

**Сагитова Дания Ришатовна**

**ДИАЛЛИЛАММОНИЕВЫЕ СОЛИ В РЕАКЦИЯХ  
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в Институте органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук и Уфимской государственной академии экономики и сервиса.

**Научный руководитель:**

академик РАН,  
доктор химических наук,  
профессор  
**Монаков Юрий Борисович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук,  
профессор  
**Кулиш Елена Ивановна**

кандидат химических наук,  
доцент  
**Савельева Ирина Генриховна**

**Ведущая организация:**

Ивановский государственный  
химико–технологический университет

Защита диссертации состоится " 27 " июня 2008 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 в Институте органической химии УНЦ РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71, зал заседаний. Тел.(факс) 8(347)235-60-66. E-mail: [chemorg@anrb.ru](mailto:chemorg@anrb.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН.

Автореферат разослан " 26 " мая 2008 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
доктор химических наук, профессор



Ф.А. Валеев

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Интерес к направленному синтезу полифункциональных полимеров с каждым годом неуклонно растет. Это обусловлено широким спектром полезных свойств указанных полимеров, которые зарекомендовали себя как перспективные флокулянты, коагулянты, экстрагенты, ионообменники, биоциды, носители физиологически активных средств пролонгированного действия и т. д.

Одним из перспективных путей получения полифункциональных полимеров является совместная полимеризация *N*-содержащих диаллиловых соединений с мономерами, содержащими различные функциональные группы. Значительная часть исследований в области радикальной полимеризации *N*-содержащих аллиловых мономеров посвящена исследованию гомо- и сополимеризации *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида, сополимеры на основе которого находят широкое применение в различных отраслях техники, медицине, сельском хозяйстве.

Положительным является то, что *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорид хорошо растворяется в воде и многих органических растворителях, поэтому, меняя природу растворителя, можно в значительной мере управлять процессом сополимеризации и получать сополимеры заданного состава, обладающие комплексом ценных свойств. Все это стимулирует к поиску новых сополимерных продуктов на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида путем сополимеризации с мономерами, содержащими различные функциональные группы, а также разработке методов получения сополимеров регулируемого состава.

Не меньший интерес представляют сополимеры на основе диаллиловых соединений, содержащие гуанидиновую группировку, наличие которой в макроцепи придает полимерам выраженную бактерицидную активность, благодаря чему они нашли широкое применение в медицине в качестве биоцидных препаратов, а высокая комплексообразующая способность делает их перспективными при извлечении благородных металлов. В этом плане синтез сополимеров на основе диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида, сведений о полимеризации которого в литературе не имеется, представляет большой интерес.

В связи с вышесказанным разработка эффективных методов синтеза новых полифункциональных полимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида и диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида, обладающих комплексом ценных свойств, является актуальной задачей.

Работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательских работ Института органической химии УНЦ РАН по теме “Методы радикальной, комплексно-радикальной полимеризационной модификации в синтезе полифункциональных полимеров” (Государственный регистрационный номер 0120.0500679); гранта РФФИ “Новые *N*-аллилированные мономеры в синтезе практически ценных высокомолекулярных соединений” (№ 05-03-32097); Фонда поддержки ведущих научных школ (НШ-728.2003.3, НШ-9342.2006.3, НШ-2186.2008.3).

**Цель работы.** Исследование возможности регулируемого синтеза сополимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида и диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида методом радикальной полимеризации.

Согласно указанной цели были поставлены следующие задачи:

- исследование сополимеризации *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом, виниловым эфиром этиленгликоля и малеиновой кислотой в среде растворителей различной природы;
- изучение активности в реакциях радикальной гомо- и сополимеризации полученного впервые диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида с виниловыми мономерами и диоксидом серы;
- исследование кинетических закономерностей протекания реакций сополимеризации указанных систем;
- определение относительных активностей мономеров;
- установление структуры, изучение некоторых физико-химических и биологических свойств полученных сополимеров;
- исследование возможности синтеза оптически и биологически активных полимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида методом полимераналогичных превращений.

**Научная новизна и практическая значимость работы.**

Выполнены целенаправленные исследования по регулированию активности диаллиламмониевых солей в условиях радикальной сополимеризации. Установлено влияние природы растворителя на процессы сополимеризации *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом, виниловым эфиром этиленгликоля и малеиновой кислотой и возможность получения сополимеров заданного состава. Показана возможность получения полимеров на основе диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида, и изучена его активность в реакциях гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами и диоксидом серы. Определены значения относительных активностей сомономеров. Изучены кинетические закономерности и обнаружены характерные особенности сополимеризации изученных систем. Синтезированы новые оптически и биологически активные полимеры на основе полисульфонилпирролидиний хлорида методом ионного обмена.

Разработаны оптимальные условия синтеза новых полимерных аммониевых солей на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида и диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида, содержащих различные функциональные группы (аммонийные, гуанидиновые, карбоксильные, гидроксильные, иминные, сульфогруппы).

Все синтезированные сополимеры относятся к IV классу малоопасных соединений, обладают выраженной бактерицидной активностью и являются перспективными для использования в различных областях – медицине, биотехнологии, сельском хозяйстве, производстве кож, тканей и т.д.

**Апробация работы.** Основные результаты работы были представлены на Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов 2006” (Москва, 2006), III Международной научно-технической конференции “Инновации и перспективы сервиса” (Уфа, 2006), IV Всероссийской

Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку” (Москва, 2007), Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов 2007” (Москва, 2007), II<sup>nd</sup> International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova (Chisinau, 2007), Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов 2008” (Москва, 2008), IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах” (Санкт-Петербург, 2008).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей и тезисы 9 докладов.

**Структура и объем работы.** Работа изложена на 146 страницах, включает 17 рисунков, 32 таблицы и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (179 наименований).

*Автор благодарит кандидата химических наук Воробьеву Антонину Ивановну за помощь, поддержку и полезные советы при выполнении работы.*

## **Основное содержание работы**

### **1. Сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида**

Многоцелевое использование полимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида (АМАХ) стимулировало поиск и создание новых сополимеров АМАХ, а также методов их получения. Из большого числа доступных соединений, на наш взгляд, особый интерес в качестве сомономеров при сополимеризации АМАХ представляют винилацетат, виниловый эфир этиленгликоля и малеиновая кислота.

К началу наших исследований отсутствовали какие-либо сведения о возможности регулирования процесса сополимеризации АМАХ с указанными соединениями путем изменения реакционной среды. С целью детального исследования сополимеризации АМАХ и разработки оптимальных методов синтеза ценных в практическом отношении полифункциональных полимеров и получения сополимеров заданного состава нами исследована сополимеризация указанных систем в растворителях различной природы.

#### **1.1. Сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом**

Исследована радикальная сополимеризация АМАХ с винилацетатом (ВА) в среде растворителей различной природы (ДМСО, метанол, бензиловый спирт, хлороформ, ледяная уксусная кислота и смесь метанол–вода) в области малых конверсий в присутствии в качестве инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Представленные на рис. 1 зависимости состава сополимера от состава исходной смеси мономеров и значения эффективных констант сополимеризации (табл. 1) свидетельствуют о том, что сополимеры независимо от природы растворителя имеют статистическое распределение мономерных звеньев в макроцепи и, что более активным сомономером является АМАХ.

Полученные данные являются необычными, так как виниловые мономеры, по сравнению с аллиловыми, являются значительно более активными в реакциях радикальной полимеризации. Одной из причин наблюдаемого специфического протекания сополимеризации АМАХ и ВА является наличие ассоциатов между ними, что было подтверждено методом УФ-спектроскопии метанольных растворов мономеров АМАХ и ВА и их смесей. В УФ-спектрах смеси АМАХ с ВА обнаружено появление новой полосы в области 235 нм, где ни один из сомономеров не обладает максимальной оптической плотностью ( $\lambda_{\max}$  для АМАХ и ВА в метаноле 201 и 200 нм, соответственно). Кроме того, в реакциях сополимеризации ввиду отсутствия в молекуле сопряженных двойных связей ВА по сравнению с другими виниловыми мономерами всегда менее активен.

