

УДК 541.64:547.39

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АКРИЛАМИДА И СУЛЬФОНИЛАМИДИНОВ (МЕТ)АКРИЛОВОГО РЯДА

© 1994 г. Л. И. Абрамова, О. М. Титова,
А. А. Мичурин, Е. Н. Зильберман

Дзержинский филиал Нижегородского государственного технического университета
606026 Дзержинск Нижегородской обл., ул. Гайдара, 49

Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Синтезирован ряд ненасыщенных сульфониламидинов и получены их сополимеры с акриламидом. Изучены кинетические закономерности сополимеризации акриламида с аммониевой солью N-метакриламидосульфонилтрихлорацетамида в воде при 50°C. Определена относительная реакционная способность этой пары мономеров. Одной из причин снижения ММ сополимеров является проекция реакции передачи цепи на сульфониламидинную группу. Водорастворимые сополимеры акриламида и ненасыщенных сульфониламидинов проявляют фунгицидную активность в отношении патогенных грибов и бактерий – возбудителей болезней растений.

Известно, что сульфониламидины проявляют биологическую активность и могут быть использованы как регуляторы роста растений и лекарственные средства [1]. Однако низкомолекулярные сульфониламидины обычно легко вымываются из почвы и быстро удаляются из организма человека, что обуславливает необходимость использования высоких доз таких веществ. Одним из путей решения этой задачи является получение полимерных продуктов, содержащих биологически активные сульфониламидинные группы.

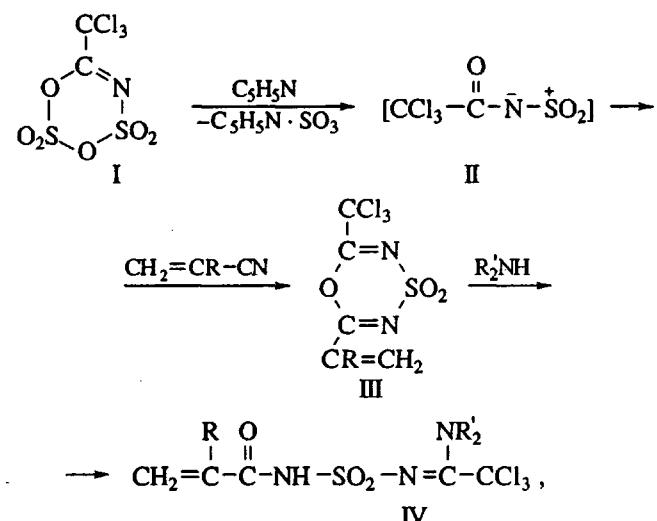
Нами разработан способ получения ненасыщенных сульфониламидинов и осуществлена их сополимеризация с акриламидом. Выбор последнего в качестве сомономера обусловлен тем, что его сополимеры водорастворимы и к тому же обладают свойствами структурообразователей почв.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали акриламид, дважды перекристаллизованный из бензола ($T_{\text{пл}} = 85^{\circ}\text{C}$).

Ненасыщенные сульфониламидины получали многостадийным синтезом, включающим взаимодействие системы 6-трихлорметил-1,3,2,4,5-диоксадиазин-2,2,4,4-тетраоксид (I)-пиридин (источник биполярных частиц – сульфонилтрихлорацетамидов (II) [2]) с ненасыщенными нитрилами (акрилонитрил и метакрилонитрил) с образованием на этой стадии 1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксидов (III) и превращение последних

в сульфониламидины при действии аммиака или морфолина



где III: R = H (a), R = CH₃ (б); IV: R = R' = H (a), R = H, R' = O(CH₂)₄ (б), R = CH₃, R' = O(CH₂)₄ (в).

