

Научная статья

УДК 541.64:542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-13-20>

Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с метакриловой кислотой

Марина Николаевна Горбунова^{1,2}, Дарья Дмитриевна Загуменнова¹

¹Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

²«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН, Пермь, Россия

Аннотация. Изучена радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с метакриловой кислотой в массе и в органических растворителях. Установлено, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями кислоты. Исследованы кинетические закономерности реакций, и выяснено, что с увеличением доли метакриловой кислоты в исходной мономерной смеси скорость реакции сополимеризации возрастает.

Ключевые слова: 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид; метакриловая кислота; радикальная сополимеризация.

Для цитирования: Горбунова М.Н., Загуменнова Д.Д. Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с метакриловой кислотой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2023. Т. 13, № 1. С. 13–20. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-13-20>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-13-20>

Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with methacrylic acid

Marina N. Gorbunova^{1,2}, Darya D. Zagumennova¹

¹Perm State University, Perm, Russia

²Institute of Technical Chemistry UB RAS (branch of PFRC UB RAS), Perm, Russia

Abstract. Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with methacrylic acid in bulk and in organic solution has been studied. It has been established that the copolymerization proceeds with the formation of acid-enriched random copolymers. Kinetic regularities of the copolymerization reaction were investigated and it was found that with increasing proportion of methacrylic acid in the initial monomer mixture, the rate of the copolymerization reaction increases.

Key words: 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride; methacrylic acid; radical copolymerization.

For citation: Gorbunova, M.N. and Zagumennova, D.D. (2023) “Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with methacrylic acid”, *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 13, no. 1, pp. 13–20. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2023-1-13-20>.

Полифункциональные водорастворимые сополимеры, молекулы которых содержат катионные и анионные группы, обладают амфотерными свойствами и считаются одним из наиболее интересных и перспективных классов полимеров. Полиамфолиты способны имитировать поведение белков, полипептидов и полинуклеотидов. Возможности применения полиамфолитов (водоподготовка, разделение и очистка биологических смесей, бифункциональные сорбенты, создание биосенсоров, систем молекулярной электроники, накопителей энергии, суперконденсаторов, разработка физиологически активных лекарственных средств, систем доставки лекарств и др.) вызывают интерес к проблеме синтез новых представителей этого класса полимеров [1–4].

Полиамфолиты на основе хлорида N,N-диметил-N,N-диаллиламмония представляют интерес для различных областей промышленности и медицины [5–7]. Учитывая широту спектра полезных свойств указанных полиамфолитов, представляет интерес получить полиамфолиты на основе другой соли – 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида (АГХ). Ранее нами были получены сополимеры АГХ с акриловой кислотой, определены относительные активности сомономеров, исследованы кинетические аспекты реакции [8].

Настоящая работа посвящена исследованию реакционной способности 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида в реакциях радикальной сополимеризации с метакриловой кислотой (МАК). Специфической чертой полиметакриловой кислоты является образование компактной вторичной структуры в водных растворах при низких значениях pH [9].

Экспериментальная часть

2,2-Диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорид получали по методике [10]. Чистоту АГХ контролировали элементным анализом и ЯМР ^{13}C . По данным элементного анализа содержание С 62.42% (теор. 62.61), Н – 10.67% (теор. 10.43), N – 14.58 % (теор. 14.61) и Cl – 12.32% (теор. 12.35). Метакриловую кислоту (МАК) (“Alfa Aesar”) очищали перегонкой, использовали фракцию с Т. кип. 163°C, $n_D^{20} = 1.4309$. Значения хим. сдвигов (δ , м.д.) сигналов ЯМР ^{13}C спектров АГХ и МАК приведены в табл. 1.

Инициатор динитрил азобисизомасляной кислоты (ДАК) квалификации ч.д.а. трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме, Т. пл. 103°C.

