

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
И ПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ КОНЦЕВЫМИ
ГРУППАМИ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНОГО
ПОЛИ-N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА**

**Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В.,
Пономаренко В. А.**

Синтез и изучение свойств комплексных соединений полимерных аминов представляет научный и практический интерес. Предметом интенсивного изучения являются полизелектролитные комплексы, комплексы с ионами металлов, с кислотами, а также координационные соединения с бор-фтороганическими соединениями, которые могут быть использованы в качестве мембран, структурообразователей почв, флокулянтов, высокоэффективных сорбентов различных ионов, диспергирующих агентов, биологически активных соединений, полимерных катализаторов и т. д. [1–5]. Полимеры с активными концевыми группами можно применять для получения блок-сополимеров.

В настоящей работе обсуждаются синтез и свойства комплексных соединений линейного поли-N-метилэтиленамина [6–9] с кислотами, метиловым эфиром толуолсульфокислоты, трехфтористым бором, ионами Cu^{2+} и поликарболовой кислотой, а также реакции поли-N-метилэтиленамина с нуклеофилами. Комплексы поли-N-метилэтиленамина (схема 1) с кислотами (I), метиловым эфиром толуолсульфокислоты (II) и трехфтористым бором (III) эквимольного состава представляют собой белые твер-

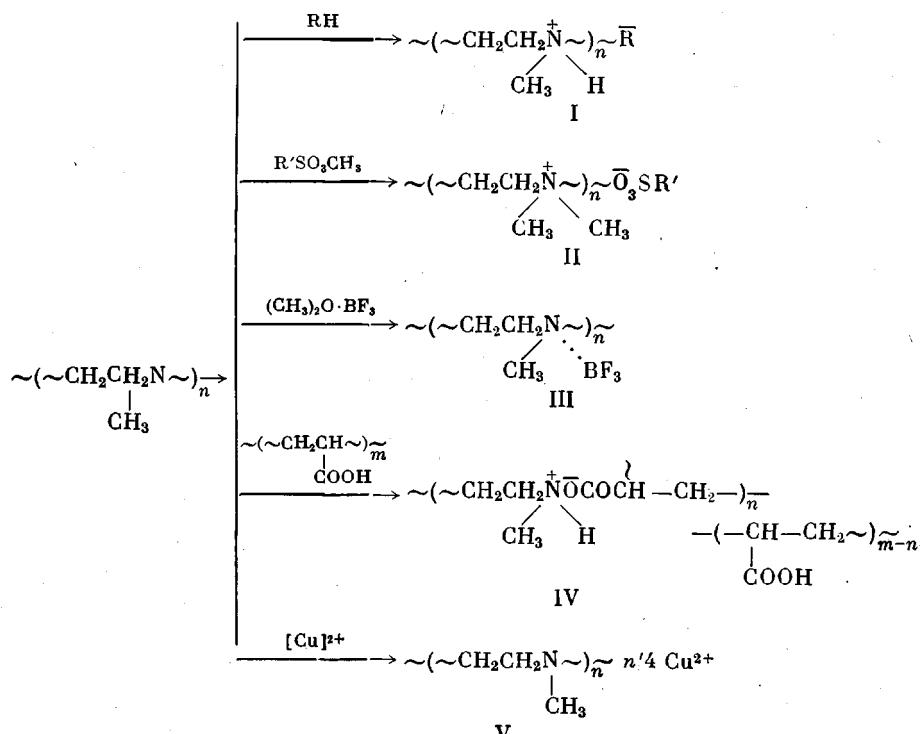


Схема 1

дые аморфные продукты. Они устойчивы при нагревании до 200° и обладают меньшей растворимостью, чем исходный полимер. Комплексы Ia и Iб растворяются в воде, спиртах, ДМСО и ДМФА. Комплексы Iв и Iг растворимы в трифтормукусной кислоте, ДМСО и ДМФА. Комплекс II растворяется в бензоле, комплекс III — в ДМСО и ДМФА. Состав и строение комплексов I и II установлены с помощью метода ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В спектрах ПМР комплексов отсутствуют сигналы, относящиеся к исходному поли-N-метилэтиленимину (2,21 м.д. для CH_3N и 2,46 м.д. для $-\text{CH}_2\text{N}$), что указывает на практически полное участие аминофункций полимера в образовании комплекса. Спектры комплексов характеризуются наличием сигналов, которые относятся к метильным и метиленовым протонам у протонированного атома азота, а также протона группы N^+H . Значение хим. сдвига определяется природой комплексообразователя и растворителя (таблица). Образование комплексов с фторсодержащими кислотами подтверждается также смещением сигналов в спектре ЯМР ^{19}F группы CF_3 в трифтормукусной кислоте (76,53 м.д.) и CF_2 -групп в перфторадипиновой кислоте (41,00 и 47,70 м.д.)

