

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.745

**РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *N*-ЗАМЕЩЕННЫХ 2-АЗАНОРБОРНЕНОВ-5 С *N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ**

© 2020 г. М. Н. Горбунова<sup>а,\*</sup>, И. А. Борисова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук  
614013 Пермь, ул. Королева, 3, Россия

\*e-mail: mngorb@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.06.2019 г.

После доработки 19.07.2019 г.

Принята к публикации 30.08.2019 г.

Изучена радикальная сополимеризация *N*-метил-2-азанорборнена-5, *N*-бензил-2-азанорборнена-5, *N*-аллил-2-азанорборнена-5 и *N*-(2-азанорборнен-5-ен)метилацетата с *N*-винилпирролидоном в массе в присутствии инициатора ДАК. Показано, что сополимеризация протекает с образованием статистических сополимеров, обогащенных звеньями *N*-винилпирролидона. Выяснено, что скорость реакции сополимеризации понижается с увеличением доли азанорборнена в исходной мономерной смеси. Методом спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>С установлено, что сополимеризация азанорборненов с *N*-винилпирролидоном протекает по двойной связи норборненового кольца. Аллильная группа *N*-аллил-2-азанорборнена-5 не участвует в сополимеризации как при эквимольном соотношении мономеров, так и при двойном избытке *N*-винилпирролидона.

DOI: 10.31857/S2308113920010027

2-Азабицикло[2.2.1]гептаны и 2-азабицикло[2.2.1]гептены представляют большой интерес в качестве эффективных лекарственных препаратов или биологически активных агентов [1–9]. Производные этих препаратов проявляют высокую селективную активность к различным подвидам никотиновых ацетилхолиновых рецепторов [4, 5, 7], их используют в производстве карбоциклических нуклеозидов, применяемых в качестве противовирусных препаратов [1, 6], для синтеза аналогов алкалоида эпibatидина [3, 8, 9]. На основе 2-азанорборненового каркаса синтезируют бициклические аналоги аминокислот для исследования структуры белка [10, 11]. Производные 2-азанорборнена также используют для синтеза хиральных пятичленных циклических структур, выступающих потенциальными биомиметиками [12].

Азанорборнены, являющиеся напряженными олефинами, могут полимеризоваться как с раскрытием цикла – метатезисная полимеризация, так и с раскрытием связи С=С с образованием насыщенных структур – аддитивная полимеризация:

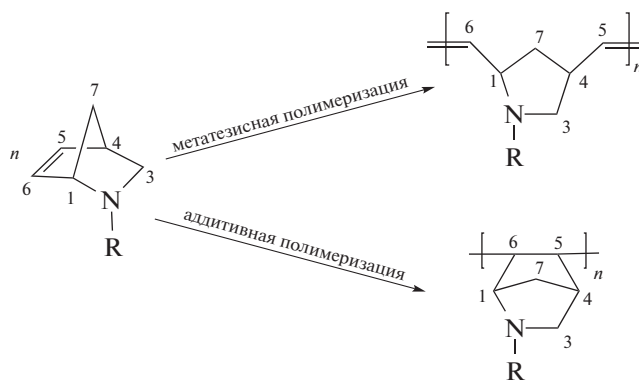


Схема 1.

Основная часть публикаций посвящена метатезисной полимеризации азанорборненов [13–15]. Однако полимеризация азанорборненов с раскрытием связи С=С с образованием бициклических звеньев в основной цепи привлекает внимание в плане создания нового класса карбоцепных полимеров.

Ранее демонстрировалось [16], что в реакцию гомополимеризации в присутствии радикальных инициаторов (ДАК, перекись бензоила) синтезированные азанорборнены практически не вступают. В работе [17] показана принципиальная возможность синтеза сополимера *N*-аллил-2-азанорборнена-5 с *N*-винилпирролидоном.

В последнее время в связи с широким применением *N*-винилпирролидона в медицине и биотехнологии исследования в области его использования вызывают интерес. Данных о радикальной сополимеризации *N*-метил-2-азанорборнена-5, *N*-бензил-2-азанорборнена-5 и *N*-(2-азанорборнен-5-ен)метилацетата с *N*-винилпирролидоном в литературе не имеется. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение радикальной сополимеризации указанных азанорборненов с винилпирролидоном, исследование состава, структуры и свойств получаемых сополимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Азанорборнены получали по методике, описанной в работе [18]. Для полимеризации использовали следующие фракции: *N*-метил-2-азанорборнена-5 (МАН) – температура кипения  $T_{\text{кип}} = 40\text{--}41$  град/15 мм рт.ст.,  $n_D^{25} = 1.4726$ ; *N*-бензил-2-азанорборнена-5 (БАН) –  $T_{\text{кип}} = 99\text{--}102$  град/0.5 мм рт.ст.,  $n_D^{20} = 1.5489$ ; *N*-аллил-2-азанорборнена-5 (ААН) –  $T_{\text{кип}} = 51\text{--}53$  град/1 мм рт.ст.,  $n_D^{20} = 1.4880$ ; *N*-(2-азанорборнен-5-ен)метилацетата (МААН) –  $T_{\text{кип}} = 80\text{--}82$  град/1.5 мм рт.ст.,  $n_D^{20} = 1.4830$ . Чистоту контролировали элементарным анализом и методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Основные спектральные характеристики азанорборненов приведены в табл. 1.

Винилпирролидон фирмы “Lancaster” квалификации х.ч. сушили над КОН и очищали перегонкой в вакууме. Для сополимеризации использовали фракцию с температурой кипения 65 град/1.5 мм рт.ст.,  $d_4^{20} = 1.0450$ ,  $n_D^{20} = 1.5117$ .

