

## КРУПНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ПОЛИКАПРОЛАКТАМА И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

При исследовании взаимодействия поликапролактама ( $\bar{M}_n=23\ 000$ ) и ортофосфорной кислоты (ч.д.а.) нами было обнаружено, что продукты реакции (названные нами олигоамидфосфатами) проявляют склонность к формированию исключительно крупных кристаллических образований (рисунок), возникающих при определенных условиях — соотношение полимер — кислота, концентрация кислоты, температура, время протекания реакции. Эти условия сказываются как на размере, так и на морфологии возникающих структур.

Как видно из рисунка, *a*, *b*, эти образования представляют плоские (толщиной в несколько микрометров) и объемные (диаметром в несколько сантиметров) сферолиты. Самые крупные из них достигают 8–10 см в диаметре. Из некоторых продуктов реакции были получены плоские совершенно прозрачные, четко ограниченные пластины толщиной до 0,2, шириной 1–1,5 и длиной 6–8 см (рисунок, *в* см. вкл. стр. 96).

Как показали наши предварительные исследования, взаимодействие ортофосфорной кислоты с поликапролактамом не приводит к полному гидролизу полимера, а завершается получением продуктов олигомерного характера. Кроме того, было обнаружено, что кислота прочно связана с олигомерными продуктами.

По-видимому, возникновение этих крупных кристаллических образований из олигоамидфосфатов вызвано их повышенной кристаллизационной способностью. Последнее является следствием невысокой молекулярной массы ( $\bar{M}=500-2000$ ; определено изопиестическим методом) и повышенной жесткости цепи из-за связывания ее с ортофосфорной кислотой.

Детальное изучение морфологии и строения полученных надмолекулярных структур является объектом наших дальнейших исследований.

*Ив. Младенов, Т. Владкова, С. Факиров*

Поступило в редакцию  
17 VIII 1976

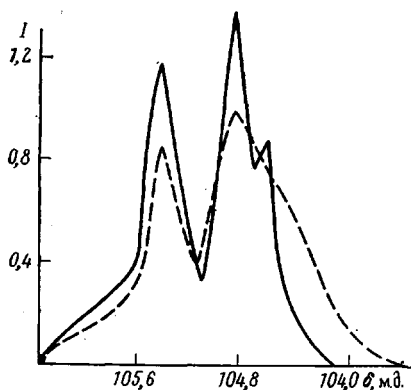
УДК 541.(64+49):539.199

## О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КОНФИГУРАЦИОННОГО СОСТАВА ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА ПРИ КОМПЛЕКСОВАНИИ С ИОНАМИ $\text{Cu(II)}$

В применении к синтетическим полимерам одним из перспективных подходов к созданию макромолекул, специфически взаимодействующих с низкомолекулярными веществами, является сформулированный одним из нас принцип «настройки» цепи с переменной первичной структурой на ее оптимальную третичную структуру, включающую связанный субстрат [1].

В данной работе на примере комплексов поли-4-винилпиридина (П-4-ВП) с ионами двухвалентной меди продемонстрирована возможность настройки микроструктуры путем стереохимических превращений (*изо-синдио-изомеризации*) в звеньях полимерных цепей типа  $(-\text{CH}_2-$

СНХ)». Выбор объекта обусловлен тем, что П-4-ВП образует прочные комплексы с  $\text{Cu(II)}$  [2]. Наиболее благоприятной для образования таких комплексов является синдиотактическая конфигурация цепи [3]. Взаимодействие ионов меди с винилпиридиновыми звеньями должно увеличить подвижность атомов водорода у псевдоасимметрических центров, т. е. облегчить диссоциацию  $\text{C—H}$ -связей у  $\alpha$ -углеродных атомов основной цепи. Тогда может произойти обращение конфигурации звена. Это, вообще говоря, не исключено для любых производных П-4-ВП, характеризующихся существенно пониженной электронной плотностью пиридинового ядра (в частности, для всех солей).



Сигнал ЯМР  $^{13}\text{C}$  четвертичных атомов углерода поли-4-винилпиридина, нормированный по площади и усредненный по трем независимым измерениям. Пунктирная кривая — сигнал образца, выдержанного в виде комплекса с  $\text{Cu(II)}$ , сплошная линия — контрольный образец.  $I$  — интенсивность в условных единицах,  $\delta$  — химический сдвиг  $^{13}\text{C}$  от внутреннего  $\text{CH}_3\text{OH}$

Возможность диссоциации  $\text{C—H}$ -связей была доказана нами для П-4-ВП, кватернизованного бромистым метилом (степень кватернизации 95%), методом дейтериеобмена, за которым следили по изменению спектров ПМР. Оказалось, что в спектре полимера, растворенного в  $\text{D}_2\text{O}$ , с течением времени уменьшается количество протонов, образующих сигнал поглощения групп  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  основной цепи. Установленный таким

образом факт дейтериеобмена позволяет предположить, что при определенных механизмах обратимой диссоциации  $\text{C—H}$ -связи она может сопровождаться обращением конфигурации у псевдоасимметрического  $\alpha$ -углеродного атома, т. е. изменением микротактичности полимера.

