

УДК 541.64:532.77:678.13

**ОСОБЕННОСТИ ИОНИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ АМИНОГРУПП
В МАКРОМОЛЕКУЛАХ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛАМИДОВ
С АЛЛИЛАМИНОМ ИЛИ ВИНИЛАМИНОМ
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Кирш Ю. Э., Батракова М. В., Галаев И. Ю., Аксенов А. И.,
Карапутадзе Т. М.

Обнаружено значительное снижение основности аминогруппы (на 2–3,5 единицы pK_a) в сополимерах N-винил-N-метилацетамида, N-винилпирролидона и N-винилкапролактама с аллиламином или виниламином при небольшом их содержании в цепи (0,25–10%) по сравнению с основностью низкомолекулярных аналогов. Характер зависимостей pK_a как от α ; для изученных сополимеров объяснен микрогетерогенностью аминогрупп по кислотно-основным свойствам. Добавление солей незначительно изменяет вид этих зависимостей.

Значительное число исследований посвящено изучению кислотно-основных свойств синтетических полиэлектролитов, таких, как полиакриловая и полиметакриловая кислоты [1–3], полиглутаминовая кислота [4], поликротоновая кислота [5], поливиниламин [6], поливинилпиридины [7] и поливинилимидазолы [8]. Полимеры такого типа содержат ионогенную группу в каждом звене цепи. Высокая плотность зарядов на полимерной цепи обусловливает сильное электростатическое взаимодействие между зарядами и вносит решающий вклад в ионизационное равновесие ионогенных групп.

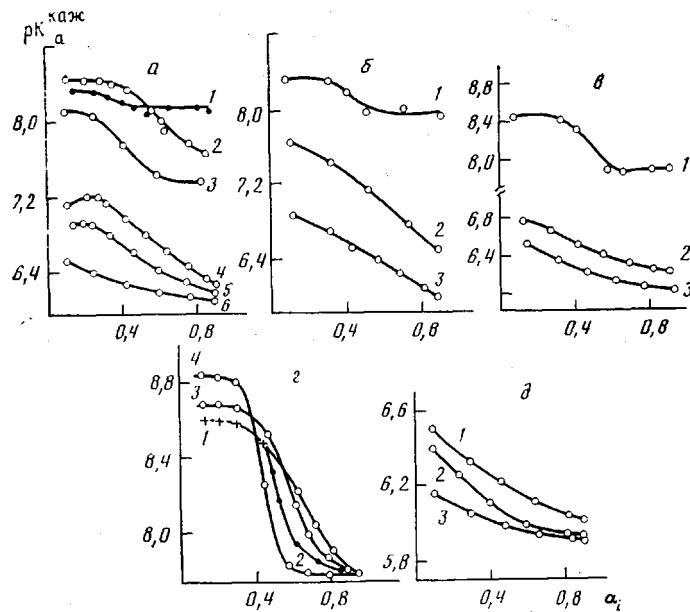
Кислотно-основные свойства групп, значительно удаленных друг от друга по цепи, практически не рассмотрены в литературе за исключением сополимера винилового спирта с малеиновой кислотой, содержащего 6% последней [9]. Но и в этом случае кислотные свойства групп определяются электростатическим взаимодействием соседних карбоксильных групп в остатках малеиновой кислоты.

Исследование поведения ионогенных групп, значительно удаленных друг от друга по цепи полимера, может дать весьма ценную информацию для понимания характера локального окружения вблизи макромолекулы в водном растворе. Такие полимерные системы могут служить также моделями слабозаряженных белковых молекул, в которых ионогенные группы располагаются в окружении полярных амидных групп на значительном удалении друг от друга. С этой точки зрения сополимеры N-виниламидов, в частности N-винил-N-метилацетамида (BMA), N-винилпирролидона (VP) и N-винилкапролактама (VK), с ненасыщенными соединениями, содержащими аминогруппу, представляют особый интерес.

В настоящей работе исследовано ионизационное равновесие сополимеров BMA, VK и VP с аллиламином (A) или виниламином (VA), содержащих 0,25–10% A или 1,7–8% VA.

VP перегоняли при 86°/8 мм рт. ст., n_D^{25} 1,5120. VK синтезировали реакцией ацетилена с капролактом в автоклаве при 135–140° [10] и перегоняли при 81–83°/1 мм рт. ст.; содержание основного вещества в мономере, определенное методом ГЖХ, 98%. BMA («Hoechst», ФРГ) с содержанием основного вещества 99,7% использовали без дополнительной очистки. Аллиламин (ч.) перегоняли над щелочью при 52,5–53,5°, n_D^{25} 1,4235. Очищенный образец винилфталамида был любезно предоставлен Е. Ф. Панариным (ИВС АН СССР).