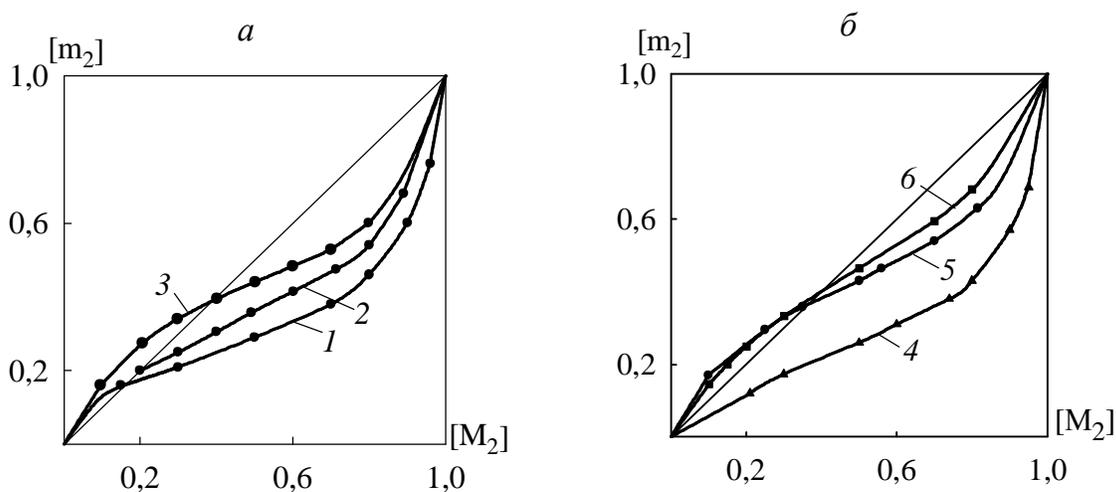


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АМАХ с ВА от состава исходной смеси мономеров.  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли ВА в исходной смеси и в сополимере, соответственно.  $T = 70$  °С.

а) 1 – метанол,  $[M_1+M_2]=3.50$  моль/л,  $[ДАК]=1.70 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 – ДМСО,  $[M_1+M_2]=3.05$  моль/л,  $[ДАК]=2.25 \times 10^{-2}$  моль/л; 3 – бензиловый спирт,  $[M_1+M_2]=3.05$  моль/л,  $[ДАК]=3.05 \times 10^{-2}$  моль/л;

б) 4 – хлороформ,  $[M_1+M_2]=3.0$  моль/л,  $[ДАК]=2.70 \times 10^{-2}$  моль/л; 5 – уксусная кислота,  $[M_1+M_2]=3.05$  моль/л,  $[ДАК]=2.70 \times 10^{-2}$  моль/л; 6 – смесь метанол–вода (70 : 30),  $[M_1+M_2]=3.17$  моль/л,  $[ДАК]=2.73 \times 10^{-2}$  моль/л.

Из приведенных в таблице 1 данных видно, что при проведении реакции в среде апротонного растворителя – ДМСО, активность ВА значительно выше ( $r_1/r_2=9.31$ ), по сравнению с активностью в метаноле ( $r_1/r_2=21.17$ ). Активность ВА в среде протонного растворителя (метанола) снижается в результате наличия водородных связей ВА с растворителем.

Снижение активности АМАХ при проведении реакции в среде бензинового спирта, вероятно, связано с различной растворимостью в нем сомономеров. Ограниченная растворимость АМАХ в бензиловом спирте приводит к увеличению локальной концентрации ВА вблизи активных центров, в результате макроцепь обогащается звеньями ВА.

Низкая активность ВА в среде хлороформа связана, по-видимому, с высокой активностью радикалов ВА и передачей цепи на растворитель, обладающий

высокой константой передачи цепи. Образующиеся в результате малоактивные радикалы хлороформа не могут присоединять малоактивные молекулы ВА, и макроцепь обогащается звеньями АМАХ.

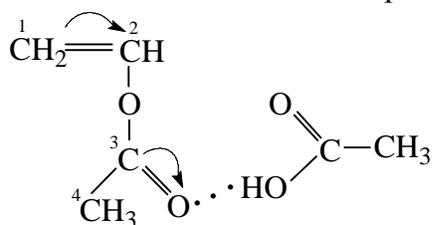
Таблица 1.

Значения относительных активностей мономеров при сополимеризации АМАХ ( $M_1$ ) с ВА ( $M_2$ ).  $T = 70\text{ }^\circ\text{C}$

Среда	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1/r_2$
Хлороформ	$1.68 \pm 0.02$	0	–	–
Метанол*	$1.27 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.01$	0.076	21.17
Метанол**	$1.23 \pm 0.02$	$0.06 \pm 0.01$	0.074	20.50
ДМСО	$0.95 \pm 0.02$	$0.10 \pm 0.01$	0.095	9.31
Бензиловый спирт	$0.46 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.02$	0.064	3.29
Ледяная уксусная кислота	$0.57 \pm 0.02$	$0.18 \pm 0.02$	0.103	3.17
Метанол–вода (70 : 30)	$0.57 \pm 0.02$	$0.37 \pm 0.02$	0.211	1.54

\* Низкие степени конверсии (5 – 8 %); \*\* глубокие степени конверсии (30 %).

При проведении реакции сополимеризации в среде уксусной кислоты (УК) следовало ожидать снижение активности ВА в результате образования водородной связи ВА···УК. Однако, как показали исследования, относительная активность ВА возрастает по сравнению с сополимеризацией в апротонном растворителе. Для выяснения причины повышения активности ВА в данной системе были сняты спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  ВА и смеси ВА···УК.

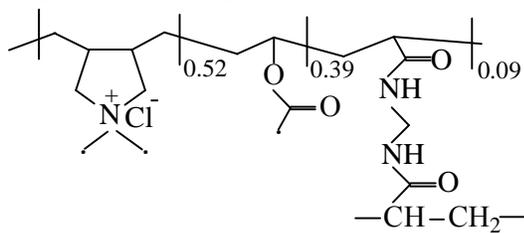


Было обнаружено смещение сигналов углеродных атомов  $C_1$  и  $C_3$  на 1.0 м.д. в молекулах ВА в сторону слабого поля. Из этого следует, что под действием сильного протонодонора – уксусной кислоты происходит смещение электронной плотности в молекуле ВА в направлении протонированного атома кислорода, т.е. происходит перестройка электронной структуры молекулы ВА, в результате чего двойная связь в молекуле ВА становится более активной.

Из приведенных (табл. 1) данных видно, что активность АМАХ при проведении реакции в смеси метанол–вода по сравнению с ДМСО и метанолом значительно ниже, что объясняется ионизацией ионогенных групп в водной среде и наличием электростатического отталкивания между ионизированной молекулой АМАХ и растущим макрорадикалом с концевым звеном АМАХ, что приводит к уменьшению константы роста цепи  $k_{11}$ .

При проведении сополимеризации АМАХ с ВА в присутствии сшивающих агентов – соединений, содержащих две двойные связи, можно получать сшитые не растворимые сополимеры. В частности, при эквимольном соотношении АМАХ и ВА в исходной смеси в присутствии *N,N'*-метилена-бис-акриламида (бис-

АА) в количестве 6 мол.% был получен тройной сополимер, состав которого определен по результатам элементного анализа. Сополимер не растворяется



органических растворителях и набухает в воде, образуя прозрачные гели. Введение в полимерную цепь более 10 мол.% бис-АА приводит к получению сшитых не растворимых сополимеров. Варьируя соотношением сомономеров и количеством

сшивающего агента, можно в значительной степени изменять состав и свойства получаемых сополимеров.

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АМАХ с ВА на начальных степенях превращения показало, что наблюдается сложная зависимость скорости сополимеризации от состава исходной смеси (рис. 2). При добавлении небольшого количества (10-20 мол.%) АМАХ к ВА скорость реакции резко падает, а при дальнейшем увеличении его содержания в исходной смеси скорость реакции снова возрастает, что свидетельствует о значительном различии сомономеров по своей реакционной способности.