ДАК трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, температура плавления  $T_{\text{пл}}$  составляла 103°C, с разложением.

Растворители и другие стандартные реактивы после очистки общепринятыми методами [19] по своим характеристикам соответствовали литературным данным.

Сополимеризацию азанорборненов с винилпирролидоном осуществляли в массе в вакууме в

присутствии ДАК. Кинетику процесса изучали гравиметрическим методом [20]. При достижении нужной степени конверсии полимеризацию прерывали охлаждением и последующим осаждением диэтиловым эфиром. Осажденный сополимер отделяли из смеси центрифугированием. Скорость  $V_0$  рассчитывали по начальным участкам кинетических кривых до степени конверсии  $\leq 10\%$ .

Сополимеры очищали двукратным переосаждением в диэтиловый эфир из раствора в метаноле и сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементарного анализа. В случае сополимеров МАН с винилпирролидоном в связи с одинаковым содержанием азота в мономерах состав сополимера определяли методом ЯМР-спектроскопии.

Элементарный анализ выполняли на элементарном анализаторе Leco CHNS-9321P (Нидерланды). Навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находился в диапазоне от 0.05 до 0.29%.

Эффективные константы сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  рассчитывали методами Майо–Льюиса, Файнемана–Росса и Келена–Тюдеша [21–23]. Характеристическую вязкость  $[\eta]$  (дл/г) определяли с помощью вискозиметра Уббелюде. Молекулярную массу сополимеров, содержащих 10 мол. % азанорборнена, оценивали по уравнению Леви и Франка для поливинилпирролидона ( $[\eta] = 6.76 M^{0.55} \times 10^{-4}$ ) [24].

ИК-спектры сополимеров регистрировали на спектрометре “IFS 66/S Bruker” в виде пленок из хлороформа. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  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  $\text{CDCl}_3$  и  $\text{DMSO-d}_6$ ; внутренним стандартом служил тетраметилсилан.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*N*-замещенные 2-азанорборнены-5 были синтезированы по реакции Дильса–Альдера:

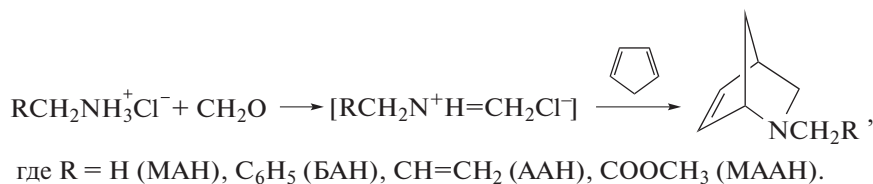
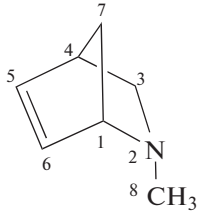
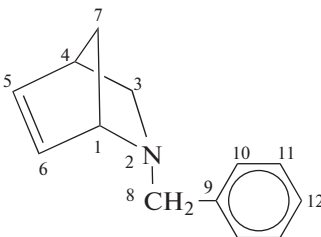
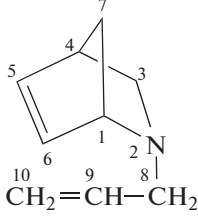
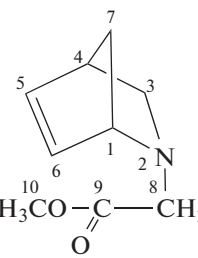


Схема 2.

