

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА АССОЦИАЦИЮ *N*-[3-(ДИМЕТИЛАМИНО)ПРОПИЛ](МЕТ)-АКРИЛАМИДОВ¹

© 2019 г. С. И. Каморина^a, А. Ю. Садиков^{a, b}, Д. М. Каморин^{a, b, *}, О. А. Казанцев^a, М. С. Румянцев^a, М. С. Коротаев^a, И. Н. Постникова^a

^a Нижегородский государственный технический университет имени Р. Е. Алексева,
ул. Минина 24, Нижний Новгород, 603950 Россия
*e-mail: d.kamorin@mail.ru

^b Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

Поступило в Редакцию 2 апреля 2019 г.
После доработки 9 июля 2019 г.
Принято к печати 12 июля 2019 г.

Методами ИК спектроскопии и компьютерного моделирования с использованием квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM изучена ассоциация *N*-[3-(диметиламино)пропил](мет)-акриламида в тетрагидрофуране, тетрагидрофуране и *N,N*-диметилформамиде. Определено влияние способности растворителей к образованию водородных связей на степень участия *N*-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламида в водородном связывании с образованием самоассоциатов и гетероассоциатов по типу амид–растворитель.

Ключевые слова: *N*-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид, *N*-[3-(диметиламино)пропил]акриламид, водородная связь, ассоциация, эффект растворителя

DOI: 10.1134/S0044460X19090105

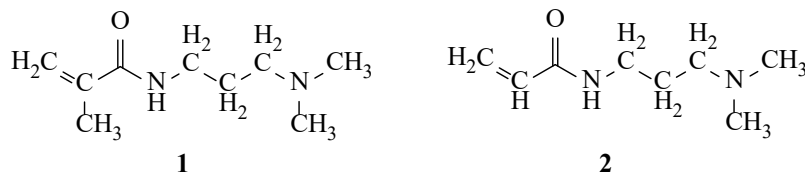
Аминосодержащие (мет)акриламиды являются перспективными исходными мономерами для получения «умных» полимеров, сочетающих высокую гидролитическую стабильность и наличие термо- и рН-чувствительных свойств [1–3]. Подходящий гидрофильно-гидрофобный баланс и способность к образованию водородных связей между мономерными звеньями макромолекул обуславливают проявление термочувствительных свойств у многих полимеров на основе аминокетакриламида, а наличие аминокетакриламидной группы обуславливает проявление рН-чувствительных свойств. Важным аспектом является и коммерческая доступность таких мономеров, как *N*-[3-(диметиламино)пропил]метакриламид **1** и *N*-[3-

(диметиламино)пропил]акриламид **2**, что открывает возможности для широкого промышленного применения соответствующих термо- и рН-чувствительных полимеров.

Для растворной гомо- и сополимеризации аминокетакриламидов и (или) амидсодержащих (мет)акриловых мономеров ранее были выявлены связанные с мономерной ассоциацией эффекты, которые делают эти процессы специфичными, не подчиняющимися закономерностям классической радикальной полимеризации [4–6]. Показано, что регулирование предреакционной мономерной ассоциации является удобным инструментом для контроля кинетики (со)полимеризации и степени однородности состава сополимеров *N*-[3-(диметиламино)пропил]-(мет)акриламида [4, 5]. Ранее с помощью методов ИК спектроскопии и компьютерного модели-

¹ К статье прилагаются дополнительные материалы.

Схема 1.



