

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА И *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА ИЛИ ИХ СМЕСИ С 2,2-ДИФЕНИЛ-1-ПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ

© 2020 г. Т. Г. Тюрина<sup>а,\*</sup>, О. М. Заречная<sup>а</sup>, В. В. Зайцева<sup>а</sup>, С. Ю. Зайцев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт физико-органической химии и углекислоты имени Л. М. Литвиненко,  
ул. Р. Люксембург 70, Донецк, 283114 Украина

<sup>б</sup>Федеральный научный центр животноводства «Всероссийский научно-исследовательский институт животноводства имени академика Л. К. Эрнста», Подольск, 142132 Россия

\*e-mail: t\_turina@mail.ru

Поступило в Редакцию 24 сентября 2019 г.

После доработки 24 сентября 2019 г.

Принято к печати 2 октября 2019 г.

Методом спектрофотометрии показано, что *N*-винилпирролидон и/или малеиновый ангидрид взаимодействуют с 2,2-дифенил-1-пикрилгидразилом в растворе. В рамках методов РМ6 и теории функционала плотности [B3LYP/6-31+G(d)] для газовой фазы оценены термодинамические характеристики наиболее вероятных реакций с участием указанных веществ. Предполагается, что стабильный радикал присоединяет молекулу мономера, образующийся новый радикал может участвовать в реакциях продолжения цепи. Наиболее вероятным путем обрыва является рекомбинация олигомерных радикалов.

**Ключевые слова:** *N*-винилпирролидон, малеиновый ангидрид, 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, спектрофотометрия, квантово-химические расчеты

DOI: 10.31857/S0044460X20050029

Синтез и свойства сополимеров малеинового ангидрида являются предметом исследования многих специалистов, поскольку благодаря свойственным этим полимерам биосовместимости, растворимости в воде, четко определенной структуре с чередованием звеньев сомономеров, они соответствуют требованиям фармакологии и медицины для носителей лекарственных препаратов и других биологически активных веществ [1, 2].

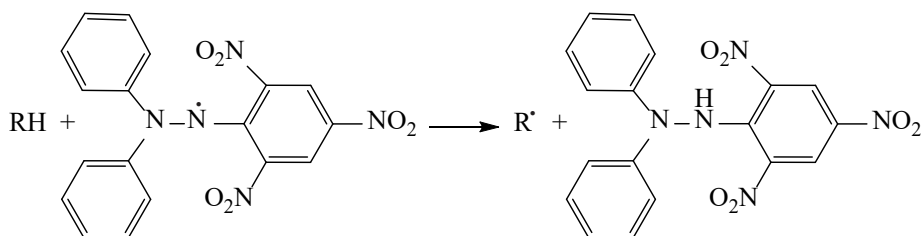
Среди пар малеиновый ангидрид–сомономер значительный теоретический интерес представляет взаимодействие  $\pi$ -акцептора (малеиновый ангидрид) с сильным электронодонором (*N*-винилпирролидоном,  $\pi$ – $p$ – $\pi$ -донор). Исследования, проведенные нами [3, 4], указывают на то, что в смеси *N*-винилпирролидон–малеиновый ангидрид протекают реакции, приводящие к появлению радикальных частиц. Наличие таких частиц обычно обнаруживают с помощью стабильных радика-

лов, например 2,2-дифенил-1-пикрилгидразила (DPPH<sup>•</sup>), за расходом которого легко проследить по изменению оптической плотности [5]. Кроме того, с помощью радикала DPPH<sup>•</sup> обнаруживают соединения, содержащие подвижный атом водорода, чаще всего природные фенолы [5–7], реакция DPPH<sup>•</sup> с подобными веществами (RH) протекает по механизму НАТ (hydrogen atom transfer) [7] (схема 1).

Целью данной работы являлось экспериментальное изучение расходования стабильного радикала DPPH<sup>•</sup> в присутствии малеинового ангидрида, *N*-винилпирролидона и их смесей и оценка активационных и термодинамических параметров возможных реакций в системах малеиновый ангидрид–DPPH<sup>•</sup> и *N*-винилпирролидон–DPPH<sup>•</sup>.

Чтобы получить доказательства образования радикальных продуктов в смеси *N*-винилпирролидона и малеинового ангидрида в отсутствие

Схема 1.



радикального инициатора или источника ионизирующего излучения, было проведено исследование растворов *N*-винилпирролидона, малеинового ангидрида и их смесей в присутствии стабильного радикала DPPH• методом спектрофотометрии. Обнаружено, что при смешивании растворов DPPH•, малеинового ангидрида и/или *N*-винилпирролидона в метилэтилкетоне поглощение раствора по полосе 520 нм ( $A^{520}$ ) уменьшается, причем с различной скоростью в начальный период и при последующей выдержке (рис. 1, 2).

Поглощение в видимой области характерно только для DPPH•, тогда как растворы других индивидуальных компонентов в диапазоне 360–800 нм прозрачны. Лишь в спектре малеинового ангидрида (рис. 1, 5) наблюдается полоса с максимумом при 336 нм и низким коэффициентом экстинкции ( $A^{336} = 0.54$  при [малеиновый ангидрид] = 1.2 моль/л;  $\epsilon = 0.46$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>). В растворе DPPH• и его смесях с каждым из мономеров об-

щий вид спектра и положение максимума полосы практически не изменяется:  $\lambda_{\max} = 520$  нм для DPPH• и его смеси с *N*-винилпирролидоном,  $\lambda_{\max} \sim 522$  нм – для смеси с малеиновым ангидридом (рис. 1, 1–3). Более того, в области 325–425 нм спектры смесей DPPH• с *N*-винилпирролидоном и малеиновым ангидридом (рис. 1, 4) и смеси *N*-винилпирролидона с малеиновым ангидридом (рис. 1, 6) подобны друг другу, однако отличаются от спектров DPPH• без добавок или с добавками только одного из мономеров. Наличие широкой полосы при 330–400 нм свидетельствует об образовании донорно-акцепторного комплекса между *N*-винилпирролидоном и малеиновым ангидридом и соответствует практике определения его константы равновесия по данным УФ спектроскопии в диапазоне длин волн 370–410 нм [8, 9].