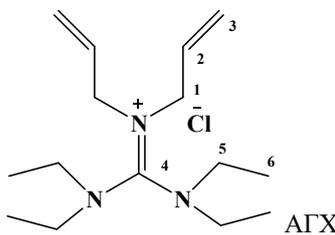
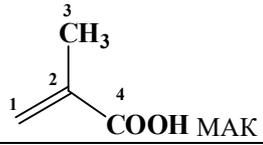
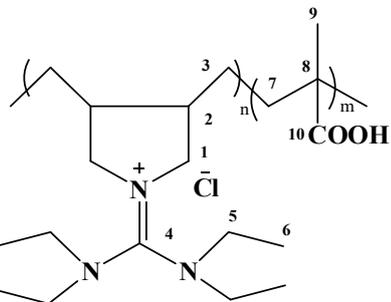
Растворители, используемые в работе, после очистки общепринятыми методами [11] имели характеристики, соответствующие литературным данным.

Сополимеризацию АГХ с МАК проводили в массе и растворе органических растворителей в присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением. Осажденный сополимер отделяли из смеси центрифугированием.

Очистку сополимеров проводили 3-х кратным переосаждением из метанола в ацетон. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при температуре 50°C до постоянной массы. Состав сополимеров находили по результатам элементного анализа. Скорость V_0 рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых до степени конверсии $\leq 10\%$.

Таблица 1.

Химические сдвиги и мультиплетность сигналов ЯМР ^{13}C АГХ, МАК и их сополимера

Структура	Значения хим. сдвигов и мультиплетность ядер									
	C ¹	C ²	C ³	C ⁴	C ⁵	C ⁶	C ⁷	C ⁸	C ⁹	C ¹⁰
 АГХ	54,56	133,8	123,41	165,7	45,83	14,48				
 МАК	124,79	136,61	17,99	168,1						
 АГХ-МАК	52,09	30,61	47,96	162,5	43,49	12,64	31,78	44,50	18,00	179,4

Элементный анализ выполнен на элементном анализаторе «Лесо CHNS-9321P» (Нидерланды), навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находится в интервале 0.05—0.29%.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Файнемана–Росса [12] и Келена–Тюдеша [13].

Спектры ИК сополимеров регистрировали на спектрометре IFS 66/S Bruker в вазелиновом масле.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре “Bruker AM-400” (рабочая частота 400 и 100 МГц соответственно) с широкополосным подавлением по протонам и в режиме “моно-резонанса”. В качестве растворителя использовали $\text{DMSO-}d_6$; внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

Приведенную вязкость растворов сополимера ($\eta_{\text{уд}}/C$, дл/г) определяли методом вискозиметрии (вискозиметр Уббелюде) при $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Молекулярная масса сополимеров была определена методом ЭЖХ, используя хроматографический комплекс Dionex ULTIMATE 3000, оборудованный двумя колонками Acclaim (5 мкм) и рефрактометрическим детектором RefractoMax 521. Для определения молекулярных масс использовали узкодисперсные стандарты полистирола, диапазон молекулярных масс $500 - 3 \times 10^5$.

Результаты и их обсуждение

Исследование сополимеризации АГХ с МАК в области малых конверсий в присутствии инициатора ДАК показало, что в результате сополимеризации происходит образование статистических сополимеров. Зависимость состава

сополимеров АГХ с МАК от состава исходной мономерной смеси приведена на рис. 1. Из диаграммы состава сополимеров видно, что, как и в случае с акриловой кислотой [8], метакриловая кислота более активна, и независимо от состава исходной мономерной смеси сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера. Значения эффективных констант сополимеризации АГХ (M_1) с МАК (M_2) равны: $r_1 = 0,19 \pm 0,01$ и $r_2 = 1,33 \pm 0,33$.

