

УДК 541(64+49)

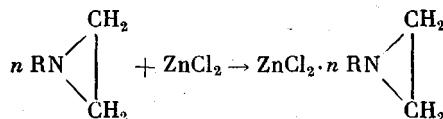
**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ЭТИЛЕНИМИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ.  
СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ**

**Перченко В. Н., Сытов Г. А., Камнева Г. Л.,  
Наметкин Н. С.**

Обсуждены свойства комплексных соединений этиленимина и его производных с хлористым цинком, реакции термоиницированной полимеризации в координационной сфере и свойства образующихся металлокомплексов. Наличие реакционноспособных радикалов у атома азота в полиаминах, выделенных из поликомплексов, позволяет синтезировать модифицированные полиэтиленимины.

Синтез и изучение свойств металлокомплексов макромолекулярных соединений представляет научный и практический интерес [1]. Общепринятым способом получения таких макромолекул является взаимодействие полидентатных лигандов с солями металлов. Однако такие методы часто приводят к образованию соединений с невысоким содержанием металла, имеющих нерегулярную структуру [2]. Нами открыта новая реакция получения макромолекулярных координационных соединений — прямая полимеризация координированных трехчленных азотсодержащих гетероциклов, в результате которой образуются полимерные продукты [3, 4].

В данной работе обсуждаются свойства комплексных соединений этиленимина и его производных с хлористым цинком, реакции полимеризации и свойства образующихся металлокомплексов. В качестве объектов изучения использованы комплексы этиленимина и его производных с хлористым цинком.



Установлено, что хлористый цинк образует комплексы, в которых число координированных гетероциклов  $n \leq 4$  и максимально для незамещенного этиленимина. Однако комплексы этиленимина с хлористым цинком, содержащие четыре лиганда, практически всегда имеют раскрытые гетероциклы. Поэтому для исследования использовались комплексы состава  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2L$ , стабильные при обычной температуре.

Для синтеза координационных соединений применяли возгоненный хлористый цинк марки ч.д.а. Этиленимин и его N-замещенные производные непосредственно перед употреблением перегоняли над металлическим натрием. В качестве растворителей использовали абсолютизованные этанол и диэтиловый эфир. Реакцию проводили в атмосфере инертного газа при интенсивном перемешивании и охлаждении ( $-10^\circ$ ) реакционной смеси. Образующийся осадок отделяли, промывали и высушивали в вакууме. Полученные комплексные соединения представляют собой кристаллические вещества (показано рентгенографически (трубка БСВ-6-Си,  $\lambda K_\alpha = 1,5419 \text{ \AA}$ , режим 30 кВ, 10 мА)) белого цвета.

Полученные соединения относятся к комплексам  $nV$ -типа, в которых неподеленная пара электронов атома азота образует донорно-акцепторную связь, что приводит к значительному изменению электронных параметров координированных циклов [5]. Устойчивость таких гетероциклов значительно ниже, чем устойчивость индивидуальных соединений этиленимина,

эндоциклические связи в которых разрушаются при температуре выше 350° с образованием соответствующих иминов [6, 7].

Устойчивость гетероциклов в комплексах определялась методом термогравиметрии. На рисунке представлены термограммы комплексов хлористого цинка с этиленимином и N-метилэтиленимином. Для всех изученных комплексов отмечены экзотермические эффекты. Начало экзотерма определяет устойчивость координированных гетероциклов, значения температур раскрытия гетероциклов приведены в табл. 1.

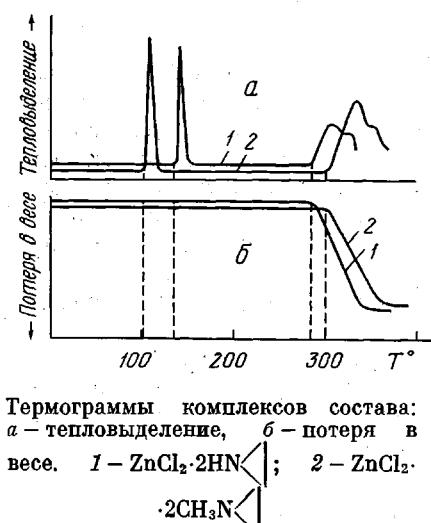
Нагревание комплексов при температуре раскрытия цикла  $T_p$  приводит к образованию полимерных соединений. Последние по составу полностью идентичны исходным мономерным комплексам. Обработка их гидроокисями щелочных металлов или аммиаком позволяет выделить соответствующие полизиленимины. Полученные результаты показывают, что в изученных условиях протекает полимеризация этиленамина в координационной сфере. Основной особенностью термохимических превращений координационных соединений этиленамина является строгая направленность реакции на образование макромолекулярных комплексов. Этот процесс отличается от катионной и анионной полимеризации этиленамина. Так, например,

в присутствии галоидводородных кислот полимеризация не наблюдается, а в присутствии нуклеофильных реагентов комплексы разрушаются, причем гетероциклы не раскрываются.