Сополимеры получали радикальной полимеризацией в этаноле при 65° при ис-



Зависимости pK_a^{kaj} от α_i при 25° . а: 1–3 – сополимер ВМА – А, 4–6 – сополимер ВМА – ВА. Содержание аминогрупп 10 (1); 2,8 (2); 0,25 (3); 7,0 (4); 4,3 (5) и 1,9% (6). б: 1 – сополимер ВП – А, 2, 3 – сополимер ВП – ВА. Содержание аминогрупп 2,5 (1); 8 (2) и 3,3% (3). в: 1 – сополимер ВК – А, 2, 3 – сополимер ВК – ВА. Содержание аминогрупп 3,7 (1); 3,8 (2) и 1,7% (3). г: сополимер ВМА – А (содержание аминогрупп 2,8%): 1 – в отсутствие соли, 2–4 – в присутствии 0,5 моль/л KCl (2), KBr (3) и KI (4). д: сополимер ВМА – ВА (содержание аминогрупп 1,9%): 1 – в отсутствие соли, 2, 3 – в присутствии 0,5 моль/л KCl (2) и KI (3)

пользовании в качестве инициатора ДАК. Полимеры выделяли осаждением из раствора диэтиловым эфиром. Порошки сушили в вакуум-сушильном шкафу при 100° до постоянного веса. Фталimidную защиту с аминогруппами сополимеров N-виниламидов с ВА удаляли действием гидразингидрата в этаноле при кипячении раствора. Образующийся гидразид фталевой кислоты удаляли фильтрованием, а сополимеры выделяли осаждением диэтиловым эфиром и сушили в вакуум-сушильном шкафу при 100° до постоянного веса.

Содержание звеньев с аминогруппой в сополимерах определяли методом потенциометрического титрования. Содержание А и ВА составило 0,25–10 и 1,7–8% соответственно.

Потенциометрическое титрование осуществляли 0,1 н. HCl в термостатируемой ячейке pH-метра РНМ-62 («Radiometer», Дания), продуваемой слабым током аргона. Концентрация полимеров при титровании составляла от 10^{-2} до 10^{-1} моль/л.

На рисунке, а–в представлены зависимости $pK_a^{kaj} = pH - \lg \frac{\alpha_i}{1-\alpha_i}$

от α_i (α_i – степень ионизации аминогрупп) для всех изученных сополимеров в зависимости от их состава.

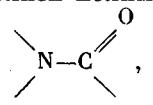
Анализ этих зависимостей позволяет выявить ряд особенностей поведения в кислотно-основном равновесии аминогрупп, находящихся в окружении полимерной цепи поли-N-виниламидов. Во-первых, значения pK_a^0 , полученные путем экстраполяции pK_a^{kaj} при $\alpha_i \rightarrow 0$, для аминогрупп всех исследованных сополимеров существенно ниже pK_a^0 низкомолекулярных аналогов звеньев с аминогруппой. Из рисунка видно, что значения pK_a^0 для сополимеров ВМА – А, ВП – А, и ВК – А равняются приблизительно 8,5, 8,3 и 8,4 в исследованном интервале содержания аминогрупп. Значения pK_a^0 в случае сополимеров ВМА – ВА, ВП – ВА и ВК – ВА лежат в пределах 6,6–7,2, 7,0–7,8 и 6,7–6,9 соответственно. В то же время значения pK_a для насыщенных аналогов звена (изобутиламина и изопропиламина) составляют 10,4 и 10,6 соответственно [11].

Следовательно, аминогруппы в цепи сополимеров N-виниламидов с аллиламином при малом содержании последних становятся весьма сла-

бым основанием. Значение K_a для сополимеров с аллиламином превышает величину K_a для аналога на два порядка, а для сополимеров с виниламином — на три. Интересно, что этот эффект наблюдается для амино-групп, далеко удаленных по цепи (на 20–100 звеньев), и в отсутствие положительных зарядов, созданных протонированными аминогруппами.

Сравнение зависимостей $pK_a^{\text{как}}$ от α_i для сополимеров с различным боковым заместителем и различным расположением аминогруппы относительно главной цепи позволяет выявить влияние ближайшего окружения на способность аминогруппы к взаимодействию с протоном. В ряду сополимеров, в которых структура бокового звена изменяется от метил-ацетамидной группы к пирролидоновому и капролактамовому кольцу, значения pK_a^0 незначительно отличаются друг от друга. Напротив, приближение аминогруппы к основной цепи приводит к заметному снижению pK_a^0 от 8,3–8,5 для сополимеров с А до 6,6–7,8 для сополимеров с ВА.