рования с использованием квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM были определены степень ассоциации мономеров **1** и **2** в толуоле, соотношение основных типов ассоциатов, образующихся при разных концентрациях мономеров, и установлена связь специфических концентрационных эффектов при гомополимеризации *N*-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламидов с особенностями их ассоциации [4]. В данной работе продолжены исследования ассоциации аминоксодержащих (мет)акриламидов в органических растворителях разной природы, в которых можно ожидать различного характера протекания ассоциации акриловых амидов и, как следствие, различной кинетики (со)полимеризации. В качестве растворителей использованы органические вещества разной полярности с различной склонностью к образованию водородных связей – тетрахлорметан, тетрагидрофуран и *N,N*-диметилформамид. Кроме того, данные растворители хорошо растворяют как мономеры **1** и **2**, так и полимеры на их основе в широком интервале концентраций и часто применяются для проведения радикальной полимеризации акриловых мономеров. Структурные формулы исследуемых веществ **1** и **2** представлены на схеме 1.

Для исследования особенностей образования водородных связей между молекулами *N*-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламидов в органических растворителях был использован метод ИК спектроскопии и изучены одни из наиболее информативных полос поглощения амидов: амид А (3400–3100 см⁻¹), соответствующая валентным колебаниям связи N–H, и амид I (1700–1600 см⁻¹), отвечающая валентным колебаниям связи C=O амидной группы. При образовании амидами водородных связей в этих областях спектра в дополнение к полосе поглощения свободного (не участвующего в водородном связывании) амида появляются полосы поглощения ассоциированных молекул (происходит батохромный сдвиг) [6–9].

Для растворов амидов **1** и **2** в тетрахлорметане, ТГФ и ДМФА были получены ИК спектры при различных концентрациях амидов. С увеличением концентрации амида **1** в растворе происходит изменение формы сигналов, связанное с изменением соотношения свободных и ассоциированных молекул амида. В случае полосы поглощения амид А отчетливо наблюдаемый при низких концентрациях амида сигнал в области 3460 см⁻¹ (мономерная форма) при переходе к более высоким концентрациям нивелируется, в то время как основной сигнал смещается в область 3380 см⁻¹ (линейный ассоциат). Положение и форма сигнала амид I с увеличением концентрации амида **1** также претерпевает заметные изменения.

Аналогичные изменения положения и формы полос поглощения амид А и амид I наблюдаются на спектрах растворов амида **2** в тетрахлорметане: также можно видеть протекание образования водородных связей молекулами амида и перераспределение молекул амида между различными формами.

Для определения положения полос поглощения свободного амида и его циклического и линейного ассоциата, а также установления расчетных интегральных коэффициентов поглощения фрагментов молекул **1** и **2**, соответствующих мономерным формам и ассоциатам, было использовано компьютерное моделирование с использованием квантово-химических расчетов на уровне B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM. Расчетные величины (ν_{theor} , см⁻¹) и экспериментальные значения (ν_{exp} , см⁻¹) частот поглощения мономерных и ассоциированных форм (полученные путем разделения экспериментальных пиков на составляющие компоненты), а также расчетные значения их интегральных коэффициентов поглощения (ϵ_i^{calc} , км/моль) для полос поглощения амид А (А–А) и амид I (А–I) представлены в таблице. Следует отметить, что повышенная лабильность связей, образованных гетероато-

Расчетные и экспериментальные частоты поглощения и интегральные коэффициенты поглощения для амидов в различных формах в органических растворителях

