

УДК 541.64

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N-ВИНИЛ ПИРРОЛИДОНА НА РЕДОКС-ИНИЦИИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЕ ФЕРРОЦЕН/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>****И.Д.Ахмедов, Н.Е.Мельникова**

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагиева Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: [itpcht@lan.ab.az](mailto:itpcht@lan.ab.az)*

*Осуществлен синтез поли- N-винилпирролидона (ПВП) в блоке на иницирующей системе окислительно-восстановительного типа состава ферроцен (Фцен)/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. Экспериментально и методами ИК-, ПМР- и <sup>13</sup>С ЯМР-спектроскопии показано, что скорость реакции и молекулярная масса ПВП зависят от количества Фцена, участвующего на стадии иницирования: при [Фцен] < 10<sup>-5</sup> моль% (по мономеру) иницирование не происходит; в диапазоне концентраций [Фцен] 10<sup>-3</sup> ÷ 10<sup>-5</sup> моль% реакция протекает с высокой скоростью и образованием ПВП с высокой молекулярной массой; при [Фцен] > 10<sup>-3</sup> моль% скорость реакции и молекулярная масса ПВП уменьшаются вследствие прекращения роста цепи на ферроценовом фрагменте, претерпевающим внутримолекулярный обрыв.*

**Ключевые слова:** полимеризация N-винилпирролидона, редокс-иницирующие системы, инициаторы радикальной полимеризации.

Классический способ получения поли-N-винилпирролидона (ПВП) – метод Х.Фикентчера и К.Херрле – заключается в полимеризации винилпирролидона (ВП) в водном растворе или в органических растворителях в присутствии Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub>. Иницирование процесса происходит из-за протекания ряда окислительно-восстановительных реакций с участием Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> и примесных ионов тяжелых металлов (главным образом, железа), которые в следовых количествах присутствуют в воде или в растворах [1].

Реакция окислительно-восстановительного иницирования происходит в весьма узком диапазоне концентраций ионов Fe: при [Fe<sup>3+</sup>] < 10<sup>-6</sup> мас.% скорость полимеризации низка из-за малой концентрации образовавшихся радикалов OH•; при [Fe<sup>3+</sup>] > 10<sup>-4</sup> мас.% эта реакция не происходит из-за выделения большого количества О<sub>2</sub>, ингибирующего реакцию полимеризации [1].

При полимеризации ВП в водном и органическом растворах Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> участвует в реакции вырождения передачи цепи, влияя на скорость полимеризации и молекулярно-

массовые характеристики получаемых полимеров.

Доказано [2], что при использовании тщательно очищенной воды и воды, содержащей контролируемое количество ионов Fe, порядок реакции по Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> зависит от [Fe<sup>3+</sup>]. При [Fe<sup>3+</sup>] > 3·10<sup>-5</sup> моль/л скорость реакции перестает зависеть от [Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>]. Таким образом, концентрация [Fe<sup>3+</sup>] является основным фактором, контролирующим процесс.

Метод Фикентчера-Херрле положен в основу промышленного процесса получения ПВП и является основным в производстве его мировыми фирмами – производителями препаратов для медицины. Однако ряд существенных недостатков этого метода – низкие выходы ПВП, широкое молекулярно-массовое распределение, необходимость использования больших объемов органических растворителей (хлористого метилена) для экстракции остаточного мономера, содержание заметно ухудшающих качество ПВП примесей, в том числе высокотоксичного гидразина, образующегося при окислении аммиака, – стимулирует поиски путей его усовершенствования.

Очевидно, что тщательная очистка и контроль содержания ионов Fe и других тяжелых металлов, особенно для случаев водных растворов, является задачей практически неосуществимой. Следует стремиться вести процесс в отсутствие воды и растворителей, т.е. в блоке, что позволит вводить ионы тяжелых металлов в строго контролируемых количествах и сделать процесс управляемым по скорости и молекулярно-массовым характеристикам получаемого полимера.

