

УДК 541.64:547.831

**СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРНЫХ ПИРИДИНИЕВЫХ И ХИНОЛИНИЕВЫХ
СОЛЕЙ**

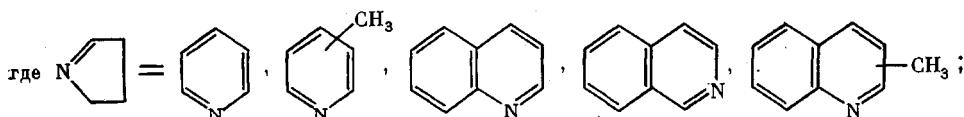
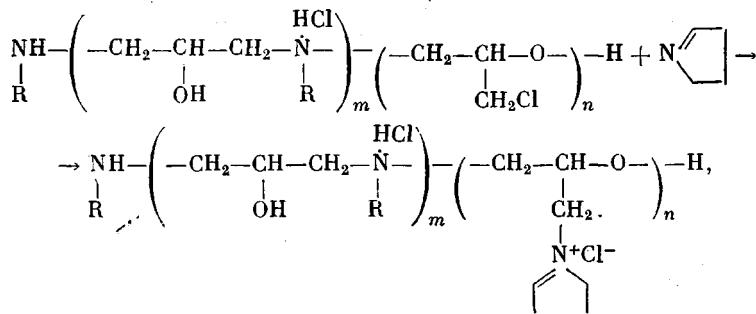
Балакин В. М., Бурындина В. Г., Монаков Ю. Б.,
Толстиков Г. А.

Взаимодействием олигомерных полиэфиров с гетероциклическими аминами (пиридин, 2-, 3-, 4-метилпиридины, хинолин, изохинолин) получены олигомерные пиридиневые и хинолиневые соли. Изучена реакция получения олигомерных четвертичных солей и установлены особенности протекания реакции кватернизации. Рассчитаны термодинамические параметры реакции (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔG^\ddagger), которые подтверждают S_N2 -механизм реакции. Олигомерные пиридиневые и изохинолиневые соли ускоряют выведение шестивалентного хрома из организма.

Линейные водорастворимые четвертично-аммониевые полимеры находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности. Их используют для очистки воды, в текстильной и бумажной промышленности [1], в медицине [2]. Эти полимеры – наиболее распространенный класс линейных полиэлектролитов.

Цель настоящей работы – изучение реакции олигомерных полиэфиров – поли[(1-хлорметилен)оксиэтилен]поли[2-гидроксипропиленимина] (I) и поли[(1-хлорметилен-оксиэтилен]поли[2-гидроксипропиленимин-N-2-оксиэтилена] (II) с гетероциклическими аминами и получение четвертичных солей, обладающих детоксицирующими свойствами.

Олигомерные полиэфиры получены конденсацией эпихлоргидрина с амиаком (полиэфир I) илиmonoэтаноламином (полиэфир II) по методике, описанной в патенте [3]. В качестве гетероциклических аминов использованы пиридин, 2-, 3-, 4-метилпиридины, хинолин, изохинолин, 2-, 4-метихинолины.



$$\text{R} = \text{H(I)}, -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH(II)}; m+n=6-8.$$

Реакцию олигомерных полиэфиров, содержащих хлорметильные группы, проводили в воде и водно-диоксановой смеси в соотношении 1:1 по объему при температурах 80, 85, 90 и 95°, которую поддерживали с точностью $\pm 0,05^\circ$. Гетероциклические амины перед использованием сушили KOH и перегоняли; их температуры кипения соответствовали литературным данным.

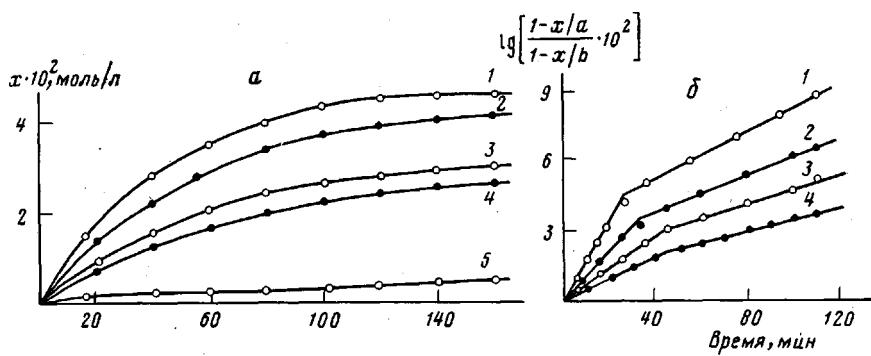


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия олигомерного полиэфира I с третичными аминами (a) и их анаморфозы в координатах $\lg \left[\frac{1-x/a}{1-x/b} \cdot 10^2 \right]$ — время (б): 1 — 4-метилпиридин; 2 — 3-метилпиридин; 3 — пиридин; 4 — 2-метилпиридин; 5 — холостой опыт. Растворитель — диоксан : вода = 1 : 1; 80°

