить электронную структуру ИТК, специфику ее комплексования по сравнению с монокарбоновыми кислотами в растворах ДМСО – вода и особенности сополимеризации с акрилонитрилом (**АН**), метакрилонитрилом (**МАН**) и хлорэтилметакрилатом (**ХЭМА**) в этих средах.

ИТК квалификации х.ч. дважды перекристаллизовали из этилового спирта, т. пл. 436–438 К, основного вещества по содержанию карбоксильных групп не менее 98%.

АН промывали от стабилизатора 10%-ным раствором щелочи и дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили CaCl_2 и перегоняли на ректификационной колонке. Отбирали фракцию с т. кип. 349,6–350,2 К, n_D^{20} 1,3935.

МАН, инициатор ДАК и растворители очищали согласно методике [5].

ХЭМА дважды перегоняли в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 336–337 К/1,6 кПа, d_4^{20} 1,1082, n_D^{20} 1,4502.

Комплексообразование в реакционных системах оценивали спектрометрически, ИК-спектры снимали на спектрометре UR-20.

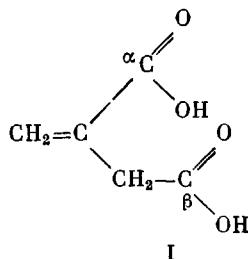
Параметры электронной структуры молекул ИТК в различных комплексах были рассчитаны методом МЧПДП/З [6]. Длина связей в молекулах, а также углы между связями соответствуют литературным данным [7, 8].

Сополимеризацию ИТК с АН, МАН и ХЭМА в растворах ДМСО – вода проводили в стеклянных ампулах в атмосфере азота при $343 \pm 0,1$ К, суммарной концентрации мономеров 3,3 моль/л и инициатора 0,016 моль/л. Сополимеры осаждали и пересаждали из ацетона подкисленной водой (1 н. HCl или H_2SO_4), а также (для составов, обогащенных кислотой) ее смесью с дистиллированным эфиром, многократно промывали дистиллированной водой и высушивали в вакууме. Глубину конверсии мономеров оценивали гравиметрически, состав сополимеров определяли по содержанию азота (метод Кельльдаля), хлора (метод Шёнингера) и карбоксильных групп, относительные активности сомономеров рассчитывали аналитическим методом [9].

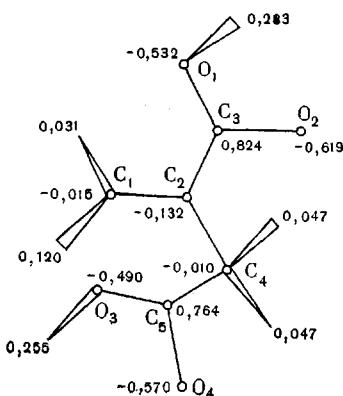
Декарбоксилирование ИТК при сополимеризации оценивали по выделению CO_2 , который поглощали титрованным раствором КОН.

Известно [2], что константы диссоциации карбоксильных групп ИТК различаются почти на два порядка величины ($K_1 = 1,5 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 2,2 \cdot 10^{-6}$). Принимали [10, 11], что большей кислотностью обладает и легче диссоции-

рует β -карбоксильная группа ИТК



Однако, казалось бы, вследствие сопряжения большую кислотность должна проявить группа α -COOH. Об этом свидетельствует и тот факт, что кислотность акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислот больше, чем предельных алифатических кислот (уксусной, пропионовой и т. д.). Для проверки данного предположения была определена электронная структура ИТК.



Расчеты зарядов на атомах кислоты показали, что более полярна группа α -COOH и, естественно, ее способность к отщеплению протона выше. Кислотность менее полярной группы β -COOH ниже.

Известно [12], что в ряду гидроксилсодержащих доноров протона, в том числе карбоновых кислот, способность молекул к отщеплению протона (кислотность) и к образованию водородной связи (протонодонорная способность) изменяются симметрично. Естественно ожидать, что и протонодонорная способность групп α -COOH ИТК будет выше, чем групп β -COOH. В связи с этим было предпринято ИК-спектроскопическое изучение H-комплексов, образуемых ИТК с молекулами-акцепторами протона. Поскольку ИТК не растворяется в неполярных и слабо полярных растворителях, были использованы аprotонные растворители с высокой диэлектрической постоянной — ацетонитрил ($\epsilon=38$) и ДМСО ($\epsilon=45$), молекулы которых являются акцепторами протона в H-связи, а также тяжелая вода (D_2O). Область валентных колебаний группы OH карбоновой кислоты в комплексе с сильной H-связью мало информативна из-за сложной структуры полосы ν_{OH} , охватывающей широкий интервал ИК-спектра 1900–3200 cm^{-1} . Поэтому ограничились изучением полосы $\nu_{C=O}$ карбоксильной группы, так как известно, что спектральные параметры этой полосы изменяются при формировании H-связи не только по группе C=O, но и по группе OH кислоты.