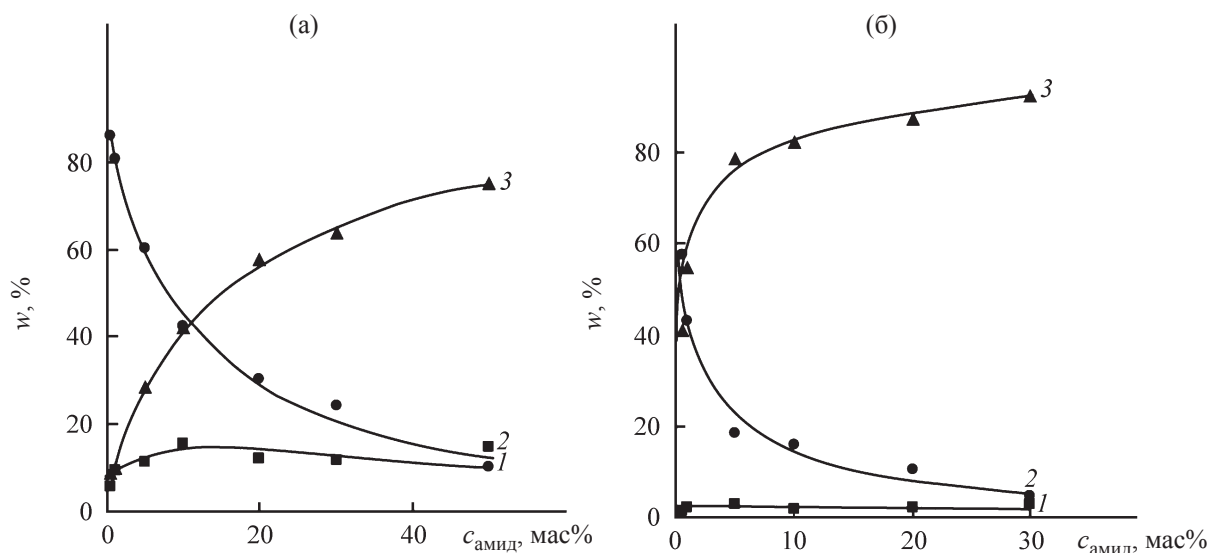
Мономер	Растворитель	Область спектра	Мономерная форма			Димерный ассоциат			Линейный ассоциат		
			ν_{theor} , см^{-1}	ν_{exp} , см^{-1}	ϵ_i^{calc} , км/моль	ν_{theor} , см^{-1}	ν_{exp} , см^{-1}	ϵ_i^{calc} , км/моль	ν_{theor} , см^{-1}	ν_{exp} , см^{-1}	ϵ_i^{calc} , км/моль
1	CCl_4	A–A	3546	3460	36	3223	3278	1895	3458	3380	404
		A–I	1627	–	105	1631	–	1064	1620	–	138
	ТГФ	A–A	3407	–	558	3229	–	1941	3437	–	512
		A–I	1658	–	51	1656	–	149	1607	–	289
	ДМФА	A–A	3388	–	729	3233	–	1960	3424	–	604
		A–I	1644	–	1037	1654	–	103	1600	–	404
2	CCl_4	A–A	3527	3452	36	3229	3192	1792	3401	3300	609
		A–I	1673	1680	193	1670	1668	734	1664	1659	335
	ТГФ	A–A	3343	–	786	3239	–	1892	3370	–	770
		A–I	1659	1681	145	1661	1673	620	1657	1663	241
	ДМФА	A–A	3290	–	1076	3244	–	1928	3346	–	868
		A–I	1656	–	55	1657	–	549	1654	–	193

мами (акцепторами водородной связи) и протоном (связи O–H, N–H, S–H), почти всегда приводит к более высокой погрешности при расчете колебательных спектров соответствующих молекул в области деформационных колебаний связей O–H и N–H. Полная релаксация атомов C, N, H амидных групп в ходе расчетов частот колебаний методами DFT может приводить как к переоценке, так и к недооценке энергии водородного связывания в соответствующих комплексах, что приводит к наблюдаемым расхождениям в значениях экспериментальных и расчетных частот. Чаще всего разница между наблюдаемыми (экспериментальными) и расчетными величинами волновых чисел находится в интервале от 50 до 200 см^{-1} [10].

При достаточном удалении полос поглощения мономерной формы и различных типов ассоциатов друг от друга часто удается провести разделение экспериментального спектра и выделить отдельные полосы поглощения каждой формы из

общей экспериментальной кривой. В случае растворов амида **1** в тетрахлорметане (как и ранее в толуоле [4]) уверенное разделение полос поглощения мономерной и ассоциированных форм удалось выполнить для фрагмента спектра в области поглощения полосы амид A. Зависимости содержания свободного амида, циклического димера и линейного ассоциата от концентрации амида **1** в тетрахлорметане представлены на рисунке. Массовая доля свободных молекул **1** в тетрахлорметане снижается при увеличении концентрации амида и достигает 10% при концентрации амида **1**, равной 50 мас%, в то время как доля молекул в линейных ассоциатах, напротив, увеличивается и доходит до 70–80%. Доля циклических димеров слабо зависит от концентрации амида и составляет около 10–15%.