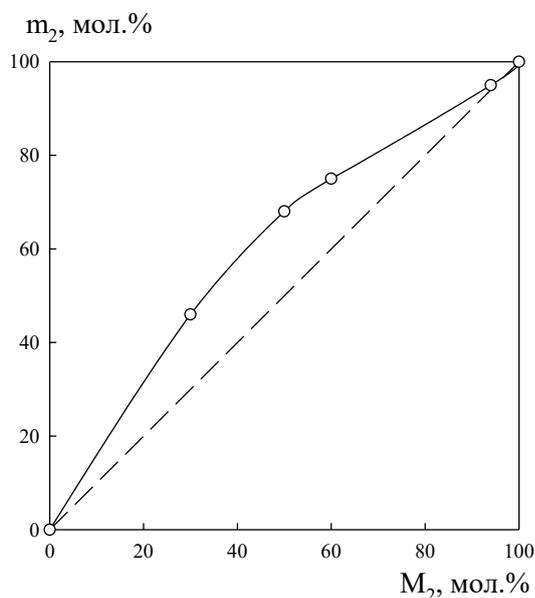


Рис. 1. Зависимость состава сополимеров АГХ с МАК (M_2) от состава исходной мономерной смеси: 80°C , ДАК = 3 мас.%.

Среднечисловая и средневесовая молекулярные массы сополимеров АГХ с МАК равны 24690 и 32590, индекс полидисперсности, равный 1,32, указывает на обрыв цепи преимущественно в результате рекомбинации радикалов роста.

Кинетические исследования показали, что порядок реакции по инициатору равен 0,5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей и на отсутствие деградиционной передачи цепи на мономер, присущей аллиловым мономерам [9, 10]. Порядок реакции по сумме мо-

номеров (при их эквимольном соотношении) в системе АГХ с АК равен 1,7. Такое повышенное значение порядка реакции по мономеру наблюдалось нами ранее при сополимеризации АГХ с акриловой кислотой [8] и другими виниловыми мономерами [14-17].

Исследование кинетических закономерностей сополимеризации АГХ с МАК в области малых конверсий показало, что с увеличением концентрации кислоты в исходной мономерной смеси скорость реакции заметно повышается (рис. 2).

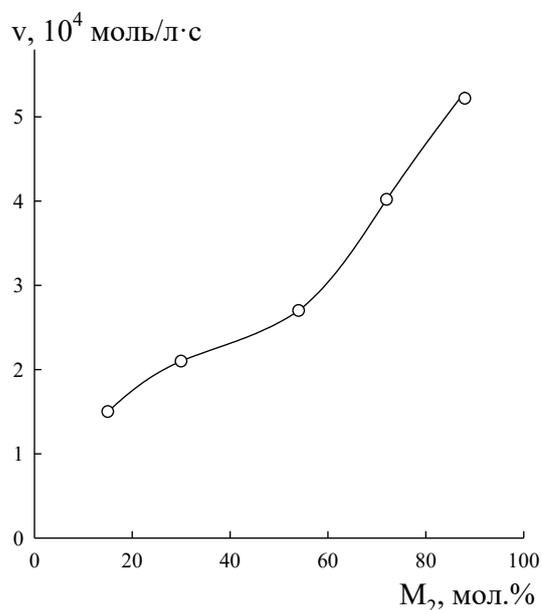


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации АГХ с МАК (M_2) от содержания МАК (M_2) в исходной смеси: 10^{-2} моль/л ДАК, 80°C

По сравнению с акриловой кислотой метакриловая кислота более активна. При одинаковых условиях проведения реакции скорость сополимеризации АГХ с МАК значительно выше, чем с АК. Так, при проведении сополимеризации при 80°C в присутствии 3 мас.% ДАК при соотношении мономеров $M_1/M_2 = 47/53$ скорость реакции сополимеризации АГХ с МАК составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с, в то время как скорость реакции сополимеризации АГХ с

АК – $0,34 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с [8]. Значения эффективных констант сополимеризации АГХ с МАК (M_2) в массе также свидетельствуют о несколько большей активности МАК ($r_1/r_2 = 0,14$) по сравнению с АК ($r_1/r_2 = 0,57$; $M_2 = \text{АК}$) [8].

