

УДК 541.64 : 547.39

© ФГБНУ «Институт химии полимеров им. А.Н. Несмеянова РАН»  
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Финансовая поддержка: Фонд поддержки

## С. Х. ХУСАИН, Е. М. ШАЙХУТДИНОВ, Н. Е. МЫРЗАБАЕВА

# ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ БЕНЗОФЕНОНА

Исследована радикальная сополимеризация метакриловой кислоты и винилбутилового эфира, инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты в присутствии различных концентраций бензофенона в метаноле.

Установлено, что при концентрации бензофенона 0,4 моль/л наблюдается максимальное уменьшение содержания непредельной кислоты в составе сополимера и, следовательно существенное снижение ее относительной активности. Полученные результаты объяснены с точки зрения комплексообразования между молекулами метакриловой кислоты и бензофенона на основе квантовохимических расчетов методом AM1 по программе MOPAC6.

Ранее нами сообщалось о влиянии бензофенона (БФ) на радикальную сополимеризацию винилбутилового эфира (ВБЭ) и метакриловой кислоты (МАК), инициированной динитрилом азоизомасляной кислоты (ДАК) в спиртовой среде [1]. Полученные результаты были объяснены с

точки зрения образования водородной связи между мономером МАК и ароматического кетона, что приводит к снижению относительной активности непредельной кислоты [2].

Данная работа посвящена квантовохимическому исследованию комплексообразования при радикальной сополимеризации метакриловой кислоты и винилбутилового эфира в присутствии бензофенона

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Винилбутиловый эфир подвергали многократной промывке холодной водой, тщательно сушили твердым едким кали и перегоняли над металлическим натрием ( $T_{\text{кип}} = 90,5 - 91^{\circ}\text{C}$ /695 мм рт.ст.,  $n^{20} = 1,4025$ ).

Метакриловую кислоту марки «ч» очищали перегонкой под вакуумом над медными стружками ( $T_{\text{кип}} = 60^{\circ}\text{C}/7 \text{ мм рт.ст.}$ ,  $n^{20} = 1,4315$ ).

Метиловый спирт после кипячения над металлическим магнием подвергали перегонке ( $T_{\text{кип}} = 63^{\circ}\text{C}/690 \text{ мм рт.ст.}$ ,  $n^{20} = 1,3283$ ).

Динитрил азоизомасляной кислоты и бензофенон дважды перекристаллизовывали из метанола ( $T_{\text{м}} = 102,5$  и  $48^{\circ}\text{C}$  соответственно).

Реакцию сополимеризации проводили в вакуумированных ампулах в присутствии инициатора ДАК в количестве 0,1% от суммарной массы мономеров и растворителя метанола в соотношении 1:1 к суммарному объему мономеров.

Полученные сopolимеры трехкратно пересаждали из метанольного раствора этилацетатом.

Составы сopolимеров определяли по содержанию карбоксильных групп.[3].

Квантовохимические расчеты выполнены методом AM1 по программе MOPAC6 [4]. Геометрия молекул предварительно оптимизировалась методом молекулярной механики и дальнейшая оптимизация проводилась методом AM1.

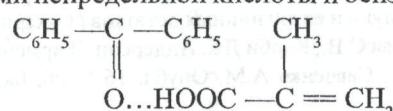
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований влияния различных концентраций бензофенона на радикальную сополимеризацию винилбутилового эфира и мета-

криловой кислоты при их различных соотношениях даны в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно изменение состава сopolимера при любой концентрации бензофенона. Максимальное снижение доли МАК достигается при концентрации добавки в реакционной системе 0,4 моль/л.

Следует подчеркнуть, что этот эффект в значительной степени проявляется в том случае, когда мономерная смесь обогащена метакриловой кислотой (рис.1), что свидетельствует о возможности образования Н-связи между молекулами непредельной кислоты и бензофенона:



## РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Далее приведены результаты исследования комплексообразования между молекулами МАК и БФ, полученные на основе квантовохимических расчетов методом AM1 по программе MOPAC6 [4].