В связи с этим представлялось целесообразным осуществить полимеризацию ВП в блоке на иницирующей системе, включающей металлоцены, в частности, ферроцен (Фцен). Так как в молекуле металлоценов ион металла связан с двумя цикlopентадиенильными анионами, можно ожидать, что процесс окисления – восстановления будет облегчен по сравнению с иницированием на обычных солях тяжелых металлов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВП отмывали от ингибитора 10%-ым раствором щелочи, сушили и перегоняли под вакуумом при остаточном давлении 8–10 мм рт.ст. и температуре 80<sup>0</sup>С.

Фцен перекристаллизовывали из гексана и возгоняли в вакууме при 100<sup>0</sup>С.

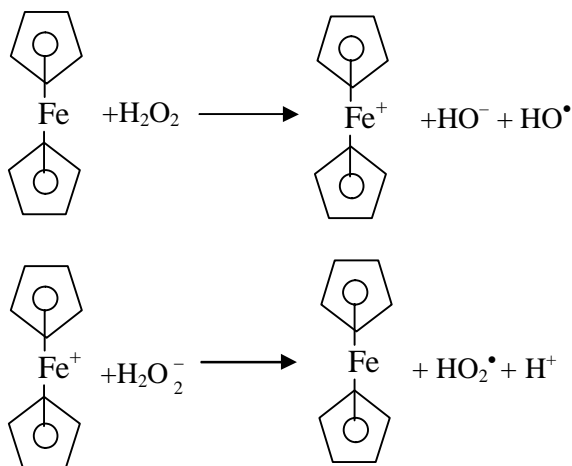
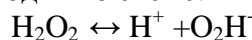
Перекись водорода (36%) перегоняли в вакууме.

Процесс полимеризации ВП на иницирующей редокс-системе Фцен/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> осуществляли при 60<sup>0</sup>С в массе. Предварительно очищенный ВП (5.05 г/5 мл) помещали в чистую ампулу и добавляли 1.26·10<sup>2</sup> г (2.5·10<sup>-1</sup> моль%) Фцена, а затем 0.2 мл

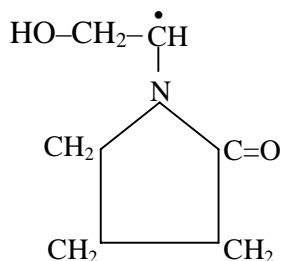
36%-ой Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>. Ампулу дегазировали под вакуумом и по достижении остаточного давления 8–10 мм рт.ст. помещали в водяную баню на 2 часа, после чего вскрывали. Продукт реакции высаждали в диэтиловом эфире и сушили в вакуумном шкафу при 40<sup>0</sup>С. Структуру и состав продукта идентифицировали методами ИК- (Specord-80, диапазон частот 600–4000 см<sup>-1</sup>, в пленках между двумя пластинками КВr), ПМР- и <sup>13</sup>С ЯМР- (BRUKER-WM-250, рабочая частота для водорода 300 МГц и 75 МГц для углерода, растворитель диметилсульфоксид)-спектроскопии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс окислительно-восстановительного иницирования в блоке на иницирующей системе Фцен/Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> происходит по схеме:



Радикал  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}$  взаимодействует с двойной связью ВП и вызывает радикальную полимеризацию, начиная кинетическую цепь со звена структуры



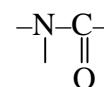
Экспериментально установлено, что окислительно-восстановительное инициирование не случается, если  $[\text{Фцен}] < 10^{-5}$  моль% (по мономеру). При  $[\text{Фцен}] > 10^{-3}$  моль% реакция протекает с малой скоростью с образованием низкомолекулярного ПВП, что свидетельствует об участии Фцена на стадиях ограничения цепи.

В диапазоне рабочих концентраций Фцена, составляющем  $10^{-3} \div 10^{-5}$  моль%, происходит активное инициирование – реакция протекает с высокой скоростью с образованием ПВП с высокой молекулярной массой.

Для выяснения структуры и состава полученных полимеров проведены ИК- и ЯМР-спектроскопические исследования.