Нами изучена термическая полимеризация комплексов этилениминон, которая осуществлялась в дегазированных запаянных ампулах при 70–130° в течение 8–30 ч в блоке и в аprotонных растворителях. На примере полимеризации комплекса хлористого цинка с N-(β-триэтилсилилэтил)этиленимином в растворе в толуоле изучены основные закономерности реакции. Установлено, что изменение концентрации координированных гетероциклов описывается уравнением второго порядка, и кажущаяся энергия активации равна 53,6 кДж/моль. Характеристическая вязкость выделенного при этом полимера увеличивается

после практически полного раскрытия координированных циклов в течение 7–8 ч. S-образный характер кривой изменения вязкости указывает на то, что раскрытие гетероциклов в координационной сфере является стадией инициирования полимеризации [4].

Исследование комплексов методом ЭПР при 80–130° показало, что в реакционной смеси не содержится свободных радикалов. Ингибиторы и инициаторы радикальных процессов не влияют на термическую полимеризацию комплексов этиленамина. В то же время протонсодержащие реагенты, такие как вода, спирты, карбоновые кислоты, участвуют в термоинициированных реакциях раскрытия гетероциклов. В этих условиях образуются продукты присоединения и олигомерные амины сравнительно не-



Термограммы комплексов состава:

*a* – тепловыделение, *б* – потеря в весе. 1 –  $ZnCl_2 \cdot 2HN\left[ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right]$ ; 2 –  $ZnCl_2 \cdot 2CH_3N\left[ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right]$

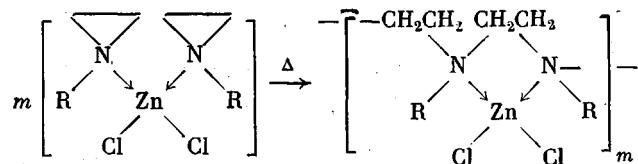
Таблица 1

Температуры раскрытия гетероциклов в комплексах состава  $ZnCl_2 \cdot 2RN\left[ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right]$

R	$T_p^{\circ}$	R	$T_p^{\circ}$	R	$T_p^{\circ}$
H	129	$(C_2H_5)_3Si$	94	$(C_2H_5)_3SiCH_2CH_2$	70
$CH_3$	101	$(CH_3)_2C_6H_5Si$	65	$C_6H_5CH_2CH_2$	64
$(CH_3)_3Si$	102	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2$	85		

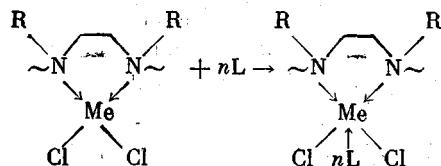
большой ММ с концевыми группами, определяемыми строением реагентов [8, 9]. Совокупность экспериментальных результатов дает основание считать, что при нагревании комплексов этиленимина происходит гетеролитическое раскрытие эндоциклических связей с сохранением координационных. Важнейшая роль в этих химических процессах принадлежит  $\sigma$ -координационным связям, благодаря которым осуществляется активация гетероциклов и дальнейшее превращение комплексов в полиядерные макромолекулярные полихелатные координационные соединения.

По реакции



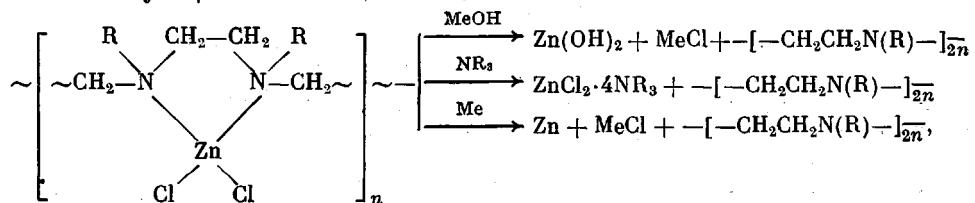
нами получен ряд полихелатов и исследованы их свойства. Синтезированные поликомплексы представляют собой аморфные порошки (показано рентгенографически (трубка БСВ-6-Си,  $\lambda K_{\alpha}=1,5419 \text{ \AA}$ , режим 30 кВ, 10 мА)), растворимые в воде и в органических растворителях (спирт, ацетон, ДМФ, ДМСО, ТГФ, ароматические углеводороды). Растворимость комплексных полиаминов определяется природой металла-комплексообразователя и замещением у атома азота. Термогравиметрически установлено, что все синтезированные комплексы устойчивы при нагревании на воздухе до  $200^{\circ}$  и выше (дерибатограф фирмы «МОМ» системы Паулик – Паулик – Эрдей, скорость нагревания 10 град/мин). Анализ ИК-спектров показал наличие всех фрагментов структуры полиэтиленимина. Полосы поглощения в области  $500$ – $200 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены присутствием связей Zn–Cl и Zn–N.