В области $\nu_{C=O}$ в спектре раствора ИТК в АЦН (CD_3CN) наблюдается широкая полоса поглощения в виде плохо разрешенного дублета с компонентами около 1728 и 1748 cm^{-1} (рис. 1). Суммарная полуширина $\Delta\nu_{\nu}$ этой сложной полосы аномально велика и составляет 45 cm^{-1} , что значительно превышает полуширину полосы $\nu_{C=O}$ алифатических предельных и непредельных кислот (пропионовой, акриловой, метакриловой) и двухосновных кислот с равноценными карбоксильными группами (янтарной, адипиновой), для которых $\Delta\nu_{\nu}=17-30 \text{ cm}^{-1}$. В спектре раствора ИТК в

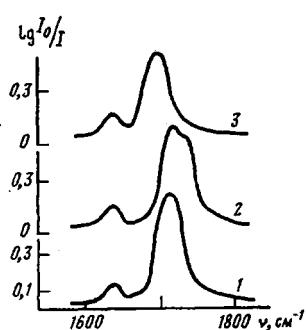


Рис. 1

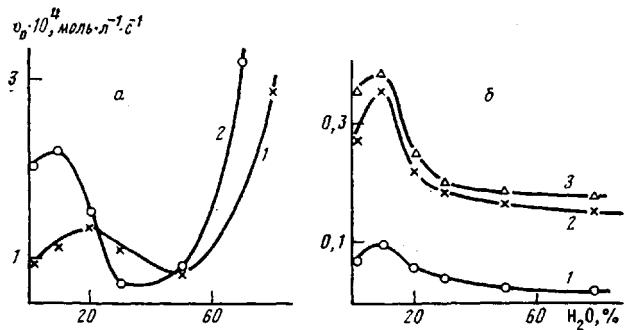


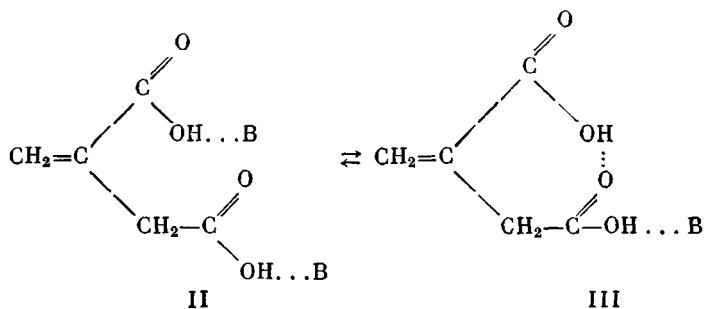
Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры ИТК в области $\nu_{\text{C=O}}$. Растворители – ДМСО (1), ацетонитрил (2), D_2O (3). [ИТК]=0,07 (1, 2) и 0,18 моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость ν_0 от состава растворителя ДМСО – H_2O при сополимеризации АН : ИТК (а) и МАН : ИТК (б). а: АН : ИТК = 90 : 10 (1) и 95 : 5 моль.% (2); б: МАН : ИТК = 30 : 70 (1), 50 : 50 (2) и 90 : 10 моль.% (3)

ДМСО расщепление полосы $\nu_{\text{C=O}}$ явно не наблюдается, однако ее полуширина почти на 20% больше, чем величина $\Delta\nu_{\text{H}}$ полосы $\nu_{\text{C=O}}$ других вышеупомянутых кислот, что, вероятно, также обусловлено сложной структурой полосы $\nu_{\text{C=O}}$.