В отсутствие добавок величина  $A^{520}$  раствора DPPH• в течение суток остается достаточно стабильной, хотя несколько снижается со временем,

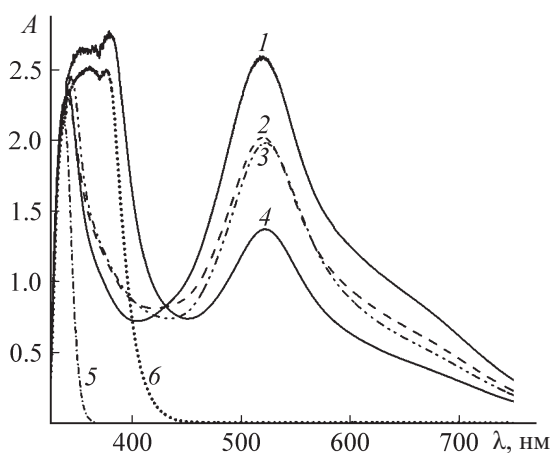


Рис. 1. Электронные спектры растворов, содержащих  $2.43 \times 10^{-4}$  моль/л DPPH• (1–4), а также по 1.2 моль/л *N*-винилпирролидона (2, 4, 6) и/или малеинового ангидрида (3–6). Растворитель – метилэтилкетон,  $l = 10$  мм, 25°C, выдержка – 34 мин.

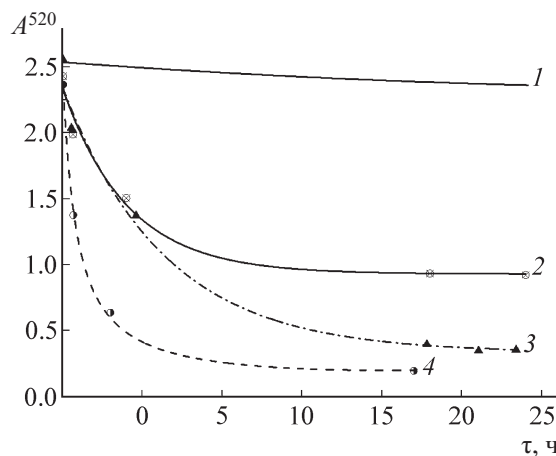
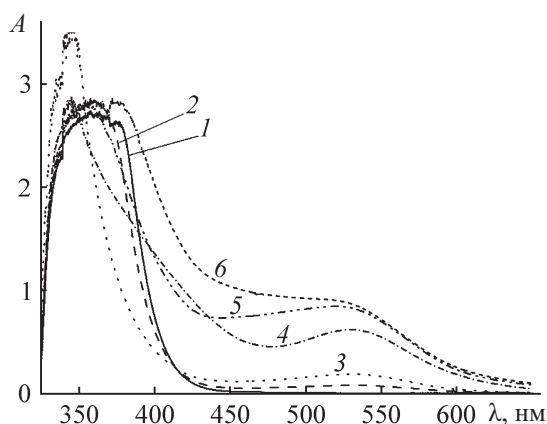


Рис. 2. Изменение во времени оптической плотности полосы 520 нм ( $A^{520}$ ) для растворов, содержащих  $2.43 \times 10^{-4}$  моль/л DPPH• (1) и его смеси с добавкой (1.2 моль/л) малеинового ангидрида (2), *N*-винилпирролидона (3), *N*-винилпирролидона и малеинового ангидрида (4). Растворитель – метилэтилкетон,  $l = 10$  мм, 25°C.



**Рис. 3.** Электронные спектры растворов смесей *N*-винилпирролидон–малеиновый ангидрид в метилэтилкетоне при выдержке в атмосфере воздуха (1–4) и аргона (5, 6). Концентрация мономеров, моль/л: 1–4 – по 1.2; 5, 6 – по 2.4; добавка DPPH•, моль/л: 4 –  $2.43 \cdot 10^{-4}$ , 6 –  $5.4 \cdot 10^{-4}$  (для записи спектров 5 и 6 смеси разбавлены в 5 раз). Время выдержки, ч: 1 – 0, 2 – 22, 3, 4 – 125, 5, 6 – 96; 25°C.

примерно на 6% от исходной величины в течение 24 ч (рис. 2, 1). Введение 1.2 моль/л *N*-винилпирролидона снижает указанную величину на ~21% за 38 мин, за 24 ч – на ~85% (рис. 2, 3). Достаточно большую активность проявляет в этом процессе и малеиновый ангидрид, однако в присутствии этого мономера скорость уменьшения величины  $A^{520}$  раствора после 5 ч выдержки резко снижается, а через ~15 ч она практически не изменяется, выходя на плато при достижении ~50% от исходной величины  $A^{520}$  (рис. 2, 2). Таким образом, в присутствии как *N*-винилпирролидона, так и малеинового ангидрида величина  $A^{520}$ , а значит, и концентрация радикалов DPPH•, существенно уменьшается со временем, причем изменение оптической плотности за первые ~4 ч в обоих случаях практически одинаково. Если же в раствор DPPH• вводить *N*-винилпирролидон и малеиновый ангидрид в соотношении 1:1, снижение  $A^{520}$  во времени происходит с гораздо большей скоростью, и через 5–7 ч выдержки полоса при 520 нм уже не наблюдается (рис. 2, 4). Существенное ускорение расходования радикалов DPPH• в этой смеси прямо указывает на образование в ней радикальных частиц, что было показано ранее квантово-химическими расчетами [4].

На ход процессов в изучаемых смесях может оказывать влияние кислород воздуха, как было

показано на примере полимеризации малеинового ангидрида [10]. Для того чтобы выявить это влияние в изучаемых системах, был проведен ряд экспериментов в атмосфере инертного газа. На рис. 3 показаны электронные спектры растворов *N*-винилпирролидона с малеиновым ангидридом в метилэтилкетоне после выдержки в атмосфере воздуха (спектры 1–4) и аргона (спектры 5, 6), в том числе в присутствии DPPH• (4, 6). В спектрах 1 и 2 смеси *N*-винилпирролидона с малеиновым ангидридом (рис. 3), записанных после приготовления и через 22 ч, как и в спектре 6 (рис. 1, выдержка 34 мин) имеется широкая интенсивная полоса в области от 340 до 380 нм. Она сужается и локализуется при 340 нм после выдержки в течение ~100 ч, вместе с тем появляется новая полоса при 530 нм (рис. 3, 3). Росту поглощения здесь способствует также удаление кислорода (рис. 3, 5): так, при продувке аргоном величина  $A^{530}$  возросла в 21.5 раз, хотя концентрация мономеров была увеличена только в 2 раза. Все эти факты указывают на то, что полоса при 530 нм относится к продуктам реакции.