В ИК-спектре ПВП, полученного на

инициирующей системе Фцен/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 1), фиксируются полосы поглощения при 1230, 1410, 1425, 1465  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающие типичным деформационным колебаниям групп  $-\text{CH}$ ,  $-\text{CH}_2-$  основной полимерной цепи, и полосы поглощения при 2890, 2940, 2960  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям этих же групп. Широкая полоса поглощения в диапазоне частот 1560–1720  $\text{cm}^{-1}$  с максимумом при 1660  $\text{cm}^{-1}$  отвечает валентным колебаниям амидной связи



Сильное поглощение при 1270–1290  $\text{cm}^{-1}$  вызвано деформационными колебаниями связи  $\text{C}-\text{N}$  в полимере и  $\text{CH}_2$ -групп пирролидинового кольца.

Широкий пик в интервале частот 3400–3640  $\text{cm}^{-1}$  подтверждает наличие связи  $\text{C}-\text{N}$  в полимере и доказывает присутствие свободных  $\text{OH}$ -групп. В этом диапазоне обнаруживаются многочисленные, налагающиеся друг на друга, полосы поглощения, характерные для полимерных соединений, отвечающие валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{H}$  циклопентаденильного кольца Фцена.

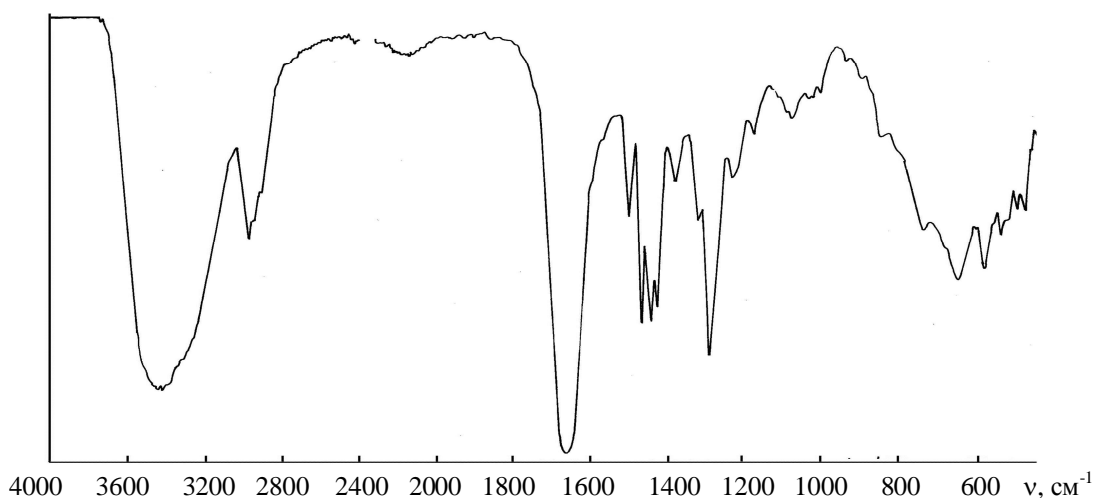


Рис. 1. ИК-спектр ПВП, полученного на инициирующей системе Фцен/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Два пика – слабой интенсивности при  $538\text{ см}^{-1}$  и средней интенсивности при  $580\text{ см}^{-1}$  – ответственны за связь Fe–C в молекуле Фцена.

В области  $650\text{--}750\text{ см}^{-1}$  присутствует максимум, характерный для валентных колебаний связей C–H замещенного циклопентадиенильного кольца Фцена. При  $840\text{ см}^{-1}$  обнаруживается полоса поглощения малой интенсивности, характерная

для C–H связей незамещенного циклопентадиенильного кольца.

В спектре ПМР (рис. 2) представлены нечетко разрешенные пики в диапазоне  $1.00\text{--}2.00\text{ ppm}$ , принадлежащие протонам –CH<sub>2</sub> ( $1.4\text{ ppm}$ ), –CH– ( $1.6\text{ ppm}$ ) основной полимерной цепи и –CH<sub>2</sub>– группам пирролидонового кольца ( $1.8\text{ ppm}$ ). Сигнал при  $3.5\text{ ppm}$  соответствует водородам в CH-группах циклопентадиенильного кольца ферроцена.

