

УДК 541.64:547.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ
РЕАГЕНТАМИ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА
С N-ГИДРОКСИФТАЛИМИДНЫМИ ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ,
МЕТАКРИЛОВОЙ И КРОТОНОВОЙ КИСЛОТ**

**Назарова О. В., Соловский М. В., Панарин Е. Ф.,
Алексеева С. В.**

Синтезированы сополимеры N-ванилпирролидона с N-гидроксифтальимида эфирами акриловой, метакриловой, кротоновой кислот и исследована их реакционная способность в процессах гидролиза, алкоголиза и аминолиза. Сополимеры устойчивы в этанольных растворах, гидролизуются при 25° за 24 ч на 20–30% и с высокой скоростью реагируют в ДМФА, этаноле, хлороформе как с первичными (*n*-бутиламин, *n*-декиламин, *тет*-бутиламин), так и с вторичными (диэтиламин) аминами с образованием растворимых в воде продуктов. Скорость аминолиза зависит от строения сополимера и амина, соотношения реагирующих компонентов и природы растворителя.

Сополимеры акриламида, метакриламида, N-(2-гидроксипропил)метакриламида, содержащие реакционноспособные сложноэфирные группы (*n*-нитрофенильные, N-гидроксисукцинильные, N-гидроксифтальимиевые и др.), широко используются в реакциях с модифицирующими агентами (аминами, диаминами, аминокислотами), а также для синтеза биодеградируемых полимеров и аффинных сорбентов [1–8]. Среди растворимых сополимеров N-ванилпирролидона (ВП) с непредельными активированными эфирами известен только сополимер ВП с N-гидроксисукцинильным эфиром акриловой кислоты [9]. Вместе с тем сополимеры ВП линейного строения, содержащие звенья активированных эфиров, представляют значительный интерес как полимерные реагенты вследствие высокой растворимости сополимеров ВП как в органических растворителях различной природы, так и в водных растворах, а также их высокой склонности к комплексообразованию [10]. В настоящей работе описаны синтез и реакции с нуклеофилами (водой, этанолом, аминами) сополимеров ВП с гидроксифтальимида (ГФИ) эфирами ненасыщенных кислот: акриловой (АК), и метакриловой (МАК) и кротоновой (КК).

Синтез ГФИ эфиров ненасыщенных кислот осуществляли двумя методами: из АК, МАК, КК и N-гидроксифтальимида, используя в качестве конденсирующего агента N,N'-дициклогексилкарбодиимид [11], а в качестве растворителя смесь этилацетат : ДМФА состава 3 : 1 (метод А); и их хлорангидридов ненасыщенных кислот и N-гидроксифтальимида; реакцию проводили в ТГФ, в присутствии триэтиламина [12] (метод Б). Выход по температуре плавления ГФИ эфиров АК, МАК, КК (I–III), перекристаллизованных из этанола, приведены в табл. 1. Элементный состав мономерных эфиров, полученных по обоим методам, соответствовал вычисленному.

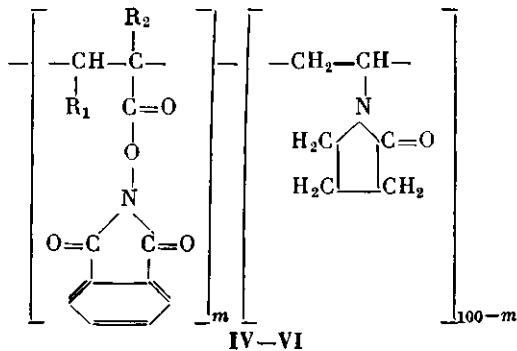
ВП дважды перегоняли в вакууме над едким кали, отбирали фракцию с т. кип. 62°/133 Па. ДМФА и хлороформ очищали по методике [13], ДАК перекристаллизовывали из этанола. Диэтиламин, *n*-бутиламин, *n*-декиламин, *тет*-бутиламин, анилин очищали перегонкой. Физико-химические константы использованных аминов соответствовали литературным данным [14].

