

УДК 541.64.547.462.3

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 1998 г. Е. Н. Даниловцева, В. В. Анненков, А. И. Михалева

Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 05.03.97 г.

Принята в печать 30.09.97 г.

Изучена радикальная сополимеризация 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты, определены константы относительной активности мономеров ($r_1 = 0.24 \pm 0.01$, $r_2 = 0.48 \pm 0.02$ соответственно). При щелочном гидролизе эфирных звеньев получены водорастворимые сополимеры 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с малеинатом натрия. Методом потенциометрического титрования исследованы их полиэлектролитные свойства и комплексообразование с ионами Cu^{2+} в растворе.

Соединения пиррольного ряда являются составной частью многих природных веществ и играют важную роль в биохимических процессах. На их основе синтезирован ряд практически ценных полимеров для электротехнической промышленности, компоненты для модификации синтетических каучуков [1, 2]. В то же время практически неизвестны водорастворимые полимеры на основе винилпирролов, которые могли бы представлять интерес в качестве физиологически активных веществ [3].

В этой связи представляют интерес сополимеры на основе эфиров малеиновой кислоты, при гидролизе которых можно легко получить водорастворимые препараты [4]. В настоящей работе изучен синтез сополимеров 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТГИ) с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты (ДЭМК) и свойства получаемых на их основе сополимеров ВТГИ с малеиновой кислотой (МК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономеров использовали ВТГИ ($T_{\text{кип}} = 85^\circ\text{C}/400 \text{ Па}, n_D^{20} = 1.5562$), полученный реакцией кетоксимов с ацетиленом [3] и ДЭМК ($T_{\text{кип}} = 120^\circ\text{C}/3.3 \text{ кПа}, n_D^{20} = 1.4402$).

Сополимеризацию проводили в вакуумированных ампулах под действием ДАК в массе при 60°C в течение необходимого времени. Полученный полимер растворяли в серном эфире и высыпывали в гексан, промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянной массы. Состав полученных сополимеров определяли по данным элементного анализа на азот. Константы сополи-

меризации рассчитывали по методу [5], модифицированному в соответствии с работой [6] для получения уравнения, симметричного относительно r_1 и r_2 .

Гидролиз сополимеров ВТГИ–ДЭМК осуществляли при кипячении в среде этанола в течение 30 мин с добавлением двукратного избытка NaOH. Выпавший осадок натриевой соли сополимера ВТГИ–МК растворяли в воде, очищали от избытка NaOH дialisом через целлофановую мембрану. Твердый продукт получали путем лиофильной сушки.

Потенциометрическое титрование проводили на иономере ЭВ-74 в терmostатированной ячейке при 20°C ; результаты по комплексообразованию полимеров с ионами металлов обрабатывали по методике [7]. Турбидиметрическое титрование выполняли на приборе КФК-2; в качестве растворителя использовали бензол, осадитель – гексан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радикальной сополимеризации ВТГИ с ДЭМК образуются продукты светло-кремового цвета, содержащие, по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии (708, 1300, 1380, 1485 см^{-1} – колебания пиррольного цикла; 1170, 1720 см^{-1} – колебания эфирной группы), звенья сомономеров и не содержащие двойных связей (отсутствие полосы поглощения при $1630–1660 \text{ см}^{-1}$). Сополимеры не содержат примесей гомополимеров, что подтверждается плавным ходом кривых турбидиметрического титрования. Они растворимы в бензоле, ДМФА, ДМСО, серном эфире. Температура размягчения сополимеров составляет $120–200^\circ\text{C}$ и повышается с увеличением содержания звеньев ВТГИ в сополимере.

Результаты сополимеризации, представленные в таблице, указывают на экстремальную зависимость выхода сополимера от состава исходной смеси: максимальный выход получается вблизи эквимольного соотношения мономеров. Это, как известно [8], обычно наблюдается при участии комплекса с переносом заряда между мономерами в сополимеризации с образованием чередующегося сополимера. В то же время состав сополимеров существенно зависит от состава исходной смеси, а константы относительной активности мономеров ($r_{\text{ВТИ}} = 0.24 \pm 0.01$; $r_{\text{ДЭМК}} = 0.48 \pm 0.02$) значительно выше нуля.

При щелочном гидролизе сополимеров ВТГИ–ДЭМК получены сополимеры ВТГИ с МК, растворимые в воде в виде натриевых солей при содержании ВТГИ не более 0.3 мол. доли. При подкислении раствора до нейтрализации карбоксильных групп сополимер выпадает в осадок. Кривые потенциометрического титрования данных образцов раствором HCl имеют две точки перегиба – в области pH 8–10, соответствующую оттитровыванию избытка NaOH и при pH 3–4 – нейтрализация групп COO^-Na^+ . Сопоставление результатов титрования с составом сополимеров, вычисленным по данным элементного анализа, показало, что в изученной области происходит нейтрализация только половины карбоксильных групп, что часто наблюдается в сополимерах на основе МК [9]. Это явление связано, вероятно, с сильным электростатическим эффектом при ионизации одной из карбоксильных групп в звене МК и возможностью образования достаточно прочной внутримолекулярной водородной связи.