Поликомплексы устойчивы в нейтральной и кислой средах при  $20$ – $100^{\circ}$ . Макромолекулярные координационные соединения, в которых  $N/Me=2$  и металл не полностью использует свою координационную способность, вступают в полимераналогичные реакции и дополнительно координируют галоидводородные кислоты, окись углерода и алифатические амины.



где  $L=HCl, CO, NR_3$ .

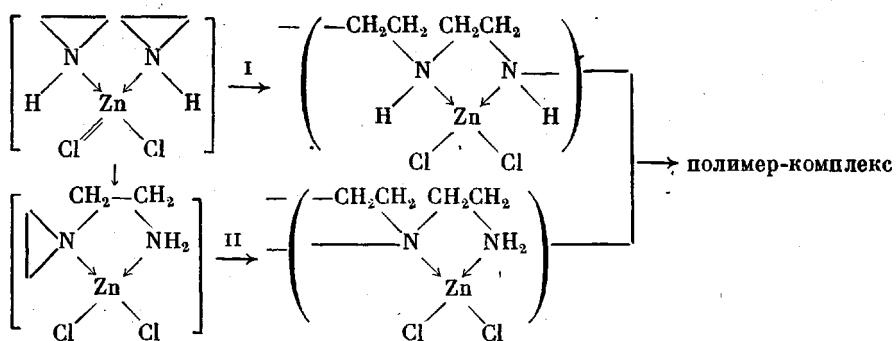
Обработка поликомплексов водными растворами гидроокисей щелочных металлов при  $20$ – $50^{\circ}$  разрушает их. Поликомплексы распадаются также при обработке их избытком аммиака, аминов при  $20$ – $50^{\circ}$  и при нагревании их с натрием и калием при  $80$ – $100^{\circ}$ . При этом во всех случаях выделены соответствующие полиамины.



где  $Me=Na, K, Li; R=H, C_2H_5$ .

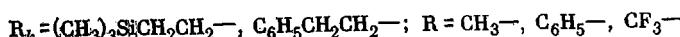
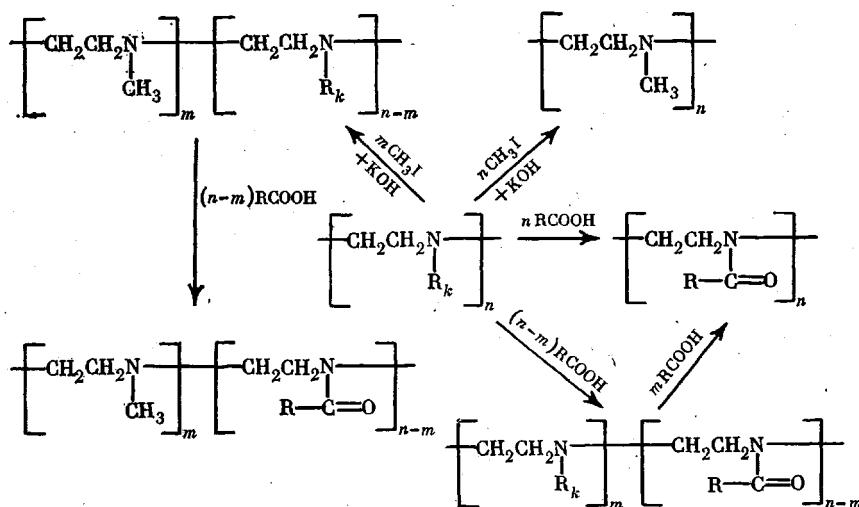
Полиэтиленимины, выделенные из поликомплексов, полученных полимеризацией координационных соединений незамещенного этиленимина, имеют разветвленное строение. Степень разветвленности определялась методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Данные о содержании первичного, вторичного и третичного азота в полиэтилениминах, синтезированных катионной полимеризацией этиленимина и термической полимеризацией его комплексов, приведены в табл. 2.