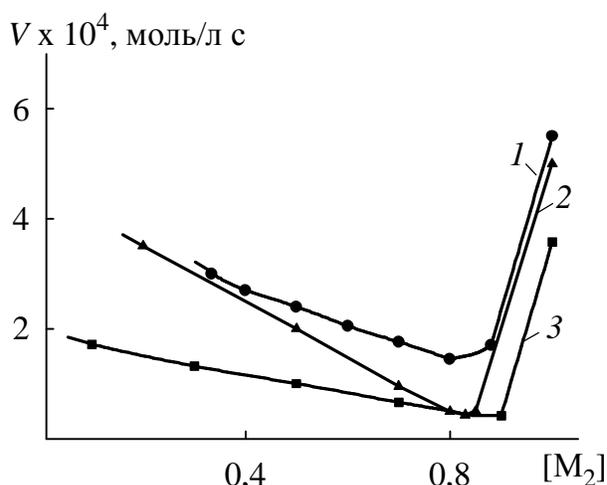


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с ВА ( $M_2$ ) от состава исходной смеси мономеров.  $T=70$  °С. 1 – ДМСО,  $[M_1+M_2]=3.0$  моль/л,  $[ДАК]=2.0 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 – метанол,  $[M_1+M_2]=3.5$  моль/л,  $[ДАК]=2.0 \times 10^{-2}$  моль/л; 3 – смесь метанол–вода,  $[M_1+M_2]=3.0$  моль/л,  $[ДАК]=3.0 \times 10^{-2}$  моль/л.

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ВА порядок реакции по инициатору не зависит от природы растворителя и равен 0.5, что свидетельствует о бимолекулярном обрыве растущих цепей. При определении порядка реакции по мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении) наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции в растворе метанола равен 1.5, уксусной кислоты – 2.6 и смеси метанол–вода – 2.0. Такая специфическая зависимость скорости реакции от концентрации мономеров связана, вероятно, со снижением  $k_0$  в связи со значительным повышением вязкости системы и с увеличением  $k_p$  в результате изменений электростатических взаимодействий полярных реагирующих частиц (растущего радикала и молекулы мономера) при повышении концентрации мономеров в системе. Подобное явление было отмечено в работах по исследованию гомо- и сополимеризации АМАХ с другими мономерами.

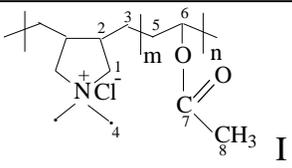
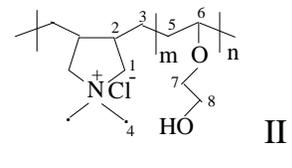
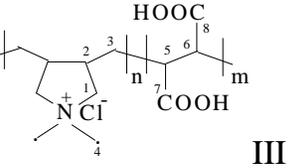
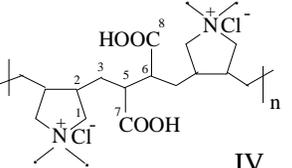
Значения общей энергии активации сополимеризации АМАХ с ВА в растворе ДМСО, метанола и смеси метанол–вода, найденные из аррениусовской зависимости, близки и составляют 79.6, 83.8 и  $85.4 \pm 2.0$  кДж/моль,

соответственно, и находятся в области, свойственной для радикальной полимеризации.

Методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  (табл. 2, структура I) установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиниевых циклов в макроцепи.

Таблица 2.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров АМАХ с ВА, ВЭЭГ и МК  
(полученных в ДМСО и метаноле, соответственно)

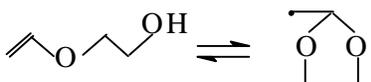
Структура	Значения хим. сдвигов и мультиплетность сигналов атомов, $\delta$ (м.д.)							
	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>
 I	71.58	40.13	28.05	55.49	32.26	74.64	172.63	21.33
	72.30	44.94	33.99	56.12				
	т	д	т	к	т	д	с	к
 II	72.62	40.56	35.56	55.01	28.70	78.24	71.76	63.42
	74.24	45.40	35.92	57.24				
	т	д	т	к	т	д	т	т
 III	71.63	40.13	28.03	53.77	36.06		176.33	
	73.40	44.61	32.24	55.46	38.07		177.64	
	т	д	т	к	д		с	
 IV	71.74	38.91	28.09	53.65	48.36		177.20	
	72.31	40.08	32.43	55.54	49.25			
	т	д	т	к	д		с	

Примечание: т – триплет, д – дублет, к – квартет, с – синглет.

## 1.2. Сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с виниловым эфиром этиленгликоля

Исследование сополимеризации АМАХ с виниловым эфиром этиленгликоля (ВЭЭГ) проводили на начальных степенях превращения в водной среде в присутствии персульфата калия при температурах 70–90°C. Установлено, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров. Зависимость состава сополимера АМАХ ( $M_1$ ) с ВЭЭГ ( $M_2$ ) от исходного соотношения мономеров представлена на рис. 3 (кривая 1). Обнаружено, что известное уравнение, используемое для расчета эффективных констант

сополимеризации, для исследуемой системы приемлемо только при содержании АМАХ в исходной мономерной смеси не более 50 мол.%. Значения эффективных констант сополимеризации, рассчитанные по результатам элементного анализа, в указанной области составляют:  $r_1=2.18\pm 0.03$ ;  $r_2=0.01\pm 0.005$ . Сравнение полученных результатов с известными по сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ в среде метанола, где  $r_1=1.50\pm 0.05$ ;  $r_2=0.18\pm 0.01$  свидетельствует, что относительная активность ВЭЭГ при проведении реакции в водной среде значительно ниже, чем в метаноле. Снижение активности ВЭЭГ при сополимеризации в водной среде, вероятно, связано с тем, что в нейтральной, и особенно в кислой, средах в результате подвижности протона гидроксильной группы молекула ВЭЭГ изомеризуется с участием двойной связи, образуя 2-метил-1,3-диоксалан:



Кроме того, сказывается присущая ВЭЭГ, как и всем простым виниловым эфирам, низкая активность в реакциях радикальной полимеризации, обусловленная высокой электронной плотностью двойной связи благодаря наличию атома кислорода, находящегося непосредственно у винильной группы. Также, в данной системе большое влияние на снижение активности ВЭЭГ оказывают водородные связи ВЭЭГ–растворитель. Результатом этих факторов является значительное снижение активности ВЭЭГ при проведении реакции в водной среде, по сравнению с метанолом, и макроцепь обогащается четвертичной аммонийной солью.

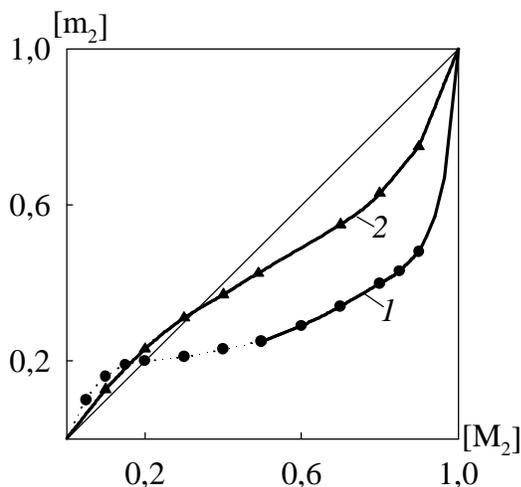


Рис. 3. Зависимость состава сополимеров АМАХ с ВЭЭГ от состава исходной смеси мономеров.  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли ВЭЭГ в исходной смеси и в сополимере, соответственно.  $[PK]=1.75\times 10^{-2}$  моль/л,  $T=70$  °С. 1 – Вода,  $[M_1+M_2]=3.2$  моль/л; 2 – водно-щелочной раствор (pH=9),  $[M_1+M_2]=2.7$  моль/л.