Были проведены исследования по определению общего порядка и порядка реакции по компонентам на примере взаимодействия гидрохлорида полигидроксипропилен(1-хлорметилен) полигидроксипропиленимина с пиридином с использованием спектрофотометрического метода при длине волны 256 нм. Установлено, что общий порядок реакции равен двум, порядок реакции по каждому реагенту первый. Кинетическое уравнение реакции олигомерного полиэфира I с пиридином имеет вид

$$w = 6,17 \cdot 10^9 e^{-\frac{17740}{RT}} [\text{Py}][\text{I}]$$

Для изучения влияния основности гетероциклического амина, строения олигомерного полиэфира и растворителя на скорость реакции проведены кинетические исследования до глубоких степеней замещения с использованием аргентометрического метода. Математическую обработку кинетических данных проводили с учетом холостого опыта.

Кинетические кривые зависимости концентрации ионогенного хлора от времени при взаимодействии олигомерного полиэфира I с гетероциклическими аминами приведены на рис. 1, а. Как видно из рис. 1, б, не соблюдается линейной зависимости в координатах реакции второго порядка, и после аминирования хлорметильных групп олигомерного полиэфира на $\sim 1/3$ происходит замедление реакции. Для расчета констант скорости использовали уравнения авторов работы [4], которые применили их для расчета констант скорости реакции аминирования хлорметилированного ПС с *n*-дибутиламином и представляли полимер как низкомолекулярное соединение, имеющее два типа хлорметильных групп с разной реакционноспособностью

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{1}{[(2 - k_2/k_1')a - b]t} \ln \frac{1 - x/a}{1 - (2 - k_2/k_1')x/b} \\ k_2 &= \frac{1}{(a - b)(t - \tau)} \left[\ln \frac{1 - x/a}{1 - x/b} - \ln \frac{1 - \chi/a}{1 - \chi/b} \right] \\ k_1' &= \frac{1}{(a - b)t} \ln \frac{1 - x/a}{1 - x/b}, \end{aligned}$$

где a , b — концентрации гетероциклического амина и полимера в начальный момент времени, моль/л; t — время, с; x — концентрация ионогенного хлора в момент времени t , моль/л; τ — время в точке пересечения прямых, с; χ — значение x в точке пересечения прямых, моль/л.

Математическую обработку кинетических данных и вычисление значений k_1 и k_2 проводили по разработанным программам. Результаты приведены в табл. 1 и 2.

Установлена взаимосвязь между строением олигомерных полиэфиров I и II и их реакционноспособностью с пиридиновыми основаниями. Скорость реакции олигомерного полиэфира II, содержащего группировки N-2-оксигидиена, меньше, чем у олигомера I (табл. 2).

Имеется корреляция между константой скорости реакции и основностью амина. Исключение составляют 2-метилпиридин и хинолин, что

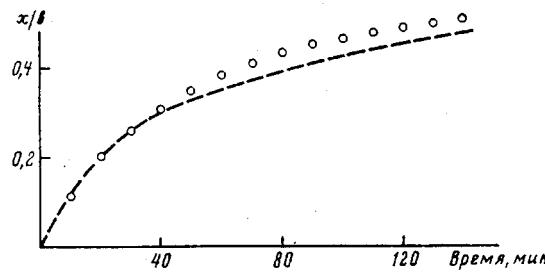


Рис. 2. Зависимость скорости аминирования олигомерного полизифира I 3-метилпиридином от времени. Точки — экспериментальные значения x/b ; штриховая линия — значения x/b , рассчитанные по уравнению (1). Растворитель — диоксан : вода 1 : 1; 80°

связано со стерическими затруднениями, которые создают заместители в α -положении.

Так как наиболее вероятный механизм реакции S_N2 , скорость реакции должна зависеть от полярности растворителя. Поэтому полученные значения констант скорости в воде выше, чем в водно-диоксановом растворе (табл. 2).

