

УДК 541.64:547(333.3+367)

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СОПОЛИМЕРИЗАЦИЮ ВИНИЛ-2-ГИДРОКСИЭТИЛСУЛЬФИДА С Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ¹

© 2004 г. А. И. Воробьева*, С. А. Онина*, С. В. Колесов*, Л. Н. Паршина**,
Л. А. Опарина**, Б. А. Трофимов**, Ю. Б. Монаков*

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

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 29.01.2004 г.
Принята в печать 04.03.2004 г.

Изучена радикальная сополимеризация винил-2-гидроксиэтилсульфида с N-ванилпирролидоном в массе, в органических и водной средах в области малых конверсий. Винил-2-гидроксиэтилсульфид проявляет высокую активность при сополимеризации с N-ванилпирролидоном, его активность повышается при проведении реакции в среде протонодонорных растворителей (метанол) и понижается в среде аprotонных растворителей (ДМСО). Независимо от природы растворителя образующиеся сополимеры во всем интервале соотношения мономеров в исходной смеси обогащены звеньями винил-2-гидроксиэтилсульфида. Скорость реакции повышается с увеличением содержания N-ванилпирролидона в исходной смеси.

Поливанилпирролидон, обладая уникальным комплексом ценных физико-химических и биологических свойств, нашел широкое применение в различных областях науки, техники, медицины [1, 2]. Благодаря еще более широкой возможности конструирования лекарственных средств направленного действия и высокой физиологической активности все большее внимание исследователей привлекают сополимеры N-ванилпирролидона (ВП) [3–6]. Несомненно, что сополимеры ВП с винил-2-гидроксиэтилсульфидом (ВГЭС), содержащие в боковых цепях гидроксильную группу и сульфидную серу и являющиеся высокоэффективными комплексообразователями, могут представлять интерес в медицине (дезинтоксикационные препараты), биотехнологии, при создании раздельных (ультрафильтрационных и обратноосмотических) мембран и т.д.

Настоящая работа посвящена исследованию сополимеризации винил-2-гидроксиэтилсульфи-

да с N-ванилпирролидоном в различных средах и некоторых свойств полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВГЭС синтезировали винилированием 2-меркаптоэтанола ацетиленом по методике [7]; $T_{\text{кип}} = 347\text{--}348 \text{ K}/9 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} = 1.5220$, $d_4^{20} = 1.0612$. Чистоту контролировали методами ГЖХ, ИК- и ЯМР-спектроскопии. Спектр ЯМР ^{13}C (75.47 МГц; δ_{C} , м.д.; CDCl_3): 111.99 (т, C_1); 131.30 (д, C_2); 34.22 (т, C_3); 60.51 (т, C_4). Спектр ЯМР ^1H (300 МГц; δ_{H} , м.д.): 5.17 (д.д., 2 H, $C_1\text{H}_2$); 6.28 (д.д., 1H, $C_2\text{H}$); 2.83 (т, 2H, $C_3\text{H}_2$); 3.72 (т, 2H, $C_4\text{H}_2$).

ВП квалификации х.ч. сушили гидроксидом калия и перегоняли в вакууме. Для полимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 370 \text{ K}/13 \text{ мм рт. ст.}$ и $n_D^{20} = 1.5117$.

Инициатор и растворители после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-728.2003.3).

E-mail: vorobjeva@anrb.ru (Воробьева Антонина Ивановна).