В связи с вышесказанным представлялось интересным выяснить влияние pH среды на относительные активности мономеров. В результате исследований установлено, что при проведении реакции в водно–щелочной среде (pH=9) активность ВЭЭГ значительно возрастает (рис. 3, кривая 2). Значения эффективных констант сополимеризации АМАХ и ВЭЭГ в этом случае равны:  $r_1=0.65\pm 0.02$ ;  $r_2=0.25\pm 0.01$ . Полученные данные свидетельствуют, что, если при проведении реакции в водной среде активность ВЭЭГ значительно ниже активности АМАХ ( $r_1/r_2=218$ ), то в щелочной среде активности сомономеров сближаются ( $r_1/r_2=2.6$ ); это приводит к получению сополимеров более однородных по составу. Образующиеся сополимеры, независимо от природы растворителя, имеют высокую тенденцию сомономерных звеньев к чередованию.

В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ соблюдается обычный для радикальной полимеризации половинный порядок по инициатору. При определении порядка реакции по мономеру обнаружено, что наблюдается отклонение от линейной зависимости скорости реакции от концентрации мономеров – порядок реакции в водном растворе равен 2.4, а в водно-щелочной среде – 2.2. Высокое значение порядка реакции по мономеру, как и при сополимеризации АМАХ с ВА связано с увеличением вязкости и изменением электростатических взаимодействий в системе. Кроме приведенных выше факторов, наблюдаемых при сополимеризации АМАХ с ВЭЭГ, несомненно, в кинетику процесса (как и относительные активности сомономеров) значительный вклад вносит наличие водородных связей мономер–растворитель. Все эти факторы и определили специфические особенности протекания реакции, заметно выходящие за рамки существующей теории. Значение общей энергии активации сополимеризации в водной среде, найденное из аррениусовской зависимости, составляет  $97.4 \pm 2.0$  кДж/моль. Увеличение содержания ВЭЭГ в исходной смеси независимо от среды приводит к значительному снижению скорости реакции, что связано с низкой активностью ВЭЭГ в реакциях радикальной полимеризации.

Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что АМАХ вступает в реакцию сополимеризации с ВЭЭГ с участием обеих двойных связей. В результате внутримолекулярной циклизации реакция протекает с образованием пирролидиниевых циклов в полимерной цепи (табл. 2, структура II).

### **1.3. Сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой**

Ранее сополимеризация АМАХ ( $M_1$ ) с МК ( $M_2$ ) была изучена в водной среде. Было показано, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров и АМАХ значительно активнее МК (табл. 3).

В настоящей работе исследована сополимеризация АМАХ с МК в среде органических растворителей различной природы, таких как метанол, ДМСО, изопропиловый спирт, хлороформ и уксусная кислота. Установлено, что при проведении реакции в среде органических растворителей (кроме метанола), как и в водной среде, образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи (рис. 4, кривые 1-4).

Значения эффективных констант сополимеризации, приведенных в таблице 3, свидетельствуют, что если в водной среде активность МК значительно ниже активности АМАХ, то в органических растворителях значения активностей сомономеров сближаются, что способствует образованию сополимеров с высокой композиционной однородностью. Особенно это проявляется при проведении сополимеризации в растворе ДМСО, не образующего водородных связей ни с одним из сомономеров. Значительное повышение активности МК обнаружено при проведении реакции в среде уксусной кислоты.

Такое различие значений относительных активностей мономеров от среды объясняется различной способностью сомономеров к ассоциации в органических растворителях и воде. В способности к ассоциации АМАХ с МК в указанных

средах, и, в конечном счете, в протекании процесса сополимеризации, в большой степени связано с различной сольватирующей способностью растворителей. Известно, что вода обладает высокой сольватирующей активностью, в результате чего комплексообразование ионизирующихся мономеров (каковыми являются АМАХ и МК) затруднено.

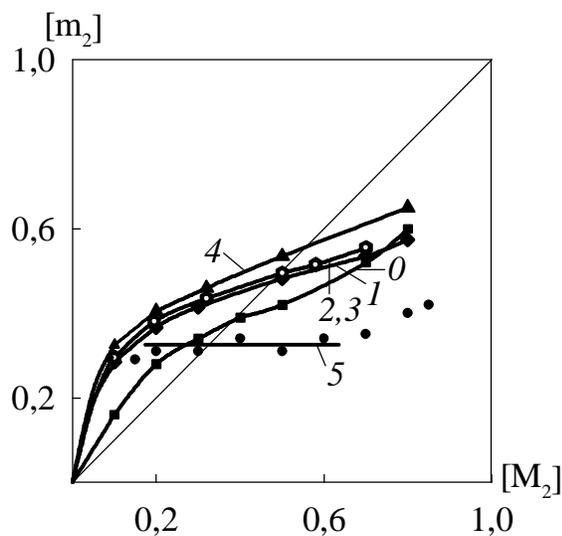


Рис. 4. Зависимость состава сополимеров АМАХ с МК от состава исходной смеси мономеров.  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли МК в исходной смеси и в сополимере, соответственно.  $T=90$  °С; 1 – ДМСО,  $[M_1+M_2]=2.8$  моль/л,  $[ДАК]=2.05 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 – изопропиловый спирт,  $[M_1+M_2]=3.1$  моль/л,  $[ДАК]=2.23 \times 10^{-2}$  моль/л; 3 – хлороформ,  $[M_1+M_2]=3.1$  моль/л,  $[ДАК]=2.44 \times 10^{-2}$  моль/л; 4 – уксусная кислота,  $[M_1+M_2]=3.0$  моль/л,  $[ДАК]=2.70 \times 10^{-2}$  моль/л; 5 – метанол,  $[M_1+M_2]=3.2$  моль/л,  $[ДАК]=1.20 \times 10^{-2}$  моль/л; 0 – вода<sup>1</sup>.

Таблица 3.

Значения эффективных констант сополимеризации АМАХ ( $M_1$ ) и МК ( $M_2$ ) в различных растворителях

Растворитель	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1/r_2$
Вода <sup>1</sup>	0.44±0.01	0.09±0.02	0.04	4.89
ДМСО	0.17±0.01	0.11±0.01	0.02	1.55
Изопропиловый спирт*	0.15±0.02	0.12±0.02	0.02	1.25
Хлороформ*	0.15±0.02	0.12±0.02	0.02	1.25
Уксусная кислота	0.14±0.01	0.26±0.02	0.04	0.54

\* При сополимеризации происходит выпадение сополимера в осадок.

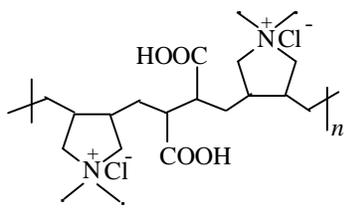
Взаимодействие МК со средой проявляется в смещении в ИК-спектре в длинноволновую область частоты колебаний С=О группы на 13–14 см<sup>-1</sup> и в коротковолновую область на 9 см<sup>-1</sup> частоты колебаний связи С=С в водной среде по сравнению в среде органических растворителей. В органических растворителях значительная часть ионогенных мономеров существует в виде ионных пар. Поэтому мономеры, двойные связи которых существенно отличаются по электронной плотности, способны в органических средах образовывать комплексы донорно-акцепторного типа. Для данной системы донорно-акцепторные взаимодействия между сомономерами в органических средах более значительны. Эти взаимодействия проявляются в сильнополюном

<sup>1</sup> Воробьева А.И., Гайсина Х.А., Васильева Е.В., Прочухан Ю.А. Соплимеризация *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмоний хлорида с малеиновой кислотой // Высокомолек. соед. Б. – 1999. – Т. 41, № 4. – С. 96-98.

смещении сигналов углеродных атомов МК в мономерной смеси в органических средах по сравнению с водной средой как С=О группы (на 4.7 м.д.), так и С=С связи (на 2.7 м.д.). Несомненно, что существенный вклад в формирование макроцепи в исследуемой системе вносит наличие водородных связей МК с растворителями. В частности, значительное повышение активности МК в уксусной кислоте объясняется, вероятно, тем, что в результате водородных связей МК–УК происходит снижение электроноакцепторного влияния карбоксильных групп на двойную связь МК, которая становится более активной.

