

EDGAR BORTEL, EWA WITEK^{*)}, MARCIN PAZDRO, ANDRZEJ KOCHANOWSKIUniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii
ul. R. Ingardena 3, 30-060 Kraków

***N*-winyloformamid — nowy ekologiczny monomer wodorozpuszczalny**

Streszczenie — Opisano trzy różne metody syntezy *N*-winyloformamidu (NVF) — nietoksycznego, izomerycznego w stosunku do akryloamidu monomeru rozpuszczalnego w wodzie, od niedawna produkowanego na skalę przemysłową. Są to technologie realizowane w koncernach BASF (Niemcy), Mitsubishi (Japonia) i Air Products & Chemicals (USA). Scharakteryzowano strukturę cząsteczki NVF, która w wyniku silnego sprzężenia może przybierać postaci czterech różnych konformerów. Opierając się na wynikach własnych badań spektroskopowych i obliczeń kwantowo-mechanicznych uzasadniono przyczynę występowania w widmach NMR sygnałów pochodzących tylko od dwóch konformerów (*trans-cis* i *trans-trans*, brak *cis-trans* i *cis-cis*). Przedstawiono reakcje towarzyszące rodnikowej i jonowej polimeryzacji NVF. Wskazano na możliwości zastosowania poli(*N*-winyloformamidu) i otrzymywanej z niego na drodze hydrolizy poliwinylaminy.

Słowa kluczowe: *N*-winyloformamid, polimeryzacja jonowa, polimeryzacja rodnikowa, poliwinylamina, konformery, spektroskopia NMR.

N-VINYLFORMAMIDE — A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY WATER-SOLUBLE MONOMER

Summary — *N*-vinylformamide (NVF) is a nontoxic water-soluble monomer, isomeric in relation to acrylamide, until recently introduced into the industrial scale of production. Three various methods of *N*-vinylformamide synthesis were described, according to the technologies realized in BASF (Germany), Mitsubishi (Japan) and Air Products & Chemicals (USA) companies. There was described the structure of NVF molecule which can form four various conformers because of strong coupling. The reason of the presence of signals of just two conformers in NMR spectra (*trans-cis* and *trans-trans* only, *cis-cis* and *cis-trans* not present) has been justified on the basis of the results of own spectroscopic investigations (Fig. 1 and 2) and quantum-mechanical calculations (Fig. 3 and 4). The reactions accompanying the radical or ionic NVF polymerizations were presented. Possible applications of poly(*N*-vinylformamide) as well as of polyvinylamine, obtained by its hydrolysis, were pointed.

Key words: *N*-vinylformamide, ionic polymerization, radical polymerization, polyvinylamine, conformers, NMR spectroscopy.

METODY SYNTEZY NVF

Rys historyczny

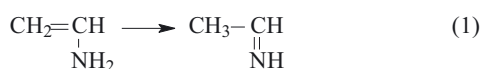
N-winyloformamid (NVF) stanowi izomer innego wodorozpuszczalnego monomeru — akryloamidu (AAm), którego wytwarzanie w skali przemysłowej rozpoczęte w 1954 r. zainicjowało rozwój nowej grupy polimerów, mianowicie polimerów rozpuszczalnych w wodzie i hydrożeli. Jednak wielkotonażową produkcję NVF podjęto dopiero na początku bieżącego stulecia. Nasuwa się pytanie, dlaczego te dwa fakty dzieli aż pół wieku?

Otóż wspomniany rozwój przebiegał stopniowo. Początkowo wysiłek badawczy był ukierunkowany głów-

nie na syntezę innych monomerów rozpuszczalnych w wodzie. Bodźcem do takich działań były osiągnięcia odnotowane po zastosowaniu poliakryloamidu w różnorodnych dziedzinach, zwłaszcza w operacjach odwadniania zawiesin bądź flokulacji ścieków. Okres ten obfitował wprawdzie w liczne związane z tą tematyką publikacje, lecz tylko niektóre z nich zawierały opisy syntez nadających się do wdrożenia przemysłowego. I rzeczywiście, monomerów rozpuszczalnych w wodzie syntetyzowanych na dużą skalę jest wciąż jeszcze stosunkowo niewiele. Nie ma jednak potrzeby zwiększania tej liczby, albowiem z monomerów obecnych na rynku handlowym można wytwarzać kopolimery o właściwościach dostosowanych do konkretnych potrzeb, można też uzyskać żądane ich właściwości na drodze sterowanej modyfikacji grup funkcyjnych obecnych w tego rodzaju produktach (najczęściej zresztą o charakterze polielektrolitów).