При наличии в смеси *N*-винилпирролидона и малеинового ангидрида добавки DPPH• (рис. 3, 4) после длительной выдержки (125 ч) также видна отмеченная в спектре 3 интенсивная полоса при 340 нм, однако присущая DPPH• полоса с максимумом при 520 нм отсутствует, что свидетельствует о полном его расходе. В то же время в этом спектре, как и в спектре 3, также имеется полоса при 530 нм с той разницей, что за один и тот же промежуток времени (125 ч) интенсивность этой полосы в присутствии DPPH• в ~3 раза выше. Еще в большей степени ускорению процесса способствует удаление кислорода (в спектрах 5 и 6 величина  $A^{530}$  возрастает в 11 раз с учетом разбавления). Таким образом, именно в смеси мономеров и при наличии, и в отсутствие радикала DPPH•, протекают процессы образования новых соединений, вероятно, с несколькими сопряженными связями C=C–C=O, C=C–N, в том числе радикалов, по схеме, предложенной нами ранее [4]. Наблюдаемое увеличение скорости реакций в смеси *N*-винилпирролидона и малеинового ангидрида, продуцирующей радикальные частицы, при наличии DPPH• и удалении кислорода вполне закономерно.

**Таблица 1.** Величины параметров уравнения (4) в зависимости от наличия добавок малеинового ангидрида, *N*-винилпирролидона или их смеси ( $[DPPH^\bullet] = 2.43 \times 10^{-4}$  моль/л) для периода 0–35 мин

Константа	Вещество (концентрация, моль/л)				
	малеиновый ангидрид (1.2)	<i>N</i> -винилпирролидон (1.2)	малеиновый ангидрид– <i>N</i> -винилпирролидон		
			(по 1.2)	(по 1.0)	(по 0.6)
$A_{\text{кон}} (y_0)$	1.80±0.03	1.92±0.01	1.108±0.005	1.157±0.008	1.35±0.02
$A_1$	0.025±0.005	0.13±0.02	0.278±0.005	0.33±0.01	1.1±0.8
$k_1 \times 10^2, \text{c}^{-1}$	0.7±0.3	1.5±0.3	0.67±0.02	0.78±0.04	2.0±0.6
$A_2$	0.51±0.02	0.593±0.007	1.217±0.002	1.129±0.005	0.98±0.01
$k_2 \times 10^4, \text{c}^{-1}$	4.3±0.4	8.0±0.4	6.05±0.06	5.55±0.09	4.3±0.1
$R^2$	0.9994	0.9989	0.99997	0.9999	0.9996

Однако в системах, содержащих кроме DPPH<sup>•</sup> только один из мономеров, процесс расходования этого радикала не может протекать таким же образом. Чтобы составить представление о механизме процесса, прежде всего, был проведен анализ экспериментально полученных кинетических результатов. Поскольку уменьшение поглощения для данной системы равносильно расходованию радикалов DPPH<sup>•</sup>, причем  $[DPPH^\bullet]_0 \ll [\text{малеиновый ангидрид}]_0$  ( $[N\text{-винилпирролидон}]_0$ ), изменение оптической плотности раствора во времени рассматривали в рамках кинетики реакции первого порядка относительно радикала DPPH<sup>•</sup>. Отметим, что такой порядок был установлен для реакций отрыва атома Н от фенольных соединений (механизм НАТ) в ряде работ [7, 11–13].

На правомерность такого подхода указывает то, что полученные в данной работе массивы данных *A*– $\tau$  описываются экспоненциальным уравнением (1) или в логарифмической форме (2).

$$A = a + be^{-ct}, \quad (1)$$

$$R^2 = 0.991 - 0.998, \quad (1)$$

$$\ln(A - a) = \ln b + ct \equiv \ln(A - a) / b = ct. \quad (2)$$

Коэффициенты уравнения (2) соответствуют величине поглощения в различные моменты реакции:  $a = A_{\text{кон}}$  для анализируемого периода времени  $\tau$ ,  $a + b = A_0$  при  $\tau = 0$ , откуда  $b = A_0 - A_{\text{кон}}$ , эта величина пропорциональна изменению концентрации DPPH<sup>•</sup> в ходе реакции за весь период  $\tau$ . Итак, выражение (2) тождественно уравнению, обычно применяемому для реакций псевдопервого порядка:  $\ln[(A_0 - A_{\text{кон}})/(A - A_{\text{кон}})] = k\tau$ , а коэффициент  $c$  равен  $k_{\text{эф}}$  – эффективной константе скорости реакции. Подобная обработка предложена также

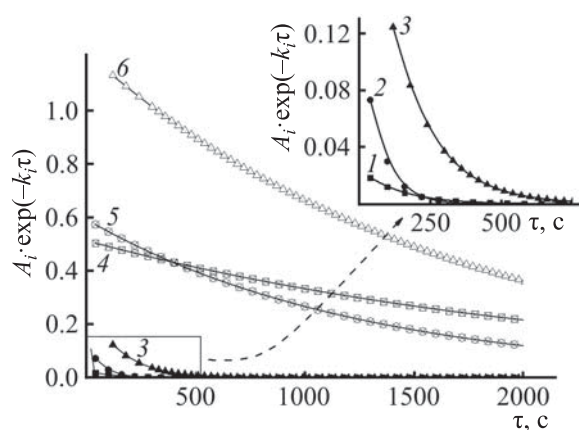
при анализе кинетических результатов взаимодействия DPPH<sup>•</sup> с полифенолами или растительными экстрактами [13–15]. В то же время сравнение теоретической и экспериментальной кривой показывает плохое соответствие в начальный период реакции (4–10 мин) и необходимость разбивать зависимость на несколько временных участков. Обработка массивов экспериментальных данных с применением экспоненциальных функций различных типов показала, что более полно все точки кривой *A*– $\tau$  за период 0–35 мин описываются экспоненциальным уравнением ExpDec2 (3), которое можно записать в виде (4).

$$y = A_1 \exp(-x / b_1) + A_2 \exp(-x / b_2) + y_0, \quad (3)$$

$$A = A_1 + A_1 \exp(-k_1 \tau) + A_2 \exp(-k_2 \tau). \quad (4)$$

Здесь  $A_{\text{кон}}$  – оптическая плотность раствора (520 нм) в момент времени, соответствующий концу указанного периода (~35 мин). Величины  $k_1$  и  $k_2$  здесь можно рассматривать как эффективные константы реакции псевдопервого порядка расходования радикала DPPH<sup>•</sup> в условиях избытка второго реагента. Найденные величины всех коэффициентов и констант из уравнения (4) приведены в табл. 1.

