

УДК (49+64):543.422.4

В. В. Беляева, А. И. Скушникова, А. Л. Павлова,
Е. С. Домнина, Э. И. Бродская

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА
С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ**

Проведено ИК-спектроскопическое изучение комплексообразования при сополимеризации 1-винилимидазола с акриловой кислотой в зависимости от диэлектрической проницаемости среды и температуры. Показано, что комплексообразование этих мономеров предпоследует сополимеризацию в растворах CCl_4 . Наличие в ИК-спектрах сополимеров полос валентных колебаний карбоксилат-иона, высокочастотного сдвига полос скелетных колебаний имидазольного кольца, а также значительного батохромного сдвига полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода в УФ-спектрах сополимеров относительно таковых для 1-этилимидазола позволяет предположить существование в сополимерах внутренних комплексов, отличных от водородно-связанных комплексов мономерной смеси.

При исследовании относительной реакционной способности 1-винилимидазола (ВИМ) с акриловой кислотой (АК) в радиальной сополимеризации получены значения констант сополимеризации $r_1(\text{АК})=0,24$, $r_2(\text{ВИМ})=0,02$, а также величина их произведения $r_1r_2=0,0048$ (масса мономеров), указывающие на образование чередующихся сополимеров. Величина порядка скорости реакции по концентрации мономеров, большая единицы (1,4), а также наличие максимума скорости сополимеризации при одном и том же составе исходной мономерной смеси (58–59 мол.% АК) свидетельствует в пользу «комплексного» механизма роста цепи при сополимеризации ВИМ с АК [1].

Для подтверждения существования комплексов ВИМ с АК проведено спектроскопическое изучение комплексообразования данных мономеров.

Акриловая кислота, как и все карбоновые кислоты, в растворе существует в димерной форме. В отличие от ароматических карбоновых кислот, водородные связи которых полностью разрушаются при переходе из кристаллического состояния в парообразное [2], акриловая кислота и в газовой фазе существует преимущественно в виде циклических димеров [3] с энергией водородной связи $(-\Delta H)=42,003$ кДж/моль [4]. При взаимодействии карбоновых кислот с третичными аминами происходит разрыв межмолекулярной водородной связи, обусловленный большей протоноакцепторной способностью амина по сравнению с карбонильной группой, и образование более сильной связи типа $\text{OH} \dots \text{N}$. В зависимости от концентрации амина и относительной протонодонорной и протоноакцепторной способностей кислоты и амина образуются комплексы состава 2:1 и двух типов 1:1 $\text{AH} \dots \text{B}$ и $\text{A}^- \dots \text{HB}^+$ [5–8].

ВИМ синтезировали взаимодействием имидазола с ацетиленом [1], очищали многократной перегонкой в вакууме (т. кип. 346 K/0,933 кПа, $n_D^{20}=1,531$). АК квалифицировали ч. (97,5%) очищали перегонкой в вакууме (316 K/2,266 кПа) в присутствии формалината.

ИК-спектры поглощения трехкомпонентных систем ВИМ+АК+ CCl_4 снимали на спектрометре «Specord IR-75». Состав образующихся комплексов определяли методом ИК-спектроскопического титрования из зависимости интенсивности в максимуме полосы $\nu(\text{C=O})$ от мольного соотношения ВИМ:АК. Константу комплексообразования K (при 22°) рассчитывали по формуле (9) для соотношения $c_{\text{ВИМ}} : c_{\text{АК}} = 1 : 1$