Из приведенных данных следует, что карбоксильные группы ИТК образуют с акцептором протона В (молекулами ацетонитрила или ДМСО) комплексы с двумя неравноценными водородными связями. Так как не существует никаких спектральных признаков реализации димеров ИТК, можно предположить существование комплексов двух типов



В комплексе II состава 1 : 2 обе карбоксильные группы связаны с молекулами-акцепторами, причем группа $\alpha\text{-COOH}$, кислотность которой выше, образует с молекулой В более прочную связь. Комплекс III состава 1 : 1 имеет структуру с внутримолекулярной Н-связью. На возможность реализации внутримолекулярных Н-связей указывалось раньше [13], недавно доказано их существование в растворах малоновой кислоты [14]. Это обусловлено тем, что в сильно полярных растворителях энергетически более выгодна транс-конформация группы C=O и OH карбоксила, дипольный момент которой выше, чем *цикло*-изомера [15]. Оба типа комплексов II и III находятся в равновесии друг с другом, которое, несомненно, смещается в сторону комплекса II в случае раствора ИТК в ДМСО, молекулы которого более сильные акцепторы протона, чем ацетонитрил. Можно ожидать, что низкочастотный компонент полосы $\nu_{\text{C=O}}$ ИТК в ацетонитриле принадлежит поглощению карбонила, входящего в цикл внутримолекулярной Н-связи (комплекс III), так как в этом случае сама группа C=O непосредственно участвует во взаимодействии. Другая группа C=O в комплексе лишь слабо возмущена Н-связью через гидроксил, поэтому ее поглощение наблюдается при 1748 см^{-1} , т. е. вблизи полосы $\nu_{\text{C=O}}$ свободных молекул карбоновых кислот. Неравноценность Н-связей в комплексе II через группы $\alpha\text{-COOH}$ и $\beta\text{-COOH}$ отражается, видимо, только на уширении полосы.

Для водного раствора ИТК характерна широкая полоса $\nu_{C=O}$, смешенная к низким частотам даже по отношению к $\nu_{C=O}$ кислоты в ДМСО (рис. 1). Это свидетельствует о взаимодействии ИТК с водой по карбонильным и гидроксильным группам кислоты. Что касается растворов в смешанном растворителе ДМСО — вода, то зависимость низкочастотного сдвига ($-\Delta\nu$) полосы $\nu_{C=O}$ растворов ИТК от состава смешанного растворителя носит тот же характер, что и в случае АК [16]. Незначительное добавление воды вызывает наибольшее смещение полосы $\nu_{C=O}$. Начиная с концентрации воды 15–20% (мольное соотношение ДМСО: $D_2O \approx 1:1$), когда возникают более сложные Н-комpleксы, дальнейшее увеличение содержания воды в смеси сравнительно мало влияет на положение полосы $\nu_{C=O}$.

Как известно [16], при комплексовании из-за перераспределения электронной плотности на двойной связи активность мономера в радикальной полимеризации может меняться. Ее оценивают по индексам Вайберга W и порядкам связей P [17]: чем меньше эти величины, тем легче двойная связь поддается атаке радикала. Однако, как показали квантово-химические расчеты, при комплексовании ИТК с ДМСО через группу $\beta\text{-COOH}$ W и P двойной связи увеличивается всего на 0,001, а при комплексовании через группу $\alpha\text{-COOH}$ — на 0,002. Таким образом, уменьшение активности мономера, имевшее место при комплексовании МАК с ДМСО [16], в данном случае почти не наблюдается.

Оценить роль комплексования при полимеризации ИТК по кинетическим данным трудно из-за малой ее активности и значительного декарбоксилирования [1, 3], тогда как при сополимеризации декарбоксилирование ИТК практически не происходит [3]. Специальные проведенные нами опыты показали, что при сополимеризации ИТК с МАН и ХЭМА декарбоксилируется не более 0,5–0,8% COOH-групп кислоты. В связи с этим ограничились изучением сополимеризации ИТК.

Исходя из изложенного выше, представляло интерес установить, отличается ли чем-нибудь сополимеризация ИТК от монокарбоновых кислот (АК и МАК) в растворах ДМСО — вода. Кинетические исследования показали, что эти системы имеют немало различий. Во-первых, ИТК как мономер с большими стерическими препятствиями в сополимеризации с АН и МАН менее активна (рис. 2, таблица), чем АК и МАК [5, 18–20]. Однако, как и для монокарбоновых кислот, добавление к ДМСО небольших количеств воды способствует повышению скорости сополимеризации и увеличению содержания звеньев ИТК в сополимере (рис. 3). Это, конечно, зависит от более активных форм ассоциированной кислоты. Небольшие порции воды, видимо, практически не разрушают установившегося равновесия между комплексами II и III, а входят в их состав посредством Н-связи с карбонильным кислородом. Известно [16], что при образовании Н-комплекса кислоты с водой через группу C=O активность мономера повышается.