2-Винил-6-трихлорметил-1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксид (IIIa)

К 1.50 г (0.005 моля) соединения I в 15 мл CH₂Cl₂ добавляли при -80°C 0.80 г (0.015 моля) пиридина в 15 мл CH₂Cl₂. Смесь выдерживали при этой температуре 1 ч и затем 2 ч при 25°C. К полученной массе добавляли 30 мл гексана и отфильтровывали 0.78 г пиридинсульфотриок-

Таблица 1. Характеристики синтезированных диоксидов и сульфониламидинов

| Соединение | Формула | $T_{\text{пп}}$, °C | Выход, % | Двойные связи, ммоль/г | ИК-спектр (масло), см ⁻¹ | ПМР-спектр (CDCl_3), м. д. | Элементный анализ, % (найдено/вычислено) | | | |
|-------------------------------|---|----------------------|----------|------------------------|--|---|--|--------------|----------------|----------------|
| | | | | | | | C | H | N | S |
| IIIa | $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ | 133.5 | 79 | — | 1595, 1705 (C=N) 1180, 1370 (SO ₂) | 6.17 - 6.69 (3H, CH=CH ₂) | 22.79 22.77 | 1.18 1.14 | 5.28 5.31 | 12.10 12.14 |
| IIIб | $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3\text{NO}_3\text{S}$ | 151.5 | 81 | — | 1605, 1695 (C=N) 1160, 1370 (SO ₂) | 1.87 (3H, CH ₃) 5.64 - 6.42 (2H, C=CH ₂) | 25.97 25.95 | 1.83 1.80 | 5.00 5.05 | 11.52 11.53 |
| IVa соль с NH ₃ | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ | 186 | 96 | 2.949 3.072 | 1580 (C=N) 1680 (C=O) 1140, 1390 (SO ₂) 3240, 3380 (NH ₂) | — | 22.25 22.12 | 3.44 3.38 | 17.29 17.20 | 9.93 9.83 |
| IVб | $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ | 132 | 90 | 2.606 2.743 | 1610 (C=N) 1645 (C=C) 1720 (C=O) 1130, 1325 (SO ₂) 3230 (NH) | 2.58 - 3.50 (4H, 2CH ₂) 3.70 - 4.45 (4H, 2CH ₂) 5.30 - 6.50 (3H, CH=CH ₂) | 29.75 29.63 | 3.35 3.29 | 11.48 11.52 | 8.81 8.78 |
| IVв | $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ | 86 | 93 | 2.562 2.642 | 1540 (C=N) 1640 (C=C) 1745 (C=O) 1155, 1340 (SO ₂) | 2.10 (3H, CH ₃) 3.42 (4H, 2CH ₂) 3.75 - 4.40 (4H, 2CH ₂) 6.05 (2H, CH ₂) | 31.64 31.70 | 3.55 3.69 | 11.21 11.09 | 8.50 8.45 |

сида. Растворители упаривали в вакууме и из остатка выделяли 1.10 г (79%) диоксида IIIa.

Аналогично получали 2-изопренил-6-трихлорметил-1,4,3,5-оксатиадиазин-4,4-диоксид (IIIб).

N-метакриламидосульфонил-трихлорацетамидин (IVa)

К 1.43 г (0.0046 моля) диоксида IIIб в 15 мл CH_2Cl_2 при -80°C добавляли раствор 0.172 г (0.0102 моля) аммиака в 10 мл CH_2Cl_2 . Смесь выдерживали 30 мин при этой температуре, а затем 20 мин при 25°C . После удаления растворителя под вакуумом получали 1.47 г соединения IVa.

Аналогично получали N-акриламидосульфонил-N'-оксидаэтилентрихлорацетамидин (IVб) и N-метакриламидосульфонил-N'-оксидаэтилентрихлорацетамидин (IVв).

Характеристики соединений IIIa, IIIб, IVa, IVб и IVв приведены в табл. 1.

Сополимеризацию акриламида с IVa осуществляли в водных растворах при 50°C в токе очищенного азота в присутствии персульфата калия (ПСК) в качестве инициатора. Начальная кон-

центрация мономеров составляла 0.563 ммоль/г, инициатора – 0.25% от массы раствора.

Соединения IVб и IVв плохо растворимы в воде, поэтому синтез их сополимеров с акриламидом проводили в пропаноле-2 при 50°C , инициируя процесс 4,4'-азо-бис-(4-цианпентановой кислотой). Концентрация мономеров составляла 25 мас. %, а инициатора 1 мас. %.

Состав сополимеров акриламида с IVa, образующихся при небольших степенях превращения мономеров (5 - 10%), для определения констант сополимеризации методом Файнемана–Росса [3] находили из данных по убыли мономеров, определяемой бромометрически, и убыли концентрации акриламида, определяемой сульфитным методом [4] (соединение IVa в реакцию с сульфитом натрия не вступает).

