

УДК 541(49+64):539.2

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ЛИНЕЙНОГО ПОЛИ(Н-2-БУТОКСИКАРБОНИЛЭТИЛ)ЭТИЛЕНИМИНА С ХЛОРИДОМ МЕДИ(II)

© 1993 г. И. С. Калашникова, Т. Л. Лебедева, В. Н. Перченко

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29*

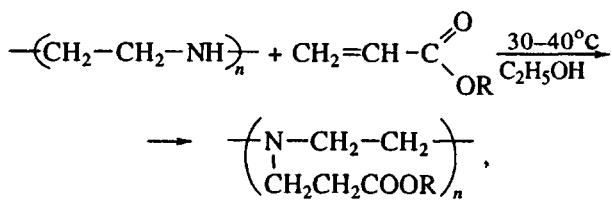
Поступила в редакцию 06.04.92 г.

Разработана методика модификации полиэтилениминов линейного и разветвленного строения ацилами. Синтезированы комплексы хлорида меди(II) с полученными N-замещенными полиаминами состава N : Cu = 2 и 4 и изучена их структура с применением метода ИК-фурье-спектроскопии. Установлено, что в синтезированных макромолекулярных комплексах координационная сфера иона металла формируется с участием всех атомов азота основной полимерной цепи, примерно половины карбонильных групп заместителей у атома азота, а также молекул воды.

Координационные соединения переходных металлов с полимерными лигандами представляют интерес как активные катализитические системы для процессов органического синтеза [1]. Наименее изученными являются металлокомплексы на основе полиэтилениминов (ПЭИ) и политриметилениминов (ПТМИ). В литературе можно отметить ряд работ по катализитическим и структурным характеристикам этих комплексов [2 - 9]. Наибольший интерес, на наш взгляд, представляют комплексы на основе N-замещенных полиаминов, содержащих заместители с электронодонорными группами [4, 8]. Такие заместители могут внести существенный вклад в структурные характеристики металлокомплексов, что должно повлиять и на их катализитические свойства. Например, комплексы, полученные из поли(Н-2-бутоксикарбонилэтил)тримегиленимина, катализируют реакцию окислительного сочетания фенола, которая не характерна для комплексов незамещенного ПТМИ. Синтез таких модифицированных полиаминов из соответствующих гетероциклических мономеров многостадиен [8].

Цель настоящей работы – разработка методов получения полиаминоакрилатов, их комплексов с хлоридом меди(II) и изучение структуры полученных комплексов.

Нами разработана методика получения поли(Н-2-бутоксикарбонилэтил)этилениминов линейного и разветвленного строения, основанная на реакции нуклеофильного присоединения акрилатов к полиэтилениминам



где R = C₄H₉; C₁₀H₂₁; цикло-C₆H₁₁.

В этом сообщении описан продукт присоединения *n*-бутилакрилата к линейному ПЭИ – поли(Н-2-бутоксикарбонилэтил)этиленимин (ЛПЭИ) и его комплексы с хлоридом меди(II).

По результатам ИК-спектрального и элементного анализов реакция присоединения *n*-бутилакрилата к ПЭИ протекает практически количественно.

Известно, что ПЭИ и ПТМИ с солями переходных металлов образуют комплексы хелатной структуры состава N : Mt = 2, 4, 5, 6 [2, 5, 6]. Нами получены комплексы синтезированного ЛПЭИ с хлоридом меди(II) состава N : Cu = 2 и 4.

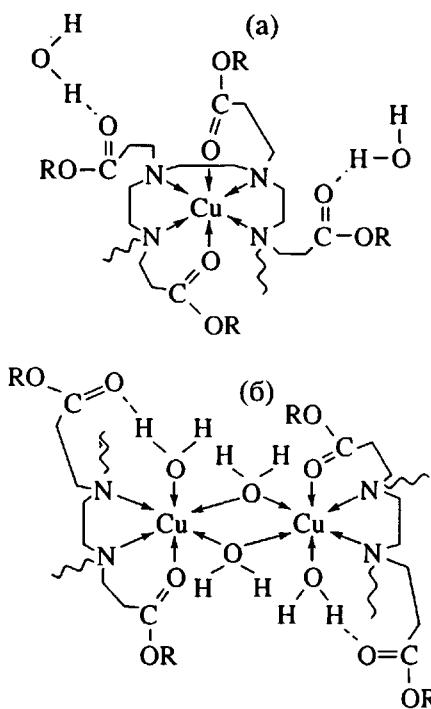
Анализ ИК-спектров комплексов (табл. 1) показал, что независимо от их состава в комплексообразовании участвуют как аминогруппы основной полимерной цепи, так и карбонильная группа заместителя у атома азота.