Для акрилового амида **2** в случае тетрахлорметана удалось провести разделение сигналов мономерной формы и различных типов ассоциатов в



Изменение доли мономерной формы (1), циклической формы (2) и линейного ассоциата (3) при повышении концентрации амида **1** (а) и **2** (б) в тетрахлорметане на основе данных ИК спектроскопии в области полосы амид А.

обеих исследуемых областях спектра (см. таблицу). На рисунке представлены зависимости содержания различных форм амида **2** от концентрации амида в тетрахлорметане, рассчитанные по полосе поглощения амид А.

Для растворов амида **2** в тетрахлорметане доля свободных молекул мономера также снижается при увеличении концентрации амида, но с несколько большей скоростью по сравнению с растворами амида **1**. Преобладающим типом ассоциата является линейный ассоциат, массовая доля которого при высоких концентрациях амида составляет от 85 до 90%. Доля циклических димеров невелика и слабо зависит от концентрации амида. Таким образом, в не участвующем в образовании водородных связей растворителе (тетрахлорметане) доля ассоциированных молекул амидов **1** и **2** растет с увеличением их концентрации, достигая 80–90%, при этом наиболее активно протекает образование амидных ассоциатов линейного типа.

При замене инертного растворителя на более полярный ТГФ, атом кислорода которого способен выступать в качестве акцептора протонов при образовании водородных связей, характер изменения формы экспериментальных пиков в областях поглощения полос амид А и амид I от концентрации амида в растворе несколько меняется. В области сигналов амид А как для амида **1**, так и для амида

2 какое-либо разделение мономерных и ассоциированных форм в явном виде отсутствует, но с увеличением концентрации амидов происходит смещение сигналов в область низких частот. Полосы поглощения амид I для соединения **1** в случае самого разбавленного раствора имеет вид, близкий к унимодальному, а при концентрации аминоксида 10 мас% и более начинает прослеживаться слабая дополнительная полоса (1660 см^{-1}). В растворах амида **2** при таких же концентрациях происходит намного более заметное разделение полос – достаточное для получения концентрационных зависимостей содержания мономерной и ассоциированных форм.

Сравнение результатов по ассоциации амида **2** в ТГФ с описанными выше результатами, полученными в растворах тетрахлорметана, показывает, что концентрационные зависимости имеют общий характер и при высоких концентрациях амида достигнуты примерно одинаковые доли содержания различных форм. Отличием результатов является лишь более низкая степень самоассоциации мономера **2** в разбавленных растворах ТГФ. Это можно объяснить конкуренцией в образовании водородных связей типа амид–ТГФ и амид–амид. Действительно, в ИК спектрах мономеров **1** и **2** при их низких концентрациях в ТГФ в области полосы амид А отсутствует характерный сигнал

свободной формы амида, который четко прослеживается в инертных растворителях – в тетрахлорметане в области 3460–3450 см⁻¹ или в толуоле в области 3450–3420 см⁻¹ [6].