Таблица 1. Основные спектральные характеристики азанорборненов

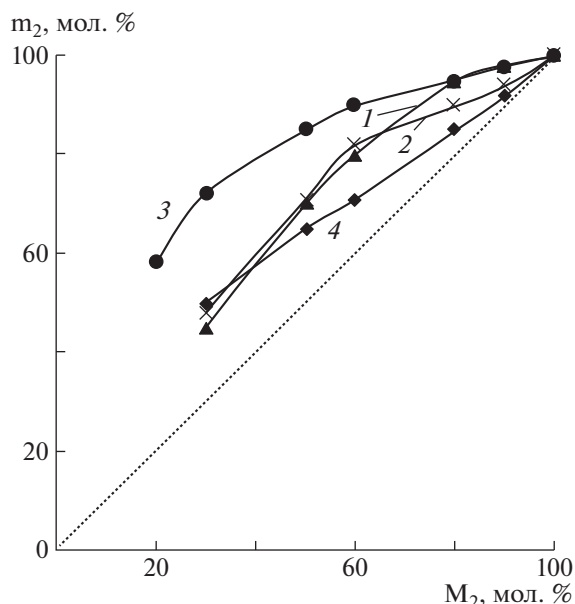
Структура	Спектр ЯМР $^1\text{H}$ : $\delta_{\text{H}}$ , м.д. (J/Гц)	Спектр ЯМР $^{13}\text{C}$ : $\delta_{\text{C}}$ , м.д.	Основные пики ИК-спектра, $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
<p>МАН</p> 	1.23 ( $\text{H}_3$ -эндо, dd, $J_1 = 2.8, J_2 = 8.2$ ); 1.26 ( $\text{H}_7$ -син, d, $J = 8$ ); 1.44 ( $\text{H}_7$ -анти, d, $J = 8$ ); 2.06 ( $\text{H}_8$ , s); 2.85 ( $\text{H}_4$ , s); 3.03 ( $\text{H}_3$ -экзо, dd, $J_1 = 2.8, J_2 = 8$ ); 3.65 ( $\text{H}_1$ , d, $J = 0.8$ ); 6.01 ( $\text{H}_5$ , dd, $J_1 = 2$ , $J_2 = 5.7$ ); 6.32 ( $\text{H}_6$ , dd, $J_1 = 2.8, J_2 = 6.3$ )	40.76 $\text{C}_8$ ; 43.81 $\text{C}_4$ ; 47.96 $\text{C}_7$ ; 53.05 $\text{C}_3$ ; 65.34 $\text{C}_1$ ; 130.3 $\text{C}_5$ ; 135.6 $\text{C}_6$	1647 (C=C) 1202 (C-N)
<p>БАН</p> 	1.33 ( $\text{H}_7$ -син, d, $J = 8$ ); 1.44 ( $\text{H}_3$ -эндо, dd, $J_1 = 1.8, J_2 = 9$ ); 1.56 ( $\text{H}_7$ -анти, d, $J = 8$ ); 2.84 ( $\text{H}_4$ , s); 3.09 ( $\text{H}_3$ -экзо, dd, $J_1 = 2.8$ , $J_2 = 8$ ); 3.25 ( $\text{H}_8$ , d, $J = 13.2$ ); 3.49 ( $\text{H}_8$ , d, $J = 13.2$ ); 3.79 ( $\text{H}_1$ , d, $J = 0.8$ ); 6.0 ( $\text{H}_5$ , dd, $J_1 = 2.1, J_2 = 5.7$ ); 6.29 ( $\text{H}_6$ , dd, $J_1 = 3.3$ , $J_2 = 5.7$ ); 7.12–7.28 ( $\text{H}_{9-12}$ , m)	43.21 $\text{C}_4$ ; 46.43 $\text{C}_7$ ; 53.01 $\text{C}_3$ ; 60.03 $\text{C}_8$ ; 65.20 $\text{C}_1$ ; 126.2 $\text{C}_{12}$ ; 129.1 $\text{C}_{10}$ ; 130.1 $\text{C}_{11}$ ; 130.2 $\text{C}_5$ ; 135.3 $\text{C}_6$ ; 139.7 $\text{C}_9$	1603 (C=C) 1560 (Ar) 1186 (C-N)
<p>ААН</p> 	1.4 ( $\text{H}_7$ -син, dd, $J_1 = 1.6, J_2 = 8$ ); 1.46 ( $\text{H}_3$ -эндо, dd, $J_1 = 1.8, J_2 = 8.4$ ); 1.59 ( $\text{H}_7$ - анти, d, $J = 8$ ); 2.78 ( $\text{H}_8$ , d, $J = 13.2$ ); 2.89 ( $\text{H}_4$ , s); 3.02 ( $\text{H}_8$ , d, $J = 13.2$ ); 3.13 ( $\text{H}_3$ -экзо, dd, $J_1 = 2.8, J_2 = 8$ ); 3.86 ( $\text{H}_1$ , m); 5.04 ( $\text{H}_{10}$ -цис, dd, $J_1 = 1.2, J_2 = 10$ ); 5.11 ( $\text{H}_{10}$ -транс, dd, $J_1 = 2, J_2 = 16$ ); 5.90 ( $\text{H}_9$ , m); 5.99 ( $\text{H}_5$ , dd, $J_1 = 2.1, J_2 = 5.7$ ); 6.30 ( $\text{H}_6$ , dd, $J_1 = 3, J_2 = 5.4$ )	43.41 $\text{C}_4$ ; 47.42 $\text{C}_7$ ; 52.10 $\text{C}_3$ ; 57.06 $\text{C}_8$ ; 64.12 $\text{C}_1$ ; 116.2 $\text{C}_{10}$ ; 130.6 $\text{C}_5$ ; 136.1 $\text{C}_6$ ; 136.2 $\text{C}_9$	1642 (C=C) 1195 (C-N)
<p>МАН</p> 	1.27 ( $\text{H}_7$ -син, d, $J = 2$ ); 1.39 ( $\text{H}_7$ -анти, d, $J = 2.1$ ); 1.46 ( $\text{H}_3$ -эндо, d, $J = 2.1$ ); 2.83 ( $\text{H}_8$ , d, $J = 16$ ); 2.89 ( $\text{H}_4$ , s); 3.15 ( $\text{H}_3$ -экзо, dd, $J_1 = 4.9, J_2 = 10.5$ ); 3.31 ( $\text{H}_8$ , d, $J =$ 16); 3.59 ( $\text{H}_{10}$ , s); 3.85 ( $\text{H}_1$ , s); 6.01 ( $\text{H}_5$ , dd, $J_1 = 1.6, J_2 = 6.7$ ); 6.33 ( $\text{H}_6$ , d, $J = 4$ );	43.40 $\text{C}_4$ ; 47.39 $\text{C}_7$ ; 50.65 $\text{C}_{10}$ ; 52.62 $\text{C}_8$ ; 55.83 $\text{C}_3$ ; 64.18 $\text{C}_1$ ; 130.2 $\text{C}_5$ ; 136.2 $\text{C}_6$ ; 171.1 $\text{C}_9$	1753 (C=O) 1647 (C=C) 1203 (C-N)

Реакция легко протекает в водной гетерофазной среде. Показано, что основное влияние на протекание реакции оказывает природа амина в структуре имина. При переходе от метиламингидрохлорида к бензиламингидрохлориду выход соответствующего азанорборнена возрастает: выходы для МАН, МАН, МАН и БАН составляют 55, 71, 74 и 83% соответственно.