В спектрах практически исчезает полоса поглощения 2820 cm⁻¹, характерная для полимера, что доказывает связывание неподеленной пары электронов атома азота с образованием координационной связи Cu ← N [10, с. 12]. В низковолновой области спектра появляется полоса поглощения 615 cm⁻¹ (Cu ← N). Образование этой связи приводит к смещению полосы колебаний связи C–N. Существенные изменения в ИК-спектрах отмечены и для карбонильной группы. Наряду с имеющейся в полимере интенсивной полосой 1734 cm⁻¹ в спектрах комплексов появляются новые полосы в области 1670 - 1690 cm⁻¹, что указывает на частичное координационное связывание карбонильных групп с ионом меди. Одновременно наблюдается смещение полосы поглощения C–O–C сложноэфирной группы, а также появление новой полосы поглощения 460 cm⁻¹ (Cu ← O).

Таким образом, полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что при взаимодействии ЛПЭИ с хлоридом меди(II) происходит образование макромолекулярных хелатных комплексов, в которых в координации участвуют не только все аминогруппы основной полимерной цепи, но и часть карбонильных групп заместителей у атома азота макролиганда. Данные ЯМР ^{13}C -спектроскопии показали, что существует постоянный обмен между координированными и свободными карбонильными группами (частоты обмена не очень быстрые в масштабе частот ЯМР), при полном отсутствии в спектрах сигналов свободного полимерного лиганда, что указывает на прочную связь $\text{Cu} \leftarrow \text{N}$.

Оценка доли участия в координации карбонильных групп показала, что в синтезированных комплексах меди(II) в координации участвует примерно половина карбонильных групп.

Анализ ИК-спектров полученных комплексов и исходного $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ позволил заключить, что полимерные комплексы также содержат координированную воду, которая, судя по сдвигам ИК-полос, участвует в образовании водородных связей со свободными карбонильными группами макролиганда. При этом в зависимости от состава комплексов молекулы воды находятся либо во внутренней ($\text{N} : \text{Cu} = 2$), либо во внешней ($\text{N} : \text{Cu} = 4$) координационной сфере. С учетом изложенного выше мы предлагаем следующие структуры комплексов меди(II) с ЛПЭИ состава $\text{N} : \text{Cu} = 4$ (а) и 2 (б).



Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что в синтезированных макромолекулярных комплексах меди координационная ненасыщенность иона металла, необходимая

Таблица 1. Основные изменения в ИК-фурье-спектрах комплексов

Соединение	Частоты основных колебаний, cm^{-1}			
	ν_{CH_2} (при --N--)	$\nu_{\text{C--N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C--O--C}}$
Исходный ЛПЭИ	2820	1248, 1119	1734	1180
Комплекс состава $\text{N} : \text{Cu} = 2$	—	1313, 1240	1730, 1690	1192
Комплекс состава $\text{N} : \text{Cu} = 4$	—	1319, 1240	1730, 1670	1192

мая для проявления катализитической активности, компенсируется прочным координационным связыванием молекул воды, что характерно и для комплексов незамещенных ПЭИ и ПТМИ. Однако наличие в рассматриваемых комплексах ЛПЭИ легко диссоциирующих координационных связей $\text{Cu} \leftarrow \text{O=C}^-$, по всей вероятности, создает возможность взаимодействия субстратов с катализитическим центром (ионом металла) при проведении реакции окислительного сочетания фенола [8]. Это, на наш взгляд, может служить объяснением тому факту, что комплексы незамещенных ПЭИ и ПТМИ не катализируют указанный процесс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
- Tiele V.H., Gronau K.-H. // Makromol. Chem. 1963. B. 59. N. 1. S. 207.
- Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
- Перченко В.Н., Мирскова И.С., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. № 6. С. 1427.
- Пшежецкий В.С., Полинский А.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 246.
- Шупик А.Н., Калашникова И.С., Перченко В.Н. // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 6. С. 1313.
- Innorta G., Modelly A., Scagualari F., Foffani A. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 185. N. 2. P. 403.
- Koning C.E., Hiemstra B.L., Challa C. // J. Molec. Catal. 1985. V. 32. N. 3. P. 309.
- Перченко В.Н., Сытов Г.А., Абубакиров Р.Ш., Омаралиев Т.О., Наметкин Н.С. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 1. С. 109.
- Bellamy L.J. Advances in Infrared Group Frequencies. Bungay. Suffolk. 1968.

Synthesis and Structure of Linear Poly[N-(2-butoxycarbonyl) ethyl ethylenimine] Complexes with Copper(II) Chloride

I. S. Kalashnikova, T. L. Lebedeva, and V. N. Perchenko

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii Pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

Abstract – A procedure for the modification of linear and branched poly(ethylenimines) using acrylates was developed. Complexes of copper(II) chloride with N-substituted polyamines of the composition $N : Cu = 2$ and 4 were synthesized and their structure was studied using FTIR spectroscopy. It was shown that the coordination sphere of the metal ion involves all the nitrogen atoms of the main chain, approximately half of the carbonyl groups of the substituents at the nitrogen atom, and water molecules.