Применение подобных двухчленных уравнений было предложено при изучении реакции DPPH<sup>•</sup> с природными полифенолами [16, 17], однако константы трактовались авторами как характеризующие реакции фенольных гидроксильных групп с различной активностью, а коэффициенты при экспонентах  $\exp(-k_i \tau)$  – как вклад групп с большей и меньшей активностью. В данном случае подобная трактовка не имеет под собой оснований. Единственное возможное предположение: слагаемые  $A_i \cdot \exp(-k_i \tau)$  относятся к двум протекающим в си-



**Рис. 4.** Изменение величины слагаемых  $A_i \exp(-k_i \tau)$  в уравнении (4) во времени для растворов, содержащих малеиновый ангидрид (1, 4), *N*-винилпирролидон (2, 5) и их смесь (3, 6) в количестве 1.2 моль/л.  $i = 1$  (1–3), 2 (4–6).

стеме реакциям с участием радикала  $\text{DPPH}^\bullet$ . При этом величина  $A_i \exp(-k_i \tau)$  составляет от 4 (малеиновый ангидрид) до 12% (*N*-винилпирролидон) от  $\sum A_i \exp(-k_i \tau)$  при  $\tau = 30$  с и быстро снижается практически до 0 за 5–6 или 10–12 мин в растворах с добавками малеинового ангидрида, *N*-винилпирролидона или их смеси (рис. 4).

Более того, по реакции с константой  $k_1$  расходуется 0.8, 2.9 или 5.3%  $\text{DPPH}^\bullet$  от его исходного количества в растворе, содержащем малеиновый ангидрид, *N*-винилпирролидон или их смесь соответственно. Это означает, что указанная реакция не только реализуется в весьма краткий начальный период, но и не вносит существенный вклад в общий процесс, хотя величина  $k_1$  превышает  $k_2$ . Для основной реакции, характеризующейся константой  $k_2$ , обнаруживается линейная зависимость величины  $k_2$  от содержания *N*-винилпирролидона (или малеинового ангидрида), которое пропорционально концентрации комплекса *N*-винилпирро-

лидон–малеиновый ангидрид, предположительно иницирующего процесс образования радикалов в смеси [4].

Анализ данных изменения  $A^{520}$  за период до 22–30 ч показал, что эти результаты описываются только уравнением (2), причем малое количество точек на кривых  $A-\tau$  (рис. 2) приводит к невысокой точности полученных параметров (табл. 2). Следует отметить, что величины  $k$  снижаются почти на порядок по сравнению с  $k_2$  (табл. 1). Кроме того, увеличение  $k$  с ростом концентрации *N*-винилпирролидона или малеинового ангидрида не вполне линейно, что может быть связано с низкой точностью определения этой величины для смеси с содержанием *N*-винилпирролидона и малеинового ангидрида 1 моль/л.

Выявленные факты указывают на сложный механизм процессов, протекающих в смесях изучаемых веществ с  $\text{DPPH}^\bullet$ . Прежде всего, в растворах, содержащих  $\text{DPPH}^\bullet$  и только один из мономеров (малеиновый ангидрид или *N*-винилпирролидон), радикалы  $\text{DPPH}^\bullet$  могут участвовать в наиболее распространенных элементарных реакциях свободных радикалов – отрыве атома Н от молекул мономеров и присоединении к их двойной связи. В лактамном цикле *N*-винилпирролидона, действительно, имеются лабильные атомы Н [4, 18], однако для малеинового ангидрида реакция отрыва представлялась неожиданной. Ранее сообщалось о возможности прямого отрыва атома Н от двойной связи малеимида [19], однако при этом его молекула была предварительно фотосенсибилизирована.

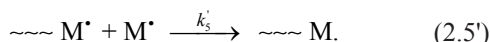
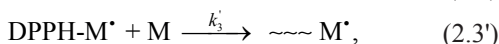
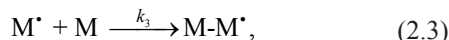
Кроме того, при взаимодействии виниловых мономеров с  $\text{DPPH}^\bullet$ , кроме обрыва цепи, возможно также дополнительное ее зарождение, на что может расходоваться около 10% исходного количества этого радикала [6]. Поэтому не исключено, что

**Таблица 2.** Величины параметров уравнения (2) в зависимости от наличия добавок малеинового ангидрида, *N*-винилпирролидона или их смеси ( $[\text{DPPH}^\bullet] = 2.43 \times 10^{-4}$  моль/л) для периода 0.6–30 ч

Константа	Вещество (концентрация, моль/л)				
	малеиновый ангидрид (1.2)	<i>N</i> -винилпирролидон (1.2)	малеиновый ангидрид– <i>N</i> -винилпирролидон		
			(по 1.2)	(по 1.0)	(по 0.6)
$A_{\text{кон}} (y_0)$	0.923±0.001	0.31±0.02	0.21±0.02	0.13±0.04	0.21±0.04
$A$	1.197±0.003	1.87±0.04	1.56±0.05	1.5±0.6	1.7±0.1
$k \times 10^4, \text{c}^{-1}$	0.490±0.003	0.35±0.02	1.19±0.08	0.6±0.2	0.7±0.1
$R^2$	0.99999	0.9983	0.9976	0.89	0.995



Схема 2.