На рис. 2, 3 изображены заряды атомов молекул МАК и БФ, которые приводят к образованию водородной связи между атомом кислорода карбонильной группы ароматического кетона и

Таблица 1. Влияние концентрации БФ на составы сopolимеров. ВБЭ ( $M_1$ ) : МАК ( $M_2$ )

Концентрация БФ, $\text{C} \cdot 10^2 \text{ моль/л}$	Кислотное число, Мг KOH/1 г полимера	Состав сopolимера, мол.	
		ВБЭ	МАК
Исходное соотношение мономеров $M_1 : M_2 = 75 : 25 \text{ мол. \%}$			
Без добавки	394,3	37,0	63,0
6,0	352,0	43,7	56,2
40,0	346,2	46,0	54,0
80,0	412,2	35,7	64,3
Исходное соотношение мономеров $M_1 : M_2 = 50 : 50 \text{ мол. \%}$			
Без добавки	566	10,2	89,8
0,7	536	14,9	85,1
3,0	473	25,0	75,0
6,0	466	26,1	73,9
10,0	423	32,9	67,1
40,0	384	39,0	61,0
Исходное соотношение мономеров $M_1 : M_2 = 25 : 75 \text{ мол. \%}$			
Без добавки	591,6	5,5	94,5
6,0	527,3	15,7	84,3
40,0	482,6	24,7	75,3
80,0	517,6	19,2	80,8

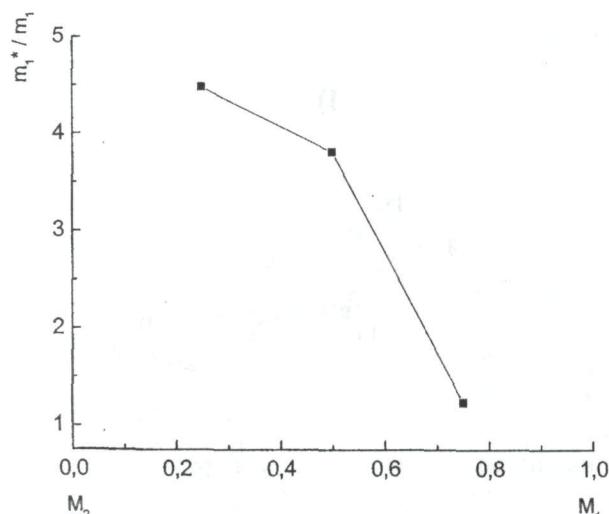


Рис. 1. Изменение мольной доли ВБЭ в сополимере (m\*). m\* - в присутствии 0,4 моль/л БФ, m - без добавки

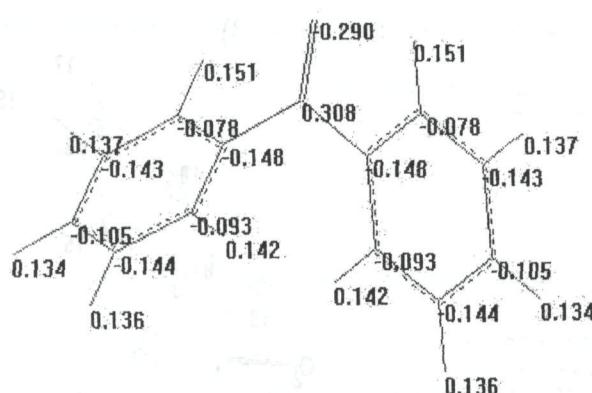


Рис. 3. Заряды на атомах бензофенона

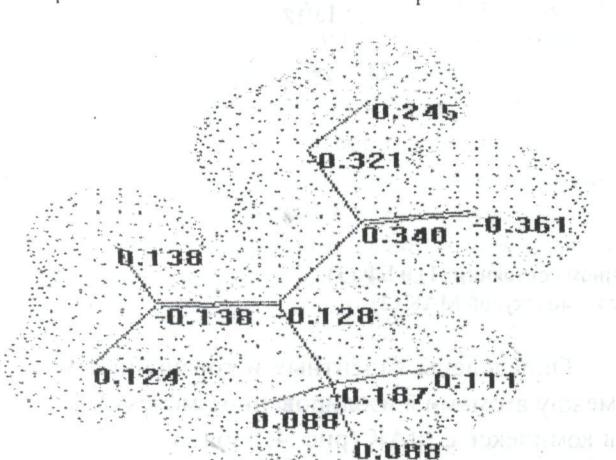


Рис. 2. Заряды на атомах МАК

водородом гидроксильной группы непредельной кислоты.

Вычисленная доступная поверхность атома кислорода БФ составляла 13,74 Å, что является значительной величиной для образования молекулярного комплекса. Молекулярная структура Н-комплекса изображена на рис. 4.