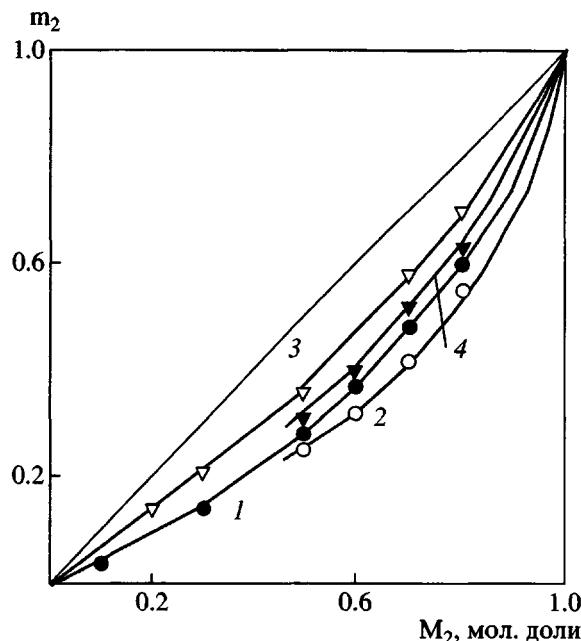


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВГЭС с ВП от состава исходной смеси мономеров (M_2 и m_2 – мольные доли N-винилпирролидона в исходной смеси и в сополимере соответственно). Здесь и на рис. 2: $T = 353$ К; 1 – в массе, 2 – метанол, 3 – ДМСО, 4 – вода; $[ДАК] \times 10^{-2} = 0.94$ (1) и 1.68 моль/л (2–4); суммарная концентрация смеси мономеров 5 моль/л.

Сополимеризацию проводили в массе, а также в растворах в метаноле, ДМСО и воде в вакууме в присутствии инициатора ДАК. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения гравиметрическим методом в интервале 343–363 К. При достижении нужной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением сополимера. Сополимеры очищали трехкратным переосаждением ацетоном из раствора в метаноле. Очищенные сополи-

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации ВГЭС (M_1) и ВП (M_2) ($[ДАК] = 1.68 \times 10^{-2}$ моль/л, суммарная концентрация мономеров 5 моль/л, 353 К)

Условия сополимеризации	r_1	r_2	$r_1 r_2$	r_1/r_2
В массе*	2.8 ± 0.02	0.45 ± 0.02	1.26	6.2
В метаноле	3.3 ± 0.02	0.47 ± 0.01	1.55	7.0
В ДМСО	2.4 ± 0.02	0.50 ± 0.01	1.20	4.8
В воде	2.4 ± 0.02	0.43 ± 0.01	1.03	5.6

* $[ДАК] = 0.94 \times 10^{-2}$ моль/л.

меры сушили в вакууме до постоянной массы при 323 К. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации определяли методами Майо–Льюиса и Келена–Тюдеша, характеристическую вязкость $[\eta]$ с использованием вискозиметра Уббелоде (ДМСО, 298 К).

Спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300”. В качестве растворителей использовали CDCl_3 ; внутренним стандартом служил тетраметилсиликат. ИК-спектры записывали на спектрометре “Specord IR-75” в микрослое.

ГЖХ-анализ выполняли на приборе ЛХМ-80, детектор по теплопроводности, газ-носитель гелий (расход 2 л/ч), колонка 3000×3 мм, жидкая фаза Siloxane DS-550, 5% на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температура анализа 373 К.

Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли по методу Литчфилда–Уилкокксона [8].

Термомеханические испытания проводили на порошкообразных образцах, спрессованных в таблетки (давление прессования 185 МПа, время прессования 5 мин), термомеханические измерения осуществляли методом постоянного нагружения образцов при равномерном подъеме температуры со скоростью 2.5 град/мин.

Дериватографические измерения осуществляли в атмосфере воздуха на дериватографе Q-1000 фирмы МОМ при скорости нагревания 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

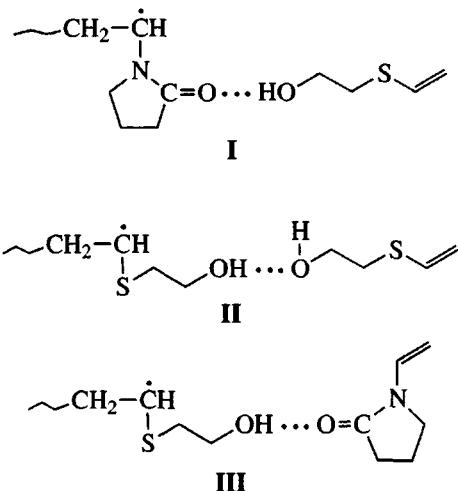
Для сополимеризации полярных мономеров характерным является влияние природы растворителя на величины относительных активностей мономеров. В связи с этим исследование сополимеризации ВГЭС с ВП проводили в среде растворителей различной природы (вода, метанол, ДМСО), а также в массе. Из представленных на рис. 1 зависимостей состава сополимера от состава исходной смеси мономеров видно, что сополимеры независимо от условий проведения реакции имеют статистическое распределение мономерных звеньев в макромолекуле. Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 1)

ВГЭС (M_1) и ВП (M_2) свидетельствуют о том, что ВГЭС значительно активнее ВП ($r_1 > 1 > r_2$). При всех соотношениях мономеров в исходной смеси сополимеры обогащены звеньями ВГЭС. Значения произведений констант сополимеризации, большие единицы, указывают на то, что склонности сомономерных звеньев к чередованию в полимерной цепи не наблюдается.