DPPH<sup>•</sup> способен инициировать полимеризацию малеинового ангидрида в отсутствие радикального инициатора, однако обычно этот процесс проводят в намного более жестких условиях (75°C, в массе, 0.14–0.49 моль/л пероксида бензоила [20]).

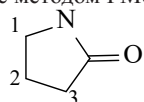
Авторы [10] считали целесообразным включение реакций с участием кислорода в общую схему полимеризации, в частности метилметакрилата в присутствии DPPH<sup>•</sup> под действием УФ облучения, однако в работах [21, 22] выявлено, что DPPH<sup>•</sup> не является хорошей ловушкой активных кислородсодержащих частиц. В рассматриваемом нами случае отсутствие воздействия света и радикальных инициаторов в системе позволяет исключить возможность реакции с кислородом и образования пероксирадикалов, по крайней мере, в течение первых часов реакции. В дальнейшем наличие поглощения при 530–540 нм не исключает образования в системе 2-(4-гидроксифенил)-2-фенил-1-пиррилгидразина (304, 424 и 556 нм в бензоле [21]).

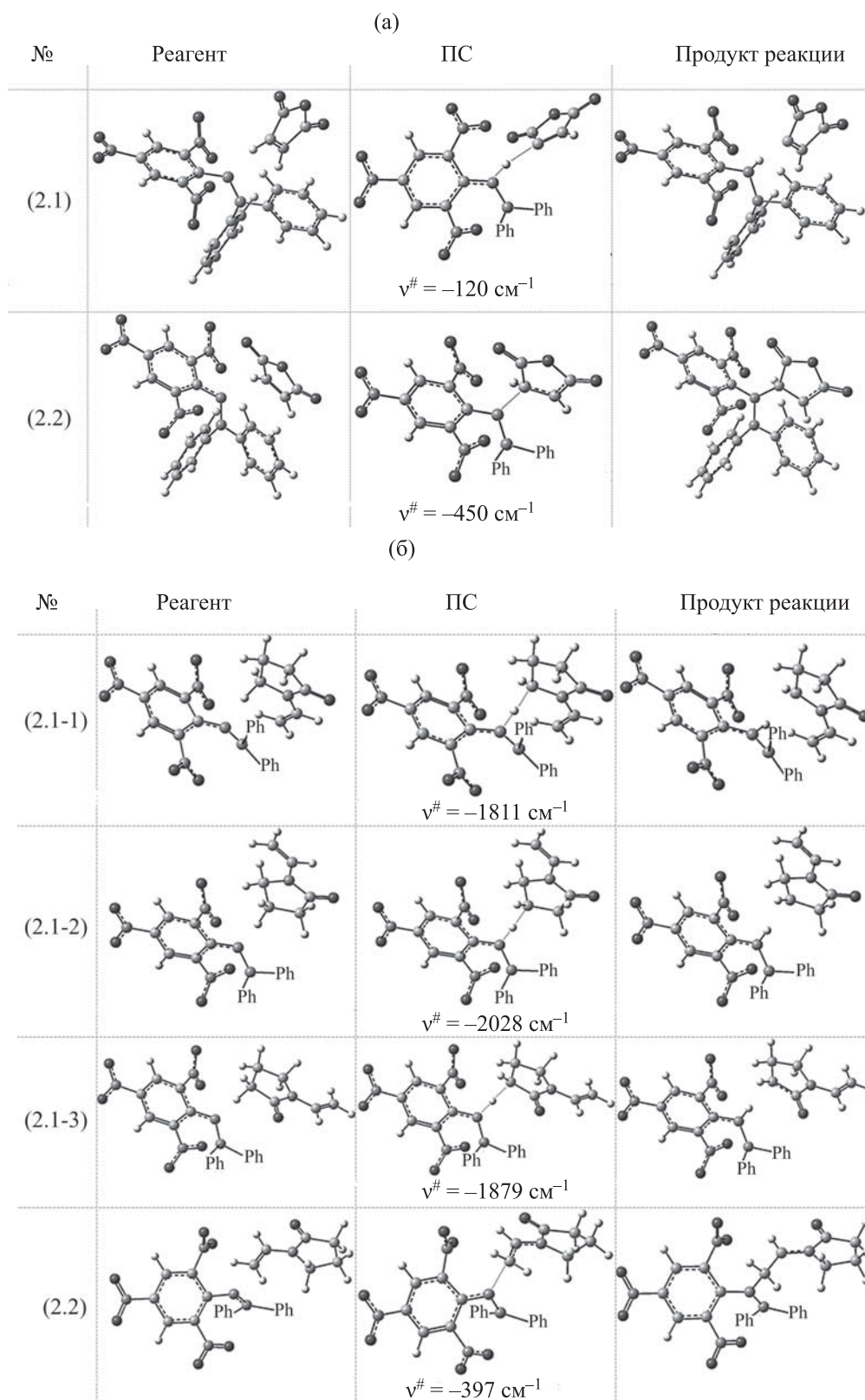
При наличии в системе радикалов DPPH<sup>•</sup> и мономера следует ожидать протекания реакций

Таблица 3. Активационные (<sup>#</sup>) и термодинамические параметры реакций, рассчитанные методами B3LYP/6-31+G(d) и PM6<sup>a</sup>