Доля звеньев IVa в сополимерах, полученных сополимеризацией до высоких конверсий, вычисляли путем анализа на аммонийный азот методом формольного титрования.

Относительную вязкость 0.1%-ных водных растворов сополимеров акриламида и IVa и характеристическую вязкость полиакриламида определяли при 25°C с помощью вискозиметра

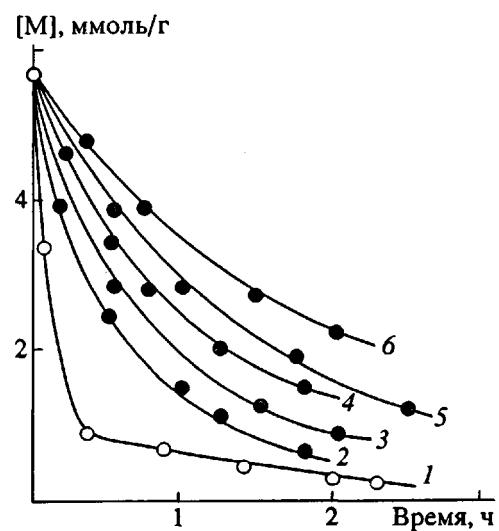


Рис. 1. Кинетические кривые сополимеризации акриламида и соединения IVa в воде при 50°C ([ПСК] = 0.25%). 1 – 0, 2 – 10, 3 – 22, 4 – 30, 5 – 33 и 6 – 44 мол. % соединения IVa.

ВПЖ-2 с диаметром капилляра 0.56 мм. ММ полиакриламида рассчитывали по уравнению $[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66}$ [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследованиями сополимеризации акриламида и IVa выявлено, что скорость процесса снижается с увеличением в системе доли сульфониламидина (рис. 1). Сополимеры, выделенные из водных растворов путем высаживания ацетоном

Таблица 2. Зависимость состава сополимеров акриламида и соединения IVa и относительной вязкости их растворов от состава исходной мономерной смеси

| Молярная доля IVa в мономерной смеси | Аммонийный азот в сополимере, % | Молярная доля IVa в сополимере | $\eta_{\text{отн}}$ 0.1%-ных растворов |
|--------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|
| 0.10 | 1.33 | 0.089 | 4.77 |
| 0.20 | 1.99 | 0.158 | 2.85 |
| 0.33 | 2.87 | 0.298 | 1.86 |
| 0.44 | 3.18 | 0.382 | 1.63 |

Таблица 3. Зависимость состава сополимеров акриламида и соединения IVa от состава исходной мономерной смеси при конверсиях 5 - 13%

| | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| Молярная доля IVa в мономерной смеси | 0.088 | 0.203 | 0.347 | 0.498 | 0.656 |
| Молярная доля звеньев IVa в сополимере | 0.062 | 0.163 | 0.249 | 0.420 | 0.618 |

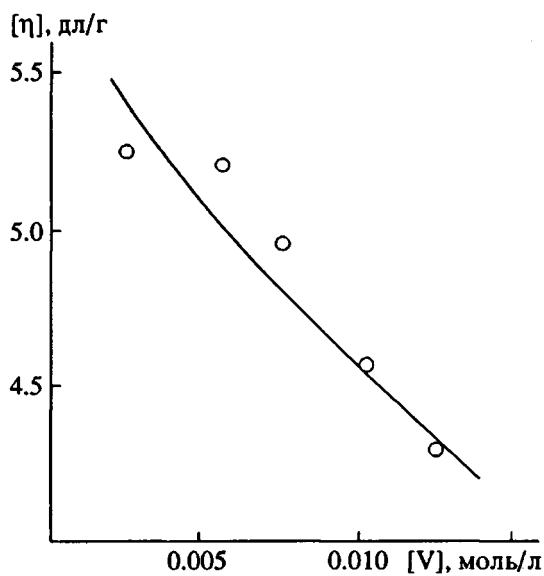


Рис. 2. Влияние концентрации сопономера V на $[\eta]$ полиакриламида.

при максимально достигнутых конверсиях обогащены звеньями акриламида, что свидетельствует о более низкой реакционной способности соединения IVa. Относительная реакционная способность этой пары мономеров (r_1, r_2), рассчитанная на основании данных о сополимеризации акриламида и IVa до малых конверсий (для образцов, представленных в табл. 2), составляет 1.47 ± 0.06 и 0.96 ± 0.14 соответственно.

