

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
С 1-ВИНИЛОКСИ-2-АЦЕТОКСИЭТАНОМ**

**М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская, А. С. Атавин,  
Т. Т. Минакова, Е. П. Кельман, Л. В. Морозова**

Известно, что для пролонгирования действия лекарственных веществ в организме их применяют в химическом сочетании с синтетическими кровезаменителями. Поливинилпирролидон, являющийся одним из лучших полимерных кровезаменителей, мало пригоден для сочетания с органическими соединениями, в то время как его сополимеры с различными мономерами, содержащими активные группировки, могут сочетаться с необходимыми веществами [1, 2].

С целью синтеза сополимеров, содержащих ацильные фрагменты, способные к дальнейшим полимераналогичным превращениям, нами проведена сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) с 1-винилокси-2-ацетоксигиданом (ВАЭ).

**Экспериментальная часть**

**Исходные продукты.** ВП очищали многократным фракционированием в вакууме, т. кип. 66—66,5°/2 мм,  $n_D^{20}$  1,5119. ВАЭ синтезирован по описанной методике [3]; после трехкратной перегонки в вакууме он имел т. кип. 50,4—50,8°/9,5 мм,  $n_D^{20}$  1,4259. Чистоту продуктов контролировали методом газожидкостной хроматографии.

Динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК) очищали двукратной перекристаллизацией из спирта и высушивали в вакууме; т. пл. 103°.

**Сополимеризация.** Сополимеризацию проводили в блоке в запаянных ампулах в атмосфере аргона при 60°. Мономеры были взяты в различных мольных соотношениях. Количество ДАК и продолжительность реакции варьировали.

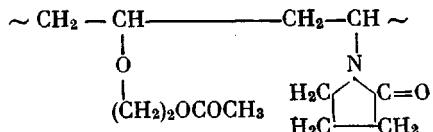
**Выделение и анализ сополимеров.** Полученные сополимеры подвергали очистке переосаждением диэтиловым эфиром из раствора в хлороформе. Выделившиеся продукты сушили в вакууме до постоянного веса, а затем анализировали на содержание азота. По результатам анализа рассчитывали состав сополимеров.

ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-10 с призмой из NaCl в области 1000—1800  $\text{cm}^{-1}$  в кювете с постоянной толщиной слоя 0,41 мм; растворитель — хлороформ.

**Результаты и их обсуждение**

Сополимеризацию ВП с ВАЭ проводили в условиях свободно-радикального инициирования. Исследовали влияние концентрации инициатора, продолжительности реакции и состава исходной смеси на процесс.

Строение сополимеров можно представить следующей схемой:



Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации ДАК до 2 вес. % (1, 2, 4 моль/л) глубина конверсии сополимера (ВП:ВАЭ = 0,25 : 0,75) возрастает. При указанном начальном составе сополимеризация завершается в основном за 50 час., дальнейшее увеличение продолжительности не оказывает существенного влияния на процент конверсии.

Табл. 1 и рис. 2 иллюстрируют зависимость состава сополимера и глубины превращения от состава мономерной смеси. С повышением содержания ВАЭ в исходной смеси понижается выход продуктов. Сополимеры обра-

зуются при любом соотношении исходных компонентов и значительно обогащены звеньями ВП по сравнению со смесью мономеров.

Полученные сополимеры представляют собой белые легкие порошки, растворимые в хлороформе, бензоле, ацетоне, пиридине, воде.

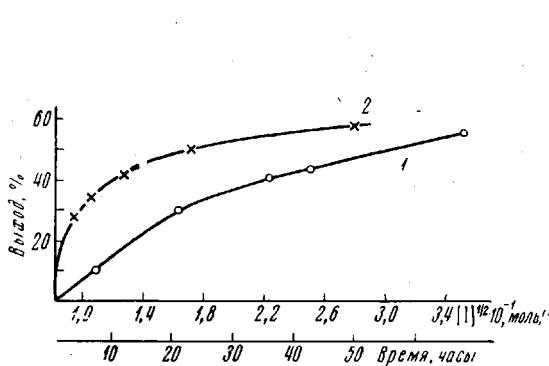


Рис. 1. Зависимость выхода сополимера от концентрации ДАК (1) и продолжительности процесса (2) (исходное соотношение ВП : ВАЭ = 0,25 : 0,75)

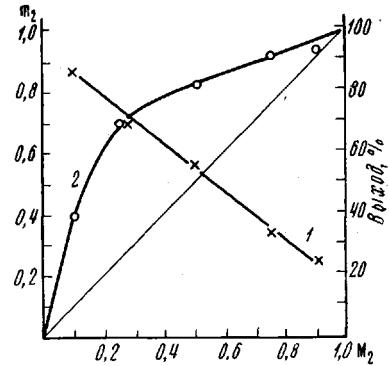


Рис. 2. Зависимость глубины полимеризации (1) и состава сополимеров (2) от содержания ВАЭ

На примере сополимеров ВП — ВАЭ нами разработан ИК-спектральный метод определения состава полученных продуктов с целью использования его также для сополимеров ВАЭ с другими сомономерами, не содержащими гетероатома.