Сополимеризацию ВП с мономерными ГФИ эфирами I–III проводили в ДМФА в присутствии ДАК при мольном соотношении ВП : ГФИ эфир = 9 : 1. Сополимеры выделяли высаджением в диэтиловый эфир. Состав полученных сополимеров, в УФ-спектрах которых, как и в УФ-спектрах мономерных эфиров I–III, имеется полоса с максимумом при 295 нм, определяли спектрофотометрически по содержанию звеньев ГФИ эфиров. Характеристическую вязкость сополимеров измеряли в хлороформе при 25°; ММ сополимеров вычисляли по уравнению Маркса – Куна – Хаунвикка, известному для поли-N-ванилпирролидона [15].

Аминолиз сополимеров ВП с мономерными ГФИ эфирами изучали в ДМФА, этаноле и хлороформе при $25 \pm 0,1^\circ$ при исходной концентрации ГФИ сложноэфирных групп в растворе $6,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при различных мольных соотношениях [амин]: [звено ГФИ эфира] = n . Через определенные промежутки времени из реакционного раствора отбирали пробы, из которых выделяли продукт аминолиза высаждением в диэтиловый эфир. Продукт аминолиза подвергали очистке от низкомолекулярных примесей методом ГПХ на колонке с гелем сепадекса LH-20, используя в качестве элюента этанол. В колонку ($h = 45$ см, $\varnothing = 2$ см) вводили раствор 20 мг продукта аминолиза в 1 мл этанола. Фракции, содержащие полимер (рис. 1), собирали, растворитель удаляли в вакууме, остаток сушили до постоянного веса и определяли в полученным продукте содержание звеньев ГФИ эфиров, не вступивших в реакцию аминолиза. Очистку продуктов взаимодействия исследованных сополимеров с водой и этанолом проводили по аналогичному методу. Реакции гидролиза и алкоголиза сополимеров проводили в течение 24 ч при 25° и соотношении [нуклеофил] : [звено ГФИ эфира] = 1500 : 1. Концентрация раствора нуклеофила в ДМФА составляла 38 моль/л.

ИК-спектры мономерных и полимерных ГФИ эфиров записывали на приборе «Specord IR-75» в хлороформе в кюветах из КВг, УФ-спектры — на спектрофотометре СФ-26 в ДМФА.

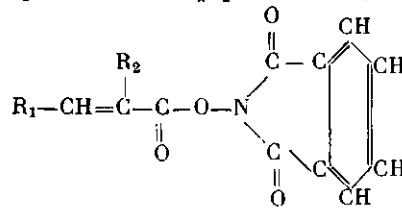
Синтезированные ГФИ эфиры I—III легко вступают в сополимеризацию с ВП под действием ДАК с образованием сополимеров



Выход сополимеров IV—VI за 24 ч составляет 85—96%, ММ сополимеров $(2-7) \cdot 10^4$, а их состав близок составу исходной смеси мономеров (табл. 2). В ИК-спектрах сополимеров IV—VI наряду с интенсивной полосой $\nu_{C=O}$ звена ВП при 1650 cm^{-1} наблюдаются также менее интенсивные полосы $\nu_{C=O}$ сложноэфирной и имидной групп в тех же областях ($1730, 1770$ и 1800 cm^{-1}), что и у мономерных ГФИ эфиров. Сополимеры

Таблица 1

Характеристики ГФИ эфиров ненасыщенных кислот



Образец, №	Эфир			Метод получе- ния	Выход, %	$T_{\text{пл}}^\circ$	ε_{295}^* л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
	R ₁	R ₂	обозначение				
I	H	H	ГФИ — АК	A	60,6	118—120	2120
				B	76,9	122—123,5	
II	H	CH ₃	ГФИ — МАК	A	73,7	122—123,5	1890
				B	75,3	121—122,5	
III	CH ₃	H	ГФИ — КК	A	71,8	102—108	2180
				B	75,0	108—110	

* В ДМФА.