Это связано с тем, что в разбавленных растворах в ТГФ молекулы аминокрилатов, находясь в среде большого избытка молекул растворителя, окружены акцепторами протона в виде атомов кислорода ТГФ и образуют с ними водородные связи типа N–H···O (эфир). При этом сигналы амид I в растворах аминов **1** и **2** при низких концентрациях аминов имеют правильную форму, не расщеплены и расположены в области, характерной для поглощения связи C=O, не участвующей во взаимодействии (приблизительно 1670 и 1680 см⁻¹ для аминов **1** и **2** соответственно). Это явно отличается от расщепления аналогичных сигналов, которое происходит уже в разбавленных растворах мономеров в тетрахлорметане или толуоле [4]. Таким образом, в разбавленных растворах аминокрилатов в ТГФ отсутствуют водородные связи с участием атома кислорода аминов и преобладают связи атома азота аминов с растворителем. Однако увеличение концентрации аминов приводит к расщеплению сигнала в области амид I, что указывает на участие карбонильной группы в образовании водородных связей. Таким образом, образование линейных полиамидных ассоциатов становится более предпочтительным, чем формирование водородных связей типа амид–ТГФ.

ДМФА является наиболее полярным из использованных в работе растворителем и выступает в качестве акцептора протона. В этом растворителе доступной для оценки поведения мономеров в растворах является только область амид A ввиду наложения полос поглощения растворителя и мономеров в других областях, характерных для колебаний связей амидных групп. Из прямой концентрационной зависимости спектров аминов **1** и **2** в области амид A можно сделать вывод о преобладающем образовании водородных связей между молекулами ДМФА и аминокрилатов. Действительно, в спектрах даже наиболее разбавленных растворов *N*-[3-(диметиламино)пропил](мет)акрилатов в ДМФА, в отличие от растворов в тетрахлорметане (см. выше) или растворов в толуоле [4], в области полосы амид A отсутствует полоса поглощения, соответствующая мономерной форме аминокрилатов (приблизительно 3460 см⁻¹). Если в перечис-

ленных инертных растворителях в разбавленных растворах преобладает неассоциированная форма аминокрилатов, то логично сделать вывод, что в разбавленных растворах гораздо более активного растворителя неассоциированные молекулы аминокрилатов отсутствуют из-за того, что атом азота амидной группы аминов **1** и **2** образует водородные связи с карбонильной группой ДМФА, молекулы которого находятся в большом избытке.

При увеличении содержания амида **1** (в интервале концентраций 0.5–50.0 мас%) наблюдается лишь гипсохромное смещение той же полосы поглощения, обусловленное изменением состава среды. При повышении концентрации амида **2** в ДМФА смещение максимума указанной полосы поглощения немного возрастает, но в 2 раза уступает аналогичному смещению при изменении концентрации амида **2** в ТГФ. Эти факторы также указывают на предпочтительность образования ассоциатов типа мономер–растворитель по сравнению с самоассоциацией мономеров **1** и **2**. Таким образом, в растворах в ДМФА аминокрилаты как в разбавленных, так и в концентрированных растворах в основном связаны водородными связями с молекулами растворителя.

Показано, что *N*-[3-(диметиламино)пропил]-(мет)акрилаты активно ассоциируются в органических растворителях любой природы за счет образования водородных связей, но закономерности ассоциации сильно зависят от природы растворителя и концентрации аминокрилатов. В случае растворителя (тетрахлорметан), не участвующего в образовании водородных связей, преобладает образование линейных самоассоциатов мономеров. В протоноакцепторном растворителе (ТГФ) наблюдается конкуренция между образованием водородных связей типов амид–амид и амид–растворитель: связывание атома азота амидной группы мономера с атомом кислорода растворителя преобладает в разбавленных растворах, но при повышении концентрации аминокрилатов предпочтительным является образование их линейных самоассоциатов. В амидном растворителе (ДМФА) при концентрациях мономеров вплоть до 50 мас% в основном образуются их ассоциаты с молекулами растворителя.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амины **1** и **2** (Aldrich) перед использованием были подвергнуты вакуумной перегонке, содер-

жание основного вещества составляло не менее 99 мас%. Растворители тетрахлорметан, ДМФ и ТГФ квалификации ЧДА использовали без дополнительной очистки.