Значение хим. сдвигов δ на спектрах ЯМР ^1H и ^{19}F комплексов поли-N-метилэтиленимина

Комплекс	$\overset{+}{\text{NCH}_2}$	$\overset{+}{\text{NCH}_3}$	δ (м. д.) других групп	Растворитель (эталон)
I	3,05 3,52	2,79 —	$\overset{+}{\text{NH}}$ (5,23) —	$\text{CD}_3\text{OD} + \text{D}_2\text{O}$
Iб	3,70	2,95	—	CD_3OD (TMC)
Iв	3,70	2,83	$\overset{+}{\text{NH}}$ (10,23) CF_3 (75,63)	ТФУ (ГМДС и CFCl_3)
Iг	—	—	CF_2CF_2 (43,26) COCF_2 (37,59)	$\text{CDCl}_3 + \text{DMCO}$ (CFCl_3)
II	3,05 3,52	2,62 —	—	C_6D_6 (ГМДС)
III	3,40	3,40	—	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (ГМДС)

в слабое поле (таблица). Отсутствие в спектре сигналов CF_2 -групп исходной перфторадипиновой кислоты указывает на участие в образовании комплекса двух карбоксильных групп кислоты. ИК-спектры комплексов содержали полосы поглощения в области 2400–2750 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний N^+H -групп, и в области 1680 cm^{-1} , относящиеся к карбоксилат-аниону.

Состав комплекса III устанавливали по данным элементного анализа. Найдено, %: C 28,74, H 6,10; N 10,91; F 45,80. $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}\cdot\text{BF}_3$. Вычислено, %: C 28,84; H 5,65; N 11,21; F 45,63. Данные ПМР-спектров приведены в таблице для частично закомплексованного с BF_3 полимера.

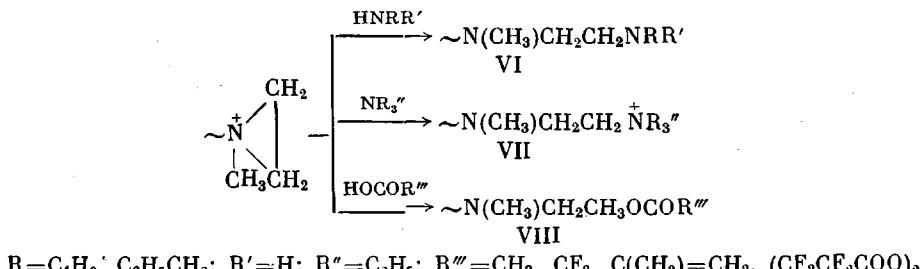


Схема 2

Полиэлектролитные комплексы IV, содержащие, по данным элементного анализа, поли-N-метилэтиленимин и ПАК в соотношении 1:1,5 и 1:2 коагулируют из раствора и после сушки представляют собой белые твердые продукты. Комплексы IV растворимы в щелочных средах. Из анализа ИК-спектров определено соотношение солевых связей и функциональных групп, не связанных солевыми связями, в комплексе [10]. Доля ионизованных карбоксильных групп составляет 50%.

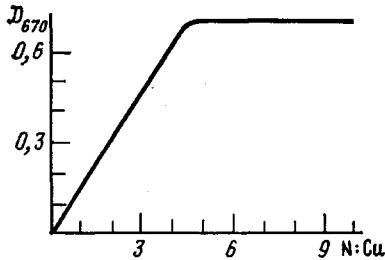
Комплексы меди и поли-N-метилэтиленимина были изучены методом УФ-спектроскопии. Показано, что ион меди координирует четыре аминогруппы полимера (рисунок). Комплексы V растворимы в воде при комнатной температуре. Упаривание растворов дает твердые продукты.

Взаимодействие активного центра полимера с нуклеофилами (схема 2) подтверждается прежде всего тем, что в ПМР-спектрах продуктов реакции исчезает сигнал 2,8 м.д., относящийся к метильным и метиленовым протонам активного центра. При взаимодействии с кислотами (образование продукта VIII) появляется сигнал, характерный для группы CH_2-OCO (4,0–4,25 м.д.), а при взаимодействии с третичными аминами (продукт VII) наблюдаются сигналы метильных и метиленовых протонов у кватернизированного атома азота (2,60 и 3,2–3,4 м.д.). В спектрах полимеров VI–VIII присутствуют также сигналы, характерные для исходных полимера и нуклеофила. Полимеры VI–VIII имели те же самые физические свойства, что и исходный поли-N-метилэтиленимин [7].

Синтез линейного поли-N-метилэтиленимина с $M=2500$ описан в работах [6, 7]. ПАК с $M=10\,000$ получали полимеризацией акриловых кислот в 30%-ном растворе в диоксане с ДАК (0,5 вес.% мономера) при 80°. В работе использованы нитрат двухвалентной меди марки х. ч., реактивные «чистые» толуолсульфокислота, содержащая одну молекулу воды, и метиловый эфир толуолсульфокислоты, свежеперегнанная трифтторуксусная кислота, эфират трехфтористого бора, амины и перфторадипиновая кислота.