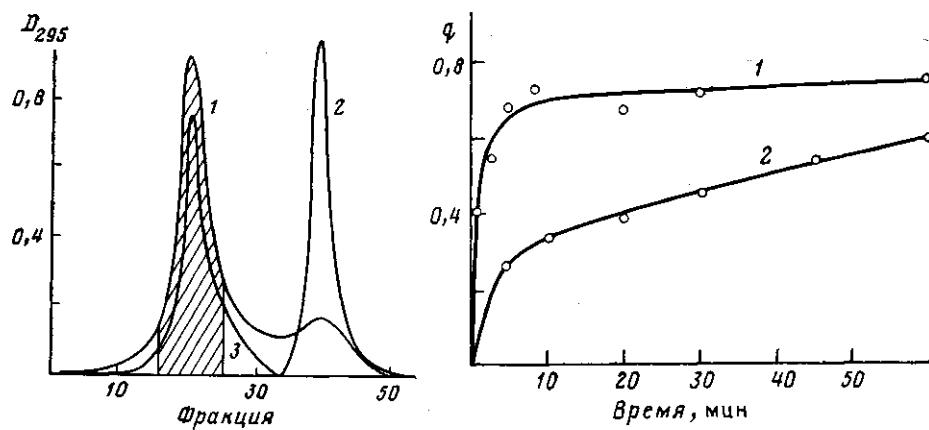


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Данные фракционирования продукта взаимодействия сополимера ВП – ГФИ – АК с *тетр*-БА в ДМФА при 25°, $n=5$, образованного через 15 мин от начала реакции. Заштрихованная область – собранные фракции. Объем фракции 2 мл, элюент – этанол, колонка – сефадекс LH-20. 1 – продукт реакции; 2 – смесь *тетр*-БА – ГФИ ($n=10$); 3 – сополимер ВП – ГФИ – АК

Рис. 2. Кинетические кривые аминолиза сополимера ВП – ГФИ – АК *тетр*-БА при 25°, $n=5$ в этаноле (1) и в хлороформе (2)

IV–VI растворимы в ДМСО, ДМФА, DMAA, хлороформе, этаноле, мезаноле, нерастворимы в бензоле, диэтиловом и петролейном эфирах, гексане, ацетоне. Сополимер ВП–ГФИ–КК в отличие от сополимеров ВП–ГФИ–АК(МАК) растворим в воде.

Обнаружено, что сополимеры IV–VI не реагируют с этанолом. Это, в частности, подтверждает правомерность использованного способа очистки полимерных продуктов аминолиза от низкомолекулярных примесей. Сополимеры IV–VI подвергаются гидролизу, но скорость процесса невысока: за 24 ч при 25° гидролизуется не более 20–30% звеньев ГФИ эфиров.

Взаимодействие сополимеров IV–VI с алифатическими аминами

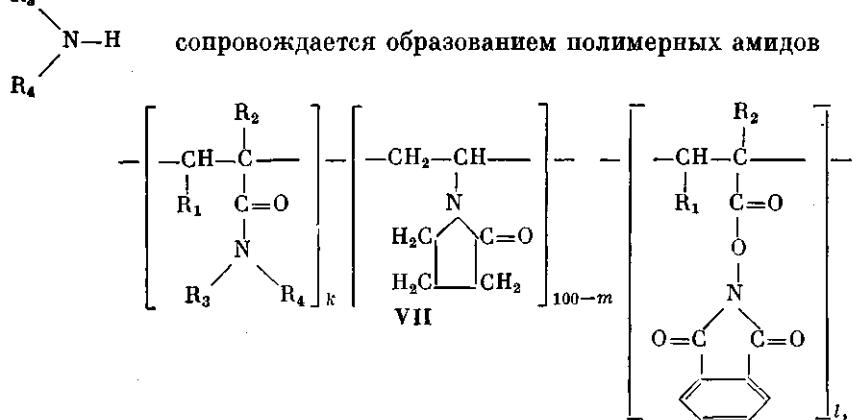


Таблица 2

Характеристики сополимеров ВП с ГФИ эфирами непредельных кислот

Образец, №	Сомономеры	Выход со- полимера за 24 ч, %	m , мол. %	$[\eta]_{\text{CHCl}_3}^{25^\circ}$, $\text{M}^3/\text{КГ}$	$\overline{M}_\eta \cdot 10^{-4}$
IV	ГФИ – АК	85,3	8,7	0,024	68
V	ГФИ – МАК	96,6	10,4	0,046	34
VI	ГФИ – КК	92,7	9,0	0,012	22