При переходе к термодинамически плохой среде (дальнейшее увеличение содержания воды в составе растворителя) начальная скорость сополимеризации уменьшается (рис. 2); падение v_0 в случае сополимеризации ИТК выражено резче и охватывает более широкую зону, чем АК и МАК. Видимо, сложные и стерически громоздкие комплексы ИТК с водой не способствуют активации мономера. В гетерофазных условиях

Кажущиеся относительные активности мономеров при сополимеризации ИТК (M_2) с МАН (1–3) и ХЭМА (4–6) в растворителе ДМСО — вода

Образец, №	ДМСО : H ₂ O, %	r_1	r_2	$r_1 r_2$
1	100 : 0	1,21±0,14	0,02±0,01	0,024
2	90 : 10	0,99±0,04	0,07±0,03	0,069
3	80 : 20	0,69±0,04	0,08±0,05	0,055
4	100 : 0	0,03±0,02	0,17±0,04	0,005
5	90 : 10	0,01±0,03	0,20±0,02	0,002
6	80 : 20	0,01±0,03	0,36±0,08	0,004

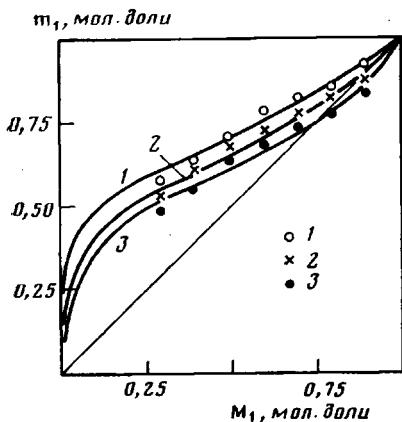


Рис. 3

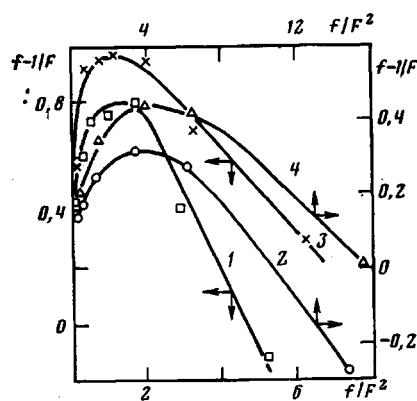


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость «мгновенного» состава сополимеров МАН - ИТК от состава исходной смеси мономеров сополимеризации в ДМСО (1), ДМСО : H₂O = 90 : 10 (2), ДМСО : H₂O = 80 : 20% (3) очки – экспериментальные данные, кривые рассчитаны по данным, приведенным в таблице

Рис. 4. Зависимость в координатах Файнемана – Росса для систем МАН : ИТК (1, 3) и ИТК : ХЭМА (2, 4) при сополимеризации в ДМСО (2), ДМСО : H₂O = 80 : 20% (1) и 90 : 10 (3, 4)

синтеза (в растворах, сильно обогащенных водой) v_0 сополимеризации АН с ИТК, как и в случае сополимеризации с АК и МАК, резко повышается, что можно объяснить частичным вытеснением АН в отдельный слой. Сополимеризация ИТК с МАН в смешанном растворителе, содержащем избыток воды, протекает медленнее, чем в ДМСО (рис. 2, б). В отличие от ранее изученных систем (МАН с АК или МАК) медленно сополимеризуются и обогащенные ИТК мономерные смеси (в этом случае сохраняется гомофазность среды во всем интервале составов растворителя).

На увеличение активности ИТК при добавлении в реакционную смесь небольших количеств воды указывают и относительные активности сомономеров r_1 и r_2 (таблица). Рассчитать активность ИТК при сополимеризации с АН не удалось, так как сополимеры, обогащенные кислотой, очень гидрофильны и содержат некоторое количество воды. И в этом случае для исследованных мономерных смесей (5–30 мол. % ИТК) увеличение количества воды ведет к образованию обогащенных кислотными звеньями сополимеров.

