

УДК 541.64:546.224-31

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИАЛКИЛ-N,N-ДИАЛЛИЛАММОНИЙ ГАЛОГЕНИДОВ С ДВУОКИСЬЮ СЕРЫ

© 1996 г. А. И. Воробьева, Е. В. Васильева, Х. А. Гайсина, Ю. И. Пузин, Г. В. Лешлянин

*Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71*

Поступила в редакцию 13.12.95 г.

Исследована сополимеризация N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов с двуокисью серы в водной среде и в ДМСО в присутствии инициаторов радикального типа. Показано, что при сополимеризации двуокиси серы с N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлоридом состав образующихся сополимеров не зависит от температуры реакции (в интервале 293–353 К), соотношения мономеров в исходной смеси, от степени полимеризации и соответствует эквимольному соотношению звеньев сомономеров. Температурная зависимость скорости реакции в водной среде имеет максимум при 320–325 К, а в среде ДМСО скорость сначала медленно, а затем (после 338 К) резко возрастает. Максимальная скорость реакции при любой температуре наблюдается при эквимольном соотношении мономеров. Установлено, что присоединение SO₂ к N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридам происходит с образованием сульфонилирролидийевых структур. N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний бромиды и иодиды практически не вступают в сополимеризацию с SO₂.

Сополимеры N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридов с двуокисью серы обладают рядом ценных свойств и значительным потенциалом практического использования: в качестве коагулянта при очистке воды, закрепителя для клеящих веществ, антистатика для волокон, фиксатора красителей и др. [1]. Однако до настоящего времени нет сведений о кинетике сополимеризации указанных мономеров, практически отсутствуют данные по структуре образующихся сополимеров.

Цель настоящей работы – исследование кинетических закономерностей сополимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов (ДААГ) с двуокисью серы и структуры образующихся полисульфонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ДААГ общей формулы



(R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇, *n*-C₅H₁₁; X = Cl, Br, I) получали из соответствующих диалкиламинов и аллилгалогенидов по описанной методике [1]. В табл. 1 приведены данные элементного анализа и ЯМР ¹³C полученных ДААГ.

Двуокись серы сушили пропусканием через концентрированную H₂SO₄ и свежепрокаленный CaCl₂.

Персульфат калия (ПК) квалификации ч. д. а. перекристаллизовывали из воды, сушили в вакууме.

Ацетон, ДМСО очищали по общепринятым методикам [3]; используемые растворители имели табличные характеристики.

Сополимеризацию проводили в стеклянном реакторе следующим образом. Необходимое количество SO₂ набирали в реактор перекомденсацией (охлаждающим агентом служил жидкий азот). В охлажденный реактор добавляли необходимое количество ДААГ, растворителя и инициатора, реактор закрывали и проводили полимеризацию при выбранной температуре, либо под действием света (источник УФ-освещения – лампа ПРК-2). Через определенный промежуток времени сополимер осаждали и очищали дважды пересаживанием из водного раствора в ацетон. Состав сополимера определяли по данным элементного анализа.

Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре “Jeol-FX 90 Q” (рабочая частота 22.50 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме “моно-резонанс”. Разрешение аналогоцифрового преобразователя 0.5 Гц. Растворитель D₂O, внутренний стандарт DSS.

ММ определяли методом седиментации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав образующихся сополимеров ДААГ с SO₂ не зависит от соотношения мономеров в исходной смеси, условий проведения реакции – тем-

Таблица 1. Характеристики N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов

Структура	Значения хим. сдвигов (δ , м. д.) в спектре ЯМР ^{13}C для атомов								Содержание двойных связей, %
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	
	68.39 т	126.62 д	131.38 т	51.76 к					$\frac{29.7}{29.72}$
	59.25 т	123.92 д	128.00 т	52.79 т	6.76 к				$\frac{25.1}{25.3}$
	60.42 т	124.09 д	128.13 т	59.38 т	14.82 т	9.93 к			$\frac{21.9}{22.1}$
	61.20 т	124.87 д	128.90 т	58.69 т	21.54 т	28.48 т	22.28 т	14.04 к	$\frac{16.9}{17.55}$
	66.71 т	125.53 д	130.21 т	50.58 к					$\frac{19.3}{19.0}$
	60.55 т	124.18 д	128.12 т	59.51 т	14.95 т	9.83 к			$\frac{15.3}{15.5}$
	58.68 т	122.82 д	127.31 т	51.73 т	8.18 к				$\frac{17.0}{17.1}$
	60.06 т	125.31 д	126.50 т	57.68 т	20.70 т	27.73 т	21.40 т	13.56 к	$\frac{13.0}{13.15}$
	65.84 т	124.18 д	128.94 т	49.37 к					$\frac{23.3}{23.3}$
	59.10 т	122.66 д	126.26 т	56.73 т	19.89 т	26.18 т	19.89 т	11.70 к	$\frac{14.8}{15.1}$