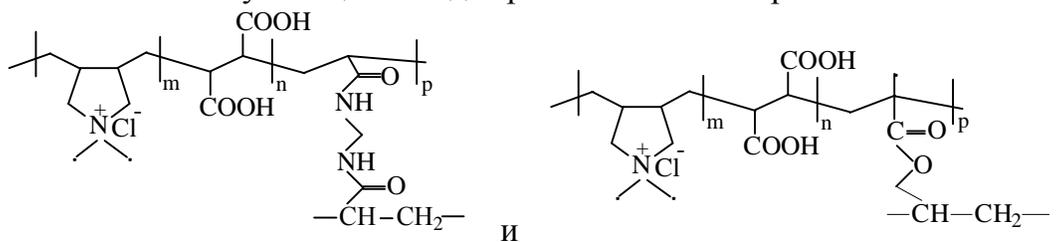
При исследовании сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола было обнаружено, что в широком диапазоне соотношений мономеров в исходной смеси (АМАХ:МК=(0.85:0.15)÷(0.25:0.75)) образуются сополимеры постоянного состава с соотношением звеньев АМАХ : МК, равным 2 : 1 (рис. 4, кривая 5). Полученные данные позволили предположить, что в этом случае сополимеризация протекает через комплексообразование.

Образование комплекса между мономерами в растворе метанола было подтверждено УФ-спектроскопией. Полученные данные позволяют утверждать, что в среде метилового спирта между АМАХ и МК существует донорно-акцепторное взаимодействие, и что образующийся комплекс имеет состав 2 (АМАХ) : 1 (МК). Образующиеся ассоциаты, состоящие из молекулы МК и двух молекул АМАХ, выполняют роль заготовок при формировании макроцепей и способствуют получению чередующихся сополимеров с высокой композиционной однородностью. И действительно, в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров, полученных в растворе метанола, сигналы соответствующих атомов углерода представляют собой хорошо разрешенные узкие пики, что указывает на высокую структурную и стереохимическую однородность сополимера, в то время как в спектрах сополимеров, образующихся в водной среде и ДМСО, наблюдаются широкие сигналы атомов углерода, что свидетельствует о структурном разнообразии сочетаний звеньев АМАХ и МК. Анализ данных позволяет утверждать, что при сополимеризации АМАХ с МК в растворе метанола реализуется следующая структура цепи:



а также то, что независимо от условий проведения реакции (природы инициатора, растворителя, температуры) АМАХ вступает в сополимеризацию с МК с образованием пятичленных пирролидиниевых структур (табл. 2, структура III и IV) в циклолинейной макроцепи.

Введение в сополимеризационную систему АМАХ–МК сшивающего агента (бис-АА, аллилметакрилат) в количестве 5-8 мол.% приводит к образованию частично сшитых набухающих в воде тройных сополимеров:



где  $p=0.10-0.07$ , если значение  $p>0.10$ , то образуются нерастворимые в воде сополимеры.

В результате исследований кинетических закономерностей сополимеризации АМАХ с МК установлено, что, независимо от природы растворителя, соблюдается обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5. Обнаружено, что порядок реакции по сумме мономеров имеет необычно высокие значения (табл. 4), что является характерным для полимеризационных систем с участием АМАХ. Значения общей энергии активации сополимеризации системы АМАХ с МК, рассчитанные из аррениусовской зависимости, приведены в таблице 4.

Таблица 4.

Значения порядка реакции по мономеру и эффективной энергии активации сополимеризации АМАХ с МК в различных растворителях

Растворитель	Порядок по мономеру	$E_a \pm 2.0$ , кДж/моль
Метанол	4.7	82.9
ДМСО	3.7	52.9
Уксусная кислота	3.0	56.2

Исследование зависимости скорости сополимеризации АМАХ с МК от соотношения сомономеров показало, что с увеличением содержания МК в исходной смеси скорость реакции снижается как в водной среде, так и в среде органических растворителей (рис. 5). Скорость реакции в воде выше, чем в среде органических растворителей,

что согласуется с известными данными об ускорении полимеризации водорастворимых мономеров в водных средах.

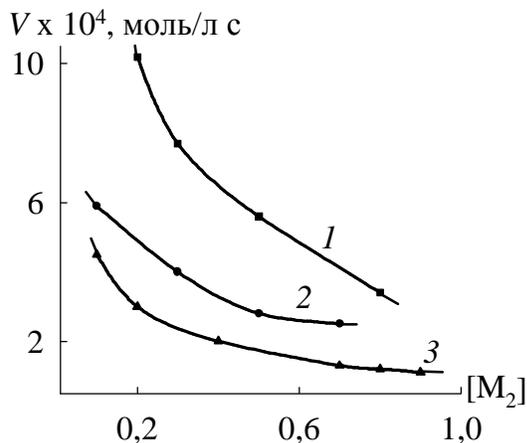


Рис. 5. Зависимость начальной скорости сополимеризации АМАХ с МК ( $M_2$ ) от состава исходной смеси сомономеров в воде (1), метаноле (2) и ДМСО (3).  $[M_1+M_2] = 3.2$  моль/л,  $T = 90$  °С; 1 – вода,  $[ПК] = 1.20 \times 10^{-2}$  моль/л; 2 – метанол,  $[ДАК] = 1.20 \times 10^{-2}$  моль/л; 3 – ДМСО,  $[ДАК] = 2.05 \times 10^{-2}$  моль/л.

## 2. Исследование активности диаллиламино-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации

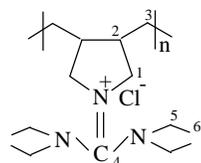
Очень актуальным является исследование активности в реакциях радикальной полимеризации другого диаллилового соединения, содержащего четвертичный атом азота – диаллиламино-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида (АГХ). Каких-либо сведений о гомо- и сополимеризации АГХ в литературе не имеется. Известно, что благодаря высокой комплексообразующей активности производные гуанидина в присутствии аминов количественно извлекают Au (I) из щелочных растворов. Кроме того, соединения, содержащие в своем составе

гуанидиновую группу, обладают бактерицидной активностью и являются перспективными для использования в качестве фунгицидов и бактерицидов широкого спектра действия. Учитывая быструю адаптацию микроорганизмов, существует постоянная необходимость поиска новых безопасных биоцидных препаратов. К наиболее изученным полимерным биоцидам, содержащим гуанидиновые группы, относится полигексаметилгуанидин гидрохлорид. В связи со сказанным, введение в состав высокомолекулярных соединений гуанидиновых групп, позволяющее получать биоциды пролонгированного действия, является, несомненно, актуальным.

## 2.1. Гомополимеризация диаллиламино-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида

В реакцию гомополимеризации по свободнорадикальному механизму АГХ вступает с низкой скоростью. В частности, при проведении реакции в водной среде и растворе ДМСО при 80 °С в присутствии 2 мас.% персульфата калия и ДАК, соответственно, скорость гомополимеризации АГХ на начальных степенях превращения составляет 2.0–2.5% в час.

Структуру полученных полимеров исследовали методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Значения хим. сдвигов углеродных атомов ( $\text{C}_4\text{-C}_6$ ) группы  $=\underline{\text{C}}\{-\text{N}(-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2\}_2$  полимеров близки к величинам хим. сдвигов соответствующих углеродных атомов в молекуле мономера АГХ. В спектрах гомополимера АГХ (I) кроме сигналов углеродных атомов ( $\text{C}_5, \text{C}_6$ ) двух магнитно-эквивалентных групп  $-\text{N}(-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$  и синглетного сигнала атома  $\text{C}_4$  группы  $=\underline{\text{C}}\{-\text{N}(-\text{C}\text{H}_2-\text{C}\text{H}_3)_2\}_2$  имеются лишь две пары триплетных ( $\text{C}_1$  и  $\text{C}_3$ ) и пара дублетных ( $\text{C}_2$ ) сигналов, что указывает на симметричную структуру пирролидиниевого кольца. Анализ значений хим. сдвигов сигналов и их мультиплетности свидетельствует о том, что в реакцию полимеризации АГХ вступает с участием обеих двойных связей:

	$\text{C}_1$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_5$	$\text{C}_6$
	55.60	43.49	27.77	162.30	45.08	14.95
	т	д	т	с	т	к

В результате внутримолекулярной циклизации полимеризация протекает с образованием симметричных стереоизомерных пирролидиниевых циклов в полимерной цепи, как и в случае полимеризации АМАХ.