Если при сополимеризации с МАН относительная активность ИТК низкая (таблица), то с ХЭМА более активной уже становится кислота; при этом образуются сополимеры с тенденцией звеньев к чередованию. Однако было замечено, что рассчитанные относительные активности сомономеров неудовлетворительно описывают экспериментальные данные (рис. 3). Моделированием системы установлено, что экспериментальные данные не могут быть корректно описаны никакими значениями r_1 и r_2 в реальном интервале их изменений. Это возможно в том случае, если r_1 и r_2 изменяются в зависимости от состава мономерной смеси [21]. И действительно, изучение зависимостей в координатах Файнемана – Росса [22, 23] показало (рис. 4), что они имеют явно выраженный экстремальный характер.

В случае сополимеризации монокарбоновых кислот зависимости r_1 и r_2 от состава мономерной смеси не замечено, хотя и ранее [21] отмечали, что при описании реакционных систем, в которых комплексируются мономеры, следует иметь в виду их «особый» характер, т. е. непостоянство r_1 и r_2 . Возможно, в случае ИТК как дикарбоновой кислоты конкурирующее комплексование в большей степени зависит от ее концентрации в растворе. Значения r_1 и r_2 для мономерных систем, включающих ИТК, можно рассматривать лишь как ориентационные. Не исключено, что для таких систем значения r_1 и r_2 будут меняться и в зависимости от конверсии мономеров из-за уменьшения количества мономерной кислоты в растворе.

Авторы благодарят Г. С. Денисова за активное участие в обсуждении вопросов структуры и комплексования ИТК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Braun D., Aziz El Sayed I. A. // Makromolek. Chem. 1966. V. 96. S. 100.
2. Nagai S. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1963. V. 36. № 11. P. 1459.
3. Гафуров Б. Л., Аскаров М. А., Семенова Л. Н. // Узб. хим. журн. 1971. № 5. С. 71.
4. Мансурходжаева М. М., Гафуров Б. Л., Аскаров М. А. // Узб. хим. журн. 1976. № 3. С. 27.
5. Баёрас Г. И., Гусакова Г. В., Макушка Р. Ю., Роганова З. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 7. С. 1496.
6. Квантово-химические методы расчета молекул/Под ред. Устынюка Ю. А. М., 1980. 256 с.
7. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. П. Строение органического вещества. М., 1980. 648 с.
8. Полинг Л., Полинг П. Химия. М., 1978. 688 с.
9. Езриев А. И., Брохина Э. Л., Роскин Е. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
10. Nagai S., Yoshida K. // Kobunshi Kagaku (Chem. High Polymers). 1960. V. 17. P. 748.
11. Курбанов Х. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Ташкент: Ин-т химии АН УзССР, 1981.
12. Голубев Н. С., Денисов Г. С., Шрайбер В. М. // Водородная связь. М., 1981. С. 212.
13. Пиментел Дж., Мак-Келлан О. Водородная связь. М., 1964. С. 158.
14. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 3. С. 600.
15. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М., 1976. 296 с.
16. Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Шулкус Ю. К., Бологин А. Б., Роганова З. А., Смолянский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 567.
17. Заградник Р., Полак Р. Основы квантовой химии. М., 1979. 504 с.
18. Макушка Р. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Вильнюс: ВГУ, 1983. 163 с.
19. Циценайт Д. В., Сигникова Г. А., Баёрас Г. И. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Вып. 1. Горький, 1976. С. 24.
20. Алишаукене Т. Н., Баёрас Г. И. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Вып. 3. Горький, 1978. С. 23.
21. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1261.
22. Fineman M., Ross S. D. // J. Polymer Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
23. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. № 3. С. 631.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Кауниса

Бологодский молочный институт

Поступила в редакцию
10.X.1985

ELECTRONIC STRUCTURE, COMPLEXES FORMATION AND COPOLYMERIZATION OF ITACONIC ACID IN SOLUTIONS]

Bayoras G. I., Budrene S. M., Makushka R. Yu., Balyavichyus M. Z.,
Roganova Z. A., Smolyanskii A. L.

Summary

The parameters of the electronic structure of free and bound into complexes itaconic acid have been calculated and the higher acidity of the α -carboxyl group has been shown. The formation of complexes of itaconic acid in aprotonic solvents having the high electronodonor capacity and in water was studied, the activity of the monomer in complexes was evaluated. Copolymerization of itaconic acid with acrylonitrile, methacrylonitrile and chloroethylmethacrylate in DMSO - water solutions was studied. The features of copolymerization of itaconic and monocarboxylic acids in the mixed solvent are discussed.