При проведении экспериментов по сополимеризации акриламида и IVa до высоких конверсий (табл. 3) отмечено, что сополимеры, синтезированные в одинаковых условиях, но содержащие в своем составе больше звеньев сульфониламидина, имеют более низкую вязкость водных растворов. Это может быть следствием действия нескольких факторов, одним из которых является возможность участия трихлорметильной или сульфониламидинной группы в молекуле IVa в реакциях передачи цепи. Для проверки этого предположения была проведена серия экспериментов по полимеризации акриламида под действием 0.5% 4,4'-азо-бис-4-цианпентаноата натрия при 50°C в присутствии модельного соединения – ди(N-трихлорацетил)сульфамида – $(Cl_3CCN\text{H})_2SO_2$ (V), имеющего в своем составе

такие же группировки атомов, как в соединении IVa. Установлено, что соединение V практически не оказывает влияния на скорость полимеризации акриламида, в то время как характеристическая вязкость полимеров, выделенных при конверсиях, не превышающих 10%, падает с ростом содержания соединения V в реакционной смеси (рис. 2). Значение константы передачи цепи на V,

рассчитанное по методу Майо, составляет $(1.82 \pm 0.29) \times 10^{-3}$. Это означает, что соединение IVa участвует в сополимеризации не только в качестве мономера, но и в качестве агента передачи цепи.

ИК-спектры выделенных из водных растворов сополимеров акриламида с соединением IVa (VIa), как и ИК-спектры сополимеров акриламида с IVб (VIb) и с IVв (VIв), полученных осадительной сополимеризацией в пропаноле-2 и хорошо растворимых в воде, имеют полосы поглощения, аналогичные полосам поглощения функциональных групп соответствующих сомономеров.

Проведенные испытания образцов сополимеров VIa, VIb и VIv молярного состава 8 : 2 показали, что они проявляют фунгицидную активность, подавляя мицелии грибов и бактерий, а также такие болезни, как мучнистая роса огурцов, фитофтора томатов и серая гниль бобов.

Поскольку акриламидные полимеры обладают свойствами структурообразователей почв и легко могут удаляться с поверхности овощей,

вследствие хорошей растворимости в воде, эти и подобные им сополимеры могут найти применение в сельском хозяйстве.

Авторы выражают благодарность сотрудникам Всесоюзного научно-исследовательского института химических средств защиты растений Н.Г. Рожковой и Г.К. Смирновой за проведенные исследования биологической активности полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Цибульская Г.Н., Рудавский В.П., Дергач Г.И. // Химия в сельском хозяйстве. 1965. № 2. С. 59.
- Мичурин А.А., Бодриков И.В., Бельский В.К., Титова О.М., Живодеров А.В. // Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. № 9. С. 1978.
- Fineman M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 259.
- Nguen Duc Hue, Tran Viet Hoa, Pham Thi Que // Tap San, Hoa-Hoc. 1975. V. 13. № 4. P. 38. // Chem. Abstrs. 1976. V. 85. 143545 x.
- Collinson E., Dainton F.S., McNaughton G. // Trans. Faraday Soc. 1957. V. 53. № 4. P. 476.

The Synthesis of Water-Soluble Biologically Active Copolymers of Acrylamide and Sulfonylamidines of (Meth)Acrylic Series

L. I. Abramova, O. M. Titova, A. A. Michurin, and E. N. Zil'berman

Dzerzhinsk Branch of the Technical University of Nizhnii Novgorod,
ul. Gaidara 49, Dzerzhinsk, Nizhegorodskaya Oblast', 606026 Russia

Abstract – A series on unsaturated sulfonylamidines and their copolymers with acrylamide were synthesized. The kinetics of copolymerization of acrylamide with an ammonium salt of N-methacrylamidosulfonyltrichloroacetamide was studied in aqueous solution at 50°C. For this pair of monomers, reactivity ratios were determined. Chain transfer to sulfonylamidine group was identified as one of the causes reducing the molecular mass of the copolymers. Water-soluble copolymers of acrylamide and unsaturated sulfonylamidines were found to display antifungal activity towards pathogenic fungi and bacteria afflicting plants.