пературы (в интервале 293–353 К), среды (вода, ДМСО), характера иницирования (вещественное или УФ), степени полимеризации; образуются чередующиеся сополимеры с соотношением звеньев ДААГ : SO₂ = 1 : 1.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации на примере N,N-метил-N,N-диаллиламмоний хлорида (I) показало, что при проведении реакции в водной среде наблюдаются экстремальные зависимости скорости реакции

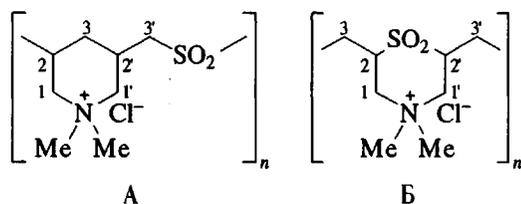
Таблица 2. Экспериментальный спектр ЯМР ^{13}C сополимера I с SO_2 и расчетные значения химических сдвигов [4] и мультиплетность сигналов для структур А–В

Структура	Значения хим. сдвигов (δ , м. д.) для атомов			
	$\text{C}_1; \text{C}'_1$	$\text{C}_2; \text{C}'_2$	$\text{C}_3; \text{C}'_3$	$\text{C}_4; \text{C}'_4$
А	60–70 т	60–70 ; 30–40 д д	30–40 ; 50–60 т т	50–60 к
Б	60–70 т	60–70 д	30–40 т	50–60 к
В	60–70 т	30–40 д	50–60 т	50–60 к
Экспериментальный спектр	70.48 т	34.25 д	53.88 т	56.35; 54.79 к к

как от соотношения мономеров, так и от температуры с максимумами при эквимольном соотношении мономеров и при 323–328 К соответственно (рисунок, кривые 1). Отклонения соотношения мономеров от эквимольного и температуры реакции от интервала 323–327 К как в сторону увеличения, так и в сторону их уменьшения, понижают скорость реакции. В оптимальных условиях (эквимольное соотношение мономеров, $T = 323$ –328 К) скорость реакции практически постоянна и составляет $\sim 7.4 \times 10^{-3}$ моль/л с.

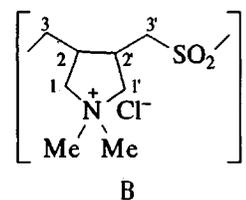
При проведении реакции в среде ДМСО также наблюдается максимальная скорость реакции при эквимольном соотношении мономеров. Однако температурная зависимость скорости в этом случае имеет иной характер – скорость реакции с повышением температуры от 293 до 353 К возрастает (рисунок, кривые 2).

Опубликованы данные, что соединение I сополимеризуется с SO_2 в среде органических растворителей (ДМСО, метанол, ацетон) в присутствии радикальных инициаторов [2], а также под действием света ($\lambda = 300$ –400 нм) [1] с образованием растворимых в воде сополимеров, содержащих пиперидиновые (А) и 1,4-тиазан-1.1-диоксидные (Б) циклы

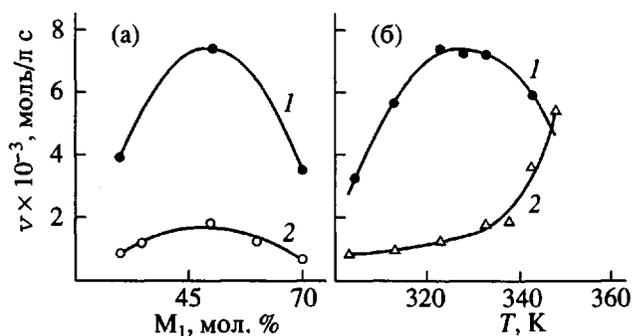


Для установления структуры полученных сополимеров нами был использован метод ЯМР ^{13}C . В табл. 2 приведены экспериментальный спектр и оценочные значения химических сдвигов для структур А и Б. Как видно, в спектре сополимера I с SO_2 наблюдается пять сигналов. Однако для структуры А характерно отсутствие симметрии, что должно привести к появлению восьми неэк-

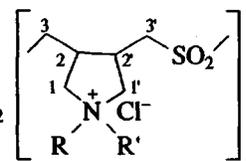
вивалентных сигналов. Структура Б также не подтверждается, поскольку при ее реализации дублетные сигналы атомов C_2 и C'_2 , связанные с SO_2 -группой, должны наблюдаться в более слабом поле (60–70 м. д.) по сравнению с триплетными сигналами атомов C_3 и C'_3 (30–40 м. д.). Анализ спектров ЯМР ^{13}C сополимеров позволяет сделать вывод, что в исследуемых условиях сополимеризации реализуется структура с пятичленными циклическими фрагментами симметричной структуры В



При сополимеризации и других исследованных N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридов с SO_2 образуются пятичленные структуры (табл. 3).



Зависимости скорости сополимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (M_1) с SO_2 (M_2) от содержания M_1 в исходной смеси (а) и от температуры (б). $[M_1 + M_2] = 5.54$ моль/л; $[\text{ПК}] = 9.26 \times 10^{-3}$ моль/л. $T = 323$ К. 1 – синтез в воде, 2 – в ДМСО.

