

УДК 541.64:547.234

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-АЛЛИЛИРОВАННЫМИ АЦИЛГИДРАЗИНАМИ¹

© 2006 г. М. Н. Горбунова*, А. И. Воробьева**,
В. Ю. Гусев*, В. П. Бегищев*, А. Г. Толстиков*

* Институт технической химии Уральского отделения
Российской академии наук
614990 Пермь, ул. Ленина, 13

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

Поступила в редакцию 12.10.2005 г.
Принята в печать 28.02.2006 г.

Изучена радикальная сополимеризация N-винилпирролидона с N,N-диаллил-N'-ацетилгидразином и N,N-диаллил-N'-бутоноилгидразином в массе и в растворе. Сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями N-винилпирролидона. Исследованы кинетические закономерности реакций и показано, что скорость сополимеризации снижается с увеличением доли аллилового мономера в исходной мономерной смеси. В реакцию сополимеризации диаллилацилгидразины вступают по обеим двойным связям с образованием пятичленных пирролидиновых структур.

Полимеры на основе азотсодержащих аллиловых соединений являются перспективными флокулянтами [1–3], используются в качестве катализаторов ряда химических процессов [4, 5], их введение в соответствующие рецептуры повышает урожайность сельскохозяйственных культур [6], они также применяются при производстве кож [7]. Определенный интерес в качестве мономеров для радикальной сополимеризации представляют N-аллилированные производные гидразидов карбоновых кислот, способные селективно экстрагировать медь [8] и обладающие флотационными свойствами [9].

Цель настоящей работы – исследование сополимеризации N-винилпирролидона (ВП) с диаллилацилгидразинами (ДАГ), изучение состава, структуры и физико-химических свойств получаемых сополимеров. Объектами исследования слу-

жили N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин (ДААГ) и N,N-диаллил-N'-бутоноилгидразин (ДАБГ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП фирмы “Lancaster” сушили над KOH и перегоняли в вакууме, использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 65^{\circ}\text{C}/1.5 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1.5117$.

ДАГ синтезировали из аллилхлорида и соответствующих ацилгидразинов по методике [10]. Использовали фракцию ДААГ с $T_{\text{кип}} = 8120^{\circ}\text{C}/5 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1.4771$, фракцию ДАБГ с $T_{\text{кип}} = 145^{\circ}\text{C}/8 \text{ мм рт. ст.}, n_D^{20} = 1.4740$.

Чистоту ДАГ контролировали элементным анализом и методом ЯМР ^{13}C :

ДААГ Найдено, %:	C 62.79;	H 9.53;	N 17.92;
вычислено, %:	C 62.34;	H 9.09;	N 18.18;
ДАБГ Найдено, %:	C 65.38;	H 10.08;	N 16.00;
вычислено, %:	C 65.93;	H 9.89;	N 15.38.

Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) в спектре ЯМР ^{13}C :

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-32097), программы Президиума РАН “Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе” и гранта Президента РФ “Ведущие научные школы” (проект НШ 2020.2003.3).

E-mail: cheminst@mpm.ru (Горбунова Марина Николаевна).

	$C_{1,1'}$	$C_{2,2'}$	$C_{3,3'}$	C_4	C_5	C_6	C_7
ДААГ	119.7	132.4	60.9	175.1	20.1		
	т	д	т	с	к		
ДАБГ	115.2	132.5	57.2	169.0	32.3	16.4	11.75
	т	д	т	с	т	т	к

(т – триплет, д – дуплет, с – синглет, к – квадруплет).

Растворители и другие стандартные реагенты после очистки общепринятыми методами [11] по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию ВП с ДАГ проводили в масле и растворе в вакууме в присутствии инициатора ДАК, который трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, $T_{\text{пл}} = 103^\circ\text{C}$ (с разложением). Кинетику процесса изучали дилатометрическим методом [12]. Скорость v_0 рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых до степени конверсии $\leq 5\%$.

Сополимеры очищали двукратным переосаждением в диэтиловый эфир из раствора в метаноле и сушили в вакууме при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Майо–Льюиса [13], Файнемана–Росса [14] и Келена–Тюдеша [15].

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-300” (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме “моно-резонанса”. Разрешение аналогового цифрового преобразователя 0.1 Гц. В качестве растворителей использовали DMSO-d_6 , CDCl_3 , D_2O ; внутренним стандартом служили тетраметилсилан и 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота.

Характеристическую вязкость $[\eta]$ определяли с помощью вискозиметра Уббелоде.

Дериватографические измерения проводили в воздушной атмосфере на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ при скорости нагревания 10 град/мин.

Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли по экспресс-методу Прозоровского [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено ранее [17], оставаясь практически инертным в гомополимеризации, ДААГ в присутствии радикальных инициаторов вступает в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами – метилметакрилатом, акрилонитрилом, акриламидом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотами, а также с ВП.