Ранее отмечено, что указанные азанорборнены практически не гомополимеризуются [16]. Так, в присутствии ДАК в количестве 2.5% выход гомополимера БАН за 10 ч при температуре 80°C не превышает 0.5%. Более активны азанорборнены в реакциях сополимеризации с виниловыми

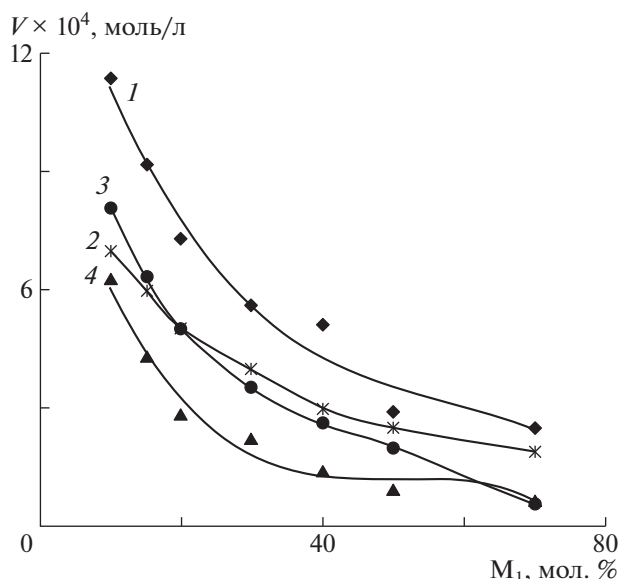
мономерами, однако их активность в реакциях радикальной сополимеризации достаточно низкая. В частности, при сополимеризации ААН и БАН с акрилонитрилом, метилметакрилатом, стиролом при эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси содержание азанорборнена в макроцепи составляет ~10–15 и 10–25 мол. % соответственно. Высокая активность БАН наблюдается при его сополимеризации с винилацетатом: при эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси содержание БАН в сополимере составляет ~70 мол. %.

В настоящей работе сополимеры азанорборненов с винилпирролидоном были получены мето-



**Рис. 1.** Зависимость состава сополимеров МАН (1), БАН (2), ААН (3) и МААН (4) с винилпирролидоном от состава исходной смеси мономеров при полимеризации в массе;  $M_2$  и  $m_2$  – мольные доли винилпирролидона в исходной смеси и в сополимере соответственно. [ДАК] = 3 мас. %,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

дом радикальной сополимеризации в массе в присутствии инициатора ДАК. Зависимость состава сополимеров от состава исходных смесей приведена на рис. 1. Видно, что при сополимеризации азанорборненов с винилпирролидоном образующиеся продукты имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. Значения эффективных констант сополимеризации свидетельствуют (табл. 2), что винилпирролидон характеризуется более высокой реакционной способностью и присоединяется предпочтительно к “собственному” радикалу, в то время как азанорборнены легче присоединяются к “чужому” радикалу растущей полимерной цепи. В результате, при всех исходных соотношениях сомономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями более активного винилпирролидона. Полученные данные свидетельствуют также, что активность азанорборненов в большой степени зависит от природы заместителя у  $N$ -ато-



**Рис. 2.** Зависимость начальной скорости сополимеризации МАН (1), БАН (2), ААН (3) и МААН (4) с винилпирролидоном от состава исходной смеси мономеров. [ДАК] = 3 мас. %,  $T = 80^\circ\text{C}$ .

ма. Реакционная активность азанорборненов по отношению к радикалу винилпирролидона повышается в ряду ААН < БАН ≤ МАН < МААН.

Анализ кинетических закономерностей сополимеризации азанорборненов с винилпирролидоном в области малых значений конверсии (менее 10%) показал, что при увеличении содержания азанорборненов в исходной мономерной смеси показатели скорости сополимеризации всех систем значительно снижаются (рис. 2). Наибольшая скорость сополимеризации наблюдается для системы МАН–винилпирролидон, и далее снижается в ряду БАН > ААН > МААН.

При сополимеризации винилпирролидона со всеми изученными азанорборненами соблюдаются обычные для радикальной сополимеризации половинные порядки реакций по инициатору, что свидетельствует о бимолекулярном механизме обрыва растущих цепей. Порядки реакций по сумме мономеров (при их эквимольном соотношении) для систем винилпирролидона с МАН,

**Таблица 2.** Значения эффективных констант эффективной энергии активации сополимеризации азанорборненов с винилпирролидоном (М) (ДАК,  $T = 80^\circ\text{C}$ )

М	$r_1$	$r_2$	$1/r_2$	$r_1 r_2$	$E_a^*$ , кДж/моль
ААН	$0.1 \pm 0.01$	$4.5 \pm 0.40$	0.22	0.45	$84.8 \pm 1.5$
БАН	$0.2 \pm 0.02$	$2.2 \pm 0.13$	0.45	0.44	$77.9 \pm 1.0$
МАН	$0.3 \pm 0.09$	$2.1 \pm 0.11$	0.48	0.63	$75.7 \pm 1.1$
МААН	$0.2 \pm 0.01$	$1.5 \pm 0.25$	0.67	0.30	$88.4 \pm 1.9$

\*При соотношении [АНБ] : [ВП] = 20 : 80.