Для оценки количественного определения состава сополимеров была выбрана полоса поглощения  $1735 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний С=О-группы в ВАЭ. ИК-спектры приведены на рис. 3.

Оптические плотности измеряли в максимумах поглощения полос, отсчет производили от нулевой линии. Построена калибровочная кривая зависимости оптической плотности от концентрации ( $c$ , г/л), для проверки выполнимости закона Бугера — ЛамBERTA

$$D = \Sigma K cd, \quad (1)$$

где  $D = \lg (I_0/I)$  [4—6].

Градуировочный график носит линейный характер. На основании уравнения (1) определены коэффициенты поглощения ( $K$ ) для гомополимера ВАЭ и серии исследуемых сополимеров ( $K'$ ). Отношение  $K'/K \cdot 100$  дает процентное содержание звеньев ВАЭ в сополимерах, которое затем переводили в мольные доли. Параллельно определяли состав по содержанию

Таблица 1

Сополимеризация ВП с ВАЭ  
(ДАК — 2 вес. %, 60°, продолжительность 6 час.)

Состав исходной смеси, мол. доли		Выход, %	Содержание N в сополимере, %	Состав сополимера, мол. доли					
ВП	ВАЭ			по азоту		методом ИК-спектроскопии			
				ВП	ВАЭ	ВП	ВАЭ		
0,10	0,90	23,02	4,44	0,389	0,611	—	—		
0,25	0,75	34,53	8,25	0,689	0,311	0,713	0,287		
0,50	0,50	56,72	9,75	0,799	0,201	0,823	0,177		
0,75	0,25	68,03	10,36	0,840	0,160	0,843	0,157		
0,90	0,10	87,42	11,27	0,907	0,093	0,932	0,068		

азота в продуктах. Отклонение результатов, полученных двумя методами, составляет 1–3% (табл. 1).

Кривая состава, изображенная на рис. 2, соответствует случаю, когда  $r_1 < 1$ , а  $r_2 > 1$ . Константы относительной активности рассчиты-

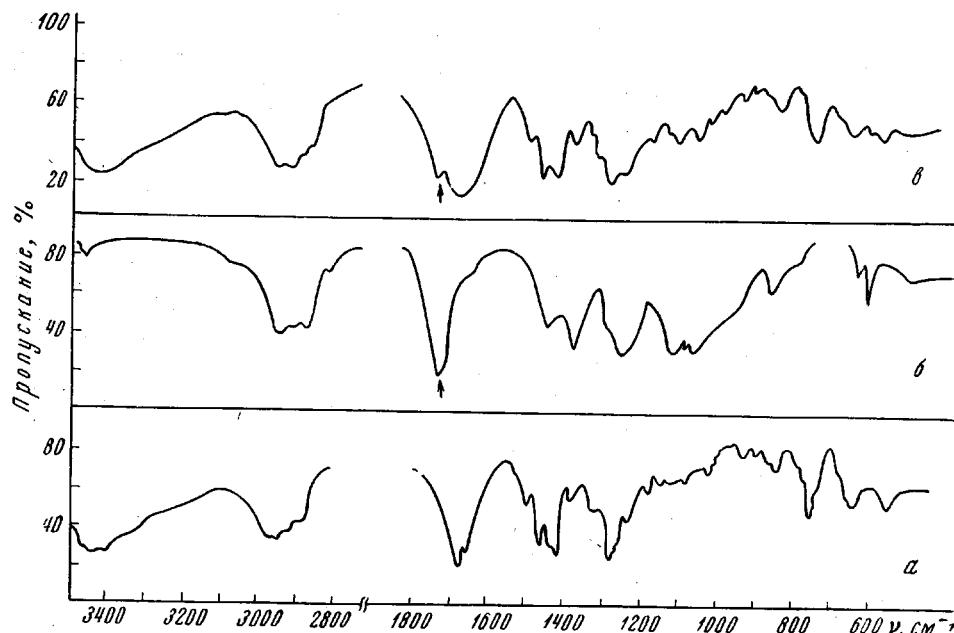


Рис. 3. ИК-спектры поли-N-винилпирролидона (а), поли-1-винилокси-2-ацетоксиэтина (б) и сополимера ВАЭ — ВП (в)

вали по интегральному уравнению Майо — Льюиса [7, 8] и по методу линеаризации Файнемана — Росса [9]. Найдены следующие значения констант сополимеризации:  $r_1$  (ВАЭ) =  $0,08 \pm 0,02$ ;  $r_2$  (ВП) =  $1,02 \pm 0,01$  (по методу Майо — Льюиса);  $r_1$  (ВАЭ) =  $0,198 \pm 0,05$ ;  $r_2$  (ВП) =  $= 1,04 \pm 0,05$  (по методу Файнемана — Росса). Более активным сомономером является ВП. Относительная активность ВП по отношению к радикалу ВАЭ —  $1/r_1 = 5,05$ .