## 2.2. Сополимеризация диаллиламино-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида с виниловыми мономерами

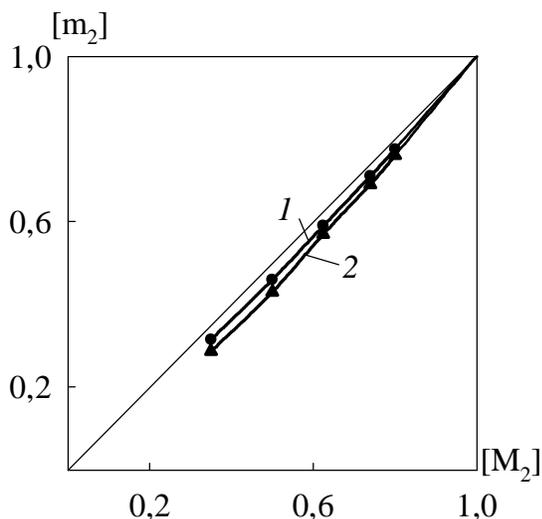
Исследованиями установлено, что в присутствии радикальных инициаторов АГХ вступает также в реакции сополимеризации с виниловыми мономерами. Образующиеся сополимеры имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макроцепи. С увеличением доли АГХ в исходной мономерной смеси скорость реакции сополимеризации снижается (табл. 5). Из приведенных данных видно, что по своей активности АГХ близок к ВПД, ММА и менее активен по сравнению с МАК, АН и аллилметакрилатом (АМА).

Таблица 5.

Сополимеризация АГХ ( $M_1$ ) с виниловыми мономерами ( $M_2$ )  
 ([ДАК] = 2 мас.%,  $T=80$  °С, 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	Метанол	50.0	50.0	29.8	51.7	48.3	Метанол, ацетон, ДМСО
		62.2	37.8	18.2	64.1	35.9	
АН	ДМСО	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
ВПД	ДМСО	50.0	50.0	9.1	57.0	43.0	Вода, метанол, ДМСО
АМА	Метанол	47.7	52.3	38.2	16.3	83.7	Набухает в ДМСО, бензоле

Учитывая потенциальную возможность применения сополимеров АГХ с ВПД в медицине, систему АГХ–ВПД исследовали более детально. Сополимеризацию проводили в массе и растворе ДМСО. Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей и значения эффективных констант



сополимеризации АГХ ( $M_1$ ) с ВПД ( $M_2$ ) приведены на рисунке 6 и в таблице 6. Аллиловый мономер в исследуемой системе несколько активнее ВПД, что более заметно при проведении реакции в растворе ДМСО.

Рис. 6. Зависимость состава сополимеров АГХ с ВПД ( $M_2$ ) от состава исходной смеси мономеров при полимеризации в массе (1) и ДМСО (2).  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли ВПД в исходной смеси и в сополимере, соответственно. [ДАК] =  $1.0 \times 10^{-2}$  моль/л,  $T=80$  °С.

Таблица 6.

Значения эффективных констант сополимеризации АГХ ( $M_1$ ) и ВПД ( $M_2$ ) (ДАК, 80 °С)

Среда	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1 / r_2$
В массе	$1.35 \pm 0.12$	$0.92 \pm 0.01$	1.24	1.47
ДМСО	$1.80 \pm 0.15$	$0.83 \pm 0.07$	1.49	2.17

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0.5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым соединениям. Порядок реакции по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) при проведении реакции в растворе ДМСО равен 1.3. При увеличении содержания ВПД ( $M_2$ ) в исходной мономерной смеси скорость сополимеризации повышается. Значения общей энергии активации сополимеризации АГХ с ВПД составляет  $68.3 \pm 1.5$  кДж/моль.

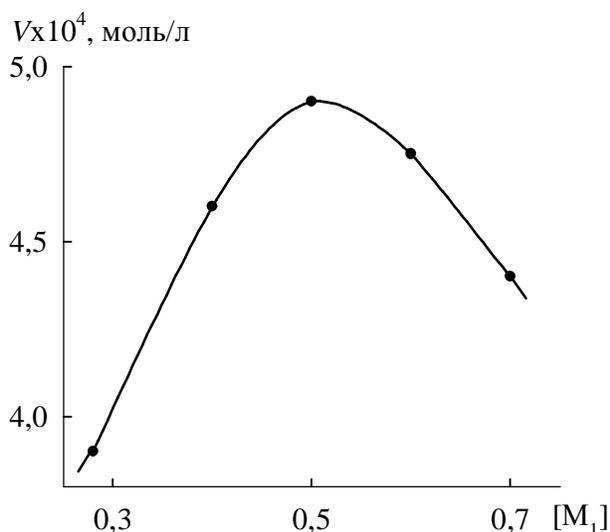
### 2.3. Сополимеризация диаллиламино-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида с диоксидом серы

Сополимеризация АГХ с  $SO_2$  протекает с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси, природы растворителя (вода, метанол, ДМСО), инициатора (персульфат калия, ДАК), температуры реакции (60–90 °С) и степени конверсии. Постоянство состава сополимеров при различных соотношениях мономеров в реакционной среде, а также известные данные по сополимеризации азотсодержащих диаллиловых соединений с  $SO_2$  позволяют предположить, что сополимеризация проходит через формирование донорно-акцепторных комплексов  $[АГХ \cdots SO_2]$ . Благодаря высокой активности комплекса АГХ не сополимеризующийся с АМАХ в условиях свободнорадикального инициирования, в присутствии диоксида серы легко вступает в реакцию сополимеризации с образованием тройного сополимера. В частности, при соотношении в исходной смеси мономеров (мол.%) АГХ :  $SO_2$  : АМАХ = 25 : 50 : 25 образующийся сополимер, по результатам элементного анализа имеет состав (мол.%) – АГХ :  $SO_2$  : АМАХ = 17 : 50 : 33. Образование тройного сополимера подтверждено ЯМР-спектроскопией.

С целью получения набухающих в воде сополимеров на основе АГХ, которые могут найти применение в медицине и биотехнологии, ввиду их высокой бактерицидной активности проведены исследования по сополимеризации АГХ с  $SO_2$  в присутствии сшивающего агента – бис-АА. Установлено, что введение в полимерную цепь 10-12 мол.% бис-АА приводит к образованию редкосшитого набухающего в воде тройного сополимера АГХ– $SO_2$ –бис-АА. При увеличении содержания бис-АА в сополимерах более 12 мол.% образуются сшитые не растворимые сополимеры, состав которых подтвержден элементным анализом и ИК-спектроскопией.

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. 7). Отклонение от эквимольного состава, как в сторону уменьшения, так и в сторону увеличения содержания одного из сомономеров, приводит к снижению скорости реакции, что объясняется уменьшением концентрации реакционно-способного комплекса в системе.

В результате кинетических исследований сополимеризации АГХ с  $SO_2$  в водной среде на начальных степенях превращения установлено, что соблюдается



обычный для радикальной полимеризации порядок реакции по инициатору, равный 0.5.

Рис. 7. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ (M<sub>1</sub>) с SO<sub>2</sub> (M<sub>2</sub>) в водной среде от состава исходной смеси мономеров. [M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub>]=2.57 моль/л, [M<sub>1</sub>]:[M<sub>2</sub>]=0.5:0.5, [ПК]=4.10×10<sup>-3</sup> моль/л, 70 °С.

С увеличением температуры в интервале 60–90 °С, независимо от среды, скорость реакции повышается (рис. 8). В водной среде по сравнению с органической при постоянстве условий сополимеризации (температуры, концентрации инициатора и мономеров) значения скоростей реакции намного выше. Эффективные энергии активации сополимеризации АГХ с SO<sub>2</sub> в воде и метаноле, рассчитанные из аррениусовской зависимости, равны 57.0±2.0 и 56.4±2.0 кДж/моль, соответственно.