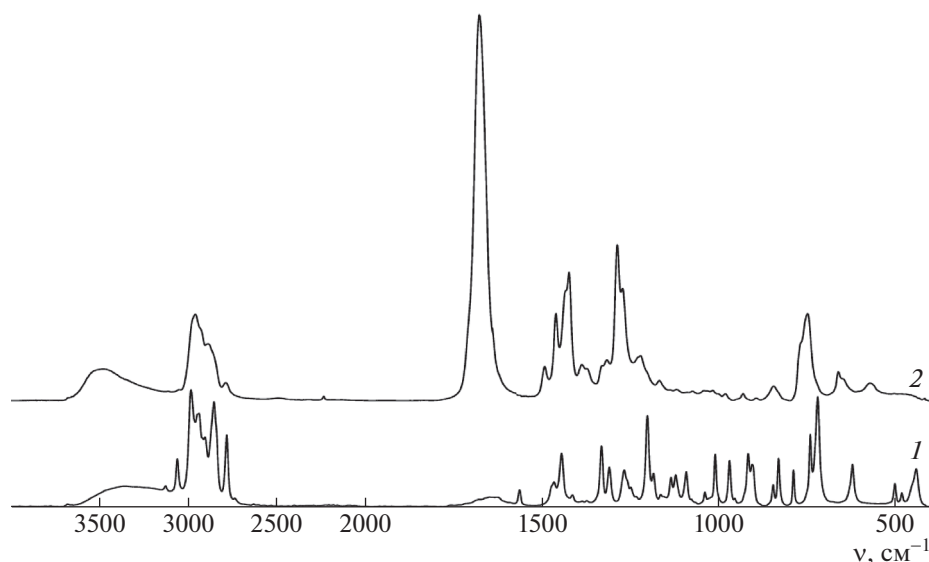


Рис. 3. ИК-спектр МАН (1) и сополимера МАН–винилпирролидон (2) (пленка из хлороформа).

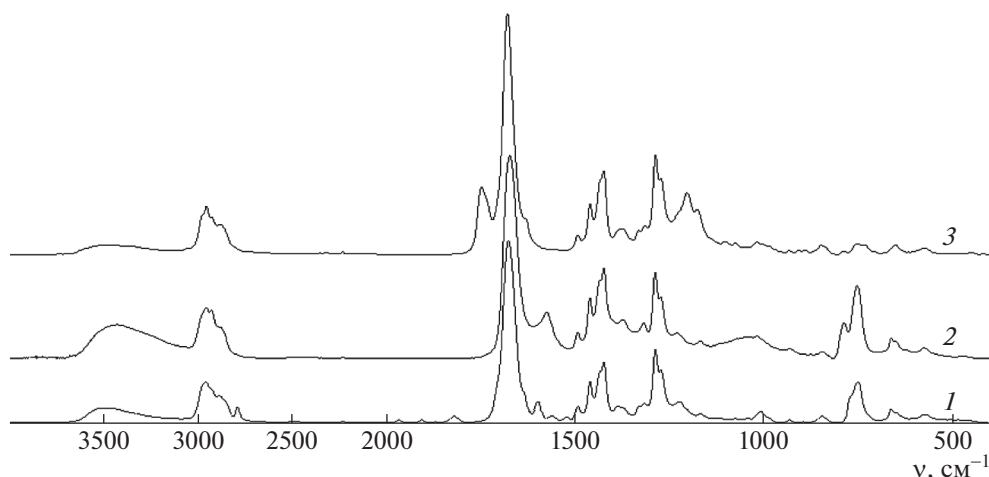


Рис. 4. ИК-спектры сополимеров БАН–винилпирролидон (1), ААН–винилпирролидон (2) и МААН–винилпирролидон (3) (пленка из хлороформа).

БАН, ААН и МААН равны 1.1, 1.2, 1.3 и 1.2 соответственно.

Температурную зависимость скорости реакции азанорборненов с винилпирролидоном исследовали в интервале температуры 70–90°C при соотношении мономеров [АНБ] : [ВП] = 20 : 80. Значения эффективной энергии активации  $E_a$ , вычисленные по уравнению Аррениуса (табл. 2), лежат в области, свойственной для радикальной полимеризации.

Сополимеризация азанорборненов с винилпирролидоном продолжается до глубоких степеней превращения. Предельная конверсия для изученных мономерных пар зависит от содержания азанорборненов в исходной мономерной смеси. Так, при содержании МАН 22 мол. % в ис-

ходной мономерной смеси реакция протекает до степеней превращения 75% за 3.5 ч; при содержании МАН 68 мол. % в исходной смеси при проведении реакции в течение 450 мин выход не превышает 50%.

ИК-спектры МАН и его сополимера с винилпирролидоном представлены на рис. 3. В спектре сополимера присутствует сильная полоса в области 1677  $\text{см}^{-1}$ , характерная для карбонильной группы винилпирролидона, и триплет при 1423, 1460 и 1492  $\text{см}^{-1}$ , относящийся к колебаниям метиленовых групп. Отсутствие полос в области 1500–1670  $\text{см}^{-1}$  однозначно свидетельствует об отсутствии двойных связей в сополимере.

На рис. 4 показаны спектры БАН, ААН и МААН с винилпирролидоном. В ИК-спектре со-

полимера БАН с винилпирролидоном (спектр 1) присутствует полоса в области  $1600\text{ см}^{-1}$ , характерная для колебаний двойных связей бензольного кольца, а в спектре сополимера ААН с винилпирролидоном (спектр 2) можно наблюдать полосу  $1576\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к колебаниям аллильной группы. В ИК-спектре сополимера МААН с винилпирролидоном (спектр 3) проявляется сильная полоса  $1748\text{ см}^{-1}$ , характерная для карбонильной группы звена МААН, при этом также отсутствуют полосы поглощения в области  $1500\text{--}1670\text{ см}^{-1}$ . В спектрах всех сополимеров аза-

норборненов с винилпирролидоном можно видеть сильную полосу поглощения карбонильной группы винилпирролидона в области  $1677\text{ см}^{-1}$  и триплет при  $1424, 1460\text{ и }1492\text{ см}^{-1}$ , относящийся к колебаниям метиленовых групп. Исходя из полученных данных, можно заключить, что при сополимеризации азанорборненов с винилпирролидоном образуются насыщенные сополимеры.