№	Реакция	$\Delta G^\#,$ кДж/моль	$\Delta H^\#,$ кДж/моль	$\Delta S^\#,$ Дж/(моль·К)	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/(моль·К)
Реакции с участием малеинового ангидрида							
1	DPPH <sup>•</sup> + M → DPPH-H + M <sup>•</sup>	220.2 (243.8)	169.2 (196.4)	-171.0 (-157.8)	177.4 (168.4)	179.0 (168.1)	5.5 (-0.9)
2	DPPH <sup>•</sup> + M → DPPH-M <sup>•</sup>	189.0 (121.8)	132.0 (61.9)	-191.2 (-201.1)	164.3 (85.7)	104.9 (25.2)	-199.3 (-202.9)
3	M <sup>•</sup> + M → M-M <sup>•</sup>	43.8	2.65	-138.0	-126.6	-177.9	-172.2
3'	DPPH-M <sup>•</sup> + M → DPPH-M-M <sup>•</sup>	(547.0)	(482.5)	(-216.5)	(-201.6)	(-105.8)	(-201.6)
4	DPPH <sup>•</sup> + M <sup>•</sup> → DPPH-M	-	-	-	-199.0	-257.7	-196.7
5	M <sup>•</sup> + M <sup>•</sup> → M-M	-	-	-	-466.3	-524.6	-195.7
Реакции с участием N-винилпирролидона <sup>b</sup>							
1-1	DPPH <sup>•</sup> + M → DPPH-H + M <sub>1</sub> <sup>•</sup>	181.6 (144.6)	125.3 (83.5)	-188.9 (-205.0)	67.0 (0.6)	69.8 (-1.05)	9.6 (-5.5)
1-2	DPPH <sup>•</sup> + M → DPPH-H + M <sub>2</sub> <sup>•</sup>	202.6	154.8	-160.2	83.4	86.5	10.6
1-3	DPPH <sup>•</sup> + M → DPPH-H + M <sub>3</sub> <sup>•</sup>	188.2 (191.5)	137.0 (134.9)	-188.9 (-190.7)	62.8 (45.6)	65.5 (43.8)	8.8 (-5.7)
2	DPPH <sup>•</sup> + M → DPPH-M <sup>•</sup>	177.1	121.9	-185.1	146.8	90.3	-189.7
3	M <sub>2</sub> <sup>•</sup> + M → M-M <sup>•</sup>	76.2	24.8	-172.1	-1.4	-52.9	-172.7
3'	DPPH-M <sup>•</sup> + M → DPPH-M-M <sup>•</sup>	(93.1)	(41.9)	(-171.5)	(-5.6)	(-70.1)	(-216.2)
4-1	DPPH <sup>•</sup> + M <sub>1</sub> <sup>•</sup> → DPPH-M <sub>1</sub>	-	-	-	-9.3	-81.0	-240.8
4-2	DPPH <sup>•</sup> + M <sub>3</sub> <sup>•</sup> → DPPH-M <sub>3</sub>	-	-	-	-17.6	-84.8	-225.6
5-1	M <sub>1</sub> <sup>•</sup> + M <sub>i</sub> <sup>•</sup> → M <sub>1</sub> -M <sub>i</sub>	-	-	-	-175.3÷- 240.4	-242.8÷-302.8	-226.0÷- -209.1
5-2	M <sub>i</sub> <sup>•</sup> + M <sub>j</sub> <sup>•</sup> → M <sub>i</sub> -M <sub>j</sub>	-	-	-	-199.8÷- 222.8	-2629÷-285.6	-211.7÷- -210.5

<sup>a</sup> В скобках указаны значения, рассчитанные методом PM6. <sup>b</sup> Индексы *i, j* = 1, 2, 3 указывают на положение радикального центра в лактамном цикле N-винилпирролидона





**Рис. 5.** Оптимизированные структуры исходных соединений, переходного состояния (ПС) и продуктов реакций (2.1)–(2.2) с участием малеинового ангидрида (а) и *N*-винилпирролидона (б). Указана мнимая частота колебания в седловых точках  $\nu^\ddagger$ ; фенильные фрагменты радикала DPPH•, затрудняющие визуализацию реакционного центра, обозначены как Ph.

между ними с образованием нерадикальных продуктов присоединения, предположительно имеющих низкое поглощение при  $\lambda = 520\text{--}540$  нм [13, 23]. Тогда взаимодействие DPPH• с мономером М (малеиновым ангидридом или *N*-винилпирролидоном) можно представить схемой 2. В схему 2 не включена реакция между радикалами DPPH-М• и DPPH•, так как это взаимодействие невозможно по стерическим причинам.

С целью выявления наиболее вероятного механизма процесса было проведено квантово-химическое моделирование фрагментов поверхности потенциальной энергии для реакций (2.1)–(2.5). Оптимизированные структуры реагентов, переходных состояний и продуктов, образующихся в реакциях (2.1) и (2.2), представлены на рис. 5. Активационные и термодинамические параметры реакций расщепления радикала DPPH• (2.1) и (2.2), роста цепи (2.3) и возможных элементарных актов с участием радикалов М• – безактивационных экзотермичных реакций рекомбинации как с DPPH•, так и друг с другом [реакции (2.4), (2.5)], – даны в табл. 3.

Свободная энергия Гиббса является функцией состояния системы, включающей влияние как энтальпийных, так и энтропийных факторов на направленность реакций и устойчивость продуктов, поэтому мы в основном исходили из оценок этой расчетной характеристики. Результаты моделирования показывают, что все элементарные реакции DPPH• как с малеиновым ангидридом, так и с *N*-винилпирролидоном характеризуются достаточно высокими барьерами активации, давая в результате термодинамически нестабильные продукты. В целом, реакции радикала DPPH• (2.1) и (2.2) из-за стерического экранирования радикального центра характеризуются значительным энтропийным вкладом в барьеры свободной энергии  $\Delta G^\ddagger$ : величина  $-T\Delta S^\ddagger$  составляет 25–30% (табл. 3). Полученные величины  $\Delta G^\ddagger$  и  $\Delta G$  реакций (2.1) и (2.2) указывают на эндотермичность процесса взаимодействия DPPH• с мономером и необходимость нагрева для его протекания, хотя в эксперименте оно осуществлялось при 25°C. Необходимую экзотермичность может дать рекомбинация радикалов DPPH• и мономера или двух радикалов мономеров [реакции (2.4) и (2.5), табл. 3].

Процесс отрыва атома Н от цикла *N*-винилпирролидона требует существенно меньших затрат энергии, чем для малеинового ангидрида, причем величины термодинамических параметров для отрыва из положения рядом с атомом азота или группой С=О практически совпадают. Этот результат вполне соответствует представлению о лабильности атомов Н в лактамном цикле *N*-винилпирролидона [4, 18]. В то же время рекомбинация радикалов *N*-винилпирролидона дает гораздо меньший экзотермический эффект по сравнению с малеиновым ангидридом, что может быть связано с определенными стерическими затруднениями при подходе двух пятичленных циклов.

Из двух путей реакции малеинового ангидрида (или *N*-винилпирролидона) с DPPH• более оптимальным и кинетически, и термодинамически, представляется присоединение (2.2). Действительно, рассмотрим соотношение констант скорости этих реакций  $k_1/k_2$ , которое можно записать, с учетом общего выражения для константы скорости реакции согласно теории активированного комплекса, в виде уравнения (5).