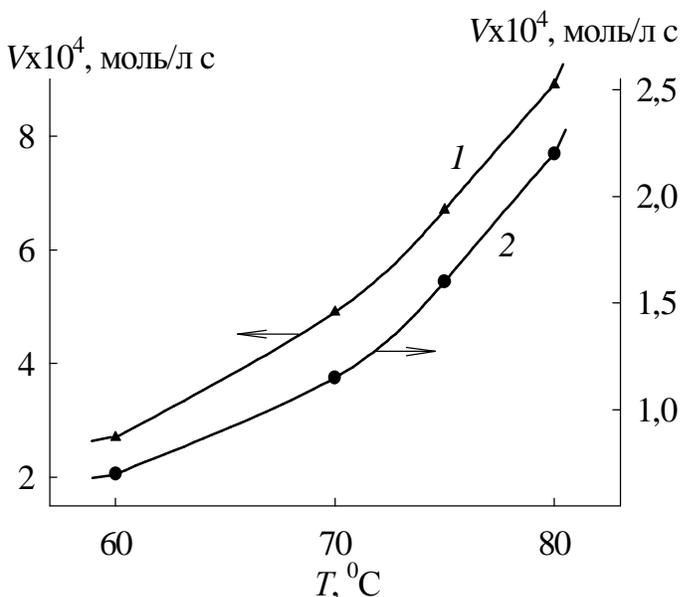


Рис. 8. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ (M<sub>1</sub>) с SO<sub>2</sub> (M<sub>2</sub>) в водной среде (1) и в растворе метанола (2) от температуры. [M<sub>1</sub>]:[M<sub>2</sub>] = 0.5:0.5; [M<sub>1</sub>+M<sub>2</sub>] = 2.57 (1) и 2.33 моль/л (2); [ПК] = 4.10×10<sup>-3</sup> моль/л (1), [ДАК] = 5.47×10<sup>-3</sup> моль/л (2).

Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что АГХ вступает в реакции (со)полимеризации с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиниевых структур. В результате внутримолекулярной циклизации получаемые полимеры циклолинейной структуры растворимы.

Сополимеры АГХ с SO<sub>2</sub>, представляющие собой белые порошки, растворяются в воде, метаноле, ДМСО, ДМФА и не растворяются в других широко используемых растворителях (ацетон, метилэтилкетон, ТГФ, этилацетат, бензол, хлорированные углеводороды и т.д.).

### 3. Оптически и биологически активные полимерные соли на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида

Исследована возможность получения оптически активных полимеров (ОАП) на основе базового мономера N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида,

полимеры на основе которого обладают высокой бактерицидной и комплексообразующей активностью, а также являются эффективными катализаторами ряда органических синтезов.

Одним из перспективных способов получения ОАП является метод полимераналогичных превращений. В настоящей работе исследована возможность получения ОАП на основе полимеров АМАХ и доступных низкомолекулярных оптически активных соединений. Попытка замены аниона хлора в полисульфонилпирролидиний хлориде (ПСПХ) на анион оптически активной кислоты, независимо от условий реакции, не привела к желаемому результату. Поэтому работа была направлена на получение ОАП через промежуточное соединение – полисульфонилпирролидиний гидроксид (ПСПГ), который был получен из ПСПХ методом ионной хроматографии (схема) на сильноосновных анионитах. Чистоту ПСПГ контролировали элементным анализом и методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

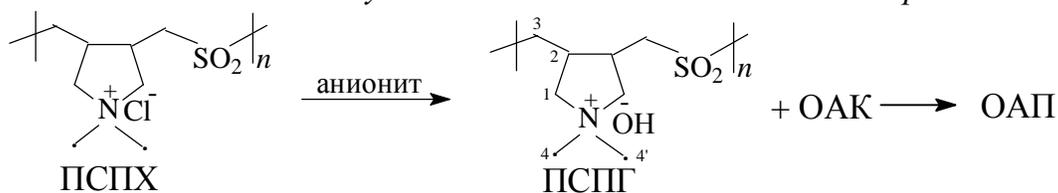
Найдено, %: С 46.21; Н 8.52; N 6.62; S 15.34; Cl 0.04.

Вычислено, % С 46.38; Н 8.21; N 6.76; S 15.46; Cl отс.

Значения химических сдвигов и мультиплетность сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  ПСПГ, м.д.: С<sub>1</sub> 70.87 т, С<sub>2</sub> 34.50 д, С<sub>3</sub> 54.00 т, С<sub>4</sub> 56.82 к, С<sub>4'</sub> 55.18 к. Каких-либо других сигналов в спектре не обнаружено.

Синтез ОАП осуществляли действием на ПСПГ оптически активными кислотами в водных растворах.

*Схема получения оптически активных полимеров*



Реакция протекает при комнатной температуре за короткий промежуток времени с выделением тепла. Выход полимеров после очистки (осаждение и трехкратная промывка) составляет 85-87%. Их элементный состав, рассчитанный по результатам элементного анализа, практически совпадает с расчетными значениями.

В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдается появление полос высокой интенсивности в области 1580–1612 см<sup>-1</sup> (в зависимости от применяемой в реакции кислоты), относящихся к COO–группе, а также полос при 1620 и 1540 см<sup>-1</sup>, характерных для NH<sub>2</sub>- и NH-групп, соответственно. Каких-либо иных полос, в том числе и относящихся к карбоксильной группе, в спектрах не обнаружено.

При использовании винной кислоты при соотношении ПСПГ : ОАК равном 1.0 : 1.1 в спектре продукта реакции кроме полосы при 1612 см<sup>-1</sup> имеются сигналы при 1705 см<sup>-1</sup> карбоксильной группы. При соотношении ПСПГ : ОАК, равном 2 : 1, полоса в области 1705 см<sup>-1</sup> в спектре не обнаружена. Следовательно, образование соли в этом случае протекает по обеим группам –COOH.

Все полученные продукты реакций ПСПГ с ОАК обладают оптической активностью. Значения  $[\alpha]_D^{20}$  полученных полимерных солей равны: ПСПГ–D-винная кислота (+8.8), ПСПГ–L-α-аланин (+2.3), ПСПГ–L-лизин (+4.9), ПСПГ–L-пролин (-35.7).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  полученных ОАП сигналов исходного ПСПГ и других сигналов не обнаружено, что свидетельствует о полном замещении ОН аниона на анион соответствующей ОАК.

Методом ионного обмена были привиты на полимерную матрицу ПСПГ также лекарственные средства, содержащие кислотную группу. В частности, получены соли ПСПГ с бензилпенициллином, бензойной, 4- и 5-аминосалициловыми кислотами, обладающими противотуберкулезной и язвозаживляющей активностью, соответственно. Прохождение реакции контролировали по исчезновению полосы в области  $1650\text{ см}^{-1}$  и появлению полосы в области  $1597\text{ см}^{-1}$ , характерных для групп  $-\text{COOH}$  и  $\text{COO}^-$ , соответственно. Строение полученных солей подтверждено также элементным анализом, УФ- и ЯМР-спектоскопией.

Полимерные соли на основе ПСПГ и 4-аминосалициловой кислоты были переданы на испытания для определения противотуберкулезной активности.

#### **4. Некоторые медико-биологические свойства сополимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида и диаллиламино-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида и возможные области их применения**

Исследование острой токсичности показало, что все полученные полимеры относятся к IV классу опасности (ЛД<sub>50</sub> составляет  $>5000$ ,  $4850\text{ мг/кг}$  для сополимеров АМАХ-МК, АМАХ-ВА соответственно; для сополимеров АГХ с ВПД и диоксидом серы ЛД<sub>50</sub> значительно больше  $1000\text{ мг/кг}$ ), являются нетоксичными соединениями и могут быть использованы в медицине.

Исследования противомикробной активности показали, что полученные сополимеры обладают антибактериальным действием в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также ряда бактерий-возбудителей госпитальных инфекций. Минимально подавляющая концентрация (мг/мл) сополимеров АМАХ с МК составляет 1.25, АМАХ с ВА –  $\sim 100$ , ПСПГ – 10–12, АГХ с  $\text{SO}_2$  – 7.8. Сополимер АГХ с ВПД имеет выраженную антимикробную активность по отношению к грамположительной микрофлоре (*St.aureus*). Сополимер АГХ с  $\text{SO}_2$  оказывает также противоязвенное действие по отношению к индометацину.