Исследование структуры полученных полимеров проводили методом ИК (рис. 3) и ЯМР

^{13}C спектроскопии (табл. 1). Анализ значений хим. сдвигов сигналов и их мультиплетности свидетельствует, что в реакции (со)полимеризации участвуют обе двойные связи АГХ, при этом наблюдается образование пирролидиниевых структур, что согласуется с данными по сополимеризации АГХ [8, 14–17].

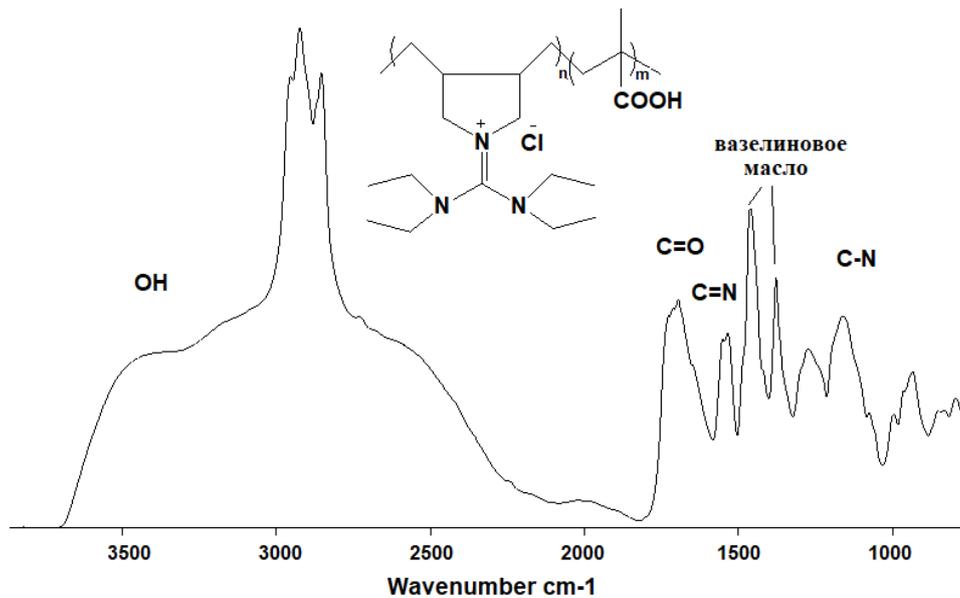


Рис. 3. ИК спектр сополимера АГХ–МАК.

Полученные сополимеры растворимы в воде, спирте и ДМСО и не растворяются в ацетоне и диэтиловом эфире. Вследствие проявления полиэлектролитного эффекта приведенная вязкость раствора сополимера АГХ с МАК с разбавлением растет (рис. 4). Добавление низкомолекулярного полиэлектролита (1 моль/л NaCl) позволяет удалить полиэлектролитный эффект.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с метакриловой кислотой протекает с образованием сополимеров, характеризующих-

ся статистическим распределением звеньев в полимерной цепи.

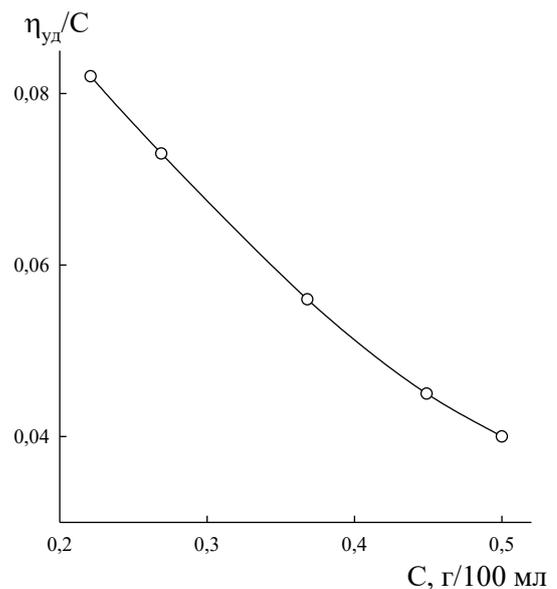


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости водного раствора сополимера АГХ–МАК от концентрации

В реакциях сополимеризации с метакриловой кислотой принимают участие обе двойные связи 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида, при этом происходит образование пирролидиниевых структур в полимерной цепи. В результате внутримолекулярной циклизации образующиеся полимеры циклолинейной структуры растворимы.