При проведении сополимеризации в метаноле (рис. 1, кривая 2) активность ВП относительно его активности при сополимеризации в массе (кривая 1) понижается, а в среде воды и ДМСО (кривые 4 и 3 соответственно) несколько возрастает.

Анализ полученных нами и известных данных по радикальной полимеризации ВП [4, 9–12] позволяет предположить, что относительная активность мономеров при сополимеризации ВГЭС с ВП и в массе, и в среде растворителей определяется наличием водородных связей как между сомономерами, так и между мономерами и растущими радикалами, а также между мономерами и растворителями.

При проведении сополимеризации в массе кроме существующих водородных связей между молекулами ВГЭС и ВП одновременно могут образоваться три типа Н-связей между мономерами и растущими радикалами:



ВГЭС может участвовать в образовании Н-связей с обоими растущими радикалами (типы I и II), в то время как ВП – только с растущим радикалом, оканчивающимся звеном ВГЭС (тип III), т.е. происходит избирательная сольватация растущих цепей в основном молекулами ВГЭС. Не-

сомненно, что избирательная сольватация вносит существенный вклад в формирование полимерной цепи и приводит к обогащению сополимера звеньями ВГЭС во всем интервале соотношений мономеров в исходной смеси.

При проведении реакции в метаноле последний также участвует в образовании Н-связей с молекулами ВП; таким образом, он не только блокирует образование межмономерных Н-комплексов, но и способствует еще большему вытеснению ВП из сольватного слоя растущих цепей. Однако, несмотря на этот эффект, понижение активности ВП невелико, что является, вероятно, следствием изменения реакционной активности всех реагирующих частиц поликомпонентной полярной системы.

Исследование сополимеризации ВГЭС с ВП в растворе в ДМСО, являющегося сильным акцептором протонов и образующим водородные связи только с молекулами ВГЭС, показало, что наблюдается понижение активности ВГЭС (самое низкое значение $r_1/r_2 = 4.8$, при сополимеризации в метаноле $r_1/r_2 = 7.0$), в результате полимерная цепь обогащается звеньями ВП относительно сополимеризации в массе и в протонодонорных растворителях.

При сополимеризации в среде воды, обладающей высокими протонодонорными свойствами, активность ВП несколько понижается (по сравнению с сополимеризацией в растворе в ДМСО), однако остается выше, чем при проведении реакции в массе.

Анализ полученных и известных данных по гомо- и сополимеризации ВП в среде сильных протонодоноров [9–11] позволяет интерпретировать полученные результаты перераспределением электронной плотности в молекулах ВП вследствие образования водородных связей с водой, в результате чего происходит активация двойной связи ВП (по сравнению с сополимеризацией ВП с ВГЭС в массе и в среде метанола). Однако это повышение активности ВП не столь существенно, как можно было ожидать на основании известных данных, но объяснимо с учетом поликомпонентности полярной системы.

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации ВГЭС с ВП в метаноле соблюдается обычный половинный по-

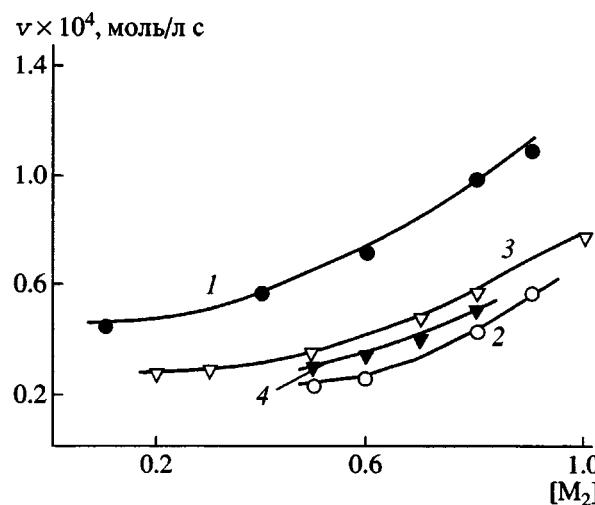


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВГЭС с ВП от состава исходной смеси мономеров.