Таблица 3

Кинетика аминолиза сополимеров IV–VI в ДМФА при 25°

Образец, №	Амин	n	Степень завершенности реакции <i>q</i> за время, мин						<i>q</i> _{макс}
			1	5	10	30	60	120	
IV	<i>n</i> -Дециламин	10	0,85	0,86	0,86	0,90	0,90	0,92	0,98
	<i>n</i> -Бутиламин (БА)	10	0,82	0,87	0,88	0,89	0,92	0,94	0,98
	<i>трет</i> -БА	10	0,29	0,53	0,67	0,69	0,76	0,78	0,83
	»	5	0,25	0,45	0,52	0,71	0,73	0,76	0,83
	»	2	0,20	0,29	0,38	0,60	0,63	0,69	0,83
	Диэтиламин	5	0,21	0,37	0,39	0,66	0,69	0,71	0,76
V	<i>трет</i> -БА	5	—	0,21	0,22	0,43	0,47	0,64	0,74
VI	<i>трет</i> -БА	5	—	0,28	0,33	0,41	0,50	0,60	0,70
	»	5	0,21	0,33	0,41	0,47	0,61	0,70	—

Примечание. Последняя строка — данные для 35°.

где R₃=H, R₄=*n*-C₁₀H₂₁; R₃=H, R₄=*n*-C₄H₉; R₃=H, R₄=*трет*-C₄H₉; R₃=R₄=C₂H₅; m=k+l; содержание фталимидных фрагментов 0,2–2,7 мол. %.

Аминолиз сополимеров IV–VI алифатическими аминами протекает со значительно более высокой скоростью, чем гидролиз. Так, степень завершенности *q* реакции аминолиза сополимера IV под действием *n*-декиламина и *n*-БА при n=10 за 1 мин составляет соответственно 0,85 и 0,82, а *q*_{макс} в обоих случаях достигает 0,98 (табл. 3). Скорость реакции сополимера IV с *трет*-БА (первичным амином разветвленного строения) ниже, чем с *n*-БА. В этом случае при n=10 *q* за 1 мин составляет только 0,29, а *q*_{макс}=0,83. В одних и тех же условиях вторичный амин (диэтиламин) реагирует с сополимером ВП–ГФИ–АК медленнее, чем *трет*-БА, несмотря на то что его константа основности *k*_α в 3 раза выше *k*_α *трет*-БА [14]. Причиной этого может быть стерическое влияние объемных заместителей у атома азота *трет*-БА и диэтиламина, препятствующих подходу молекулы амина к реакционному центру — атому углерода карбонильной группы сложноэфирной связи.

Скорость реакции сополимера IV с *трет*-БА, как видно из табл. 3, возрастает с увеличением содержания амина в исходной реакционной смеси. Следует отметить, что она достаточно высока (за 30 мин *q*=0,60) и при n=2, т. е. в условиях промышленного синтеза полимерных амидов VII. Повышение температуры проведения процесса с 25 до 35° приводит к возрастанию скорости аминолиза сополимера VI *трет*-БА.

В ИК-спектрах продукта аминолиза (реакция с анилином) сополимера IV, выделенного через 24 ч реакции при 25°, n=10, в отличие от ИК-спектров полимерных амидов VII не наблюдается ни исчезновения полос поглощения при 1730, 1780 и 1800 см⁻¹, ни ослабления их интенсивности. Это свидетельствует о том, что исследованная реакция не проходит в силу слабой нуклеофильности анилина.

Скорость взаимодействия сополимеров IV–VI с одним и тем же алифатическим амином зависит от строения сополимера. Из данных табл. 3 видно, что при 25°, n=5 наиболее быстро реагирует с *трет*-БА сополимер IV, наиболее медленно — сополимер V. В данном случае степень завершенности реакции за 10 мин составляет для сополимера IV 0,52, сополимера VI 0,33, сополимера V 0,22. Низкая степень аминолиза сополимера ВП–ГФИ–АК объясняется, по-видимому, как +J-эффектом метильной группы, уменьшающим δ⁺ заряд, локализованный на атоме углерода карбонильной группы, так и стерическим влиянием CH₃-группы. В сополимере ВП–ГФИ–АК метильная группа находится на большем удалении от реакционного центра, ее влияние на него ослаблено, что и проявляется в большей скорости аминолиза этого сополимера по сравнению с сополимером ВП–ГФИ–АК на начальных стадиях процесса. Следует также иметь в виду, что на скорость аминолиза может оказывать влияние микроструктура исследованных сополимеров.