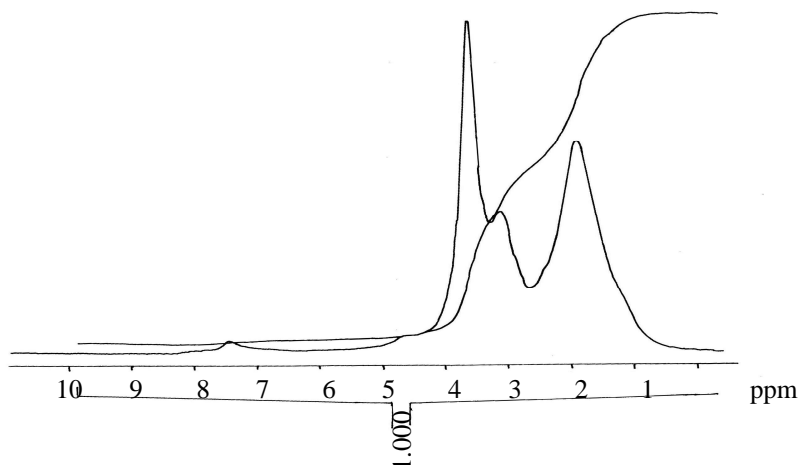


Рис. 2. ПМР спектр ПВП, полученного на иницирующей системе Фцен/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Широкое поглощение в области  $4.00\text{--}5.00\text{ ppm}$  авторы [3] приписывают протонам незамещенного циклопентадиенильного кольца ( $4.25\text{ ppm}$ ) и протонам замещенного циклопентадиенильного кольца ( $4.75\text{ ppm}$  и  $4.55\text{ ppm}$ ).

Протон, связанный с кислородом, дает хим.сдвиг при  $7.5\text{ ppm}$ .

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре (рис.3) в диапазоне  $18\text{--}20,2\text{ ppm}$  выявлены сигналы угле-

родов –CH<sub>2</sub>–, –CH– основной полимерной цепи. Углероды CH<sub>2</sub>-групп лактамного кольца ПВП дают сигналы при  $30\text{--}35\text{ ppm}$ . Присутствие группы C=O фиксируется при  $175\text{ ppm}$ . Атомы углерода циклопентадиенильного кольца, связанные только с атомом Fe, дают сигнал при  $68,59\text{--}69,41\text{ ppm}$ . Сигнал при  $96\text{ ppm}$  характеризует замещенный атом C в циклопентадиенильном кольце Фцена.

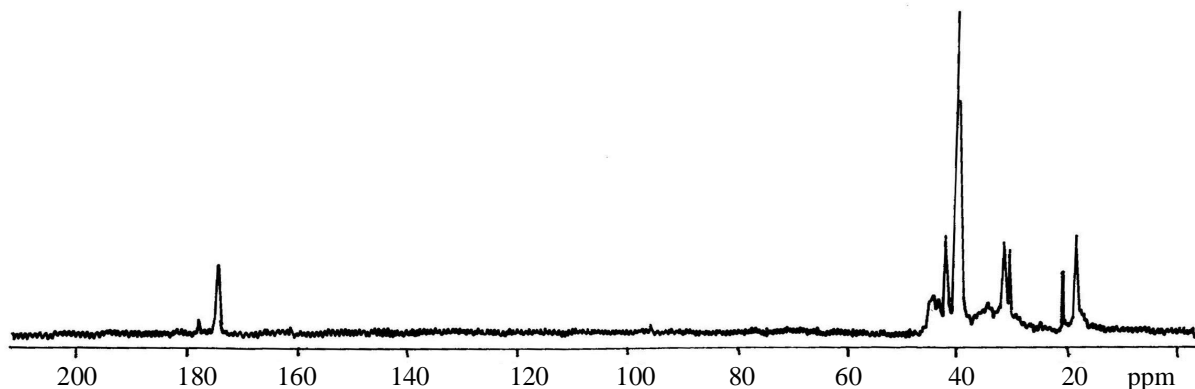


Рис. 3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ПВП, полученного на иницирующей системе Фцен/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Итак, результаты ИК-, ПМР-,  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопических исследований свидетельствуют об участии ферроценового блока в реакции ограничения цепи. Это может происходить вследствие атаки циклопентадиенильного кольца Фцена радикалом растущей полимерной цепи, приводящей к разрыву двойной связи в кольце и образованию циклопентадиенильного радикала. За счет передачи к возникшему радикалу электрона от атома Fe двойная связь