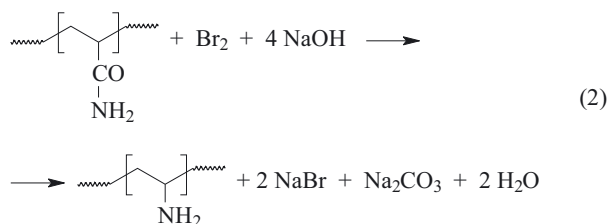
^{*)} e-mail: witek@chemia.uj.edu.pl

Polimerem powszechnie modyfikowanym chemicznie był i jest nadal poliakryloamid (PAAm). Jednakże obecna w nim grupa amidowa nie stanowi bardzo reaktywnej grupy funkcyjnej. Ponieważ pod tym względem niewątpliwie przewyższa ją pierwszorzędowa grupa aminowa $-NH_2$, to najwłaściwszym polimerem nadającym się do modyfikacji chemicznej powinna być poliwiniloamina (PVAm). Jej synteza nastęrcza jednak trudności, albowiem nie istnieje wyjściowy monomer odpo-



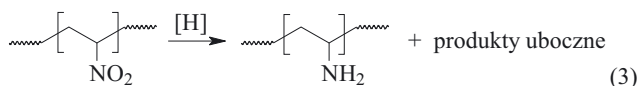
wiadający bezpośrednio budowie PVAm. „Wirtualna” cząsteczka winyloaminy (postać enaminowa) ulega natychmiastowej tautomerizacji i przechodzi w trwalszą postać iminową [1], niezdolną do polimeryzacji.

Podobne zjawisko dotyczy poli(alkoholu winylowego), ale w tym przypadku szybko znaleziono prekursora deacetylując na dużą skalę przemysłową poli(octan winyłu). Początkowo sądzono, że prekursor PVAm może być uzyskany w sposób analogiczny. Poszukiwania zainicjowano próbami redukcji poliakryloamidu do poliwiniloaminy w znanej reakcji Hofmanna [2]:

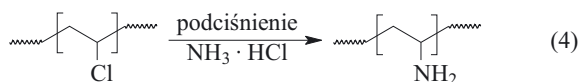


Znaczna degradacja łańcucha polimerowego i duża ilość trudnych do usunięcia produktów ubocznych czyni tę metodę nieprzydatną do wdrożenia w skali przemysłowej. Podobne problemy pojawiały się w dalszych próbach polegających na następujących reakcjach prowadzonych z udziałem różnych polimerów:

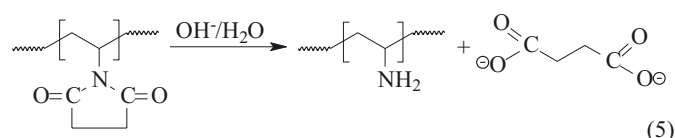
— redukcji polinitroetyleny [3]:



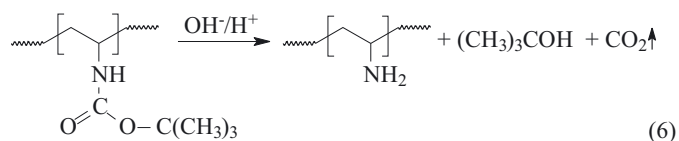
— amonolizie poli(chlorku winyłu) [4]:



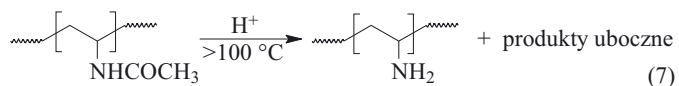
— solwolizacji poli(*N*-winyloimidu kwasu bursztynowego) [5]:



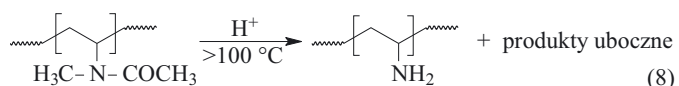
— hydrolizie poli(*N*-winylokarbaminianu *tert*-butyloвого) [6]:



Zanim określony produkt zostanie wdrożony do produkcji muszą być spełnione konkretne, stawiane przez przemysł warunki, którymi są przede wszystkim dostępność surowców i zapewniony zbyt. Ten ostatni czynnik warunkuje wysokość nakładów przeznaczonych na realizację procesu z uwzględnieniem kosztów związanych z ochroną środowiska. Pod tym względem najbliższa do zaakceptowania, aczkolwiek nie bez zastrzeżeń, była synteza poli(*N*-winyloacetamidu) w charakterze prekursora poliwiniloaminy [7]:



Uruchomiono nawet instalację półtechniczną, w której wytwarzano taki prekursor służący do uzyskania PVAm w ilości niezbędnej w badaniach aplikacyjnych. Jednak czystość otrzymanej PVAm nie była najlepsza albowiem hydroliza poli(*N*-winyloacetamidu) przebiegająca w temp. $>100^\circ\text{C}$, wymagająca stosowania 1 M kwasu solnego i trwająca całą dobę powoduje powstawanie znacznej ilości produktów ubocznych. Ale był to krok we właściwym kierunku zmierzającym do prób hydrolizy polimerów innych enamidów otrzymywanych na drodze winylowania acetyleny, np. *N,N*-winyloformamidu [8]:



Badania wykazały, że podstawnik alkilowy przy atomie azotu nie poprawia a wręcz pogarsza warunki hydrolizy. Warunki były natomiast łagodniejsze, wówczas gdy do winylowania acetyleny zamiast metyloacetamidu użyto metyloformamidu otrzymując jako monomer tworzący polimer prekursorowy *N,N*-winyloformamid o wzorze (I) [9]:



Poprawa warunków hydrolizy nie była w tym przypadku na tyle istotna, aby na wspomnianej technologii opierać produkcję przemysłową. Tak więc, biorąc pod uwagę stwierdzony niekorzystny wpływ amidów II-rzędowych na winylowe pochodne, można dojść do

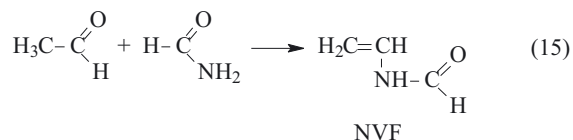
nować cząsteczkę wody z pominięciem eteryfikacji MeOH. W tym właśnie kierunku prowadzi się dalsze badania.

Trzeci proces (APC), którego założenia opracowano na Uniwersytecie w Pittsburgu [11], różni się od technologii MKC tym, że na NHEF działa się formamidem a nie alkoholem metylowym (równ. 14).

W obiegu cyrkuluje tu więc formamid.

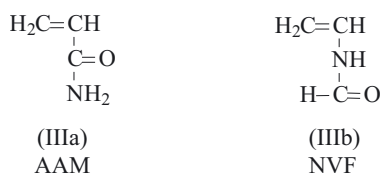
Obecnie *N*-winyloformamid produkuje się w skali wielkotonażowej i wydaje się, że podaż przewyższa popyt. W ostatniej dekadzie jednym z bodźców stymulujących prace nad NVF było dążenie do zastąpienia nim akryloamidu, który — uznany za związek o działaniu nowotworowym — został wycofany z wielu zastosowań. Dotyczy to zwłaszcza przemysłu spożywczego, ponieważ specjaliści od analizy żywności stwierdzili, że nawet niewielkie ilości związków białkowych, znajdujące się, praktycznie biorąc, we wszystkich produktach spożywczych, generują powstawanie AAm w procesach smażenia lub pieczenia.