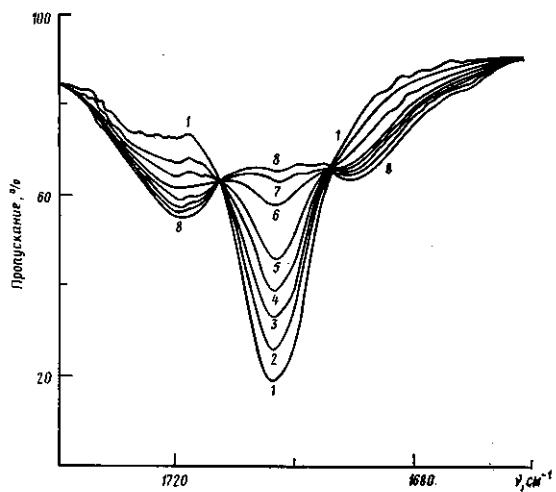


Рис. 1

Рис. 1. Изменение интенсивности полос поглощения валентных колебаний C=O акриловой кислоты ($c=0,07$ моль/л) в тройных системах ВИМ+АК+CCl₄ при концентрациях ВИМ 0 (1); 0,021 (2); 0,035 (3); 0,049 (4); 0,07 (5); 0,105 (6); 0,140 (7) и 0,350 моль/л (8)

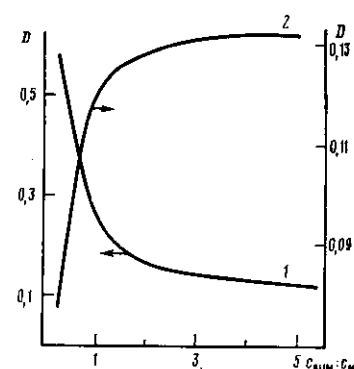


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость оптической плотности D полос валентного колебания C=O 1704 (1) и 1690 см⁻¹ (2) от мольного соотношения ВИМ : АК ($c_{\text{АК}}=0,07$ моль/л)

$$K = \frac{c_D - [D]}{[D] \{c_A - (c_D - [D])\}}, \quad (1)$$

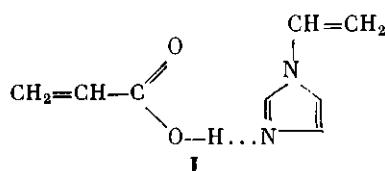
где c_A – начальная концентрация ВИМ, c_D – начальная концентрация АК, $[D]$ – концентрация димерной АК, определяемая экспериментально из спектра при $c_{\text{ВИМ}} : c_{\text{АК}} = 1 : 1$, а также при избытке ВИМ по методике Бенеши – Гильдебрандта [10]

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{K} \frac{1}{\varepsilon a} \frac{1}{b} + \frac{1}{\varepsilon a} \quad (2)$$

Здесь D – оптическая плотность, b – варьируемая концентрация ВИМ, ε – мольное поглощение комплекса, a – постоянная величина. Спектры сополимеров снимали в таблетках с KBr и вазелиновом масле.

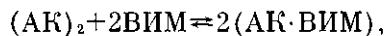
В ИК-спектре раствора АК ($c=0,007$ моль/л) в CCl₄ наблюдаются полосы при 1704 и 2800–3000 см⁻¹, характерные соответственно для $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{OH})$ димерной АК. При разбавлении до 0,0014 моль/л появляются дополнительные полосы $\nu(\text{C=O})=1744$ см⁻¹ и $\nu(\text{OH})=3536$ см⁻¹, соответствующие мономерной форме кислоты ($\nu(\text{OH})=3541$ см⁻¹) [3].

При последовательном добавлении ВИМ к раствору АК в CCl₄ независимо от концентрации АК ($c=0,007$ моль/л и $c=0,07$ моль/л) интенсивности валентных колебаний C=O (1704 см⁻¹) и OH (в области 2800–3000 см⁻¹) уменьшаются и появляется новая полоса при 1690 см⁻¹, обусловленная комплексообразованием ВИМ с АК. Комплексообразование сопровождается разрывом димеров кислоты и образованием водородной связи типа OH...N.



Для подтверждения структуры I методом спектроскопического титрования АК в среде CCl₄ ВИМ определен состав комплекса (рис. 1, 2). Наличие перегиба на графике зависимости интенсивности $\nu(\text{C=O})$ при 1690 и 1704 см⁻¹ от мольного соотношения ВИМ : АК при эквимольном соот-

ношении мономеров убедительно свидетельствует об образовании комплекса состава 1:1 (рис. 2). Константы комплексообразования



расчитанные по уравнениям (1) и (2), равны 55 и 62 л/моль соответственно и сравнимы с константой комплексообразования уксусной кислоты с пиридином (40 л/моль), рассчитанной по соотношению (1) [7].

