

Высокомолекулярные соединения

Серия Б

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, Серия Б, 2011, том 53, № 4, с. 593–596

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.64:547.495.9

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 2,2-ДИАЛЛИЛ-1,1,3,3-ТЕТРАЭТИЛГУАНИДИНИЙ ХЛОРИДА С МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ¹

© 2011 г. М. Н. Горбунова, В. И. Карманов

Учреждение Российской академии наук

Институт технической химии Уральского отделения РАН

614013 Пермь, ул. Королева, 3

Поступила в редакцию 23.07.2010 г.

Принята в печать 02.11.2010 г.

Радикальная сополимеризация 1,1,3,3-тетраэтил-2,2-диаллилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой в массе и в органических растворителях протекает с образованием сополимеров с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию. Установлено, что 1,1,3,3-тетраэтил-2,2-диаллилгуанидиний хлорид сополимеризуется с малеиновой кислотой с образованием пирролидиниевых структур в циклолинейной полимерной цепи.

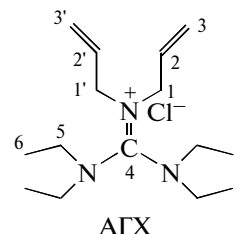
Одним из перспективных классов полифункциональных полимеров являются полиамфолиты, макромолекулы которых содержат одновременно катионные и анионные группы. Известно, что полиамфолиты на основе N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [1–4].

Данная работа посвящена исследованию реакционной способности 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ) в реакциях радикальной сополимеризации с малеиновой кислотой (МК) и изучению некоторых свойств полученных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид получали по методике [5]; чистоту АГХ контролировали элементным анализом и спектрами ЯМР ¹³С. По данным элементного анализа для АГХ найдено, %: С 62.42, Н 10.67, N 14.58 и Cl 12.32. Значения хим. сдвигов (δ_C , м.д.) и мульт-

типлетность спектра ЯМР ¹³С АГХ приведены ниже.



где C¹ – 54.56 (т), C² – 133.76 (д), C³ – 123.41 (т), C⁴ – 165.71 (с), C⁵ – 45.83 (т), C⁶ – 14.48 (к).

Малеиновую кислоту квалификации ч.д.а. очищали перекристаллизацией из ацетона и сушили в вакууме. Температура плавления составляла 134°С. Спектр ЯМР ¹³С малеиновой кислоты содержал синглетные сигналы при 130.24 м.д. (атомы углерода двойной связи) и 166.86 м.д. (СООН).

Инициатор ДАК квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола и сушили в вакууме.

Растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [6] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с МК проводили в массе и в растворе в органических растворителях в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. По достижении нуж-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-03-00220) и Программы Президиума РАН “Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов” (№ 09-П-3-1016).

E-mail: mngorb@newmail.ru (Горбунова Марина Николаевна).

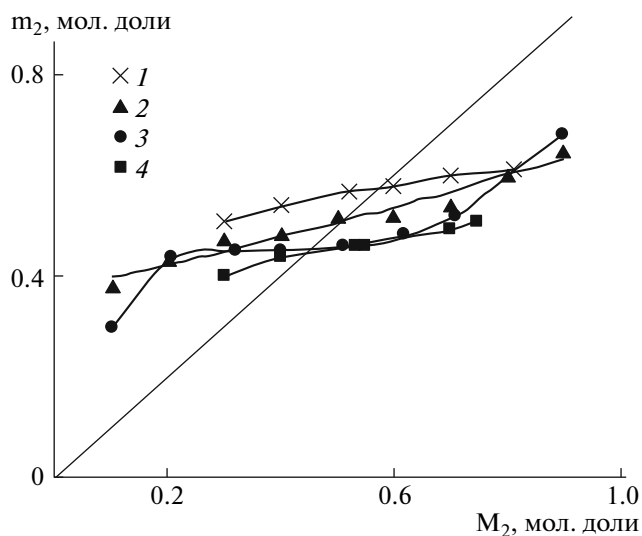


Рис. 1. Зависимость состава сополимера АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси [$M_1 + M_2$] = 6 моль/л: 1 – метанол, 2 – хлороформ, 3 – этанол, 4 – в массе. $T = 80^\circ\text{C}$, ДАК = 3 мас. %.

ной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим осаждением полимера в воду. Сополимеры очищали двукратным переосаждением из раствора в органическом растворителе в ацетон 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 [7], Файнемана–Росса [8] и Келена–Тюдеша [9].