Для выяснения причин образования разветвлений исследовались продукты на начальных стадиях полимеризации комплексов. После 15-минутного термостатирования и последующего разрушения координационной связи изучаемых комплексов в реакционной смеси идентифицирован  $\beta$ -аминоэтилэтинимин, структура которого подтверждена масс- и ИК-спектроскопией (масса 86, полоса поглощения в ИК-спектре  $1235\text{ cm}^{-1}$ , характерная для деформационных колебаний цикла этиленимина). Учитывая этот экспериментальный факт, полимеризацию комплексно-связанного незамещенного этиленимина можно представить следующей схемой:



Как видно из схемы, линейный полиэтиленимин должен образовываться по направлению I. По направлению II должен получаться полиэтиленимин, содержащий только первичный и третичный азот. Однако в реальных условиях полиэтиленимин образуется, видимо, по обоим направлениям, что приводит к получению полимера с первичными, вторичными и третичными атомами азота.

Таким образом, в результате термической полимеризации комплексов этиленимина и его производных получаются макромолекулярные комплексы, разрушение которых приводит к выделению полиэтилениминов с  $M=2500-40\,000$ . Представляют интерес полиэтиленимины, содержащие триалкилсилильный и фенетильный заместители у атома азота, полученные этим методом. Эти полiamины вступают в полимераналогичные реакции с иодистыми алкилами и карбоновыми кислотами, что позволяет получать модифицированные полиэтиленимины



Таким образом, этиленимин и его производные образуют устойчивые комплексы с хлористым цинком и солями других металлов. Координация приводит к специфической активации и химическим превращениям гете-

Таблица 2

## Содержание аминогрупп в полиэтилениминах

Соединение	Условия полимеризации		Относительное содержание аминогрупп		
	инициатор	T°	H <sub>2</sub> N—	HN<	—N— 
Этиленимин	HCl	60	1	2	1
Комплекс с ZnCl <sub>2</sub>	-	130	1	0,7	1

роциклов в координационной сфере комплексов. Основная особенность термохимических превращений этих комплексов — образование полихелатов. Данная реакция является новым типом превращений этилениминов, отличающимся от традиционных, и может быть использована для прямого синтеза полихелатов, содержащих различные металлы, а также для получения полиэтилениминов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Каргин В. А., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 1, с. 124.
2. Помогайло А. Д., Лисицкая А. П., Горькова Н. С., Дьячковский Ф. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 6, с. 1375.
3. Наметкин Н. С., Перченко В. Н., Сорокин Г. В., Шарафутдинов М. С. А. с. 248215 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1969, № 23.
4. Сытов Г. А., Крапивин А. М., Перченко В. Н., Наметкин Н. С., Шарафутдинов М. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 1, с. 114.
5. Мирскова И. С., Сытов Г. А., Шаназарова И. М., Авакян В. Г., Перченко В. Н., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 2, с. 346.
6. Жук Д. С., Гембизкий П. А., Каргин В. А. Химия этиленимина. М.: Наука, 1966.
7. Dermer O., Ham G. In: Ethylenimine and Aziridines / Ed. G. Ham. N. Y.—L.: Acad. Press, 1969.
8. Наметкин Н. С., Шарафутдинов М. С., Перченко В. Н., Сорокин Г. В., Галиакбаров М. Ф. Докл. АН СССР, 1970, т. 192, № 5, с. 1049.
9. Наметкин Н. С., Перченко В. Н., Шарафутдинов М. С., Волкова В. В. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 5, с. 1084.

Институт нефтехимического  
синтеза им. А. В. Топчиева  
АН СССР

Поступила в редакцию  
7.IV.1982

## POLYMERIZATION OF COMPLEX COMPOUNDS OF ETHYLENE IMINE AND ITS DERIVATIVES AND PROPERTIES OF COMPLEXES OBTAINED

Perchenko V. N., Sytov G. A., Kamneva G. L., Nametkin N. S.

## Summary

The properties of complex compounds of ethylene imine and its derivatives with zinc chloride, the reactions of thermoinitiated polymerization in the coordination sphere and properties of formed metal-containing polycomplexes are discussed. The existence of reactive radicals at nitrogen atom in polyamines isolated from polycomplexes permits to synthesize modified polyethylene imines.