Комплексообразование 1-этилимидацола (ЭИМ) с АК также приводит к комплексу состава 1:1. Константа комплексообразования при этом более чем в 2 раза выше ($K=132$ л/моль) по сравнению с ВИМ:АК, что согласуется с полученными ранее данными для комплексов 1-винил- и 1-этилимидацола с фенолом (150 и 310 л/моль соответственно) [12]. Значения констант комплексообразования ВИМ и ЭИМ с АК соответствуют значениям pK_a 5,5 (ВИМ) и 8,0 (ЭИМ) [13] и свидетельствуют о существенном понижении электронодонорной способности N₃-атома имидазольного кольца при введении винильной группы.

Наряду с уменьшением интенсивности полос, характерных для димерной формы АК, с ростом концентрации ВИМ и ЭИМ постепенно увеличивается интенсивность полос 1390, 1690 см⁻¹ и в области 2500–2700 см⁻¹, характерных для $\nu_s(COO^-)$ [11] и $\nu(NH^+)$ соответственно. Полоса поглощения, присущая $\nu_{as}(COO^-)$ в области 1600 см⁻¹ перекрывается поглощением растворителя. Таким образом, с повышением концентрации ВИМ и ЭИМ возрастает содержание как молекулярной формы комплекса, так и ионной, причем содержание последней увеличивается в большей степени (таблица, рис. 3).

Сдвиг таутомерного равновесия молекулярный комплекс \rightleftharpoons ионная пара в сторону образования последней под влиянием диэлектрической проницаемости среды является экспериментально доказанным фактом для систем OH...N=O⁻...HN⁺ [14]. Можно было ожидать, что увеличение интенсивности $\nu_s(COO^-)$ для комплекса ВИМ с АК также обусловлено повышением ϵ среды, поскольку при пятикратном избытке ВИМ диэлектрическая проницаемость раствора увеличивается до 2,7091 ($\epsilon_{CCl_4}=2,2270$). Однако использование при съемке смесей при соотношении $c_{VIM} : c_{AK} = 0,35 : 0,07$ моль/л и $0,07 : 0,07$ моль/л более полярного растворителя CH_2Cl_2 не привело к увеличению интенсивности колебаний $\nu_s(COO^-)$ и $\nu(NH^+)$. Это указывает на то обстоятельство, что диэлектрическая прони-

Интенсивности в максимуме полос поглощения валентных колебаний групп C=O (1704 и 1690 см⁻¹) и NH⁺ (2650 см⁻¹) для комплексов АК с ВИМ и АК с ЭИМ

$\frac{c}{c_{AK}}$	$I_{\text{макс}}^{**}$ при ν , см ⁻¹			
	1704	1690	1390	2650
$c_{AK}=0,007$ моль/л				
0,3	679/549	84/73	—	34/—
0,5	648/486	88/80	—	—
0,7	601/440	95/87	28/—	—
1,0	501/343	99/100	—	52/—
2,0	366/201	110/126	—	68/—
3,0	257/142	125/130	—	87/—
5,0	184/118	138/130	75/—	93/—
$c_{AK}=0,07$ моль/л				
1,0	440/240	170/163	58/83	93/86
5,0	217/145	229/181	116/117	132/154

* Концентрация ВИМ или ЭИМ.

** В числителе указаны значения для комплексов АК с ВИМ, в знаменателе – для комплексов АК с ЭИМ.

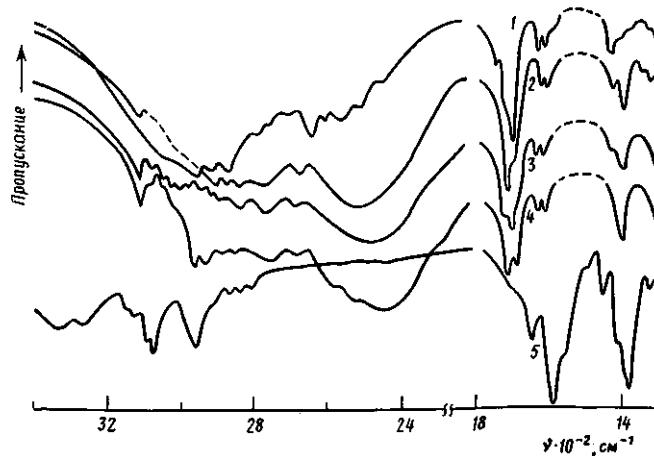
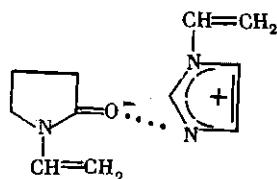