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали на спектрометре “Varian Mercury” (рабочая частота 75.5 МГц) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 .

УФ-измерения осуществляли на спектрометре “Specord M-40” при 20°C . Об образовании комплексов судили путем сравнения оптической плотности растворов индивидуальных мономеров и их смесей.

Параметры острой токсичности образцов сополимеров определяли на беспородных белых мышках обоего пола массой 18–22 г по экспресс-методу В.Б. Прозоровского [10].

Исследование противомикробной активности проводили методом двукратных серийных разведений [11] на музейных тест-культурах *Escherichia coli*, шт. 25922 и *Staphylococcus aureus*, шт. 906. В опытах использовали 18-часовую агаровую культуру (2.5×10^5 микробных тел/1 мл среды). Для исследования брали растворы соединений в воде. Максимальная концентрация из испытанных 10×10^2 мкг/мл. Пробирки инкубировали при

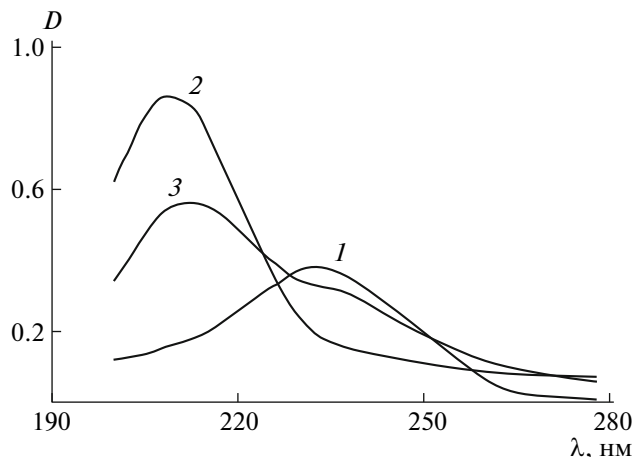


Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов в метаноле АГХ (1), МК (2) и их смеси (3). Концентрация каждого мономера равна 0.3×10^{-4} моль/л.

37°C с последующим высевом через 24 ч в пробирки со скошенным мясо-пептонным агаром. Учет результатов проводили по наличию и характеру роста культур в питательной среде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование сополимеризации АГХ с МК в области малых конверсий в присутствии инициатора ДАК показало, что образующиеся сополимеры имеют высокую тенденцию мономерных звеньев к чередованию. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 1. Из диаграммы состава сополимеров видно, что в результате сополимеризации АГХ с МК в массе и в органических растворителях образуются сополимеры практически постоянного состава. Это позволило предположить, что сополимеризация протекает через образование комплексов. Участие электронных донорно-акцепторных комплексов сомономеров в реакции чередующейся сополимеризации обсуждали при сополимеризации АГХ с малеимидами [12]. Таким образом, был сделан вывод, что структура электронного комплекса малеимидов с сомономером определяется π -электронным взаимодействием связи $\text{C}=\text{C}$ малеимида со связью $\text{C}=\text{C}$ сомономера, при этом малеимид выступает акцептором электронов, что согласуется с многочисленными литературными данными по сополимеризации производных малеиновой кислоты [13–15].

Для подтверждения специфического взаимодействия между сомономерами проведено УФ-спектральное исследование индивидуальных сомономеров и их смеси в этаноле. В этаноле при 200–280 нм наблюдается характерная картина спектров поглощения (рис. 2); в этом случае по-

лоса поглощения АГХ находится в области 232 нм, МК – в области 208 нм, при этом в смеси наблюдается смещение полос поглощения к 240 и 212 нм соответственно. На рис. 2 видно, что наблюдается отклонение от аддитивности оптической плотности смеси по сравнению с поглощением индивидуальных сомономеров в характерных для сомономеров областях УФ-поглощения. Кроме того, изменяется характер УФ-поглощения смеси по сравнению с индивидуальными сомономерами. Эти факторы подтверждают специфическое взаимодействие между сомономерами и образование электронного комплекса МК–АГХ.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с МК (M_2) приведены в таблице. Можно заметить, что при сополимеризации в массе наблюдается низкая активность АГХ, при проведении реакции в спиртах значения констант сополимеризации сближаются, что способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Понижение активности МК при проведении реакции в среде протонного растворителя (метанола, этанола) может быть следствием образования водородных связей между МК и растворителем. Из таблицы видно, что при сополимеризации АГХ с МК независимо от среды произведение констант сополимеризации $r_1 r_2$ практически равно нулю, т.е. в результате сополимеризации образуются сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию.

