

УДК 541(64+515):942.952

АКТИВНОСТЬ ДИАЛЛИЛАМИДО-бис-(диэтиламидо)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации¹

© 2007 г. А. И. Воробьёва*, Д. Р. Сагитова***, М. Н. Горбунова**, Р. Р. Муслюхов*,
С. В. Колесов*, А. Г. Толстиков**, Ю. Б. Монаков*,***

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

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

***Уфимская государственная академия экономики и сервиса
450078 Уфа, ул. Чернышевского, 145

Поступила в редакцию 20.09.2006 г.

Принята в печать 12.01.2007 г.

Изучена активность диаллиламидо-бис-(диэтиламидо)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации и сополимеризации с виниловыми мономерами с образованием статистических сополимеров. По сравнению с виниловыми мономерами диаллиламидо-бис-(диэтиламидо)гуанидиний хлорид менее активен. Показано, что этот мономер с высокой скоростью сополимеризуется с диоксидом серы с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси и условий проведения реакции (природы растворителя, инициатора, температуры, степени конверсии). Строение полимеров установлено методом ЯМР ¹³C.

Известно, что аллиловые соединения, в том числе и диаллиламины, отличающиеся склонностью к деградационной передаче цепи на мономер, малоактивны в реакциях радикальной полимеризации. Однако, если диаллиламины находятся в протонированной форме или являются солями четвертичного аммония, то их активность в радикальной полимеризации значительно возрастает. В частности, N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид в присутствии радикальных инициаторов с высокими скоростями вступает в реакции гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами [1, 2]. Сведений об активности в реакциях гомо- и сополимеризации другой четвертичной соли – диаллиламидо-бис-(диэтилами-

до)гуанидиний хлорида (АГХ) в литературе нет. Вместе с тем соединения, содержащие в своем составе гуанидиновую группу, обладают широким спектром бактерицидного действия и используются в качестве лечебных препаратов и фунгицидов [3, 4]. Кроме того, известно, что благодаря высокой комплексообразующей активности производные гуанидина в присутствии аминов количественно извлекают Au(I) из щелочных растворов [5]. В связи со сказанным выше, введение в состав высокомолекулярных соединений гуанидиновых групп является, несомненно, актуальным.

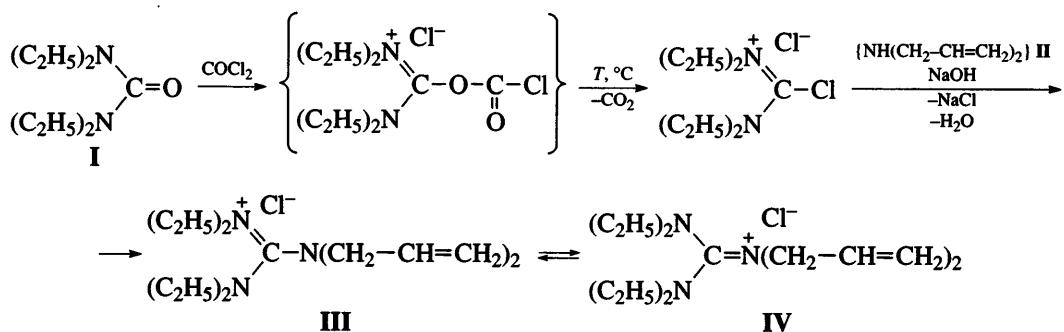
Настоящая работа посвящена исследованию активности АГХ в реакциях радикальной полимеризации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

АГХ получали по следующей схеме:

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-03-2097) и Фонда поддержки ведущих научных школ (грант НШ-9342.2006.3).

E-mail: monakov@anrb.ru (Монаков Юрий Борисович).



Тетраэтилмочевину I растворяли в 2.5-кратном количестве безводного бензола и при интенсивном перемешивании барботировали фосгеном при 9–15°C до окончания реакции (контроль осуществляли методом ГЖХ). Далее реакционную смесь медленно нагревали и кипятили до прекращения газовыделения. По окончании кипячения реакционную смесь охлаждали и при интенсивном перемешивании прикалывали 2.4 моля сухого диаллиамина II на 1 моль тетраэтилмочевины. Затем реакционную смесь выдерживали 2 ч при 50–60°C, перемешивая, и прикалывали гидроксид натрия в виде 50%-ного водного раствора 0.5 моля на 1 моль диаллиамина. После этого реакционную смесь фильтровали, фильтрат выпаривали на ротационном испарителе при 70–75°C ступенчато: вначале в вакууме водоструйного насоса, затем до окончания конденсации – в вакууме масляного насоса (5–7 мм рт. ст.). Остаточное количество образующегося NaCl из продукта удаляли осаждением сухим ацетоном, далее ацетон отгоняли. Выход АГХ (IV) составляет ~70%.

Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР ^{13}C .

Найдено, %: C 62.42; H 10.67; N 14.58; Cl 12.32.
Вычислено, %: C 62.61; H 10.43; N 14.61; Cl 12.35.

Значение хим. сдвигов (δ , м.д.) и мультиплетность спектра ЯМР ^{13}C АГХ приведены в табл. 1.

Используемые для синтеза сополимеров мономеры – ММА, АН, метакриловая кислота (МАК), N-винилпирролидон (ВП), инициаторы – ДАК, персульфат калия, растворители – метанол, ДМСО, ТГФ после очистки общепринятыми методами по своим характеристикам соответствовали литературным данным. Диоксид серы сушили пропусканием через концентрированную H_2SO_4 и свежепрокаленный CaCl_2 .

Гомо- и сополимеризацию АГХ с виниловыми мономерами проводили в ампулах в вакууме. Сополимеризацию с SO_2 осуществляли в стеклянном реакторе по методике [6], реакцию прекращали высаждением в ТГФ. Полимеры очищали двукратным переосаждением из метанольного раствора в ТГФ. Очищенные сополимеры сушили в вакууме до постоянной массы при 50°C. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300" с рабочей частотой по углеродным ядрам 75.46 МГц. Спектры записывали в режимах с широкополосной связью по протонам и JMOD. В качестве растворителей использовали ДМСО- d_6 и D_2O , внутренний стандарт – тетраметилсиликан и 2,2-диметил-2-силапентан-5-сульфокислота соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в реакцию гомополимеризации по свободнорадикальному механизму АГХ вступает с низкой скоростью. В частности, при проведении реакции в водной среде и растворе ДМСО при 80°C в присутствии 2 мас. % персульфата калия и ДАК соответственно скорость гомополимеризации АГХ на начальных степенях превращения составляет 2.0–2.5% в час. В присутствии радикальных инициаторов АГХ вступает также в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами. Условия проведения реакции приведены в табл. 2. Образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. С увеличением доли АГХ в исходной мономерной смеси скорость реакций сополимеризации снижается.

Таблица 1. Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ^{13}C АГХ и его сополимеров

Структура	Значения хим. сдвигов и мультиплетность										
	C_1 , $\text{C}_{1'}$	C_2 , $\text{C}_{2'}$	C_3 , $\text{C}_{3'}$	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	C_{11}
	54.56 т	133.76 д	123.41 т	165.71 с	45.83 т	14.48 к					
	55.60 т	43.49 д	27.77 т	162.30 с	45.08 т	14.95 к					
	55.05 т	36.76 д	50.96 т	162.02 с	46.23 т	14.30 к					
	55.60 т	43.32 д	31.72 т	162.10 с	45.63 т	14.48 к	42.87 т	45.06 с	19.68 к	178.23 с	50.92 к
	55.59 т	43.12 д	32.29 т	162.14 с	46.20 т	14.55 к	51.01 т	49.30 д	180.30 с	33.41 т	20.05 т

Примечание. В структуре (5) C_{12} – триплет при 44.61 м.д.

Значительно более активен АГХ при сополимеризации с диоксидом серы, обладающим высокой электроноакцепторной активностью. Сополимеризация его с SO_2 протекает с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, природы растворителя (вода, мета-

нол, DMSO), инициатора (персульфат калия, ДАК), температуры реакции ($60\text{--}90^\circ\text{C}$) и степени конверсии. Постоянство состава сополимеров при различных соотношениях мономеров в реакционной среде, а также известные данные по сополимеризации азотсодержащих диаллиловых соединений с SO_2 [6, 7] позволяют предположить,

Таблица 2. Гомо- и сополимеризация АГХ (M_1) с виниловыми мономерами (M_2) ([ДАК] = 2 мас. %, $T = 80^\circ\text{C}$, время 5 ч)

M_2	Среда	Состав исходной смеси, мол. %		Выход, %	Состав сополимера, мол. %		Растворители сополимеров
		M_1	M_2		M_1	M_2	
ММА	Вода*)	100	0	10.8	100	0	Вода, ДМСО,
	ДМСО	100	0	16.3	100	0	метанол
	Метанол	50.0	50.0	29.8	51.7	48.3	Метанол, ацетон,
АН	ДМСО	62.2	37.8	18.2	64.1	35.9	ДМСО
	Метанол	49.2	50.8	10.3	43.0	57.0	ДМСО
МАК	Метанол	50.0	50.0	12.7	32.5	67.5	Метанол, ДМСО
ВП	Вода*)	46.7	53.3	9.1	53.4	46.6	Вода, метанол

*) Инициатор персульфат калия (2 мас. %).