Кривая титрования в координатах pK_a – степень нейтрализации α (рис. 1) в случае сополимера с 0.16 мол. долей ВТГИ свидетельствует о протекании конформационного перехода при ионизации из компактной конформации при малых α к развернутой при высоких степенях ионизации. Стабилизация компактной структуры осуществляется, по-видимому, за счет гидрофобных взаимодействий звеньев ВТГИ. При повышении содержания ВТГИ до 0.29 мол. долей кислотность сополимера существенно понижается, а область конформационного перехода расширяется.

При добавлении в водный раствор сополимеров ВТГИ–МК $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ понижается pH, как и в случае других поликислот [10]. При рассмотрении зависимости координационного числа металла \bar{n} от степени нейтрализации (рис. 1) можно отметить, что при малых α комплексообразование возрастает при нейтрализации поликислоты, что связано со смещением равновесия вправо



Сополимеризация N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (M_1) с диэтиловым эфиром малеиновой кислоты в масле ([ДАК] = 0.02 моль/л, 60°C, 24 ч)

M_1 в исходной смеси, мол. доли	Выход, %	m_1 в сополимере, мол. доли	$T_{\text{разм}}$, °C
0.0789	7.36	0.1446	118–121
0.2852	28.27	0.2934	137–140
0.3153	37.70	0.2875	138–141
0.4696	64.38	0.3201	149–152
0.5479	45.70	0.3251	148–153
0.6863	34.10	0.4121	160–162
0.7890	32.00	0.5285	169–173
0.8705	27.00	0.7620	195–200

Далее в области, соответствующей конформационному переходу в сополимере, происходит понижение \bar{n} вплоть до $\alpha = 0.6$ –0.7, после чего степень координации снова повышается. По-видимому, образование комплексов с координационным числом выше двух при малых α осуществляется при участии кислотных групп из разных звеньев,

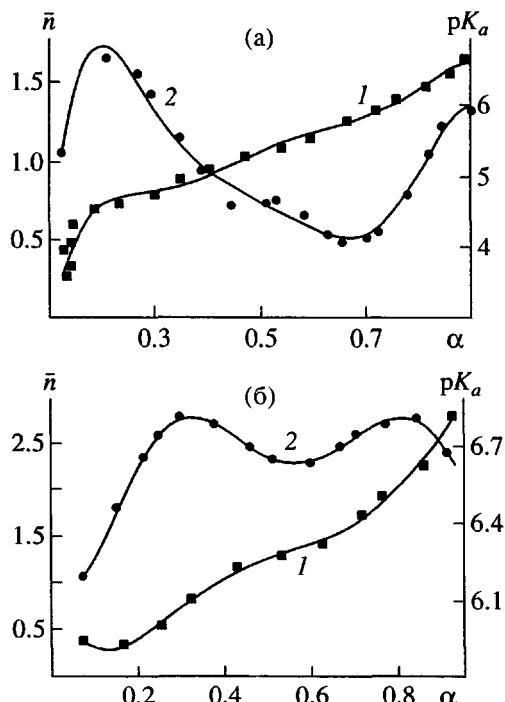


Рис. 1. Зависимость pK_a (1) и \bar{n} (2) от степени нейтрализации сополимеров. Содержание звеньев ВТГИ 0.16 (а) и 0.29 мол. долей (б).

поскольку при низких значениях pH после ионизации одной из карбоксильных групп кислотность второй оказывается недостаточной для взаимодействия с ионом меди. Существование подобных комплексов требует определенного расположения участков цепей макромолекул, которое, вероятно, достигается в компактной конформации; при ее разрушении распадаются комплексы с $\bar{n} \geq 2$. В области высоких α становится возможным взаимодействие иона меди с карбоксильными группами одного звена, и координационное число меди возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones R.A., Bean G.P. *The Chemistry of Pyrroles*. London; New York; San Francisco: Acad. Press, 1977.
2. Трофимов Б.А., Михалева А.И. *N-Винилпирролы*. Новосибирск: Наука, 1984.
3. Трофимов Б.А., Минакова Т.Г., Морозова Л.В., Тандура Т.А., Вакульская Т.И., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 803.
4. Кижняев В.Н., Смирнов А.И., Бирюкова Е.И., Новиков А.И., Апарин П.Г. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 2. С. 155.
5. Kuo J.F., Chen C.J. // J. Appl. Polym. Sci. 1981. V. 26. № 4. P. 1117.
6. Езриелев А.Н., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 8. С. 1670.
7. Mandel M., Leyte J.C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 11. P. 2883.
8. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная сополимеризация. М.: Химия, 1987.
9. Лебедев В.С., Гавурина Р.К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 8. С. 1353.
10. McLaren J.V., Watts J.D., Gilbert A. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 1903.

Synthesis and Properties of Copolymers of 1-Vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole with Maleic Acid

E. N. Danilovtseva, V. V. Annenkov, and A. I. Mikhaleva

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract—Free-radical copolymerization of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole with diethyl ester of maleic acid was studied, and the reactivity ratios r_1 and r_2 of the monomers were found to be 0.24 ± 0.01 and 0.48 ± 0.02 , respectively. Alkaline hydrolysis of ester units yielded water-soluble copolymers of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole with sodium maleate. Polyelectrolyte properties for these copolymers and their complexation with Cu^{2+} ions in solution were studied by potentiometric titration.