При сополимеризации может происходить раскрытие двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  азанорборненов с образованием структуры (I), но теоретически также возможно появление насыщенной структуры (II):

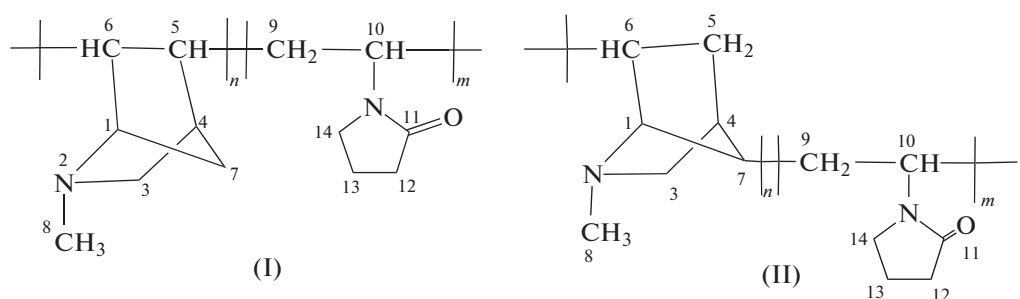


Схема 3.

которая была получена перегруппировкой норборненового радикала:

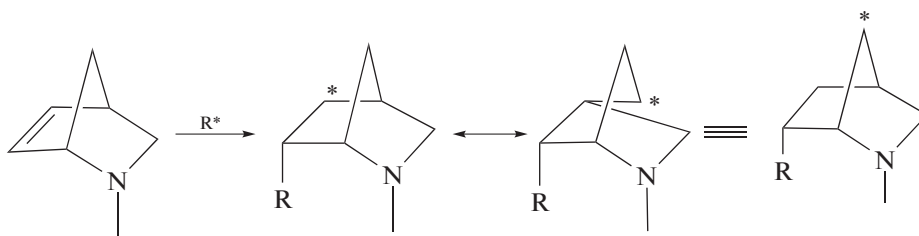


Схема 4.

Обзорные спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера МАН с винилпирролидоном представлены на рис. 5 и 6. Видно, что спектры сополимера МАН–винилпирролидон также не содержат сигналов атомов ненасыщенных связей, т.е. сополимеризация протекает исключительно с раскрытием связей  $\text{C}=\text{C}$  азанорборнена.

Следует отметить сложный характер ЯМР-спектров сополимеров азанорборненов, что свидетельствует о присутствии разнообразных конформаций цепей синтезированных полимеров. При определении структуры сополимеров химические сдвиги атомов углерода были установлены с использованием спектральных литературных данных для замещенных бициклических соединений [25], а также для норборнана и димеров норборнена [26, 27]. Аддитивное влияние винил-

пирролидинового звена тоже было принято во внимание.

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера МАН с винилпирролидоном в области 1.3–1.5 м.д. присутствуют сигналы двух мостиковых протонов  $\text{H}_7\text{-син}$  и  $\text{H}_7\text{-анти}$  (вставка на рис. 5), что подтверждает образование в результате реакции сополимеризации 5–6 звеньев при раскрытии двойной связи МАН.

Значения химических сдвигов углеродных атомов сополимеров БАН, ААН, МААН с винилпирролидоном представлены в табл. 3. Видно, что значения хим. сдвигов атомов углерода кольца винилпирролидона в сополимере близки к величинам хим. сдвигов соответствующих углеродных атомов в молекуле мономерного винилпирролидона. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров имеются сигналы, соответствующие атомам бензольного



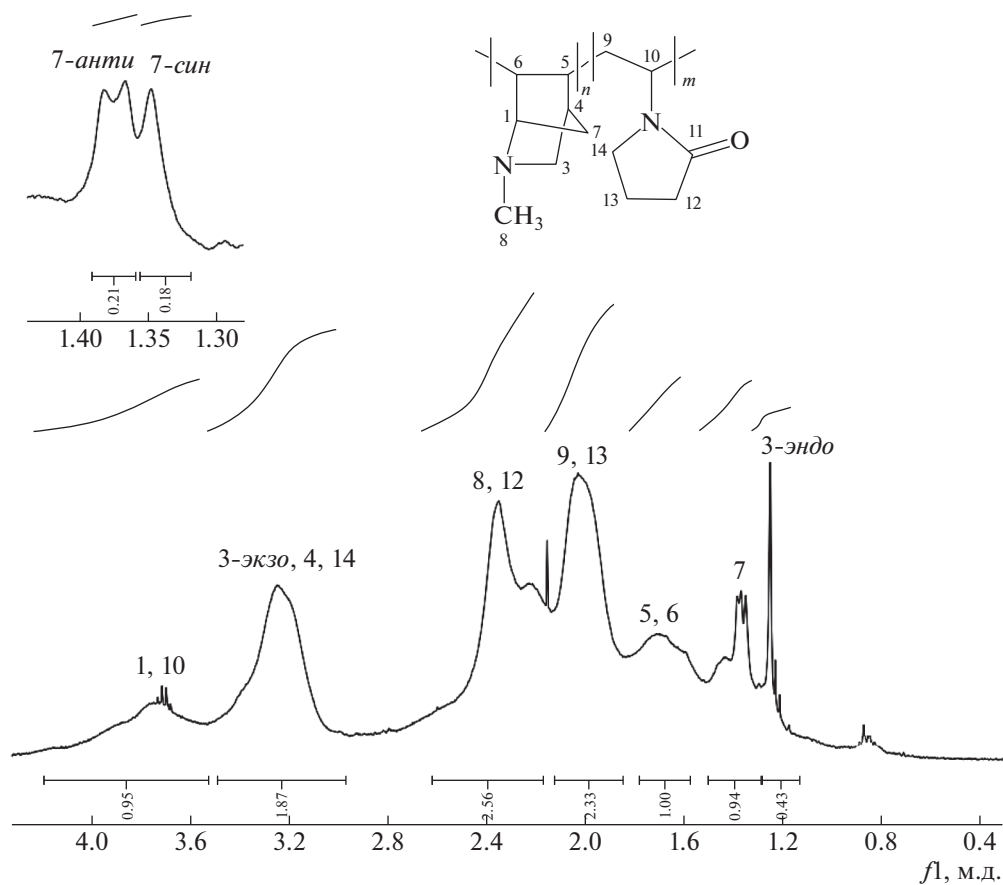


Рис. 5. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  сополимера МАН с винилпирролидоном в  $\text{CDCl}_3$ .