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0.5; это указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и на отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллильным мономерам [16, 17]. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) при прове-

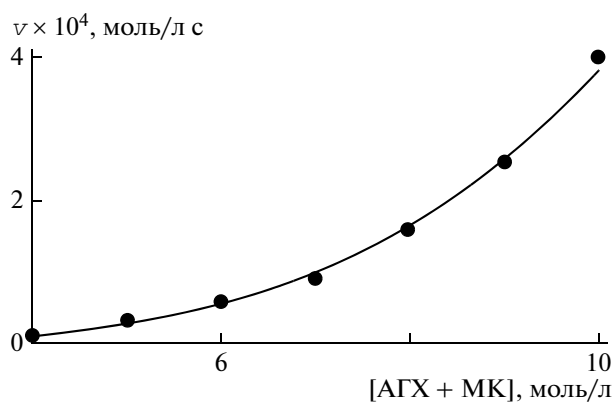


Рис. 3. Зависимость начальной скорости v сополимеризации АГХ с МК в этаноле от общей концентрации мономеров. $[M_1] : [M_2] = 1 : 1$, [ДАК] = 3 мас. %, $T = 80^\circ\text{C}$.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с МК (M_2) (ДАК, $T = 80^\circ\text{C}$)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$
Хлороформ	0.22 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.0044
Метанол	0.17 ± 0.02	0.08 ± 0.01	0.0136
Этанол	0.10 ± 0.002	0.05 ± 0.02	0.0050
В массе	0.03 ± 0.005	0.16 ± 0.01	0.0048

дении реакции в этаноле в интервале концентрации мономеров от 4 до 10 моль/л равен четырем (рис. 3). Подобное необычно высокое значение порядка реакции по мономеру наблюдалось ранее в работах по сополимеризации с МК другой диаллиламмониевой соли – N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида [18].

Анализ кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с МК в этаноле в области малых конверсий показал, что с увеличением концентрации МК в исходной мономерной смеси скорость реакции понижается независимо от среды (рис. 4).

Температурную зависимость скорости реакции АГХ с МК в растворе этанола исследовали в интервале $60\text{--}80^\circ\text{C}$. Низкое значение общей энергии активации процесса (60.5 ± 2.0 кДж/моль), определенное графическим методом из аррениусовской зависимости, является подтверждением наличия донорно-акцепторного взаимодействия между мономерами [19].

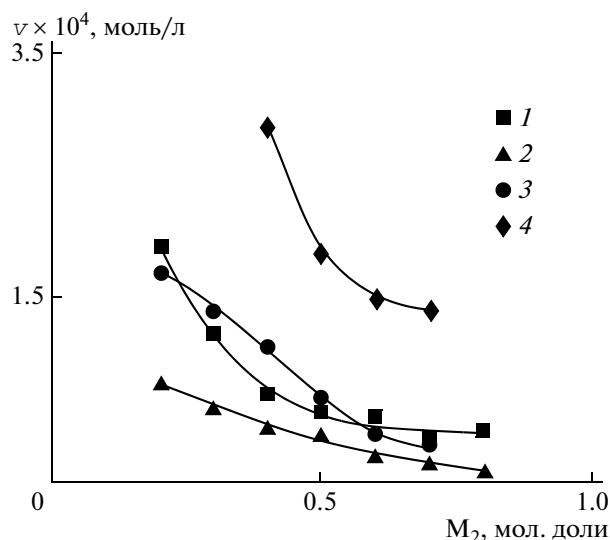
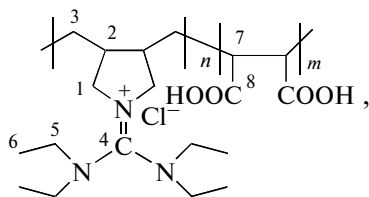


Рис. 4. Зависимость скорости сополимеризации АГХ с МК (M_2) от состава исходной мономерной смеси $[M_1 + M_2] = 6$ моль/л: 1 – этанол, 2 – метанол, 3 – хлороформ, 4 – в массе. $T = 80^\circ\text{C}$, ДАК = 3 мас. %.

Ниже приведены параметры спектров ЯМР ^{13}C полученных сополимеров.