Таблица 3. Характеристики сополимеров N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлоридов с SO₂

R	Значения хим. сдвига (δ, м. д.) в спектре ЯМР ¹³ C для атомов								Элементный состав*, %				
	C ₁	C ₂	C ₃	C _{4-4'}	C _{5-5'}	C ₆	C ₇	C ₈	C	H	N	Cl	S
^{4,4'} CH ₃	70.48 т	34.25 д	53.88 т	56.35; 54.79 к					41.7 42.6	7.4 7.1	5.9 6.2	13.9 15.7	13.6 14.2
^{5,5'} CH ₃ -CH ₂ ^{4,4'}	64.23 т	31.80 д	51.40 т	57.91; 57.61 т	7.62; 8.34 к				46.6 47.3	8.0 7.9	5.2 5.5	13.1 14.0	12.3 12.6
^{6,6'} CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ^{5,5'} ^{4,4'}	67.76 т	34.34 д	53.98 т	63.65 т	18.47; 19.26 т	12.34 к			50.5 51.2	8.7 8.5	4.8 5.0	11.5 12.6	11.1 11.4
^{8,8'} CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ ^{7,7'} ^{6,6'} ^{4,4'} ^{5,5'} -CH ₂ -CH ₂	70.61 т	34.20 д	54.49 т	54.42 т	21.87 т	28.13 т	21.87 т	13.97 к	56.0 56.9	9.6 9.5	4.0 4.2	9.1 10.5	9.3 9.5

* В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено.

Скорость реакции в значительной мере зависит от длины алкильного радикала и природы противоиона при атоме азота (табл. 4). Из приведенных данных видно, что скорость сополимеризации падает с увеличением длины алкильного радикала. Оказалось, что активными при сополимеризации с SO₂ являются лишь N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлориды, N,N-диалкил-N,N-диаллилам-

Таблица 4. Значения скоростей сополимеризации диалкилдиаллиламмоний галогенидов с SO₂(H₂O, [ПК] = 9.26 × 10⁻³ моль/л, T = 323 K)

Значения радикалов в (CH ₂ =CHCH ₂) ₂ N ⁺ (R) ₂ X ⁻		Скорость сополимеризации v × 10 ³ , моль/л с
R	X	
CH ₃	Cl	6.45
C ₂ H ₅	Cl	1.48
n-C ₃ H ₇	Cl	1.38
n-C ₅ H ₇	Cl	0.25
CH ₃	I	Близка к нулю
C ₂ H ₅	I	То же
n-C ₃ H ₇	I	»
CH ₃	Br	»

моний иодида и бромиды практически не сополимеризуются с двуокисью серы.

Полученные сополимеры растворимы в воде и не растворяются в органических растворителях. Значения ММ сополимеров существенно зависят от среды и способа иницирования полимеризации. ММ сополимеров I с SO₂ (метод седиментации), полученных при вещественном иницировании (ПК, 333 K) в водной среде, составляет (3–5) × 10³, под действием света – 1.5 × 10⁴ в среде ДМСО при вещественном иницировании (ДАК, 333 K) – 6.5 × 10⁴. Фракционирование сополимеров показало, что наряду с полимерами образуются и олигомерные продукты – димеры и тетрамеры. Отсутствие двойных связей в олигомерных продуктах свидетельствуют о циклической структуре последних.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harada S., Arai K. Pat. 3585118 USA. 1971.
2. Harada S., Arai K. // Makromol. Chem. 1967. В. 107. S. 64.
3. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.
4. Pretsch E., Clerc T., Seibl J., Simon W. // Tabellen zur Strukturaufklärung organischen Verbindungen. Berlin: Springer-Verlag, 1976. S. 10.

Copolymerization of N,N-Dialkyl-N,N-diallylammonium Halides with Sulfur Dioxide

A. I. Vorob'eva, E. V. Vasil'eva, Kh. A. Gaisina, Yu. I. Puzin, and G. V. Leplyanin

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkotorstan, Russia*

Abstract—Radical-initiated copolymerization of N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium halides with sulfur dioxide was studied in aqueous medium and DMSO. It was shown that composition of the copolymers obtained by the reaction of sulfur dioxide with N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium chloride is independent of the reaction temperature (in the range 293–353 K), the ratio of monomers in the feed, and the degree of polymerization, and corresponds to the equimolar ratio of comonomers. The temperature dependence of the reaction rate in aqueous medium shows maximum at 320–325 K, whereas in DMSO the rate first slowly and then (above 338 K) sharply increases. At any temperature, the reaction rate is maximal at the equimolar ratio of comonomers. It was found that SO₂ addition to N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium chloride leads to the formation of sulfonylpyrrolidinium structures. N,N-Dialkyl-N,N-diallylammonium bromide and iodide virtually do not enter into copolymerization with SO₂.