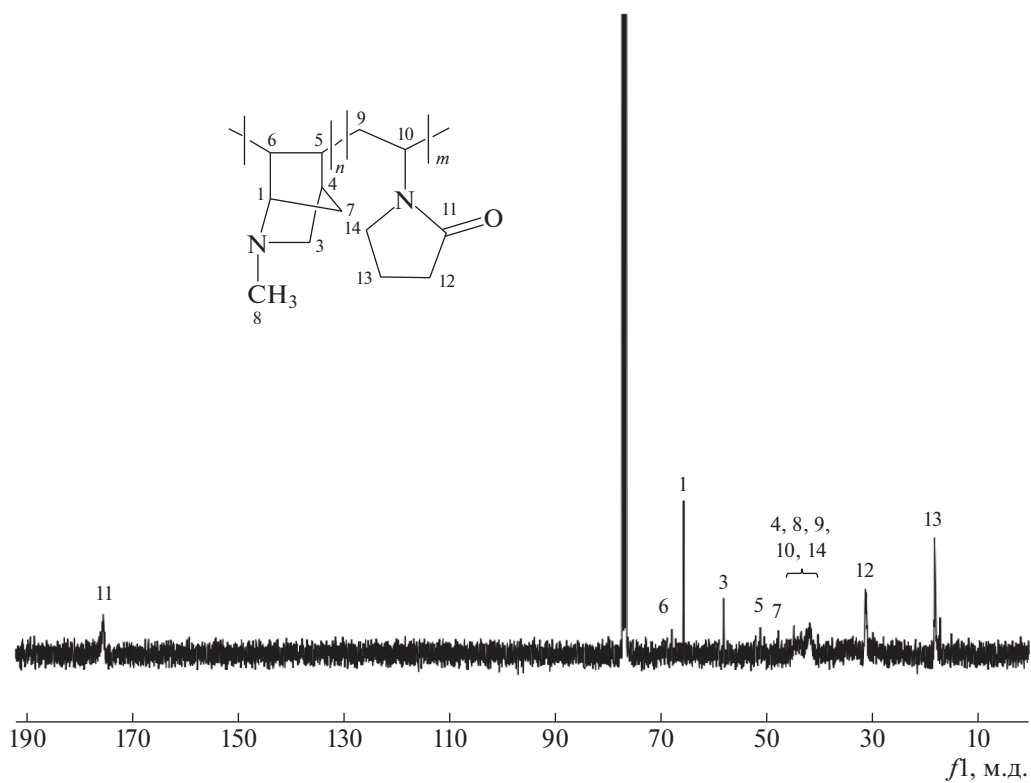


Рис. 6. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера МАН с винилпирролидоном в  $\text{CDCl}_3$ .

**Таблица 3.** Значения химических сдвигов сигналов на спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров БАН, ААН, МААН с винилпирролидоном

Структура	Хим. сдвиги ( $\delta$ , м.д.) для атомов
<p>БАН–винилпирролидон</p>	18.66 C <sub>17</sub> ; 30.05 C <sub>16</sub> ; 30.17 C <sub>13</sub> ; 42.44 C <sub>18</sub> ; 45.34 C <sub>14</sub> ; 45.65 C <sub>7</sub> ; 45.77 C <sub>4</sub> ; 54.33 C <sub>3</sub> ; 55.07 C <sub>5</sub> ; 59.97 C <sub>8</sub> ; 64.38 C <sub>1</sub> ; 65.88 C <sub>6</sub> ; 127.1 C <sub>12</sub> ; 128.6 C <sub>10</sub> ; 129.5 C <sub>11</sub> ; 137.7 C <sub>9</sub> ; 172.8 C <sub>15</sub>
<p>ААН–винилпирролидон</p>	18.02 C <sub>15</sub> ; 30.80 C <sub>11</sub> ; 30.99 C <sub>14</sub> ; 43.41 C <sub>12</sub> ; 44.15 C <sub>4</sub> ; 44.71 C <sub>16</sub> ; 47.62 C <sub>7</sub> ; 52.02 C <sub>3</sub> ; 57.41 C <sub>5</sub> ; 59.71 C <sub>8</sub> ; 64.12 C <sub>1</sub> ; 66.13 C <sub>6</sub> ; 116.1 C <sub>10</sub> ; 136.9 C <sub>9</sub> ; 173.7 C <sub>13</sub>
<p>МААН–винилпирролидон</p>	18.53 C <sub>15</sub> ; 29.53 C <sub>14</sub> ; 30.50 C <sub>11</sub> ; 40.32 C <sub>12</sub> ; 43.30 C <sub>7</sub> ; 44.98 C <sub>16</sub> ; 47.71 C <sub>4</sub> ; 51.0 C <sub>10</sub> ; 53.3 C <sub>5</sub> ; 55.62 C <sub>3</sub> ; 61.0 C <sub>8</sub> ; 62.03 C <sub>6</sub> ; 64.62 C <sub>1</sub> ; 171.1 C <sub>9</sub> ; 174.4 C <sub>13</sub>

кольца БАН (127.1–137.7 м.д.), аллильной группы ААН (59.71, 116.1, 136.9 м.д.) и метоксикарбонильной группы МААН (51.0, 171.1 м.д.). Анализ значений хим. сдвигов сигналов свидетельствует, что полученные продукты содержат до 70% сополимеров и около 20% экзо- и эндо-стереоизомерных димеров.