что сополимеризация проходит через формирование донорно-акцепторных комплексов $[\text{АГХ}\cdots\text{SO}_2]$.

Условия проведения реакции не меняют состав сополимеров, но оказывают существенное влияние на скорость протекания реакции и выход сополимера.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с SO_2 показало, что наблюдается экстремальная зависимость скорости реакции от соотношения мономеров с максимумом при их эквимольном соотношении (рис. 1). Отклонение от эквимольного состава как в сто-

рону уменьшения, так и в сторону увеличения содержания одного из сомономеров приводит к снижению скорости реакции, что объясняется уменьшением концентрации реакционноспособного комплекса в системе.

В результате кинетических исследований сополимеризации АГХ с SO_2 в водной среде на начальных стадиях превращения установлено, что соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей, а также об отсутствии деградационной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам.

С увеличением температуры в интервале 60–90°C независимо от среды скорость реакции повышается (рис. 2). В водной среде по сравнению с органической при постоянстве других условий (температуры, концентрации инициатора и мономера) значения скоростей реакции намного выше. Эффективные энергии активации сополимеризации АГХ с SO_2 в воде и метаноле, рассчитанные из аррениусовой зависимости, равны 57.0 ± 2.0 и 56.4 ± 2.0 кДж/моль соответственно. Из литературы известно [8], что значения энергии активации чередующейся сополимеризации часто оказываются меньшими, чем для большинства реакций свободнорадикальной полимеризации, эффективная энергия активации которых находится в области 83.7–96.3 кДж/моль.

Структуру полученных полимеров исследовали методом спектроскопии ЯМР ^{13}C . Значения хим. сдвигов (табл. 1) углеродных атомов ($\text{C}_4\text{--C}_6$) группы $=\text{C}\{-\text{N}(-\text{CH}_2\text{--CH}_3)_2\}_2$ полимеров близки к

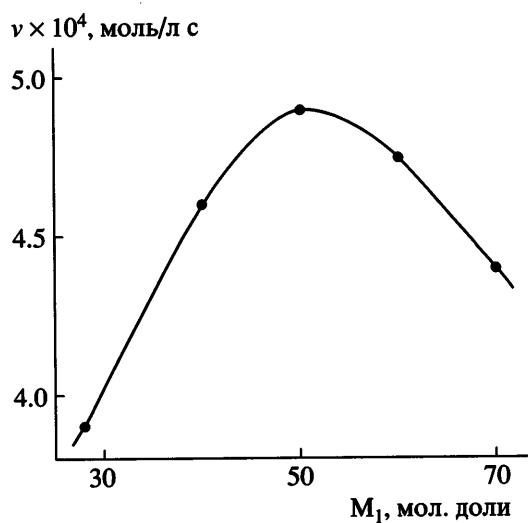


Рис. 1. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ (M_1) с SO_2 (M_2) в водной среде от состава исходной смеси мономеров. $[M_1 + M_2] = 2.57$ моль/л, $[M_1] : [M_2] = 0.5 : 0.5$, [персульфат калия] = 4.10×10^{-3} моль/л, $T = 70^\circ\text{C}$.

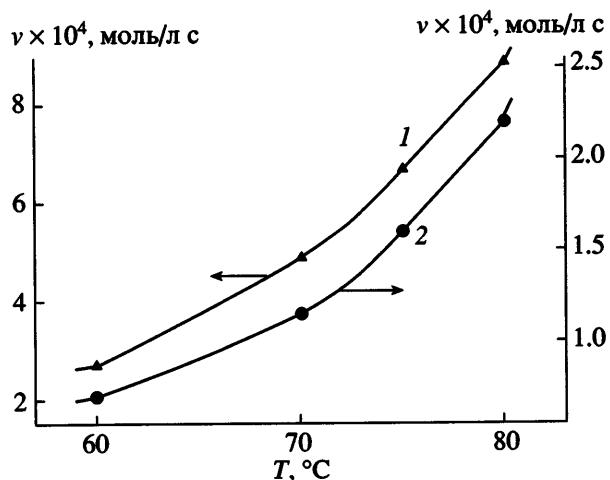


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ (M_1) с SO_2 (M_2) в водной среде (1) и в растворе метанола (2) от температуры. $[M_1] : [M_2] = 0.5 : 0.5$; $[M_1 + M_2] = 2.57$ (1) и 2.33 моль/л (2); [персульфат калия] = 4.10×10^{-3} моль/л (1), [ДАК] = 5.47×10^{-3} моль/л (2).