ИК спектры получены на приборе Shimadzu IRAffinity-1 в ячейке со стеклами из КВr. Концентрация мономеров составляла от 0.5 до 50.0 мас%. Для выделения отдельных сигналов, соответствующих свободным амидным группам мономеров или связанным в циклические димеры и линейные ассоциаты, экспериментальные спектры амидов в областях полос амид А и амид I обрабатывали в программе OriginPro 8 с установлением экспериментальных частот поглощения отдельных пиков и их площадей [7].

Квантово-химические расчеты изолированных молекул *N*-[3-(диметиламино)пропил](мет)акриламидов, а также их ассоциатов (циклические димеры, линейные тримеры) и расчет массовой доли свободных и связанных водородной связью в циклические димеры и линейные ассоциаты молекул амидов **1** и **2** осуществляли в соответствии с подходами, описанными в работе [4].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-33-00576).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das A., Mehndiratta M., Chattopadhyay P., Ray A. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. Vol. 115. N 1. P. 393. doi 10.1002/app.30968
2. Mishra R.K., Ramasamy K.A., Majeed A.B. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 126. N S2. P. E98. doi 10.1002/app.36714
3. Mishra R.K., Ray A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2011. Vol. 119. N 6. P. 3199. doi 10.1002/app.32833
4. Kamorin D.M., Rummyantsev M.S., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Kamorina S.I. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. Vol. 134. N 4. P. 44412. doi 10.1002/app.44412.
5. Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Orekhov D.V., Korotkova T.V. // J. Polym. Res. 2014. Vol. 21. N 2. P. 353. doi 10.1007/s10965-013-0353-8
6. Sivokhin A.P., Samodurova S.I., Kazantsev O.A., Shirshin K.V., Kamorin D.M., Orekhov D.V. // Int. Polym. Sci. Technol. 2014. Vol. 41. N 1. P. 41. doi 10.1177/0307174X1404100108
7. Rummyantsev M., Kazantsev O.A., Kamorina S.I., Kamorin D.M., Sivokhin A.P. // J. Mol. Struct. 2016. Vol. 1121. P. 86. doi 10.1016/j.molstruc.2016.05.058
8. Kong J., Yu S. // Acta Biochim. Biophys. Sin. Vol. 39. N 8. P. 549. doi 10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x
9. Ludwig R., Reis O., Winter R., Weinhold F., Farrar T.C. // J. Phys. Chem. (B). 1998. Vol. 102. N 46. P. 9312. doi 10.1021/jp971575u
10. Lee C.M., Kubicki J.D., Fan B., Zhong L., Jarvis M.C., Kim S.H. // J. Phys. Chem. (B). 2015. Vol. 119. N 49. P. 15138. doi 10.1021/acs.jpcc.5b08015

Effect of the Nature of Organic Solvents on the Association of *N*-[3-(Dimethylamino)propyl](meth)acrylamides

S. I. Kamorina^a, A. Yu. Sadikov^{a, b}, D. M. Kamorin^{a, b, *}, O. A. Kazantsev^a,
M. S. Rummyantsev^a, M. S. Korotaev^a, and I. N. Postnikova^a

^a R. E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, ul. Minina 24, Nizhny Novgorod, 603950 Russia
*e-mail: d.kamorin@mail.ru

^b N. I. Lobachevsky National Research Nizhny Novgorod State University, Nizhny Novgorod, Russia

Received April 2, 2019; revised July 9, 2019; accepted July 12, 2019

Using IR spectroscopy and computer simulation using quantum chemical calculations at the B3LYP/6-31+G(d,p)/PCM level, the association of *N*-[3-(dimethylamino)propyl](meth)acrylamides in tetrachloromethane, tetrahydrofuran and *N,N*-dimethylformamide was studied. The effect of the ability of solvents to form hydrogen bonds on the degree of participation of *N*-[3-(dimethylamino)propyl](meth)acrylamides in hydrogen bonding with the formation of amide–solvent type self-associates and heteroassociates was determined.

Keywords: *N*-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide, *N*-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamide, hydrogen bond, association, solvent effect