Аминолиз сополимера V при значительном избытке *трет*-БА ($n=50$) является реакцией псевдопервого порядка только на начальной стадии. Начиная с $q=0,3$ наблюдается отклонение от первого порядка и уменьшение скорости процесса, что может быть обусловлено близостью расположения реакционного центра от основной цепи сополимера [6], а также неодинаковым микрокружением реакционноспособных сложноэфирных групп ГФИ [7].

Как известно [6, 7, 16], реакционная среда оказывает существенное влияние на кинетику аминолиза полимерных активированных эфиров. Эта закономерность проявляется и в случае аминолиза исследованных сополимеров. Например, реакция сополимера IV с *трет*-БА при $n=5$, как видно из рис. 2 и табл. 3, наиболее быстро идет в этаноле. Период полуупрещения сополимера IV в этаноле составляет 2 мин, в ДМФА 8 мин, в хлороформе 37 мин. Высокая скорость аминолиза в этаноле обусловлена способностью этанола сольватировать переходное состояние и облегчать анионоидный отрыв в реакциях нуклеофильного замещения [17]. Не исключено также влияние на кинетику процесса конформационных состояний макромолекул сополимера IV в растворителях различной природы.

Таким образом, проведенное исследование показало, что полученные сополимеры в силу высокой реакционной способности могут быть использованы в качестве полимерных реагентов в реакциях с первичными и вторичными алифатическими аминами и их производными. Существенно, что такие реакции можно проводить при комнатной температуре. При этом образуются растворимые в воде полимерные амиды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dattagupta N., Buenemann H. // J. Polymer Sci. Polymer Letters. 1973. V. 11. № 3.
2. Eigel A., Buenemann H., Dattagupta N. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. № 6.
3. Schnaar R. L., Lee G. Ch. // Biochemistry. 1975. V. 14. № 7. P. 1535.
4. Batz H. G., Koldhoff J. // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 3. S. 683.
5. Kopeček J. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 8. S. 2169.
6. Reimanova P., Labsky J., Kopeček J. // Makromolek. Chem. 1977. B. 178. № 7.
7. Su C. P., Morawetz H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1977. V. 15. № 1.
8. Labsky J., Kalal J. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 2. P. 167; № 6. P. 603.
9. Ferrutti P., Paoletti P. Pat. 4288152 USA // Chem. Abstrs. 1981. V. 94. № 12. 90348n.
10. Сидельковская Ф. П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М., 1970.
11. Bodansky M., Meienhofer J., Vigneaud V. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 12. P. 3195.
12. Nejkens G. H. L., Tesser G. J., Nivard R. G. F. // Rec. Trav. Chim. 1962. V. 81. № 3.
13. Лабораторная техника органической химии/Под ред. Кейла Б. М., 1966. С. 596.
14. Справочник химика. 2-е изд. испр. и доп. М.; Л., 1964. С. 98.
15. Levy G. B., Frank H. P. // J. Polymer Sci. 1955. V. 17. № 84. P. 247.
16. Pless G., Boissonnas R. A. // Helv. Chim. Acta. 1963. V. 46. № 5. P. 1609.
17. Матье Ж., Панико Р. Курс теоретических основ органической химии. М., 1975.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
3.VIII.1987

INTERACTION OF COPOLYMERS OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH N-HYDROXYPHthalimide ESTERS OF ACRYLIC, METHACRYLIC AND CROTONIC ACIDS WITH NUCLEOPHILIC REACTANTS

Nazarová O. V., Solovskii M. V., Panarin Ye. F.,
Alekseeva S. V.

Summary

Copolymers of N-vinylpyrrolidone with N-hydroxyphthalimide esters of acrylic, methacrylic and crotonic acids have been synthesized and their reactivity in hydrolysis, alcoholysis and aminolysis processes has been studied. Copolymers are stable in ethanol solutions, are hydrolyzed at 25° during 24 h up to 20-30% and react with the high rate in DMFA, ethanol, chloroform both with primary (*n*-butylamine, *n*-decylamine, *tert*-butylamine) and secondary (diethylamine) amines with formation of water-soluble products. The rate of aminolysis depends on the structure of copolymer and amine, on the ratio of reactants and on the solvent nature.