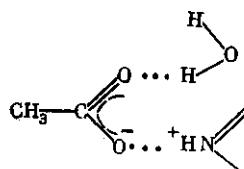
Рис. 3. ИК-спектры растворов ВИМ+АК (1, 2) и ЭИМ+АК (3, 4) в CCl_4 ($c_{\text{АК}}=0,07$ моль/л) и сополимера ВИМ с АК в таблетках с КВр (5). Концентрация мономеров 0,07 (1, 3) и 0,35 моль/л (2, 4)

цаемость среды не влияет на тautомерное равновесие $\text{АК} \dots \text{ВИМ}^{\leftrightarrow} \text{АК}^- \dots \text{ВИМ}^+$.

Стабилизация иеной структуры при избытке ВИМ, по-видимому, обусловлена взаимодействием N_3 -атома ВИМ с кислородом карбонильной группы АК комплекса структуры I, что подтверждается существованием слабых межмолекулярных ассоциатов состава 1:1 ВИМ с 1-винил-2-пирролидоном в бензоле ($K_{\text{ac}}=0,46$ л/моль (333 К)) [15] типа



Известно также, что увеличение степени переноса протона в комплексах пиридин — уксусная кислота и имидазол — уксусная кислота может быть вызвано образованием дополнительной водородной связи с молекулами воды [16].



Добавление метанола к комплексам уксусной и изомасляной кислот с третичными аминами также вызывает сдвиг тautомерного равновесия в сторону ионной формы [5].

С целью приближения комплексообразования к условиям, в которых проводится сополимеризация, нами получены ИК-спектры растворов комплексов АК с ВИМ (1:1 и 1:5) в CCl_4 при 333 К. При исследовании равновесия в системе пиридин — карбоновая кислота повышение температуры от 298 до 328 К приводит к увеличению содержания молекулярного комплекса и снижению содержания его ионной формы [7]. Однако нами установлено, что независимо от соотношения АК:ВИМ (1:1 и 1:5) интенсивность полос, характерных для молекулярного и ионного комплексов (1690 и 1390 cm^{-1}), с увеличением температуры уменьшается. Следо-

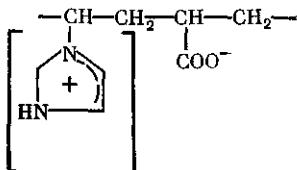
вательно, ни диэлектрическая постоянная среды, ни температура не влияют на рассматриваемое равновесие.

Таким образом, комплексообразование ВИМ с АК предшествует сополимеризации данных мономеров и подтверждает «комплексный» механизм реакции роста цепи.

В ИК-спектрах сополимеров ВИМ с АК независимо от исходного соотношения мономеров наблюдаются интенсивные полосы при 1590 и 1380 cm^{-1} , характерные для антисимметричного и симметричного валентных колебаний группы COO^- . Полосы валентных колебаний ассоциированных групп COO в области 1700 cm^{-1} практически отсутствуют. В то же время вместо ожидаемого колебания NH^+ в области 2500–2700 cm^{-1} , характерного для ионного комплекса $\text{AK}^- \dots \text{VIM}^+$, появляются новые полосы при 1640, 3270 и 3350 cm^{-1} (рис. 3), соответствующие деформационным и валентным колебаниям NH .