Благодарности и финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00073).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные и аналитические исследования.

Список источников

1. *Kudaibergenov S.* Application of polyampholytes in emerging technologies // *Materials today: proceedings.* 2022. V. 71. P. 31–37. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.187>.
2. *Kudaibergenov S.* Macromolecular complexes of polyampholytes // *Pure and Applied Chemistry.* 2020. V. 92. P. 839–857. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-1104>.
3. *Haag S.L., Bernards M.T.* Polyampholyte hydrogels in biomedical applications // *Gels.* 2017. V. 3. Art. 41. <https://doi.org/10.3390/gels3040041>.
4. *Kudaibergenov S.* Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002.
5. *Топчиев Д.А., Капцов Н.Н., Гудкова Л.А. и др.* А.С. 910664 СССР Сопolíмеры N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний хлорида с метакриловой кислотой проявляющие флокулирующие и высаливающие свойства. Б.И. 1982. № 9. С. 91.
6. *Varvery F.S., Jula R.J., Hoover M.F.* Pat 3639208 USA. Polyamphoterie polymeric retention aids // *РЖХим.* 1972. № 22. С744П.
7. *Воробьева А.И., Султанова Г.Р., Булгаков А.К., и др.* Синтез и биологические свойства сополимеров на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида // *Химико-фармацевтический журнал.* 2012. V. 46. P. 653–655. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2012-46-11-21-23>.
8. *Горбунова М.Н., Мальцев А.А.* Радикальная сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с акриловой кислотой // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия».* 2022. Т. 12, № 2. С. 99–106. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-2-99-106>.
9. *Chaduc I., Girod M., Antoine R., et al.* Batch Emulsion Polymerization Mediated by Poly(methacrylic acid) MacroRAFT Agents: One-Pot Synthesis of Self-Stabilized Particles // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 5881–5893. <https://doi.org/10.1021/ma300875y>.
10. *Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Горбунова М.Н., и др.* Активность диаллиламидо-бис-(диэтиламино)гуанидиний хлорида в реакциях радикальной полимеризации // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2007. Т. 49, № 7. С. 1293–1298.
11. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. М.: Мир, 1976.
12. *Finemann M., Ross S.D.* Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // *Journal of Polymer Science.* 1950. V. 5, № 2. P. 259–284.

13. Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*. 1975. V. 9, № 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>.
14. Горбунова М.Н., Ощепкова Т.Е. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с винилацетатом // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2009. Т. 51. С. 1830–1835.
15. Горбунова М.Н. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с N-замещенными малеимидами // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2010. Т. 52. С. 1515–1522.
16. Горбунова М.Н., Карманов В.И. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с малеиновой кислотой // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2011. Т. 53, № 4. С. 593–596.
17. Горбунова М.Н., Борисова И.А. Сополимеризация 2,2-диаллил-1,1,3,3-тетраэтилгуанидиний хлорида с алкилметакрилатами // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 2016. Т. 58, № 6. С. 440–449. <https://doi.org/10.7868/S2308113916060073>.

Информация об авторах

Марина Николаевна Горбунова, доктор химических наук, доцент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15); старший научный сотрудник, лаборатория биологически активных соединений, «ИТХ УрО РАН» (614013, г. Пермь, ул. Королева, 3), mngorb@yandex.ru.

Дарья Дмитриевна Загуменнова, студент, кафедра биохимии и медицинской биотехнологии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15), kashinadarina@yandex.ru.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

Поступила 16 февраля 2023 г.; одобрена 6 марта 2023 г.; принята к публикации 6 марта 2023 г.