Низкое значение  $r_1$  дает основание предположить, что присоединение радикала ВАЭ к мономеру ВАЭ происходит в очень ограниченной степени. Мономер ВАЭ присоединяется в основном к «чужому» радикалу, т. е. к ВП. В полимерной цепи находится лишь незначительное количество фрагментов, состоящих из нескольких единиц ВАЭ. Величина произведения констант относительной активности  $r_1 \cdot r_2 = 0,21$  свидетельствует о некоторой склонности к чередованию мономерных звеньев.

На основании констант сополимеризации по уравнению Алфрея — Прайса [10] были определены значения удельной активности  $Q_1$  и полярности  $e_1$  для мономера ВАЭ (для мономерного ВП взяты  $Q_2 = 0,096$  и  $e_2 = -1,27$  [11]);  $Q_1 = 0,018$ ;  $e_1 = -0,01$ .

Найденная величина  $Q_1$  свидетельствует об отсутствии сопряжения карбометоксильной группы и двойной связи, что обусловлено наличием между ними мостика из двух метиленовых групп. Вычисленное значение  $Q$  характеризует, по-видимому, только сопряжение  $n$ -электронов кислорода и двойной связи в винилоксигруппе [12], что становится очевидным при сравнении с величинами для винилалкиловых эфиров [13].

На основании значений  $r_1$  (0,198) и  $r_2$  (1,04), полученных по методу Файнемана — Росса, был проведен расчет внутримолекулярного распределения звеньев мономеров в полимерной цепи на начальных стадиях

Таблица 2

Вероятность образования различных структур в сополимере ВАЭ — ВП (А — В)

Содержание исходной смеси, мол. доли		Вероятность образования				Средняя длина звена		
A	B	$f_{AA}$	$f_{AB}$	$f_{BA}$	$f_{BB}$	$l_1$	$l_2$	$l_1 : l_2$
0,75	0,25	0,2020	0,3400	0,3400	0,1190	1,59	1,35	1 : 0,84
0,50	0,50	0,0565	0,3040	0,3040	0,3363	1,18	2,11	1 : 1,78
0,25	0,75	0,0214	0,2315	0,2315	0,5155	1,09	3,22	1 : 2,95
0,10	0,90	0,0019	0,0872	0,0872	0,8239	1,03	10,44	1 : 10,13

превращения по уравнению Медведева [14]. Как видно из табл. 2, вероятность образования участков, состоящих из мономерных единиц ВАЭ, при любом соотношении компонентов в исходной смеси меньше, чем вероятность образования звеньев ВАЭ — ВП. При одинаковом начальном составе в полученном сополимере содержится в шесть раз больше звеньев ВП по сравнению с ВАЭ.

### Выводы

- Проведена сополимеризация N-винилпирролидона (ВП) и 1-вилизокси-2-ацетоксэтана (ВАЭ) в условиях свободно-радикального инициирования. Вычислены константы относительной активности  $r_{VAE} = 0,198$ ;  $r_{VP} = 1,04$ ;  $Q_{VAE} = 0,018$ ,  $e_{VAE} = -0,01$ .
- Разработан ИК-спектральный метод оценки состава сополимеров.
- Рассчитаны функции внутримолекулярного распределения звеньев для начальных сополимеров.

Иркутский институт органической  
химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
22 VI 1970

### ЛИТЕРАТУРА

- М. Ф. Шостаковский, П. С. Васильев, Ф. П. Сидельковская, Е. С. Моргунова, М. Г. Зеленская, Н. М. Гюльбадамова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 896.
- С. Н. Ушаков, Синтетические полимеры лекарственного назначения, Медгиз, 1962.
- А. С. Атавин, Б. А. Трофимов, В. И. Лавров, С. Е. Орлова, Ж. органич. химии, 2, 14, 1966.
- Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 6, 642, 1964.
- Т. М. Фрунае, В. Б. Коршак, Е. Л. Баранов, Б. В. Локшин, Высокомолек. соед., 8, 455, 1966.
- А. А. Бабушкин, П. А. Батулин, Ф. А. Королев, Л. В. Левшин, В. К. Прохофьев, А. Р. Стриганов, Методы спектрального анализа, Изд-во МГУ, 1962, стр. 191.
- F. Mayo, F. Lewis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1594, 1944.
- Г. Алфрей, Д. Борер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
- M. Fineeman, F. Ross, J. Polymer Sci., 5, 259, 1950.
- T. Alfrey, I. Price, J. Polymer Sci., 2, 101, 1947.
- Ф. П. Сидельковская, М. Ф. Шостаковский, Ф. Ибрагимов, М. А. Аскarov, Высокомолек. соед., 6, 1585, 1964.
- Ю. Л. Фролов, А. Х. Филиппова, А. В. Калабина, Л. К. Погодаева, Н. А. Тюкавкина, Ж. структ. химии, 3, 676, 1962.
- Т. Чурата, Реакции получения синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963.
- Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 56, 177, 1947.