где C^1 – 52.82 (т), C^2 – 30.78 (д), C^3 – 43.38 (т), C^4 – 166.61 (с), C^5 – 41.78 (т), C^6 – 12.91 (к), C^7 – 47.71 (т), C^8 – 174.27 (с).

В структуре сополимеров отсутствуют блоки гомополимера АГХ, так как в спектре ЯМР ^{13}C не содержатся сильнополюсные триплетные сигналы двух *цис*-, *транс*-метиленовых групп C^3 при 27.77 м.д., характерные для гомополимера АГХ [5]. В результате внутримолекулярной циклизации сополимеризация АГХ с малеиновой кислотой протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи, что согласуется с данными по сополимеризации АГХ с диоксидом серы, N-винилпирролидоном, винилацетатом и малеимидами [5, 12, 20, 21].

Сополимер АГХ с МК растворим в воде, этаноле, ДМСО и не растворяется в ацетоне, хлороформе, эфире, ТГФ и толуоле.

Токсикологические испытания, проведенные на мышах, показали, что сополимеры АГХ с МК относятся к соединениям четвертого класса опасности (LD_{50} при введении в желудок ≥ 1000 мг/кг).

Исследованиями биоцидной активности установлено, что указанные сополимеры обладают выраженной антимикробной активностью по отношению к грамположительной микрофлоре (подавляют рост золотистого стафилококка в интервале 31.2–62.5 мкг/мл) и являются перспективными для использования в медицине и биотехнологии. Полученные результаты сопоставимы с данными по бактерицидной активности других полимеров, содержащих гуанидиновую группу [22].

Таким образом, можно сделать вывод, что АГХ вступает в реакцию радикальной сополимеризации с малеиновой кислотой, образуя сополимеры с высокой тенденцией мономерных звеньев к чередованию в полимерной цепи. Полученные результаты свидетельствуют о сложном механизме реакции сополимеризации, на протекание которой оказывают влияние катионная природа АГХ и донорно-акцепторные взаимодействия разнополярных сомономеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. Алма-Ата: Наука, 1986.
2. Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А., Кабанов В.А., Мартыненко А.И., Трущин Б.Н., Пархамович Е.С. А.с. 910664 СССР // Б.И. 1982. № 9. С. 91.
3. Мицухиро Ф., Масааки М., Хидэтоши Ц. Пат. 51-27479 Япония // РЖХим. 1973. № 11. Т. 445П.
4. Valery F.S., Jula R.I., Hoover M.F. Pat 3639208 USA // РЖХим. 1972. № 22. С744П.
5. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 7. С. 1293.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.
7. Mayo F.R., Lewis F.J. // J. Am. Chem. Soc. 1944. V. 66. № 9. P. 1594.
8. Finemann M., Ross S.D. // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. № 2. P. 269.
9. Kelen T., Tüdös F. // J. Macromol. Sci. A. 1975. V. 9. № 1. P. 1.
10. Прозоровский В.Б., Прозоровская М.П., Демченко В.М. // Фармакология. и токсикология. 1978. № 4. С. 497.
11. Методы экспериментальной химиотерапии / Под ред. Г.Н. Першина. М.: Медицина, 1971.
12. Горбунова М.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2010. Т. 52. № 8. С. 1515.
13. Shan G., Huang Zh., Weng Zh., Pan Z. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 5. P. 1279.
14. Jiang J., Jia X., Pang Y., Huang J. // J. Macromol. Sci. A. 1998. V. 35. № 5. P. 781.
15. Olson K.G., Butler G.B. // Macromolecules. 1983. V. 16. № 4. P. 707.
16. Bartlett P.D., Altschul R. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 5. P. 812.
17. Zubov V.P., Vijaya Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. // J. Macromol. Sci. A. 1979. V. 13. № 1. P. 111.
18. Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 726.
19. Кабанов В.А., Zubov В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия, 1987.
20. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Толстиков А.Г. // Журн. прикл. химии. 2008. Т. 81. № 7. С. 1219.
21. Горбунова М.Н., Ощепкова Т.Е. // Высокомолек. соед. Б. 2009. Т. 51. № 10. С. 1830.
22. Gabriel G.J., Madkour A.E., Dabkowski J.M., Nelson C.F., Nüsslein K., Tew G.N. // Biomacromolecules. 2008. V. 9. № 11. P. 2980.