С помощью уравнения

$$x = b \left[1 - \frac{k_1 - k_2}{3k_1 - k_2} e^{-3k_1 at} - \frac{2k_1}{3k_1 - k_2} e^{-k_2 at} \right] \quad (1)$$

были оценены полученные значения констант скорости (k_1 и k_2). Как видно из рис. 2, имеется хорошая сходимость экспериментальной кинетической кривой и рассчитанной по уравнению (1).

Таблица 1

Значения констант скорости аминирования полизифира I третичными аминами
(Растворитель — диоксан : вода = 1 : 1 по объему)

Гетероциклический амин	pK _a [6]	T°	$k \cdot 10^4$, л/моль·с		Гетероциклический амин	pK _a [6]	T°	$k \cdot 10^4$, л/моль·с	
			k_1	k_2				k_1	k_2
Пиридин	5,23	85	7,40	4,02	4-Метилпиридин	6,02	85	10,30	7,26
		95	15,69	11,86			95	28,24	20,61
2-Метилпиридин	5,97	80	5,52	1,09	Хинолин	4,87	85	3,55	0,92
		95	15,35	7,49			95	7,41	3,31
3-Метилпиридин	5,68	80	7,83	4,06	Изохинолин	5,38	85	8,13	4,79
		90	13,58	9,35			95	16,98	10,72

Таблица 2

Значения констант скорости аминирования полизифира II третичными аминами
(Растворитель — диоксан : вода = 1 : 1 по объему)

Гетероциклический амин	T°	$k \cdot 10^4$, л/моль·с				Гетероциклический амин	T°	$k \cdot 10^4$, л/моль·с			
		k_1	k_2	k_1^*	k_2^*			k_1	k_2	k_1^*	k_2^*
Пиридин	85	4,07	1,95			4-Метилпиридин	85	5,68	1,88		
	95	7,67	4,84	14,60	5,08		95	12,10	6,35	27,03	7,30
2-Метилпиридин	85	2,18	0,88			Хинолин	85	1,38	0,68	—	—
	90	3,60	1,05	14,09	4,23		95	3,09	2,72	—	—
3-Метилпиридин	85	5,53	1,70			Изохинолин	85	4,27	2,09	—	—
	95	8,49	3,55	17,48	6,34		95	7,94	5,07	—	—

* Значения констант скорости при 95° в воде.

Значения энталпии ΔH^\ddagger , энтропии активации ΔS^\ddagger и свободной энергии активации ΔG^\ddagger рассчитаны по следующим формулам [5]:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT, \quad A = e(k_B T / \hbar) \exp(\Delta S^\ddagger / R), \\ \Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger,$$

где k_B — константа Больцмана, равная $1,380 \cdot 10^{-16}$ эрг/град; \hbar — постоянная Планка, равная $6,626 \cdot 10^{-27}$ эрг·с; R — газовая постоянная, равная 1,987 кал/град·моль; T — температура, К.

Отрицательное значение энтропии активации свидетельствует о том, что переходное состояние, образующееся при протекании реакции по механизму S_N2 более компактно, чем исходная система. Следовательно, существует относительная ограниченность в поступательном движении и вращении заместителей у атакующего атома углерода.

Значения ΔS^\ddagger , полученные для констант скорости k_2 , по сравнению с ΔS^\ddagger для k_1 (табл. 3) имеют по абсолютной величине меньшие значения в связи с тем, что при введении четвертичной группы на олигомерном полиэфире появляется положительный заряд, который увеличивает степень упорядоченности молекул растворителя. Следовательно, энтропия активации в основном будет обусловлена бимолекулярным характером реакции.

Энтропия активации реакции гетероциклических аминов с олигомерным полиэфиром II имеет большие значения, чем с олигомером I. Это, по-видимому, связано с тем, что в олигомерном полиэфире II имеются полярные группировки N-2-оксиэтилена, способствующие увеличению упорядоченности молекул растворителя.