We współczesnym świecie korzyści płynące z dostosowania się do zasad tzw. „zielonej chemii” często niestety przegrywają z „zielonymi banknotami”. Taka sytuacja dotyczy niewątpliwie produkcji *N*-winyloformamidu, który w roku 2004 był ponad dwukrotnie droższy od akryloamidu. Przejście z wieloetapowych procesów syntezy do procesu jednoetapowego, zwłaszcza realizowanego z dużą wydajnością, pozwoliłoby na znaczne obniżenie ceny NVF. Teoretycznie biorąc, jest to możliwe, gdyż zbilansowanie omówionych wcześniej procesów prowadzi do następującej reakcji:



CHARAKTERYSTYKA *N*-WINYLOFORMAMIDU JAKO MONOMERU

Różnice w chemicznej budowie izomerycznych związków jakimi są NVF i AAm, zilustrowane wzorami (IIIa) i (IIIb):



wynikają z „odwróconej struktury amidowej” akryloamidu.

AAm jest ciałem stałym, NVF stanowi natomiast w normalnych warunkach ciecz i — co warto podkreślić — nietoksyczna. Wybrane inne właściwości charakteryzujące NVF [8] to:

— masa molowa: 71 g/mol;

— temperatura wrzenia pod ciśnieniem 1 bar: 210 °C;

— temperatura wrzenia pod ciśnieniem 10 mbar: 80 °C;

— molowe ciepło polimeryzacji: 82 kJ/mol;

— pH 50-proc. wodnego roztworu: 6—7;

— rozpuszczalność w wodzie: mieszalność w każdym stosunku;

— rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych: dobra w większości polarnych, <1 % mas. w alkanach i cykloalkanach.

Obydwa izomery różnią się reaktywnością w kopolimeryzacji, mianowicie NVF jest bardziej reaktywny. Stanowi on monomer podatny na niemal wszystkie typy polimeryzacji (z wyjątkiem polimeryzacji koordynacyjnej). Łatwo homopolimeryzuje [12, 13] a także kopolimeryzuje z wieloma monomerami winylowymi, lecz tylko rodnikowo, wykazując przy tym tendencję do formowania kopolimerów przemiennych. W literaturze można znaleźć opisy kopolimeryzacji NVF z akryloamidem, akrylanem sodu, akrylanem *n*-butylu, bezwodnikiem maleinowym oraz z 2-akryloamido-2-metylo-1-propanosulfonianem sodu (NaAMPS) [14—17]. Odpowiednie współczynniki reaktywności NVF w kopolimeryzacjach z wymienionymi komonomerami zestawiono w tabeli 1.

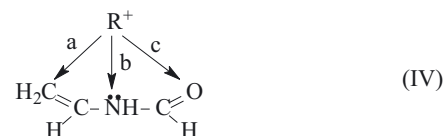
T a b e l a 1. Współczynniki reaktywności *N*-winyloformamidu (r_1) w kopolimeryzacji z wybranymi komonomerami winylowymi (r_2) [14—17]

T a b l e 1. Reactivity ratios for *N*-vinylformamide (r_1) in copolymerization with selected vinyl comonomers (r_2) [14—17]

NVF, r_1	Komonomer	r_2
4,62	octan winylu	0,31
0,05	akryloamid	0,52
0,25	akrylan sodu	0,58
0,06	akrylan <i>n</i> -butylu	0,54
0,98	NaAMPS ^{a)}	0,09
0,05	bezwodnik maleinowy	0,02