При сополимеризации ВП с ДААГ и ДАБГ образующиеся продукты имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант сополимеризации приведены на рис. 1 и в табл. 1. Видно, что при сополимеризации ВП с ДАГ виниловый мономер значительно активнее, поэтому при всех исходных соотношениях мономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями ВП.

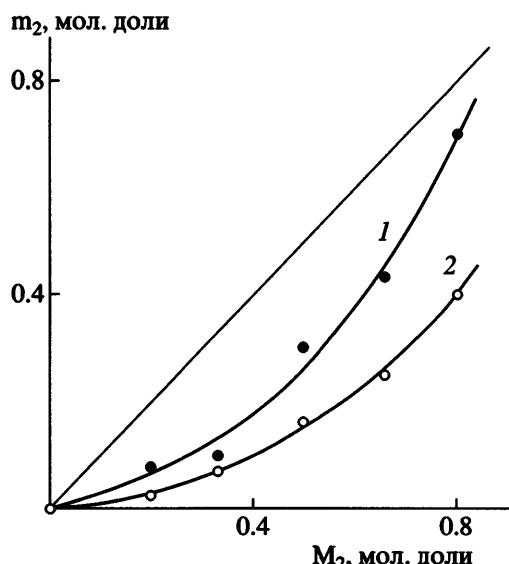


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров ВП (M_1) с ДААГ (1) и ДАБГ (2) от состава исходной смеси мономеров при полимеризации в массе. M_2 и m_2 – мольные доли ДАГ в исходной смеси и в сополимере соответственно. [ДАК] = 0.25 моль/л, $T = 90^\circ\text{C}$.

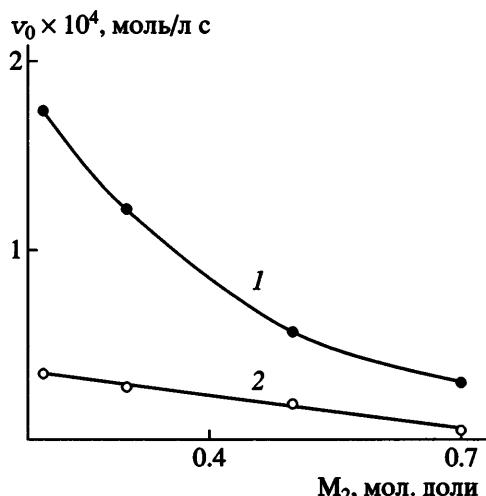


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации ВП с ДАГ (M_2) от состава исходной смеси мономеров: 1 – ДААГ, 2 – ДАБГ, ДМСО, $[M_1 + M_2] = 3.2$ моль/л, $[\text{ДАК}] = 1.0 \times 10^{-2}$ моль/л, $T = 80^\circ\text{C}$.

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих цепей. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) для системы ВП–ДААГ равен единице, а ВП–ДАБГ составляет 1.3.

При увеличении содержания аллилового мономера (M_2) в исходной мономерной смеси значения скорости сополимеризации снижаются (рис. 2). Видно, что скорость сополимеризации ВП с ДААГ значительно выше, чем с ДАБГ.

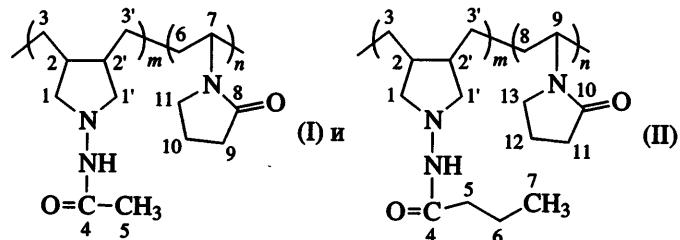
Температурную зависимость скорости реакций в растворе ДМСО исследовали в интервале 70–90°C. Значения эффективной энергии активации составляют 74.8 ± 1.5 и 82.1 ± 1.6 кДж/моль для сополимеризации ВП с ДААГ и ДАБГ соответственно.

Таблица 1. Значения эффективных констант сополимеризации ВП (M_1) с ДАГ (M_2) при сополимеризации в массе при 90°C

M_2	r_1	r_2	r_1/r_2
ДААГ	2.80 ± 0.20	0.46 ± 0.18	6.1
ДАБГ	6.20 ± 0.28	0.20 ± 0.07	31.0

Методом ЯМР ^{13}C установлено, что в реакцию сополимеризации ДАГ вступают по обеим двойным связям, в результате чего образуются пятичленные пирролидиновые структуры (табл. 2). Полученные результаты согласуются с известными данными по гомополимеризации диаллиловых азотсодержащих соединений, в частности N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний галогенидов, и их сополимеризации с SO_2 [18]. Анализ спектров ЯМР ^{13}C сополимеров ВП с ДАГ указывает на то, что в структурах сополимеров преобладают блочные фрагменты винилового мономера с включениями звеньев ДАГ. Звенья ДАГ, представляющие собой пирролидиновые циклы, состоят из смеси *цикло*-, *транс*- стереоизомеров со значительным преобладанием *цикло*-гетероциклов.