Снижение pK_a^0 аминогрупп в сополимерах обусловлено тем, что аминогруппы на цепи расположены в непосредственной близости к амидным группировкам, несущим частичные положительные заряды. Положительные заряды вблизи полимерной цепи поли-N-виниламидов вызваны нали-

чием диполей  , в которых на атоме азота и особенно на атоме углерода имеется частичный положительный заряд [12]. Отрицательные заряды диполей гидратированы молекулами воды, а положительные заряды находятся близко к цепи, недоступны для молекул растворителя и обуславливают положительное поле вблизи полимерной цепи.

Способность аминогрупп взаимодействовать с протоном определяется ее расположением относительно положительных зарядов диполей. Это расположение может быть различным из-за структурной неоднородности звеньев на цепи (конфигурационная изомерия), что приводит к появлению аминогрупп с различной основностью. Действительно, зависимость $pK_a^{\text{как}}$ от α_i для сополимеров ВМА – А, ВП – А и ВК – А имеет сигмоидный вид и отличается от подобных зависимостей для других полиэлектролитов [13]. Однако в случае сополимеров ВМА – ВА, ВП – ВА и ВК – ВА наблюдается монотонное снижение $pK_a^{\text{как}}$ при увеличении α_i . Понижение $pK_a^{\text{как}}$ с увеличением α_i нельзя объяснить влиянием появившихся на цепи зарядов, поскольку расстояния между аминогруппами весьма значительны (50–200 звеньев) и они титруются независимо друг от друга. При более высоком содержании аминогрупп (сополимер ВМА – А, 10% А) зависимость $pK_a^{\text{как}}$ от α_i нивелируется.

Скорее всего появление сигмоидного характера зависимости $pK_a^{\text{как}}$ от α_i для всех сополимеров с А и монотонное снижение $pK_a^{\text{как}}$ с увеличением α_i для сополимеров с ВА связано с различным микроокружением аминогрупп в полимерной цепи. В случае сополимеров с А аминогруппы будут находиться на некотором удалении от цепи и, соответственно, от диполей соседних амидосодержащих звеньев. Влияние близко расположенных частичных положительных зарядов на способность к взаимодействию аминогрупп с протоном определяется как расстоянием от этой группы до диполей, так и локальной диэлектрической проницаемостью вблизи цепи. Последняя в свою очередь сложным образом зависит от конформационной изомерии аллиламинного остатка. Вероятно, что эти факторы и определяют сигмоидный характер зависимости $pK_a^{\text{как}}$ от α_i .

Так, наибольшей основностью обладают аминогруппы в синдиотактических триадах макромолекул сополимеров ВП – А, которые титруются в первую очередь и отвечают на кривой участку от $\alpha_i=0$ до $\alpha_i \approx 0,25$ (по данным ЯМР ^{13}C , на их долю в ПВП приходится 24% [14]). Затем титруются аминогруппы, находящиеся в гетеротактических триадах, на участке кривой от $\alpha_i \approx 0,25$ до $\alpha_i \approx 0,6–0,8$ (по данным ЯМР ^{13}C , на их долю приходится 43%). Наконец, на участке кривой от $\alpha_i \approx 0,6–0,8$ до

$\alpha_i=1$ титруются аминогруппы в изотактических триадах, доля которых составляет 33%.

Обнаружена еще одна особенность поведения аминогрупп в изотактических триадах в сополимерах с А. Установление кислотно-основного равновесия для всех сополимеров с ВА при всех α_i и всех сополимеров с А до $\alpha_i < 0,6$ происходит практически мгновенно. Для сополимеров с А при $\alpha_i > 0,7$ после добавления следующей порции соляной кислоты pH раствора устанавливается лишь в течение 20–30 мин, что свидетельствует о заметной перестройке микроокружения аминогрупп.

Отсутствие для сополимеров ВМА – ВА, ВП – ВА и ВК – ВА на кривой зависимости $pK_a^{\text{каж}}$ от α_i характерных областей титрования аминогрупп, находящихся в тех или иных триадах, связано, на наш взгляд, с тем, что аминогруппы близко расположены в цепи, находятся в неполярной области и подвергаются воздействию при протонировании не только соседних, но и более удаленных зарядов амидосодержащих звеньев.

Появление функциональных групп с различной реакционной способностью в синтетических полимерах было обнаружено ранее для сополимеров винилпиридинов с акролеином или винилтиолом [13]. В первом случае, где функциональная группа удалена от цепи, выявляется большой набор групп с сильно различающейся нуклеофильностью, а во втором случае появление таких центров выражено в меньшей степени.