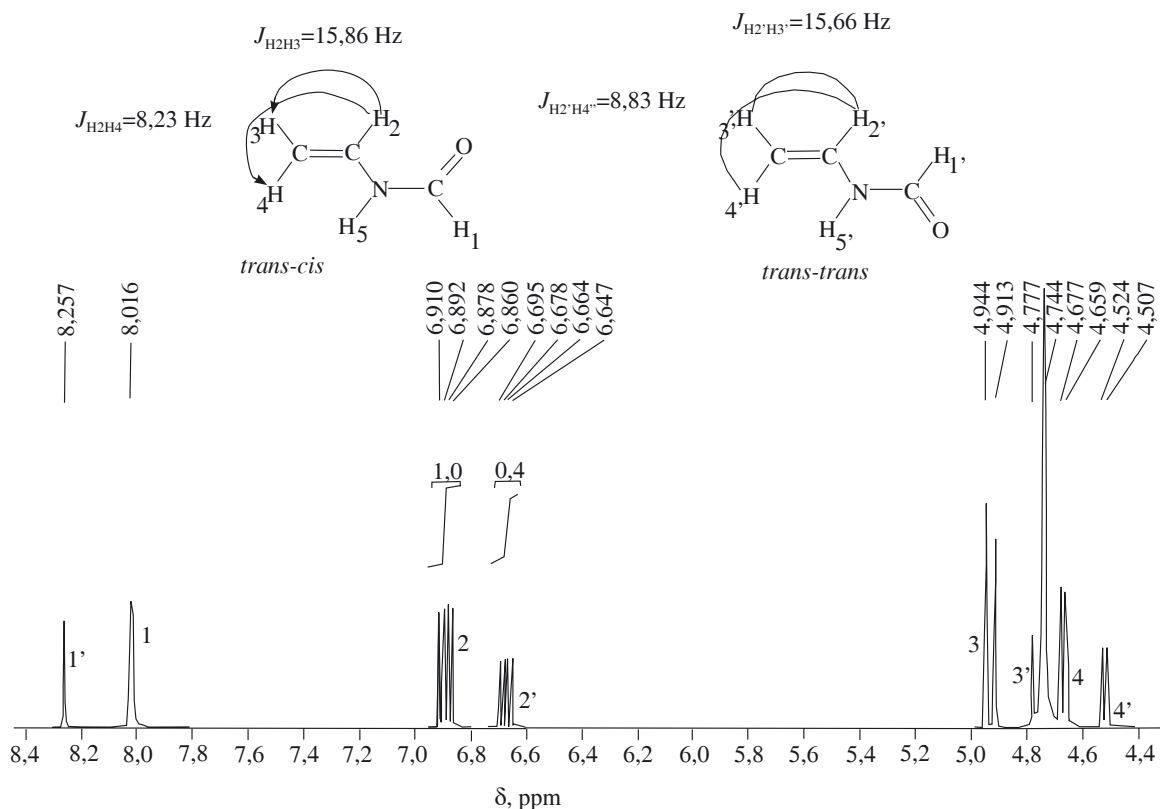
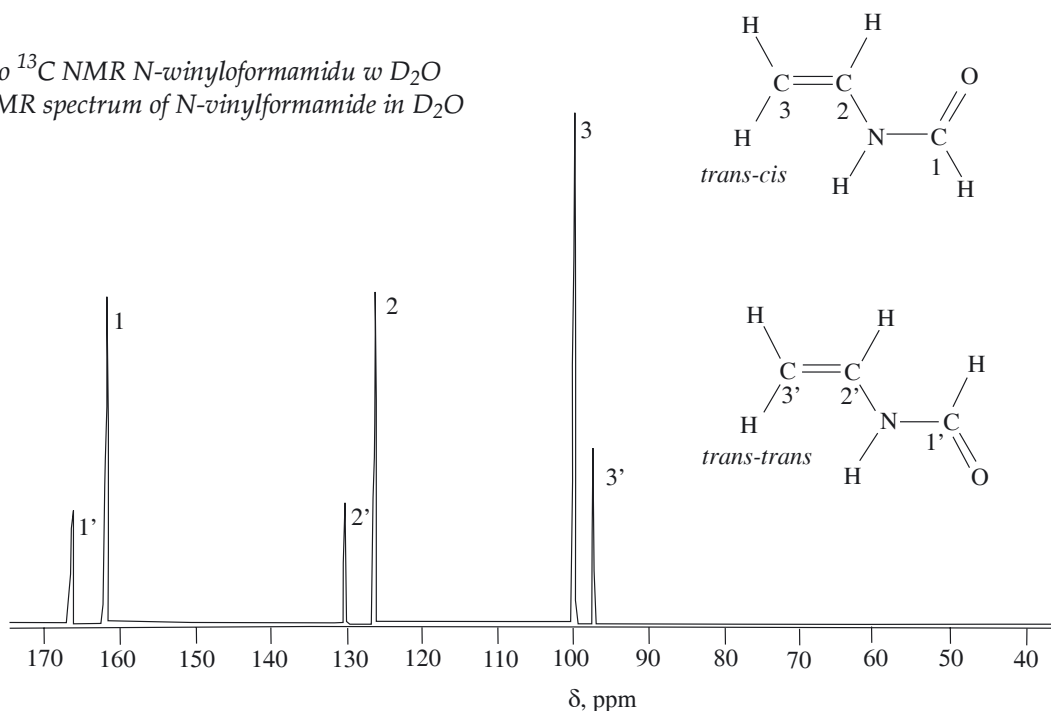
^{a)} 2-akryloamido-2-metylo-1-propanosulfonian sodu.