Получение частично сшитых набухающих в воде сополимеров на основе диаллиламмониевых солей, обладающих противомикробной активностью позволит расширить возможности их применения в медицине – при лечении раневых и ожоговых поверхностей, и биотехнологии.

Кроме того, сополимеры АМАХ с МК были испытаны ранее в качестве додубливающего реагента в производстве кож. Предварительные испытания показали, что указанные сополимеры по эффективности додубливания (эластичность, прочностные и органолептические свойства) не уступают зарубежным аналогам.

## Выводы

Исследованы реакции радикальной сополимеризации *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом, виниловым эфиром этиленгликоля, малеиновой кислотой в средах различной природы и синтеза оптически активных полимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида методом полимераналогичных превращений, а также активность диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной (со)полимеризации.

1. Установлено, что сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом независимо от среды протекает с образованием сополимеров, характеризующихся статистическим распределением сомономерных звеньев в макроцепи. Относительные активности сомономеров в значительной степени зависят от природы растворителя. Значительное различие в значениях эффективных констант сополимеризации системы обусловлено наличием водородных связей мономеров с растворителями, ассоциативных взаимодействий между сомономерами, большим различием в значениях передачи цепи применяемых растворителей, а также ионизацией *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида в водной среде.
2. Показано, что при сополимеризации *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с виниловым эфиром этиленгликоля в водной среде относительная активность последнего имеет очень низкое значение. Проведение реакции в водно-щелочной среде (рН=9) позволяет повысить его активность; значения эффективных констант сополимеризации при этом, сближаются.
3. Установлено, что сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в среде органических растворителей (за исключением метанола) протекает с образованием статистических сополимеров. Активности сомономеров в значительной мере зависят от природы растворителя. Обнаружено, что в растворе метанола сополимеризация протекает через комплексообразование между мономерами, в результате чего в широком интервале соотношений мономеров в исходной смеси образуются чередующиеся сополимеры состава АМАХ : МК равного 2 : 1.
4. Установлено, что диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорид в условиях свободнорадикального инициирования мало активен в реакциях гомополимеризации, значительно более активен при сополимеризации с виниловыми мономерами, при этом сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров. По реакционной способности в реакциях сополимеризации диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорид менее активен по сравнению с акрилонитрилом, метакриловой кислотой, аллилметакрилатом и несколько активнее *N*-винилпирролидона. Обнаружено, что диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорид проявляет высокую активность при сополимеризации с диоксидом серы. Реакция протекает с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси и условий

проведения реакции. Скорость реакции носит экстремальный характер с максимумом при эквимольном соотношении мономеров.

5. Для всех исследуемых систем установлено, что порядок реакции по инициатору не зависит от природы растворителя и равен 0.5. Обнаружено значительное отклонение от линейной зависимости скоростей реакций от концентрации мономеров – порядки реакций по мономеру имеют значения, значительно превышающие единицу. Значения общей энергии активации сополимеризации систем находятся в области, свойственной для радикальной полимеризации.
6. Методом ЯМР-спектроскопии установлено, что в реакции сополимеризации *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний и диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)-гуанидиний хлориды вступают с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиниевых структур в макроцепи.
7. Показано, что применение методов ионной хроматографии и полимераналогичных превращений на основе полимеров *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида и оптически и биологически активных кислот позволяет получать оптически и биологически активные полимеры.
8. Установлено, что полученные полимерные диаллиламмониевые соли не токсичны, обладают выраженной бактерицидной активностью широкого спектра действия. Это дает основание полагать, что они являются перспективными для применения их в медицине и биотехнологии.
9. Найдены оптимальные условия синтеза ценных в практическом отношении сополимеров на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний и диаллиламино-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлоридов регулируемого состава.

Основное содержание работы изложено в публикациях:

1. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Садыкова Г.Р., Паршина Л.Н., Трофимов Б.А., Монаков Ю.Б. Соплимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с виниловым эфиром этиленгликоля в водной среде // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2007. – Т. 49, № 3. – С. 571-576.
2. A.I. Vorob'eva, I.R. Aleev, D.R. Sagitova, Yu.A. Prochukhan, R.R. Muslukhov, Yu.B. Monakov. Influence of Media on Activity of *N,N*-diallyl-*N,N*-dimethylammonium Chloride and Maleic Acid at Radical Copolymerisation // In "Monomer and Polymer Research Frontiers". Ed. A.D'Amore and G.E. Zaikov. Nova Science Publishers. New York. 2007. Ch. 1. P. 1–10.
3. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстикова А.Г., Монаков Ю.Б. Активность диаллиламидо-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2007. – Т. 49, № 7. – С. 1293-1298.
4. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Кузнецов С.И., Кунакова Р.В., Монаков Ю.Б. Влияние природы растворителя на радикальную сополимеризацию *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты // Высокомолек. соед. Сер. А. – 2008. – Т. 50, № 2. – С. 230-236.

5. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Колесов С.В., Спирихин Л.В., Монаков Ю.Б. Оптически активные полимерные соли на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида // Журн. прикл. химии. – 2008. – Т. 81. – Вып. 2. – С. 300-303.
6. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Алеев И.Р., Володина В.П., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. Сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом // Высокомолек. соед. Сер. Б. – 2008. – Т. 50, № 6. – С. 1092-1097.
7. Сагитова Д.Р., Садыкова Г.Р., Воробьева А.И. Сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с виниловым эфиром этиленгликоля // Тезисы докладов Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов 2006”. – Москва, МГУ. – 2006. – Т. 2. – С. 43.
8. Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Сатаева Ф.А., Монаков Ю.Б. Радикальная гомо- и сополимеризация диаллиламидо-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции “Инновации и перспективы сервиса”. – Уфа, УГАЭС. – 2006. – С. 193.
9. Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Кузнецов С.И., Сатаева Ф.А., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в растворе метанола // Тезисы докладов IV Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку” – Москва, МГУ. – 2007. – Т. 2. – С. 244.
10. Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Сатаева Ф.А., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация диаллиламидо-*бис*-(диэтиламино)гуанидиний хлорида с диоксидом серы // Тезисы докладов IV Всероссийской Каргинской конференции “Наука о полимерах 21-му веку” – Москва, МГУ. – 2007. – Т. 2. – С. 245.
11. Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с малеиновой кислотой в растворе диметилсульфоксида // Тезисы докладов Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов 2007”. – Москва, МГУ. – 2007. – С. 188.
12. Sagitova D.R., Vorob'eva A.I., Gorbunova M.N., Monakov Yu.B. Polysulfones on basis of Diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium Chloride // The II<sup>nd</sup> International Conference of the Chemical Society of the Republic of Moldova – Chisinau, Moldova. – 2007. – P. 138.
13. Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация диаллидиметиламмоний хлорида и малеиновой кислоты в растворителях различной природы // Тезисы докладов Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов 2008”. – Москва, МГУ. – 2008. – Т. 2. – С. 193.
14. Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Радикальная сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом в растворителях различной природы // Тезисы докладов IV

- Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 45.
15. Сагитова Д.Р., Воробьева А.И., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. Радиальная сополимеризация *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с винилацетатом в растворе метанола // Тезисы докладов IV Санкт-Петербургской конференции молодых ученых “Современные проблемы науки о полимерах”. – Санкт-Петербург. – 2008. – С. 45.

---

Автор глубоко благодарен сотрудникам Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН и Института технической химии Уральского отделения РАН за предоставленные мономеры, сотрудникам Башкирского государственного медицинского университета и Естественнонаучного Института Пермского государственного университета за исследование бактерицидных свойств сополимеров, сотрудникам лабораторий Института органической химии УНЦ РАН: физико-химических методов анализа, новых лекарственных средств и отдела высокомолекулярных соединений за помощь при выполнении работы.