рядок реакции по инициатору, указывающий на бимолекулярный механизм обрыва растущих цепей. Порядок реакции по мономеру равен 1.7. Обнаружено заметное повышение начальной скорости сополимеризации с увеличением содержания ВП в исходной мономерной смеси при проведении реакции в массе, и в растворе (рис. 2).

Величина эффективной энергии активации полимеризации, найденная из аррениусовой зависимости, составляет 92 кДж/моль, что указывает на соблюдение обычных закономерностей радикальной полимеризации.

Сополимеры ВГЭС с ВП представляют собой гигроскопичные вещества белого цвета, растворимые в воде (до 50% звеньев ВГЭС в сополимере), метаноле, пиридине, ДМСО, ДМФА и не растворимые в ацетоне, ТГФ, хлороформе и других органических растворителях.

Таблица 2. Значение характеристической вязкости сополимеров ВГЭС с ВП (M_2) (ДМСО, 293 К)

Среда	m_2 , мол. доли	$[\eta]$, дл/г
В массе	0.80	0.23
	0.35	0.25
	0.15	0.30
Метанол	0.60	0.16
	0.35	0.19
ДМСО	0.80	0.21
	0.50	0.32

Величины характеристической вязкости растворов сополимеров несколько понижаются с увеличением содержания звеньев ВП в полимерной цепи (табл. 2). Значения $[\eta]$ сополимеров ВГЭС с ВП, полученных в массе и в растворе в ДМСО, выше, чем сополимеров, полученных в метаноле.

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры на основе ВГЭС с ВП относятся к соединениям четвертого класса опасности (ЛД₅₀ при внутрибрюшинном введении 3000 мг/кг, при введении в желудок – 9375 мг/кг), которые можно использовать в производстве лекарственных препаратов.

По данным термомеханических испытаний сополимеры ВГЭС с ВП имеют область высокоэластического состояния. Температура стеклования лежит в области 303–323 К, температура текучести – 343–363 К; температура начала интенсивного разложения сополимеров составляет 543 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 1970.
- Кириш Ю.П. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998.
- Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986.
- Изволенский В.В., Семчиков Ю.Д., Свешникова Т.Г., Шалин С.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 4. С. 53.
- Сивцов Е.В., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Пласт. массы. 2001. № 10. С. 32.
- Федоров Е.К., Лобанов О.Е., Мосалова Л.Ф., Свергун В.И., Кедик С.А., Кириш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1446.
- Амосова С.В., Атавин А.С., Трофимов Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 3. С. 619.
- Беленъкий М.Л. Элементы количественной оценки фармакологического эффекта. Л.: Медгиз, 1993.
- Семчиков Ю.Д., Рябов А.В., Кащаева В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1970. Т. 12. № 5. С. 381.
- Наджимутдинов Ш., Тураев А.С., Усманов Х.У., Усманов А.Х., Чулпанов К. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1113.

11. Громов В.Ф., Богачев Ю.С., Бунэ Е.В., Журавлева И.Л., Телешев Э.Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309. № 4. С. 871.
12. Круглова В.А., Анненков В.В., Аксаментов И.В., Зайцева Л.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 10. С. 103.

Effect of Medium on Copolymerization of Vinyl-2-hydroxyethyl Sulfide with N-Vinylpyrrolidone

A. I. Vorob'eva*, S. A. Onina*, S. V. Kolesov*, L. N. Parshina,
L. A. Oparina**, B. A. Trofimov**, and Yu. B. Monakov***

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

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

Abstract—The free-radical copolymerization of vinyl-2-hydroxyethyl sulfide and N-vinylpyrrolidone in bulk and in organic and aqueous media at low conversions was investigated. It was shown that vinyl-2-hydroxyethyl sulfide shows a high activity in copolymerization with N-vinylpyrrolidone; its activity increases when the reaction is carried out in proton-donor solvents (methanol) and decreases in the case of aprotic solvents (DMSO). Independently of the solvent nature, the resulting copolymers are enriched with vinyl-2-hydroxyethyl sulfide units within the entire studied interval of comonomer ratios. The rate of reaction increases as the content of N-vinylpyrrolidone in the initial monomer mixture grows.