Duża reaktywność NVF nie zawsze jest cechą pozytywną, ponieważ stanowi źródło wielu reakcji ubocznych. Wynika ona z obecności w cząsteczce centrów nukleofilowych zdolnych do reagowania z substratem elektrofilowym w trzech różnych kierunkach: a, b lub c:



Warunkiem formowania łańcucha polimeru w polimeryzacji jonowej jest atak elektrofilowy tylko w kierunku „a”. Zatem możliwość ataku w pozostałych dwóch kierunkach („b” i „c”) prowadzi do utworzenia wyłącznie krótkich łańcuchów i licznych niepożądanych produktów ubocznych [12, 18—20].

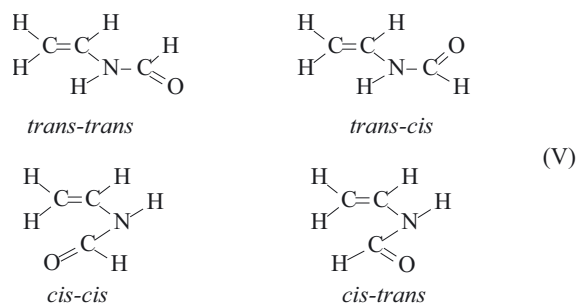
Rys. 1. Widmo ^{13}C NMR *N*-winyloformamidu w D_2O
 Fig. 1. ^{13}C NMR spectrum of *N*-vinylformamide in D_2O



Rys. 2. Widmo ^1H NMR *N*-winyloformamidu w D_2O
 Fig. 2. ^1H NMR spectrum of *N*-vinylformamide in D_2O

Obserwowana na spektrogramach multipletowość musi być zatem związana z istnieniem takich konformerów. Jednakże cztery konformery powinny dawać w widmie ^{13}C NMR 12 sygnałów, a nie zaledwie 6. Założono więc, że wartości energii tworzenia poszczególnych odmian stereochemicznych różnią się tak bardzo,

iż tylko dwa o najmniejszej energii mogą współistnieć i są reprezentowane na widmie. Rozstrzygające powinny być w tym przypadku obliczenia kwantowo-chemiczne. Wyniki własne pokrywają się całkowicie z opublikowanymi danymi [25]. Wartości ciepła tworzenia konformerów zamieszczono w tabeli 2.



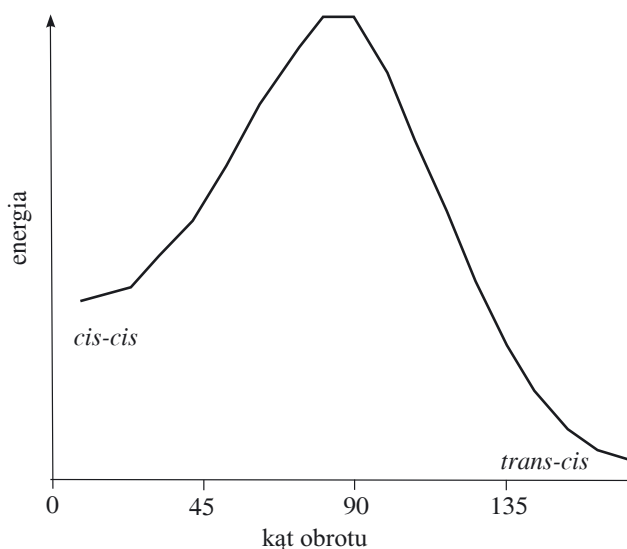
T a b e l a 2. Obliczone ciepło tworzenia (kJ/mol) możliwych konformerów NVF