Комплексные соединения готовили смешением растворов исходных соединений и отгонкой растворителя в вакууме. Полимеры с функциональными концевыми группами получали добавлением нуклеофилов к свежеприготовленному поли-N-метилэтиленимину и перемешиванием. Избыток нуклеофила отгоняли на высоковакуумной установке.

Спектры ПМР регистрировали на приборе ДА-601Z. Спектры ЯМР F^{19} снимали на приборе РС-56М. Термодеструкция полимеров исследована методом ТГА на электронных термовесах фирмы «Сетарам» в атмосфере гелия. ИК-спектры снимали на спектрофотометре УР-10. Поглощение в УФ-области спектра измеряли на приборе «Specord UV-VIS» (ГДР).



Зависимость оптической плотности D_{670} растворов комплекса полимер–медь от соотношения N : Cu в системе. $[\text{Cu}]=0,01$ моль/л

ЛИТЕРАТУРА

1. Зезин А. Б., Кабанов В. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1447.
2. Гуллева Ж. Г., Зансохова М. Ф., Рязановский Е. Ф., Ефимов В. С., Зезин А. Б., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 6, с. 1238.
3. Карагин В. А., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 1, с. 124.
4. Pavlisko J. A., Overberger C. G. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1981, v. 19, № 7, p. 1621, 1757.
5. Плахотник В. Н., Буслاءев Ю. А. Координац. химия, 1979, т. 5, № 11, с. 1587.
6. Пономаренко В. А., Чекулаева И. А., Богачева Н. Б., Городецкая Е. Ю., Игнатенко А. В. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 3, с. 235.
7. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Троянова С. Ш., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 231.
8. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 7, с. 546.

9. Чекулаева И. А., Фонова И. В., Игнатенко А. В., Пономаренко В. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 8, с. 617.
10. Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Комаров В. С., Разводовский Е. Ф. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 12, с. 2637.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР

Поступила в редакцию
10.VIII.1984

УДК 541.64:532.77:536.7

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

Павлов А. С., Халатур П. Г., Эскин В. Е.

В последнее время достигнут значительный успех в понимании равновесных и динамических свойств растворов полимеров. Это связано как с развитием экспериментальных методов исследования, так и с появлением новых теоретических подходов [1]. Заметим, что главные усилия направлены на изучение концентрированных и «полуразбавленных» растворов, в которых концентрация полимера с значительно превышает критическую концентрацию перекрывания клубков $c^* \sim N/\bar{R}^3$ (N — число звеньев в цепи, а \bar{R} — ее средние размеры). Что касается разбавленных растворов ($c \ll c^*$), то принято считать, что их термодинамические свойства хорошо описывают классические теории [2—4]. Вместе с тем имеется ряд данных, которые нельзя объяснить в рамках классических представлений [5, 6], рассматривающих полимерный клубок как облако независимо распределенных звеньев. Оказалось [7, 8], что при бесконечном разбавлении в условиях термодинамики хорошего растворителя вероятность перекрывания двух сблизившихся полимерных клубков существенно отлична от нуля, что противоречит выводам теории Флори — Кригбаума [3, 4]. Кроме того, было показано [9], что потенциал средней силы взаимодействия клубков, полученный в работе [4] (потенциал Флори — Кригбаума), не вполне правильно учитывает зависимость от расстояния между клубками и от термодинамического качества растворителя. Интересные эффекты обнаружены и при экспериментальном изучении сильно разбавленных полимерных растворов методом светорассеяния [10, 11]. Результаты работ [10, 11] указывают на существование «пороговой» концентрационной границы c_0 ($c_0 \ll c^*$), ниже которой экспериментальный график светорассеяния $cH/I = f_1(c)$ (где I — избыточная интенсивность рассеяния, H — оптическая постоянная раствора) и связанный с ним график осмотического давления $\pi/c = f_2(c)$ обнаруживают горизонтальный ход, имея при $c = c_0$ некоторое подобие излома. Однако из термодинамических соображений следует, что cH/I и π/c должны быть гладкими функциями с без каких-либо изломов. Это обстоятельство совершенно однозначно вытекает из вириального расположения. Поэтому обнаруженное в работах [10, 11] «исчезновение» концентрационной зависимости при $c < c_0$ представляет собой, по-видимому, лишь кажущийся эффект, обусловленный тем, что истинный ход кривых не удается надежно выявить в области предельно низких концентраций.

Главная задача данной работы — машинный расчет методом Монте-Карло зависимости осмотического давления π от c при малых c .

Рассмотрим систему из n N -звенных цепей в объеме V . Если под c понимать объемную долю звеньев ($c = v_0 n N / V$, v_0 — объем одного звена), то для осмотического давления π имеем [12]

$$\pi/kTc_p = 1 - \ln G(c) + \frac{1}{c} \int_0^c \ln G(c) dc \quad (1)$$