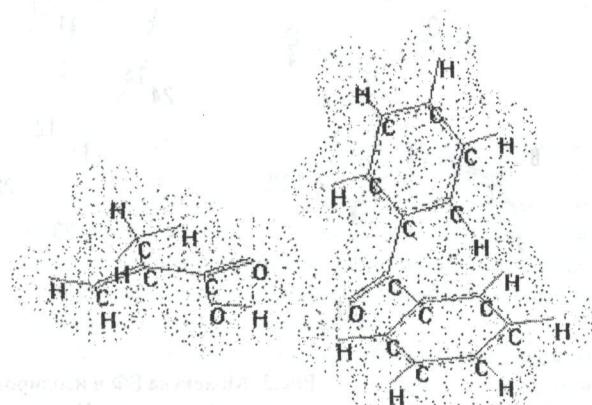


Рис. 4. Молекулярная структура H-комплекса МАК...БФ

Из табл. 2 видно, что наибольшее значение энталпии образования относится к радикалутдимеру МАК, т.е. в отсутствие комплексообразователя энергетически более выгодным является присоединение мономера МАК к своему радикалу (rMAK2). Можно также констатировать, что и образование радикала МАК идет легче, чем радикал ВБЭ. Полные энергии мономеров и радикалов изменяются симметрично значениям энталпии образования. Следует отметить наименьшие значения ПИ мономера и особенно

Таблица 2. Энергетические характеристики мономеров и радикалов ( $\Delta H$  –энталпия образования, E – полная энергия, ПИ- потенциал ионизации)

Мономер	$\Delta H, \text{кДж/моль}$	E, эВ	ПИ, эВ
МАК	-347,39	-1235,80379	10,57329
rМАК	-441,58	-1717,04879	9,56344
rМАК2	-847,36	-18001,50481	9,79476
ВБЭ	-188,03	-1253,85683	9,35562
rВБЭ	-290,24	-1735,18478	8,16754
БФ	85,27	-2121,29548	9,87452
БФ-МАК		-3357,20207	

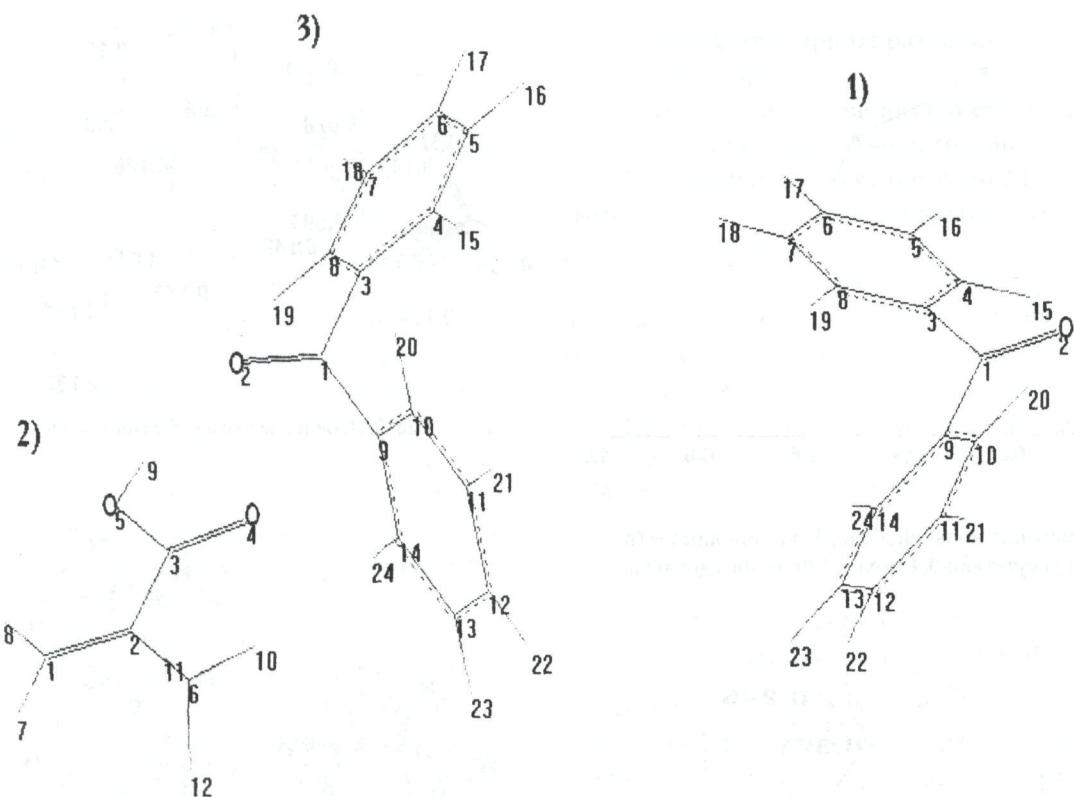


Рис.5. Молекула БФ в изолированном состоянии (1) и БФ (3)  
при образовании Н-комплекса с молекулой МАК (2)

радикала ВБЭ. Это подтверждает низкую реакционноспособность его в radicalных реакциях по сравнению с реакциями, протекающими по ионному механизму.