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) \approx \frac{\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger}{RT}. \quad (5)$$

Используя величины соответствующих активационных параметров (табл. 3), получим соотношение  $k_1/k_2$ , равное  $\sim 3.4 \times 10^{-6}$  для реакций DPPH• с малеиновым ангидридом или  $0.16\text{--}3.4 \times 10^{-5}$  для реакций с *N*-винилпирролидоном в зависимости от места отрыва атома Н. Естественно, такое определение соотношения носит ориентировочный характер, тем не менее, оно позволяет утверждать, что в обоих случаях расщепление DPPH• должно протекать преимущественно по реакции (2.2).

Реакции (2.4) и (2.5) являются безактивационными, однако сопоставление величин  $\Delta G$  для них показывает, что обрыв должен протекать фактически только за счет рекомбинации радикалов мономеров или олигомерных радикалов, заканчивающихся звеном мономера.

При использовании данной схемы расщепление радикала DPPH• протекает по реакции (2.2) и его скорость должна быть пропорциональна концентрации мономера. Такое предположение действительно хорошо соответствует результатам, полученным для смеси *N*-винилпирролидо-



на и малеинового ангидрида в начальный период (~35 мин) и удовлетворительно – данным  $k$  для времени процесса до 30 ч. Снижение скорости при увеличении времени выдержки (рис. 2, табл. 2) может быть связано с увеличением вклада реакций роста и изменением вязкостных параметров смеси.

Данные табл. 3 показывают, что между результатами расчетов параметров реакции с применением методов РМ6 и DFT наблюдается закономерное отличие в абсолютных значениях  $\Delta S$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta G$ , однако в ряду реакций с участием *N*-винилпирролидона и его радикалов наблюдается удовлетворительное совпадение по активационным параметрам, а в ряду реакций с участием малеинового ангидрида и его радикала – как по активационным параметрам, так и по термодинамическим. Для величин  $\Delta S$  и  $\Delta H$  реакций с участием *N*-винилпирролидона ( $M^\bullet$ ), рассчитанных методом РМ6, по сравнению с методом DFT наблюдается занижение значений, вплоть до инверсии знаков для некоторых реакций ( $DPPH^\bullet + M \rightarrow DPPH-H + M_i^\bullet$ ,  $DPPH^\bullet + M_1^\bullet$ ) и, как следствие, худшей согласованности величин  $\Delta G$  между полуэмпирическими и DFT-расчетами. Несмотря на эти результаты, считаем, что активационные параметры, полученные методом РМ6, вполне пригодны для сравнительной оценки в ряду исследуемых реакций при отсутствии результатов расчета методами более высокого уровня.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*N*-Винилпирролидон (Merck) предварительно сушили гидроксидом калия и дважды перегоняли в вакууме, отбирая фракцию с т. кип.  $91 \pm 0.05^\circ\text{C}$  (6 мм рт. ст.). Малеиновый ангидрид очищали двойной возгонкой (т. пл.  $53^\circ\text{C}$ ). 2,2-Дифенил-1-пикрилгидразил (DPPH) (95%, Sigma) использовали без дополнительной очистки. Метилэтилкетон марки ОСЧ (Merck) использовали также без дополнительной очистки.

Электронные спектры растворов  $DPPH^\bullet$  и его смесей с добавками малеинового ангидрида и *N*-винилпирролидона в метилэтилкетоне регистрировали при 298 К с помощью спектрофотометров Specord UV-VIS и UV-1801S (A&E Lab, Китай) в области 300–750 нм, применяя кварцевые кюветы с толщиной слоя 10 мм. В ходе выдержки различной продолжительности растворы предохраняли от воздействия света.

Квантово-химические расчеты в рамках полуэмпирического метода РМ6 проводили с использованием программы MORAC2012 [24], полученные геометрические характеристики основных стационарных точек использовали в качестве начального приближения для уточненных расчетов в рамках теории функционала плотности DFT. Геометрию структур реагентов и продуктов реакций оптимизировали по всем независимым переменным (условие сходимости по энергии –  $10^{-6}$  а.е.) и без каких-либо ограничений по симметрии: на уровне B3LYP/6-31+G(d) – для систем с закрытыми оболочками и UB3LYP/6-31+G(d) – для систем с открытыми оболочками. В последнем случае контролировали ожидаемые значения оператора квадрата полного спинового момента  $\langle S^2 \rangle$ : они составили во всех случаях не более 0.77, что свидетельствует о незначительном (менее 3%) вкладе в волновую функцию состояний высокой мультиплетности, тогда загрязнение спина может быть признано не оказывающим существенного влияния на точность структур и энергий исследованных радикалов [25]. Для полученных стационарных точек был проведен гармонический колебательный анализ с целью тестирования на соответствие минимуму (мнимых частот не обнаружено), а также для расчета термодинамических характеристик.