References

1. Kudaibergenov, S. (2022) “Application of polyampholytes in emerging technologies”, *Materials today: proceedings*, vol. 71, pp. 31–37.
2. Kudaibergenov, S. (2020) “Macromolecular complexes of polyampholytes”, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 92, pp. 839–857.
3. Haag, S.L. and Bernards, M.T. (2017) “Polyampholyte hydrogels in biomedical applications”, *Gels*, vol. 3, art. 41.
4. Kudaibergenov, S. (2002) “*Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application*”, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
5. Topchiev, D.A., Kaptsov, N.N., Gudkova, L.A., Kabanov, V.A., Martynenko, A.I., Truschin, B.N. and Parhamovich, E.S. (1982) “Copolymers of N,N-dialkyl-N,N-diallylammonium chloride with methacrylic acid exhibiting flocculating and salting out properties”, Pat. 910664 USSR.. (in Russ.)
6. Varvery, F.S., Jula, R.J. and Hoover, M.F. (1972) “Polyamphoteric polymeric retention aid”, Pat. 3639208 USA.

7. Vorob'eva, A.I., Sultanova, G.R., Bulgakov, A.K., Zainchkovskii, V.I. and Kolesov, S.V. (2013) "Synthesis and biological properties of copolymers based on N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride", *Pharmaceutical Chemistry Journal*, vol. 46, pp. 653–655.
8. Gorbunova, M.N. and Maltsev, A.A. (2022) "Radical copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with acrylic acid", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, pp. 99–106.
9. Chaduc, I., Girod, M., Antoine, R., Charleux, B., D'Agosto, F. and Lansalot, M. (2012) "Batch Emulsion Polymerization Mediated by Poly(methacrylic acid) MacroRAFT Agents: One-Pot Synthesis of Self-Stabilized Particles", *Macromolecules*, vol. 45, pp. 5881–5893.
10. Vorob'eva, A.I., Sagitova, D.R., Gorbunova, M.N., Muslukhov, R.R., Kolesov, S.V., Tolstikov, A.G. and Monakov, Yu.B. (2007) "Activity of diallylamido-bis(diethylamido)guanidinium chloride in radical polymerization reactions", *Polymer Science*, vol. 49, № 7–8. pp. 172–176.
11. Gordon, A.J. and Ford, R.A. (1972) "The chemist's companion" Wiley Interscience, New York.
12. Finemann, M. and Ross, S.D. (1950) "Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization", *Journal of Polymer Science*, vol. 5, pp. 259–284.
13. Kelen, T. and Tüdös, F. (1975) "Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method", *Journal of Macromolecular Science – Chemistry*, vol. 9, no. 1. pp. 1–27.
14. Gorbunova, M.N. and Oshchepkova, T.E. (2009) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with vinyl acetate", *Polymer Science*, vol. 51, no 9–10, pp. 345–400.
15. Gorbunova, M.N. (2010) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with N-substituted maleimides", *Polymer Science*, vol. 52, no 7–8, pp. 473–479.
16. Gorbunova, M.N. and Karmanov, V.I. (2011) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride with maleic acid", *Polymer Science*, vol. 53, no 4. pp. 162–165.
17. Gorbunova, M.N. and Borisova, I.A. (2016) "Copolymerization of 2,2-diallyl-1,1,3,3-tetraethylguanidinium chloride and alkyl methacrylates", *Polymer Science*, vol. 58, no 6, pp. 650–658.

Information about the authors

Marina N. Gorbunova, Doctor of Chemistry Sciences, Associate professor, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 61990); Senior Researcher, Laboratory of biological active compounds, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), mngorb@yandex.ru.

Marina N. Gorbunova, Candidate of Chemistry Sciences, Senior Researcher, Institute of Technical Chemistry UB RAS – branch of PFRC UB RAS (3, Koroleva st., Perm, Russia, 614013), ngorb@yandex.ru.

Darya D. Zagumennova, Student, Department of biochemistry and medical biotechnology, Perm State University (15, Bukireva st., Perm, Russia, 61990), kashinadarina@yandex.ru.

Conflicts of interests

The authors declare no conflicts of interests.

Submitted 16 February 2023; approved after reviewing 6 March 2023; accepted 6 March 2023.