По значениям энергий МАК, БФ и комплекса МАК-БФ (табл.2) вычислена энергия стабилизации комплекса  $\Delta E_c$ :

$$\Delta E_c = E_c - E(\text{БФ}) - E(\text{МАК})$$

$$-3357,20207 - (-2121,29548 - 1235,80379) =$$

$$= -0,1028 \text{ эВ} = -9,92 \text{ кДж/моль},$$

где  $E_c$  – полная энергия комплекса МАК-БФ.

Таблица 3. Валентные и торзионные (диэдальные) углы (град.) между атомами в изолированной молекуле БФ и между атомами БФ в комплексе с МАК

Валентные углы		
2-1-3	БФ...МАК	БФ
2-1-9	121,879	121,068
3-1-9	121,937	121,069
3-1-9	116,165	117,863
Торзионные или диэдальные углы		
2-1-3-8	44,6705	-146,902
8-3-1-9	-133,411	33,100
4-3-1-9	46,4071	-148,619

Определены валентные и торзионные углы между атомами в изолированной молекуле БФ и в комплексе с МАК (рис. 4, табл. 3).

Как видно из табл. 3, валентные углы в изолированной молекуле БФ и в комплексе мало отличаются, что и следовало ожидать. Однако существенное различие значений диэдрических (торзионных) углов свидетельствует о межмолекулярном взаимодействии.

Как известно, величина дипольного момента является одной из важнейших характеристик молекулярного комплекса, поскольку она несет информацию о характере перераспределения электронной плотности при комплексообразовании. Этот параметр приобретает особое значение при рассмотрении Н-комплексов с позиции донорно-акцепторного взаимодействия, так как позволяет судить о роли сил переноса заряда в стабилизации комплексов с водородной связью (табл. 4).

Значительное отличие дипольного момента БФ-МАК несомненно подтверждает образование Н- комплекса.

Таблица 4. Дипольные моменты и проекции векторов дипольных моментов компонентов комплекса

$\mu$	БФ в комплексе	МАК в комплексе	Комплекс БФ...МАК
$\mu_{\text{total}}$	3,015	2,242	1,669
$\mu_x$	2,949	-2,158	0,751
$\mu_y$	-0,598	-0,606	-1,486
$\mu_z$	-0,199	-0,002	-0,125

Кроме того, в комплексе одно фенильное кольцо (Ph) повернуто относительно другого примерно на  $40^\circ$ , тогда как в изолированном БФ этот угол составляет около  $55^\circ$ , и расстояния: ..ОН...OC(Ph)<sub>2</sub> = 2,149 Å; ..O...OC(Ph)<sub>2</sub> = 3,11 Å т.е. расстояния между кислородом карбонильной группы БФ и водородом ОН-группы МАК меньше расстояния между карбонильной группой БФ и анионного кислорода МАК (рис. 5).

Таким образом, и по энергии, и по расстояниям, а также по значениям дипольных моментов можно заключить, что образуется водородная связь между молекулами МАК и БФ.

Известно, что в растворителях, не способных образовывать водородные связи, метакриловая кислота находится в виде димеров [5]. Образование водородной связи с молекулами специально вводимой добавки, в данном случае бензофенона, приводит к разрушению димера и уменьшению реакционной способности МАК.

## ЛИТЕРАТУРА

- Хусайн С.Х. // Вестн. КазНУ. Сер. хим. 2006. №3 (43). С.55.

2. Рябов А.В., Семчиков Ю.Д., Славницкая Н.Н. // Высокомолек. соед., А12. 1970. С. 553.

3. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. С. 300.

4. Stewart J.J.P. // J. Comput. Aided Mol. Des. 1990. V.4, N1.P.1.

5. Кабанов В.А., Топчев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука, 1975. С. 104.

## Резюме

Винилбутил эфирі мен метакрил қышқылының радикалдық сополимерленуі бензофеноонның өртүрлі концентрациялары қатысында метанол ертіндісінде тәмнегі конверсияда зерттелді. Мономерлер қоспасында бензофеноонның концентрациясы 0,4 моль/л болған кезде сополимер құрамында метакрил қышқылының үлесі максималдық азаятыны анықталды.

Бұл зерттеулердің нәтижелері метакрил қышқылы мен бензофеноон молекулаларының арасында комплекс түзілуімен түсіндіріліп, кванттық химияның АМ1 әдісімен МОРАС6 бағдарламасы бойынша есептеулердің негізінде дәлелденді.

Казахский национальный технический университет им. К. И. Сатпаева, г. Алматы

Поступила 11.01.2007 г.