Далее в качестве системы с возможной самонастройкой микроструктуры был изучен комплекс П-4-ВП с  $\text{Cu(II)}$ . Для приготовления комплекса П-4-ВП, полученный радикальной полимеризацией, растворяли в 45%-ном водном метаноле и добавляли  $\text{Cu(NO}_3)_2$ . Ранее было показано, что в этих условиях ионы меди преимущественно координируют вокруг себя по 4 мономерных звена полимерного лиганда [2]. После двухнедельного стояния при комнатной температуре раствор комплекса выливали в концентрированный водный раствор аммиака. Этим достигалось, во-первых, разрушение комплекса П-4-ВП с  $\text{Cu(II)}$ , во-вторых, быстрое смещение рН раствора в щелочную область (исключение возможности протонирования освобождающегося П-4-ВП и релаксации микроструктуры). После трехкратного переосаждения П-4-ВП из метанольного раствора в спектре ПМР полимера (растворитель  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) не наблюдалось уширения сигналов по сравнению со спектром контрольного образца, что свидетельствует об отсутствии ионов  $\text{Cu(II)}$  (с точностью до  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  моль/л). Микротактичность П-4-ВП определяли методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

На рисунке представлены нормированные по площадям, усредненные по трем независимым измерениям спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сигналов четвертичного атома углерода пиридиновых групп для контрольного и выдержанного в комплексе с  $\text{Cu(II)}$  образцов полимера. Видно, что конфигураци-

онный мультиплет в спектре четвертичного атома углерода образца П-4-ВП, выдержанного в виде комплекса с  $\text{Cu(II)}$ , изменился по сравнению с контрольным. Базируясь на результатах работы [4], в которой была проведена расшифровка спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  радикального П-4-ВП и определена его микротаكتичность, можно сделать вывод, что при комплексовании с ионами  $\text{Cu(II)}$  микротаكتичность П-4-ВП изменяется в сторону увеличения содержания синдиотактических триад, т. е. полимер приобретает конфигурацию, благоприятствующую образованию тетрапиридинатных комплексов. Грубая оценка этого эффекта показывает, что содержание синдиотриад увеличилось в 1,3 раза, т. е. примерно от 50 до 60–70%.

Таким образом, результаты данной работы, по-видимому, свидетельствуют о том, что в изученной системе действительно происходит настройка «первичной» структуры П-4-ВП, ее оптимизация для взаимодействия с ионами  $\text{Cu(II)}$ , или, иными словами, для образования наиболее стабильной «третичной» структуры макромолекулярного комплекса.

*В. А. Кабанов, Г. М. Луковкин, С. Г. Стародубцев,  
Л. В. Голина*

Поступило в редакцию  
16 IX 1976

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кабанов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. Yu. E. Kirsh, V. Ya. Kovner, A. I. Kokorin, K. I. Zamaraev, V. Ya. Chernyuk, V. A. Kabanov, Europ. Polymer J., 10, 671, 1974.
3. В. В. Гусев, Диссертация, 1975.
4. Г. М. Луковкин, О. П. Комарова, В. П. Торчилин, Ю. Э. Кириш, Высокомолек. соед., А15, 443, 1973.

УДК 541.64:547.458.81

### СИНТЕЗ 2-ДЕЗОКСИ-2-АМИНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Получение аминодезоксицеллюлозы описано в ряде работ [1–4]. Синтез осуществлялся либо нуклеофильным замещением [1–3], либо раскрытием 2,3-ангидроциклов в ангидропроизводных целлюлозы [4]. Закономерности этих реакций исследованы Роговиным и сотр. [5–7].

Получение аминодезоксицеллюлозы, содержащей аминогруппу только у одного углеродного атома глюкопиранозидного кольца (например у  $\text{C}_2$ ), при помощи использованных в настоящее время методов синтеза для этой цели пока не представляется возможным [4, 8].

Интерес к аминопроизводным целлюлозы такого типа обуславливается возможностью при дальнейших превращениях получить биологически активные формы целлюлозы, а также сравнить свойства их со свойствами природных полисахаридов, содержащих аминогруппы, например с хитином.

Для синтеза 2-дезоксидезокси-2-аминопроизводного целлюлозы была использована 2-кетодезоксицеллюлоза [9]. Реакция протекала по схеме