T a b l e 2. Heat of formation (kJ/mol) calculated values for NVF possible conformers

Konformer NVF	Ciepło tworzenia
<i>trans-cis</i>	-90,4
<i>trans-trans</i>	-92,9
<i>cis-cis</i>	-90,0
<i>cis-trans</i>	-82,0

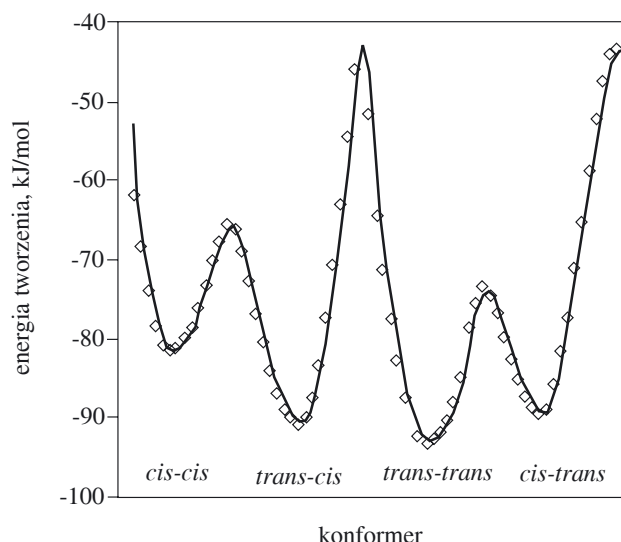
Na podstawie otrzymanych wartości autorzy [25] przyjęli, że sygnały w widmach NMR (por. rys. 1 i 2) pochodzą od konformerów *cis-trans* i *trans-cis*. Jednak dane z tabeli 2 wskazują, że energia tworzenia wyłącznie konformerów *cis-cis* różni się znacznie od energii tworzenia trzech pozostałych. Zatem przyczyna występowania na widmach sygnałów reprezentujących dwa konformery musi być inna.

Otóż przejścia od jednego konformera do drugiego są możliwe dzięki obrotowi wokół jednego z dwóch wiązań σ przy atomie azotu. Jedno z tych wiązań łączy



Rys. 3. Zmiany energii cząsteczki NVF w trakcie obrotu wokół wiązania =C-N- podczas przejścia konformera *cis-cis* w konformer *trans-cis*

Fig. 3. Change of NVF molecule energy in the process of rotation round =C-N- linkage during *cis-cis* conformer transition to *trans-cis* one



Rys. 4. Zależność energii tworzenia cząsteczki NVF od jej budowy geometrycznej

Fig. 4. Dependence of energy of formation of NVF molecule on its geometric structure

atom azotu z grupą winylową, drugie — z grupą aldehydową. Obliczenia kwantowo-chemiczne i parametryzacja AM1 pozwoliły na wyznaczenie krzywych potencjału ośmiu możliwych przejść między konformerami. Przykład krzywej potencjału przejścia konformera *cis-cis* w *cis-trans* pokazano na rys. 3.

Opierając się na wynikach tych obliczeń sporządzono wykres przedstawiający zależność ciepła tworzenia struktury od geometrycznej budowy cząsteczki (rys. 4).

Jak widać, każde przejście jednego konformera w inny wymaga pokonania bariery energetycznej. Przejściom *trans-trans* w *trans-cis* oraz *cis-cis* w *cis-trans* towarzyszy bardzo wysoka (ok. 50 kJ/mol) bariera energetyczna. Takie przemiany należy więc uznać za mało prawdopodobne. Natomiast odmiana *cis-cis* przechodząc w niższy, korzystniejszy energetycznie konformer *trans-cis* pokonuje barierę wynoszącą zaledwie 15,9 kJ/mol. Jest to oczywiście możliwe, podczas gdy przemiana odwrotna jest pod względem energetycznym nieuzasadniona. Podobne zależności uprzywilejowują przejście konformera *cis-trans* w *trans-cis*, a nie w kierunku przeciwnym.