Поиск седловых точек на поверхностях потенциальной энергии реакций предварительно осуществляли на уровне UB3LYP/6-31G. Для проверки непрерывной связи рассчитанных седловых точек с локальными минимумами реагентов и продуктов выполняли расчет внутренней координаты реакции (IRC) в масс-взвешенных декартовых координатах с шагом 0.2 бор-а.е.м.<sup>1/2</sup>. Полученные структуры использовали в качестве начального приближения для локализации переходных состояний на уровне UB3LYP/6-31+G(d), с дальнейшим решением колебательной задачи; для каждого из переходных состояний найдена единственная отрицательная частота. Все результаты получены с помощью программы Gamess [26] и относятся к основному состоянию и стандартным условиям ( $T = 298$  К,  $p = 1$  атм) в приближении идеального газа. При определении активационных и термодинамических параметров реакций относительные энергии корректировали учетом энергий нулевых колебаний и термических поправок.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Л.И. Опейде за любезно предоставленные данные по изменению оптической плотности ( $A^{520}$ ) в растворах смесей малеинового ангидрида и ДРРН<sup>•</sup> во времени.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamada H., Tsutsumi Y., Yoshioka Y., Yamamoto Y., Kodaira H., Tsunoda S., Okamoto T., Mukai Y., Shibata H., Nakagawa S., Mayumi T. // *Clin. Cancer Res.* 2004. Vol. 10. N 7. P. 2545. doi 10.1158/1078-0432.CCR-03-0544
2. Popescu I., Suflet D.M., Pelin I.M., Chițanu G.C. // *Rev. Roum. Chim.* 2011. Vol. 56. N 3. P. 173.
3. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. // *ЖОрХ.* 2015. Т. 51. № 8. С. 1093; Zaitseva V.V., Tyurina T.G., Zaitsev S.Yu. // *Russ. J. Org. Chem.* 2015. Vol. 51. N 8. P. 1071. doi 10.1134/S1070428015080035
4. Тюрина Т.Г., Заречная О.М., Зайцева В.В., Зайцев С.Ю. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 3. С. 485; Tyurina T.G., Zarechnaya O.M., Zaitseva V.V., Zaitsev S.Yu. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 3. P. 489. doi 10.1134/S1070363217030197
5. Molyneux P. // *Songklanakarin J. Sci. Technol.* 2004. Vol. 26. N 2. P. 211.
6. Розанцев Э.Г., Гольдфейн М.Д., Трубников А.В. // *Усп. хим.* 1986. Т. 55. Вып. 11. С. 1881; Rozantsev E.G., Gol'dfein M.D., Trubnikov A.V. // *Russ. Chem. Rev.* 1986. Vol. 55. N 11. P. 1070. doi 10.1070/RC1986v055n11ABEH003242
7. Litwinienko G., Ingold K.U. // *J. Org. Chem.* 2004. Vol. 69. N 18. P. 5888. doi 10.1021/jo049254j
8. Fehérvári F., Azori M., Földes-Berezsnich T., Tudós F. // *Polymer Bull.* 1987. Vol. 18. P. 225. doi 10.1007/BF00255114
9. Hu Z., Zhang Z. // *Macromolecules.* 2006. Vol. 39. P. 1384. doi 10.1021/ma051997z.
10. Osugi J., Sasaki M. // *Rev. Phys. Chem. Japan.* 1964. Vol. 34. N 2. P. 65.
11. Hogg J.S., Lohmann D.H., Russel K.E. // *Can. J. Chem.* 1961. Vol. 39. P. 1588. doi 10.1139/v61-202
12. Goupy P., Dufour C., Loonis M., Dangles O. // *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51. N 3. P. 615. doi 10.1021/jf0259381
13. Momen Heravi M., Haghi B., Morsali A., Ardalan P., Ardalan T. // *J. Chem. Health Risks.* 2012. Vol. 2. N 2. P. 43. doi 10.22034/jchr.2012.543994
14. Foti M.C., Daquino C., Geraci C. // *J. Org. Chem.* 2004. Vol. 69. N 7. P. 2309. doi 10.1021/jo035758q
15. Chat O.A., Najar M.H., Dar A.A. // *Colloids Surf. (A).* 2013. Vol. 436. P. 343. doi 10.1016/j.colsurfa.2013.06.035
16. Bernardi A.P.M., López-Alarcón C., Aspee A., Rech S., Von Poser G.L., Bride R., Lissp E. // *J. Chil. Chem. Soc.* 2007. Vol. 52. N 4. P. 1326. doi 10.4067/S0717-97072007000400013
17. Moț A.C., Silaghi-Dumitrescu R., Sârbu C. // *J. Food Compost. Anal.* 2011. Vol. 24. N 4–5. P. 516. doi 10.1016/j.jfca.2010.11.006
18. Fehine G.J.M., Barros J.A.G., Catalani L.H. // *Polymer.* 2004. Vol. 45. P. 4705. doi 10.1016/j.polymer.2004.05.006
19. Ng L.-T., Swami S., Jönsson S. // *Radiat. Phys. Chem.* 2004. Vol. 69. P. 321. doi 10.1016/S0969-806X(03)00476-6
20. Joshi R. // *Macromol. Chem.* 1962. Vol. 53. P. 33. doi 10.1002/macp.1962.020530105
21. Hristea E.N., Hillebrand M., Caproiu M.T., Caldararu H., Constantinescu T., Balaban A.T. // *Arkivoc.* 2002. P. 123. doi 10.3998/ark.5550190.0003.213
22. Ionita P. // *Chem. Pap.* 2005. Vol. 59. N 1. P. 11.
23. Hristea E.N., Caproiu M.T., Pencu G., Hillebrand M., Constantinescu T., Balaban A.T. // *Int. J. Mol. Sci.* 2006. Vol. 7. N 5. P. 130. doi 10.3390/i7050130
24. Stewart J.J.P. MOPAC2012, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.
25. Young D. *Computational chemistry: a practical guide for applying techniques to real world problems.* New York: Wiley, 2001. P. 227.
26. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // *J. Comput. Chem.* 1993. Vol. 14. N 11. P. 1347. doi 10.1002/jcc.540141112

## Interaction of Maleic Anhydride and *N*-Vinylpyrrolidone or Mixtures Thereof with 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl

T. G. Tyurina<sup>a,\*</sup>, O. M. Zarechnaya<sup>a</sup>, V. V. Zaitseva<sup>a</sup>, and S. Yu. Zaitsev<sup>b</sup>

<sup>a</sup> L.M. Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry, Donetsk, 83114 Ukraine

<sup>b</sup> L.K. Ernst Federal Science Center for Animal Husbandry, Podolsk, 142132 Russia

\*e-mail: t\_turina@mail.ru

Received September 24, 2019; revised September 24, 2019; accepted October 2, 2019

By spectrophotometry there was showed that *N*-vinylpyrrolidone and/or maleic anhydride interacted with 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical in solution. In the framework of the such methods as PM6 and density functional theory at the B3LYP/ 6-31+G(d) level for the gas phase, the thermochemical characteristics of the most probable reactions involving the above substances were estimated. It is assumed that the stable radical attaches to the monomer molecule, the resulting new radical can participate in chain extension reactions. The most likely termination is the recombination of oligomeric radicals.

**Keywords:** *N*-vinylpyrrolidone, maleic anhydride, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, spectrophotometry, B3LYP/6-31+G(d) calculation