Наличие высокочастотного сдвига большинства полос скелетных колебаний кольца в сополимере ВИМ с АК относительно соответствующих колебаний ЭИМ, близкого по структуре к мономерному звену ВИМ (905–920, 1070–1160, 1225–1260, 1505–1550 cm^{-1}), свидетельствует о перестройке электронной структуры гетероцикла при комплексообразовании [17]. Нами показано, что образование водородной связи ВИМ...АК не приводит к смещению полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода имидазольного цикла в УФ-спектре комплекса в этаноле. Координационное взаимодействие солей металлов с винилазолами также не смещает полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [18]. При гидрогалогенировании ВИМ протонирование по N_3 -атому сопровождается незначительным гипсохромным сдвигом $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода [13]. В УФ-спектрах сополимеров ВИМ с АК в воде полоса $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехода имидазольного цикла смещена батохромно (222 нм) относительно соответствующей полосы в спектре ЭИМ (210 нм).

Наблюдаемый батохромный сдвиг, а также присутствие в ИК-спектрах карбоксилат-иона позволяет предположить образование в сополимерах комплексов типа [19].



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скушинкова А. И., Домнин Е. С., Павлова А. Л., Коротаева И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 7. С. 537.
2. Харитонов Ю. Я., Олейник И. И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 294. № 1. С. 151.
3. Charles S. W., Cullen F. C., Owen N. L., Gwilym A. W. // Molec. Struct. 1987. V. 157. № 1. Р. 17.
4. Feaiheller W. R., Katon Y. E. // Spectrochim. Acta. A. 1967. V. 23. № 8. Р. 2225.
5. Гусакова Г. В., Денисов Г. С., Смолянский А. Л. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 14. № 4. С. 666.
6. Barrow G. M., Yerger E. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1954. V. 76. № 10. P. 5211.
7. Barrow G. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 78. № 11. P. 5802.
8. Yerger E. A., Barrow G. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. № 9. P. 4474.
9. Kemala A., Iwamoto R. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1335.
10. Hammond P. R. // J. Chem. Soc. A. 1964. № 1. Р. 479.
11. Perron R. // Struct. et propr. mol. Fonct. trivalentes. Le groupe carboxyl. Paris. 1974. № 9. Р. 84.
12. Чипанина Н. Н., Фролов Ю. Л., Казакова Н. А., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г., Воронков М. Г. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 216. № 2. С. 371.
13. Чипанина Н. Н., Казакова Н. А., Фролов Ю. Л., Кашик Т. В., Пономарева С. М., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г., Воронков М. Г. // Химия гетероцикл. соед. 1976. № 6. С. 828.
14. Зегерс-Эйкенс Т., Эйкенс П. Молекулярные взаимодействия. М., 1984. С. 11.
15. Скушинкова А. И., Бродская Э. И., Дорожова В. В., Домнин Е. С., Скворцова Г. Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. № 6. С. 1378.
16. Lindemann R., Lundel G. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1977. № 6. Р. 788.

17. Шейкер В. Н., Заякина Т. А., Мовшович Д. Я., Гарновский А. Д., Осинов О. А. // Журн. общ. химии. 1975. Т. 45. № 8. С. 1812.
18. Шергина Н. И., Чипанина Н. Н., Иолев Ю. Н., Домнина Е. С., Скворцова Г. Г. // Журн. прикл. спектроскопии. 1972. Т. 17. № 1. С. 176.
19. Mulliken R. S., Person W. B. // Molecular Complexes. N. Y., 1969. Р. 242.

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

Поступила в редакцию
09.03.88

V. V. Belyaeva, A. I. Skushnikova, A. L. Pavlova, Ye. S. Domnina,
E. I. Brodskaya

SPECTROSCOPIC STUDY OF COMPLEX FORMATION
OF 1-VINYLIMIDAZOLE WITH ACRYLIC ACID

S u m m a r y

Complex formation in the course of copolymerization of 1-vinylimidazole with acrylic acid has been studied for various dielectric capacities of a medium and temperatures by IR-spectroscopy method. In CCL_4 solutions the complex formation is shown to precede copolymerization. The presence in IR-spectra of copolymers of bands of valent vibrations of carboxylate ion, high-frequency shift of bands of skeleton vibrations of the imidazole ring and essential bathochromic shift of the $\pi-\pi^*$ transition in UV-spectra of copolymers relatively those for 1-ethylimidazole permits to assume the existence of internal complexes in copolymers differing from hydrogen-bound complexes of the monomers mixture.