Сополимеры ВП с ДАГ растворяются в метаноле, хлороформе, ДМСО, ДМФА и не растворяются в диэтиловом эфире, ацетоне, ТГФ, этилацетате, бензоле и других органических растворителях. Сополимер ВП с ДААГ растворяется также в воде. Значение характеристической вязкости сополимера ВП с ДААГ (состава 80 : 20 мол.%) равно 0.11 дл/г (вода, 25°C). ММ сополимера, содержащего 20 мол.% ДААГ, рассчитанная по уравнению Леви и Франка для ПВП ($[\eta] = 6.76 M^{0.55} \times 10^{-4}$ [19]), составляет 10500.

Таблица 2. Значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C и мультиплетность сигналов сополимеров

Структура звена сополимера	Изомеры	Значения хим. сдвигов δ (м.д.) для атомов												
		C_1, C'_1	C_2, C'_2	C_3, C'_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}
I	<i>цис</i>	62.25	35.08	29.14	173.54	21.45	31.85	46.25	179.78	33.67	19.95	44.76		
	<i>транс</i>	64.85	40.63	32.14	c	k	t	48.06	c	t	t	t		
II	<i>цис</i>	56.80	33.85	28.86	168.46	29.45	15.95	11.90	28.78	41.42	170.83	31.46	16.60	39.75
	<i>транс</i>	58.71	33.85	30.52	c	t	k		t	42.12	c	t	t	t
		T	D	T						D				

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры ВП с ДАГ относятся к соединениям четвертого класса опасности (LD_{50} при введении в желудок $\geq 3000 \text{ мг/кг}$), и их можно использовать в медицинских целях.

Температура начала интенсивного разложения сополимеров ВП с ДАГ лежит в области 250–300°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bothe J.E., Flock H.G., Hoover M.F. // J. Macromol. Sci. A. 1970. V. 4. P. 1419.
- Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Варюшина Г.П., Кузнецов О.Ю., Пальгунов П.П., Карапутадзе Т.М., Кириш Ю.Э. А.с. 1578083 СССР // Б.И. 1990. № 26. С. 83.
- Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова А.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трушин Б.Н., Пархомович Е.С. А.с. 910664 СССР // Б.И. 1982. № 9. С. 91.
- Леплянин Г.В., Толстиков Г.А., Воробьев А.И., Шурупов Е.В., Абдрашитов Я.М., Бикбаева Г.Г., Сысоева Л.Б., Сатаева Ф.А., Козлов В.Г. А.с. 1530631 СССР // Б.И. 1989. № 47. С. 122.
- Шаульский Ю.М., Леплянин Г.В., Воробьев А.И., Сысоева Л.Б., Фахретдинов Р.Н., Марванов Р.М., Джемилев У.М., Толстиков Г.А. А.с. 1495339 СССР // Б.И. 1989. № 27. С. 106.
- Гилязетдинов Ш.Я., Балахонцев Е.Н., Леплянин Г.В., Воробьев А.И., Исхаков Ф.Ф., Радцева О.В. А.с. 1744797 СССР // Б.И. 1992. № 24. С. 205.
- Пат. 2145978 Россия // Б.И. 2000. № 6. С. 2355.
- Радушев А.В., Гусев В.Ю., Богомазова Г.С., Кончаков А.М., Кулмухамедов Г.К. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 8. С. 1283.
- Тетерина Н.Н., Радушев А.В., Адеев М.С., Гусев В.Ю. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 3.
- Гусев В.Ю., Воробьев А.И., Радушев А.В., Колесов С.В., Маслухов Р.Р., Толстиков А.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2603.
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
- Торопцева А.М., Белогорская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
- Mayo F.R., Lewis F.J. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. P. 1594.
- Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 269.
- Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. № 1. P. 1.

16. Прозоровский В.Б., Прозоровская М.П., Демченко В.М. // Фармакология и токсикология. 1978. № 4. С. 497.
17. Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Гусев В.Ю., Муслюхов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 7. С. 1174.
18. Воробьева А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
19. Levy G.B., Frank H.P. // J. Polym. Sci. 1955. V. 17. № 84. P. 247.

Copolymerization of N-Vinylpyrrolidone with N-Allylated Acylhydrazines

M. N. Gorbunova^a, A. I. Vorob'eva^b, V. Yu. Gusev^a, V. P. Begishev^a, and A. G. Tolstikov^a

^a Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614990 Russia

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

Abstract—The free-radical copolymerization of N-vinylpyrrolidone with N,N-diallyl-N-acetylhydrazine and N,N-diallyl-N-butanoylhydrazine has been investigated in bulk and solution. The copolymerization yields random copolymers enriched with N-vinylpyrrolidone units. The kinetic study of the reaction has revealed that the rate of copolymerization decreases with a rise in the fraction of an allyl monomer in the initial monomer mixture. Both double bonds of diallylacylhydrazines are involved in the copolymerization to give rise to five-membered pyrrolidine rings.