Z przedstawionej analizy wynika, że ze względu na wartość ciepła tworzenia indywidualnych konformerów cząsteczki NVF oraz bariery energetycznej wzajemnych przejść tautomerycznych, obserwowane na widmach spektroskopowych sygnały mogą pochodzić wyłącznie od dwóch konformerów, mianowicie *trans-cis* i *trans-trans*.

PODSUMOWANIE

Długoletnie, liczone w dziesięcioleciach badania zawoocowały opracowaniem trzech możliwych do przyjęcia pod względem ekonomicznym i ekologicznym tech-

nologii syntezy rozpuszczalnego w wodzie monomeru — *N*-winyloformamidu o wielu właściwościach wyraźnie odmiennych od właściwości stanowiącego jego izomer akryloamidu. Obecny kierunek prac w tej dziedzinie to przede wszystkim znajdowanie nowych obszarów zastosowań NVF, aby umożliwić wykorzystanie istniejącego potencjału produkcyjnego tego monomeru [26]. Produkty polimeryzacji NVF są już wykorzystywane w przemyśle papierniczym, w poszukiwaniach wiertniczych oraz w produkcji farb i lakierów.

LITERATURA

1. Novak B. M., Cafmayer J. T.: *J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 11 083.
2. Schiller A. M., Suen T. J.: *Ind. Eng. Chem.* 1956, **48**, 2132.
3. Bayer E., Geckeler K., Weingartner H.: *Macromol. Chem.* 1980, **181**, 585.
4. Bicak N., Sherrington D. C., Bulbul H.: *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 801.
5. Hughes A. R., St. Pierre T.: „*Macromolecular Synthesis*”, Wiley, New York 1967, str. 37.
6. Fischer T., Heitz W.: *Macromol. Chem. Phys.* 1994, **95**, 679.
7. Dawson D. J., Gless R. D. Jr., Wingart R. E.: *J. Am. Chem. Soc.* 1976, **19**, 5996.
8. Kröner M., Dupois J., Winter M.: *J. Prakt. Chem.* 2000, **342**, 115.
9. Summerville R. H., Stackman R. W.: *Polym. Prepr.* 1983, **24**, 12.
10. *Pat. jap.* 03 181 451 (1986); *Chem. Abstr.* 1991, **113**, 279 449.
11. Parris G. E., Armor J. N.: *Appl. Cat.* 1991, **78**, 45.
12. Pinschmidt R. K. Jr., Wasowski L. K., Orphanides G. G., Jacoub K.: *Progr. Org. Coat.* 1996, **27**, 209.
13. Gu L., Zhu S., Hrymak A. N., Pelton R. H.: *Polymer* 2000, **42**, 3077.
14. Yamamoto K., Serizawa T., Akashi M.: *Macromol. Chem. Phys.* 2003, **204**, 1027.
15. Kathmann E. E., McCormick C. L.: *Macromolecules* 1993, **26**, 5249.
16. Kathmann E. E., White L. A., McCormick C. L.: *Macromolecules* 1996, **29**, 5268.
17. Chang Y., McCormick C. L.: *Macromolecules* 1993, **26**, 4814.
18. Spange S., Madl A., Eismann U., Utecht J.: *Macromol. Rapid Commun.* 1997, **18**, 1075.
19. Madl A., Spange S.: *Macromolecules* 2000, **33**, 5325.
20. Madl A., Spange S.: *Macromol. Symp.* 2003, **161**, 149.
21. Yamamoto K., Imamura Y., Nagatomo E., Serizawa T., Muraoka Y., Akashi M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, **89**, 1277.
22. Gu L., Zhu S., Hrymak A. N., Pelton R. H.: *Macromol. Rapid Commun.* 2001, **22**, 212.
23. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 3902.
24. Stewart J. J. P.: *J. Comput. Chem.* 1989, **10**, 209.
25. Madl A., Spange S., Waldbach T., Anders E., Mahr N.: *Macromol. Chem. Phys.* 1999, **200**, 1495.
26. Steve R.: *Sci. Technol.* 2005, **85**, 38.