На рисунке, *а, б* приведены типичные зависимости $pK_a^{\text{каж}}$ от α_i для сополимеров ВМА – А и ВМА – ВА в присутствии 0,5 моль/л растворов KCl, KBr и KI. Аналогичная картина наблюдается и для остальных сополимеров с А или ВА соответственно. Особенностью приведенных зависимостей является слабое влияние ионной силы на $pK_a^{\text{каж}}$. Обычно повышение ионной силы раствора увеличивает pK_a ионогенных групп, подавляя электростатические эффекты. В данном случае $pK_a^{\text{каж}}$ для сополимеров с А изменяется слабо, а для сополимеров с ВА $pK_a^{\text{каж}}$ даже снижается. Это еще раз доказывает отсутствие электростатического взаимодействия между удаленными аминогруппами. Некоторое воздействие солей на основность аминогрупп связано с их влиянием на конформационное или сольватационное состояние макромолекул. В сополимерах с А добавление солей, особенно KI, несколько повышает основность аминогруппы, находящейся в синдиотактической триаде и менее заметно влияет на основность аминогрупп, находящихся в других триадах. По-видимому, аминогруппы, находящиеся в синдиотактических триадах, наиболее доступны для анионов. Более поляризуемые анионы I^- сильнее взаимодействуют с положительным концом диполей вблизи полимерной цепи поли-*N*-виниламидов и частично устраняют влияние этих диполей на аминогруппу.

Таким образом, поведение аминогрупп в сополимерах *N*-виниламидов с А или ВА с малым содержанием последних свидетельствует о наличии неоднородности свойств аминогрупп, вызванной неоднородностью их микроокружения в полимерной цепи.

В определенной мере подобные сополимеры могут служить моделью поведения ионогенных групп в молекулах белков, для которых характерны как микрогетерогенность ионогенных групп по своим свойствам, так и значительное изменение их основности или кислотности по сравнению с низкомолекулярными аналогами [15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Muroga Y., Noda I., Nagasawa M. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. № 3. P. 667.
2. Crescenzi V., Delben F., Quadrifoglio F., Dolar D. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 3. P. 539.
3. Lando J. B., Koenig J. L., Semen J. // J. Macromolec. Sci. B. 1973. V. 7. № 4. P. 319.
4. Nagasawa M., Holtzer A. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 4. P. 538.
5. Muroga Y., Nagasawa M. // Polymer J. 1986. V. 18. № 1. P. 15.
6. Katchalsky A., Mazur J., Spitnik P. // J. Polymer. Sci. 1957. V. 23. № 2. P. 513.
7. Кирш Ю. Э., Комарова О. П., Луковкин Г. М., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 2. С. 411.

8. Overberger C. G., Pierre T. St., Vorchheimer N., Lee J., Yaroslavsky S. // J. Amer. Chem. Soc. 1965. V. 87. № 2. P. 296.
9. Nagasawa M., Rice S. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 19. P. 5070.
10. Кононов Н. Ф., Островский С. А., Устинюк Л. А. Новая технология некоторых синтезов на основе ацетилена. М., 1972. С. 124.
11. Справочник химика. 2-е изд. М.-Л., 1964. С. 100.
12. Дубровин В. И., Панов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 12. С. 2741.
13. Kirsh Yu. E. // Progr. Polymer. Sci. 1985. V. 11. № 4. P. 283.
14. Cheng H. N., Smith T. E., Vitus D. M. // J. Polymer. Sci. Polymer. Letters. 1981. V. 19. № 1. P. 29.
15. Березин И. В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М., 1977. С. 66.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
21.VIII.1986

**FEATURES OF IONIZATION EQUILIBRIUM OF AMINE GROUPS
IN MACROMOLECULES OF COPOLYMERS OF N-VINYL AMIDES
WITH ALLYL AND VINYL AMINES IN AQUEOUS SOLUTIONS**

**Kirsh Yu. E., Batrakova M. V., Galaev I. Yu., Aksenov A. I.,
Karaputadze T. M.**

S u m m a r y

The essential decrease of the amine group basicity (2-3.5 pK_a unities) in copolymers of N-vinyl-N-methyl acetamide, N-vinyl pyrrolidone and N-vinyl caprolactam with small amounts of allyl and vinyl amines (0.25-10%) comparing with basicity of low-molecular analogs has been discovered. The character of dependences of pK_a^{app} on α_i for these copolymers is explained by microheterogeneity of amine groups from the view-point of acidic-basic properties. The addition of salts slightly changes these dependences.