восстанавливается и формируется ферроценильный катион, который, будучи стабильным, не способен к продолжению цепи – ее рост прекращается. Подобный внутримолекулярный обрыв на ферроценильном катионе объясняет и наблюдаемое в эксперименте падение скорости полимеризации и молекулярной массы ПВП при увеличении количества взятого в реакцию Фцена – количество обрывов при этом, естественно, возрастает.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кириш Ю.Э. Поли-N-винилпирро- лидон и другие поли-N-виниламиды. Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука. 1998. С.47–48.
2. Карапутадзе Т.М., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И., Кириш Ю.Э. Радикальная полимеризация винилпирролидона в присутствии перекиси водорода в различных растворителях. // ВМС(Б). 1982. Т.24. №4. С. 305-309.
3. Kassab E.A., Marzouk M.I. and El-Hashash M. Substitued ferrocenes: Synthesis and correlation of their electronic spectra with structure. // J. Serb. Chem. Soc. 2002. V. 67 (8-9). P.593–603.

***N-VİNILPİRROLİDONUN FERROSEN/ $\text{H}_2\text{O}_2$  REDOKS HƏYƏCANLANDIRICI SİSTEMİNDƏ POLİMERLƏŞMƏSİ***

*I.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova*

*Ferrosen/ $\text{H}_2\text{O}_2$  oksidləşdirici-reduksiyaedici inisiatoru iştirakında poli-N-vinilpirrolidonun (PVP) sintezi aparılmışdır. İQ, PMR və  $^{13}\text{C}$  NMR-spektroskopik üsullarla və təcrübə yolla müəyyən edilmişdir ki, reaksiya sürəti PVP molekul kütləsi Fsen/ $\text{H}_2\text{O}_2$  mol nisbətindən asılıdır. Ferrosenin qatılığı  $10^{-5}$  mol %-dən aşağı olanda polimerləşmə baş vermir. Ferrosenin qatılığı  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  mol% olduqda reaksiya yük- sək sürətlə gedir və alınan PVP-nin molekul kütləsi yüksək olur. Ferrosenin qatılığı  $10^{-3}$  mol %-dən çox olduqda reaksiya sürətinin və PVP-nin molekul kütləsinin asılması ferrosen fragmentində baş verən molekul daxili qırılma hesabına baş verir.*

*Açar sözlər: N-vinilpirrolidonun polimerləşməsi, redoks- həyəcanlandırıcı sistemlər, radikal polimerləşmənin inisiatoru.*

***POLYMERIZATION OF N-VINYLPYRROLIDONE ON REDOX-INITIATING SYSTEM WITH FERROSEN/ $\text{H}_2\text{O}_2$***

*I.D.Akhmedov, N.Y.Melnikova*

*The synthesis of poly-N-vinylpyrrolidone (PVP) in a block on the initiating system of oxidation-reduction type with ferrocen/ $\text{H}_2\text{O}_2$  as its component has been realized. Through experimental way and using IR-, PMR-,  $^{13}\text{C}$  NMR-spectroscopy methods, it revealed that the velocity of the reaction and molecular mass of PVP are dependent on the amount of ferrocene involved on the stage of initiating: if concentration of ferrocene is less than  $10^{-5}$  mole% (according to monomer), no initiation occurs; if concentration of ferrocene is within the range of  $10^{-3}$  to  $10^{-5}$  mole% the reaction proceeds with high velocity with formation of PVP with high molecular mass; if concentration of ferrocene is more than  $10^{-3}$  mole%. The velocity of the reaction and molecular mass of PVP decreases due to the cessation of chain growth on the of ferrocene fragment undergoing the intermolecular break.*

*Keywords: polymerization of N-vinylpyrrolidone, redox-initiating systems, radical polymerization initiators.*

*Поступила в редакцию 28.12.2011*