Двойная связь аллильной группы ААН не участвует в сополимеризации с винилпирролидоном при всех составах исходной мономерной смеси. Такие результаты согласуются с полученными ранее данными по сополимеризации азанорборненов с  $\text{SO}_2$  [16].

**Таблица 4.** Значения характеристической вязкости растворов сополимеров АНБ с ВП в воде ( $[\text{АНБ}]/[\text{ВП}] = 10/90$ , ДАК, 80°C) и ММ сополимеров, оцененные по уравнению Леви и Франка [21]

Азанорборнены	$\eta$ , дл/г	$M \times 10^{-3}$
МАН	0.09	7.3
БАН	0.15	18.44
ААН	0.11	10.49
МААН	0.13	14.2

Сополимеры винилпирролидона с азанорборненами растворимы в воде, метаноле, хлороформе, ДМСО, ДМФА и не растворимы в диэтиловом эфире, гексане, бензоле. Значения характеристической вязкости сополимеров азанорборненов с винилпирролидоном (состава 10 : 90 мол. %) и молекулярные массы сополимеров, рассчитанные по уравнению Леви и Франка для поливинилпирролидона ( $[\eta] = 6.76 M^{0.55} \times 10^{-4}$  [24]), представлены в табл. 4.

Таким образом, методом радикальной сополимеризации впервые получены новые водорастворимые сополимеры *N*-замещенных 2-азанорборненов-5 с *N*-винилпирролидоном. Установлено, что сополимеризация азанорборненов с *N*-винилпирролидоном протекает по двойной связи норборненового кольца. Сополимеры *N*-замещенных 2-азанорборненов-5 с *N*-винилпирролидоном растворимы в воде и являются перспективным для разработки новых водорастворимых материалов медицинского назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 19-43-590019-р\_урал-а).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ishikura Minoru, Murakami Atsushi, Katagiri Nobuya* // *Heterocycles*. 2002. V. 58. P. 317.
2. *Mitch C.H., Quimby S.J.* Pat. 6559171 USA. // *РЖХим*. 2003. № 23. 190.161П.
3. *Hodgson D.M., Maxwell C.R., Wisedale R., Matthews I.R., Carpenter K.J., Dickenson A.H., Wonnacott S.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 2001. № 23. P. 3150.
4. *Cox Caroline D., Malpass John R., Gordon J., Rosen A.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*. 2001. № 19. P. 2372.
5. *Schiemann K., Leibrock J.* Pat. 10044905 DE. // *РЖХим*. 2002. № 22. 190.57П.
6. *Fukumoto T., Ikarashi R.* Pat. 1048650 EP. // *РЖХим*. 2001. № 7. 19Н.136П.
7. *Perrin V., Riveron V., Balme G., Gore J.* // *J. Chem. Res. Synop.* 2000. № 2. P. 60.
8. *Hadgson D.M., Maxwell C.R., Matthews I.R.* // *Synlett*. 1998. № 12. P. 1349.
9. *Malpass John.R., Cox Caroline D.* // *Tetrahedron Lett.* 1999. V. 40. № 7. P. 1419.
10. *Sunden H., Ibrahim I., Eriksson L., Cordova A.* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 4877.
11. *Ruggiu A.A., Lysek R., Moreno-Clavijo E., Moreno-Vargas A.J., Robina I., Vogel P.* // *Tetrahedron*. 2010. V. 66. P. 7309.
12. *Wojaczyńska E., Wojaczyński J., Kleniewska K., Dorsz M., Olszewski T.K.* // *Org. Biomol. Chem.* 2015. V. 13. P. 6116.
13. *Dragutan V., Streck R.* *Catalytic Polymerization of Cycloolefins: Ionic, Ziegler-Natta and Ring-Opening Metathesis Polymerization.* Amsterdam: Elsevier, 2000.
14. *Berger G., Fusaro L., Luhmer M., der Lee A., Crousse B., Meyer F.* // *Tetrahedron Lett.* 2014. V. 55. P. 6339.
15. *Rossegger E., Oláh L., Fischer R., Kaschnitz P., Varga O., Kállay M., Scheipl G., Stelzer F., Wiesbrock F.* // *Polym. Chem.* 2012. V. 3. P. 2760.
16. *Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Сурков В.Д., Муслухов Р.Р., Сатаева Ф.А., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б.* // *Журн. прикл. химии*. 2007. Т. 80. № 10. С. 1683.
17. *Горбунова М.Н.* // *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83. № 8. С. 1324.
18. *Larsen S.D., Grieco P.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. P. 1768.
19. *Гордон А., Форд Р.* *Спутник химика*. М.: Мир, 1976.
20. *Торопцева А.М., Белогорская К.В., Бондаренко В.М.* *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. Л.: Химия, 1972.
21. *Mayo F.R., Lewis F.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1944. V. 66. P. 1594.
22. *Finemann M., Ross S.D.* // *J. Polym. Sci.* 1950. V. 5. P. 269.
23. *Kelen T., Tüdös F.* // *J. Macromol. Sci., Chem.* 1975. V. 9. № 1. P. 27.
24. *Levy G.B., Frank H.P.* // *J. Polym. Sci.* 1955. V. 17. № 84. P. 247.
25. *Clerk P., Simon S.* *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*. Berlin: Springer-Verlag, 1983. P. 380.
26. *Olah G.A., White A.M., DeMember J.R., Commeyras A., Liu C.Y.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 4627.
27. *Arnold D.R., Trecker D.J., Whipple E.B.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. V. 87. P. 2596.