величинам хим. сдвигов соответствующих углеродных атомов в молекуле мономера АГХ. В спектрах гомополимера АГХ и его сополимера с SO_2 кроме сигналов углеродных атомов (C_5 , C_6) двух магнитно-эквивалентных групп $-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ и синглетного сигнала атома C_4 группы $=\text{C}-\text{N}(-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_2$ имеются лишь две пары тройных (C_1 , C_1' и C_3 , C_3') и пара дублетных (C_2 , C_2') сигналов, что указывает на симметричную структуру пирролидиневого кольца. Анализ значений хим. сдвигов сигналов и их мультиплетности свидетельствует о том, что в реакции сополимеризации АГХ вступает с участием обеих двойных связей. В результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиневых циклов в полимерной цепи, что согласуется с известными данными по сополимеризации другой диаллиламмониевой соли – N,N -диаллил- N,N -диметиламмоний хлорида [1, 6].

Гомополимер АГХ и его сополимеры с SO_2 , представляющие собой белые порошки, растворяются в воде, метаноле, ДМСО, ДМФА и не растворяются в других широко используемых растворителях (ацетон, МЭК, бензол, ТГФ, этилацетат, хлорированные углеводороды и т.д.). Растворимость сополимеров АГХ с виниловыми мономерами зависит от природы второго сомон-

мера; растворители сополимеров приведены в табл. 2.

Таким образом, АГХ с невысокой скоростью гомополимеризуется по свободнорадикальному механизму, достаточно активно вступает в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами с образованием сополимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев в макромолекуле. Скорость реакций сополимеризации снижается с увеличением доли АГХ в исходной смеси. АГХ проявляет высокую активность при сополимеризации с диоксидом серы. Реакция протекает через комплексообразование мономеров с получением чередующихся сополимеров эквимольного состава.

АГХ участвует в реакциях полимеризации с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиневых структур. В результате внутримолекулярной циклизации получаемые полимеры циклической структуры растворимы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 675.
2. Воробьёва А.И., Кутушева Э.Р., Леплянин Г.В., Гайсина Х.А., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 5. С. 868.
3. Скворцова Н.В., Виндижев А.М., Саблирова Ю.М., Полстюк Е.В., Хаширова С.Ю. // Матер. Всерос. научн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: Изд-во Кабардино-Балкарского гос. ун-та. 2003. Т. 4. С. 125.
4. Топчиев Д.А., Малкануев Ю.А. Катионные полиелектролиты: получение, свойства и применение. М.: Академкнига, 2004.
5. Голоунин А.В., Ларионова И.А. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 10. С. 1742.
6. Воробьёва А.И., Васильева Е.В., Гайсина Х.А., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 10. С. 1663.
7. Гусев В.Ю., Воробьёва А.И., Радушев А.В., Колесов В.С., Муслюхов Р.Р., Толстиков А.Г. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2603.
8. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная сополимеризация. М.: Химия, 1987.

Activity of Diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium Chloride in Radical Polymerization Reactions

A. I. Vorob'eva^a, D. R. Sagitova^c, M. N. Gorbunova^b, R. R. Muslukhov^a,
S. V. Kolesov^a, A. G. Tolstikov^b, and Yu. B. Monakov^{a, c}

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

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

^c State Academy of Economics and Service,
ul. Chernyshevskogo 145, Ufa, 450078 Bashkortostan, Russia
e-mail: monakov@anrb.ru

Abstract—The activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization and copolymerization with vinyl monomers giving rise to random copolymers has been studied. A lower activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride compared to vinyl monomers has been demonstrated. It has been shown that this monomer readily copolymerizes with sulfur dioxide and alternating copolymers of equimolar composition are formed regardless of comonomer ratio in the initial mixture and reaction conditions (the nature of solvent and initiator, temperature, and conversion). The structure of polymers has been studied by ¹³C NMR spectroscopy.