На основании кинетических исследований были выбраны условия получения четвертичных солей на основе олигомерных полиэфиров I и II. Реакцию проводили при 95° в течение 6–8 ч при 4–5-кратном избытке гетероциклического амина. Полученные соединения многократно переосаждали абсолютным эфиром из абсолютного этанола. Чистоту соединений

Таблица 3
Значения термодинамических констант реакции полиэфиров I и II.
с гетероциклическими аминами при 25°

Амин	ΔH^\ddagger , кДж/моль			ΔS^\ddagger , Дж/град·моль			ΔG^\ddagger , кДж/моль		
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	

Реакция с полиэфиром I

Пиридин	71,2	97,1	-127,7	-59,0	109,3	117,2
4-Метилпиридин	63,6	87,9	-132,3	-81,2	103,4	111,7
Изохинолин	70,3	80,4	-129,8	-105,9	108,8	112,2

Реакция с полиэфиром II

Пиридин	78,7	99,6	-110,9	-59,0	111,8	117,2
4-Метилпиридин	73,7	88,7	-122,2	-66,6	110,1	108,8
Изохинолин	72,8	96,3	-127,3	-67,4	110,9	116,4

Таблица 4

Характеристика четвертичных солей, полученных на основе полиэфира I

Гетероциклический амин	Найдено, %			M_n	Гетероциклический амин	Найдено, %			M_n
	азот	общий хлор	ионогенный хлор			азот	общий хлор	ионогенный хлор	
Пиридин	9,66	21,27	18,1	620	Хинолин	8,54	17,30	12,4	810
2-Метилпиридин	8,96	17,81	13,0	640	Изохинолин	8,66	15,65	12,6	930
3-Метилпиридин	9,00	18,43	13,1	635	2-Метилхинолин	7,57	24,17	9,8	760
4-Метилпиридин	9,37	18,82	13,6	650	4-Метилхинолин	8,37	15,56	12,1	920

определяли методом тонкослойной хроматографии на приборе «Silufol UV-254» (табл. 4).

Строение полученных олигомерных четвертичных солей было подтверждено данными элементного анализа, ИК и УФ-спектроскопии. Среднечисленные ММ полученных соединений определены методом измерения тепловых эффектов конденсации по формуле [7]

$$\bar{M}_n = \frac{(K - \Delta T_{ct}) g M_s}{g_s \Delta T_{ct}},$$

где K – постоянная прибора (определенна с помощью полиэтиленгликолей с $M=600$ и 2000 , $M_w/M_n=1,05$), равная $46\,490$; ΔT_{ct} – стационарное значение разности температур; g – навеска исследуемого полимера; M_s и g_s – ММ и навеска растворителя соответственно. Измерение проводили при 44° , растворитель – абсолютный этиловый спирт.

Некоторые олигомерные четвертичные соли оказались эффективными соединениями для ускорения выведения шестивалентного хрома из организма крыс [8]. Например, поли[оксиэтилен(1-метиленизохинолиний хлорид)]поли[2-гидроксипропиленимин] при внутримышечном введении выводит $93,6\%$ хрома.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hoover M. F. // J. Macromolec. Sci. A. 1970. V. 4. № 6. P. 1327.
2. Соловский М. В., Панарин Е. Ф., Вершинина Т. М. // Тез. докл. III Симп. по физиологически активным синтетическим полимерам и моделям биополимеров. Рига, 1971. С. 9.
3. Grachev Z. Z., Samborskii I. V., Chetverikov A. F. Pat. 1800308 East Germany // Chem. Abstracts. 1970. V. 73. 67253k.
4. Kawabe H., Janagita M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V. 41. № 7. P. 1518.
5. Kawabe H., Janagita M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1971. V. 44. № 4. P. 896.
6. Альберт Л., Сержант Е. Константы ионизации кислот и оснований. М., 1964. 228 с.
7. Рафиков С. Р., Будтоев В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. 328 с.
8. Балакин В. М., Бурындин В. Г., Сухачева Е. И., Пушкирева З. В. А. с. 723328 СССР // Б. И. 1980. № 34.

Уральский лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
26.XII.1985

SYNTHESIS OF OLIGOMER PYRIDINIUM AND QUINOLINIUM SALTS

Balakin V. M., Buryndin V. G., Monakov Yu. B., Tolstikov G. A.

Summary

Oligomer pyridinium and quinolinium salts have been synthesized by interaction of oligomer polyesters with heterocyclic amines (pyridine, 2-, 3-, 4-methylpyridines, quinoline, isoquinoline). The reaction of synthesis of oligomer quaternary salts was studied and the features of quaternization reaction were determined. The thermodynamic parameters of the reaction (ΔH^* , ΔS^* , ΔG^*) were calculated confirming the S_N2 mechanism. Oligomer pyridinium and isoquinolinium salts accelerate the exit of six-valent chromium from organism.