

УДК 678.01:54+678.744+678.746

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ
МАЛЕИНОВОЙ И ФУМАРОВОЙ КИСЛОТ
С 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

B. C. Лебедев, Р. К. Гавурина

В предыдущих сообщениях [1, 2] было показано, что полiamфолиты на основе двух ненасыщенных стереоизомерных кислот (малеиновой и фумаровой) и 2-метил-5-винилпиридина обнаруживают существенное различие в поведении при титровании. Это было связано с различной пространственной конфигурацией карбоксилов в этих сополимерах. Другая важная особенность полiamфолитов данного типа, также связанная с использованием этилен-1,2-дикарбоновых кислот в качестве одного из сомономеров, состоит в том, что звенья кислотного компонента в сополимерах будут чередоватьсь через определенное число звеньев основного компонента.

Целью настоящей работы явилось дальнейшее изучение потенциометрического поведения этих полiamфолитов. В отличие от предыдущих работ, главное внимание здесь было сосредоточено на изучении влияния изменяющегося соотношения кислотных и основных групп в сополимерах на их поведение при титровании.

Результаты экспериментов

Указанные полiamфолиты изучили в виде хлоргидратов соответствующих сополимеров.

Составы исследованных сополимеров малеиновой кислоты и метилвинилпиридина (МК-МВП) и фумаровой кислоты и метилвинилпиридина (ФК-МВП) приведены в табл. 1 и 2. Состав сополимеров определяли по содержанию азота (по Кельдалю) и COOH-групп (потенциометрическим титрованием). Содержание хлора при определении состава непосредственно не учитывали, так как в силу ряда причин (гидролиз при переосаждении, сорбция HCl) эта величина могла подвергаться некоторым колебаниям. Результаты анализов на хлор использовали лишь для определения содержания «чистого» сополимера в хлоргидрате.

Метод обратного титрования в 85%-ном этаноле, примененный для одного из образцов (Ф-2), иллюстрирует ранее установленный факт [2], что результаты прямого и обратного титрования в 85%-ном этаноле для сополимеров ФК-МВП совпадают.

Сопоставление вычисленного и найденного содержания N и COOH-групп в табл. 1 и 2 показывает хорошее совпадение этих величин; разница не превышает 1%.

Все сополимеры, за исключением Ф-1, при титровании в воде имели область нерастворимости. Образец Ф-1 был полностью растворим в воде

Состав сополимеров МК-МВП

Таблица 1

Условное обозначение образца сополимера	Найдено, вес. %										Вычислено для «чистого» сополимера, вес. %	
	Для хлоргидрата сополимера					Для «чистого» сополимера						
	N		Cl		COOH-группы		N		COOH-группы			
					обратное титрование	водное титрование			обратное титрование	водное титрование	Содержание МВП в сополимере, мол. %	
M-1	7,00	19,2		16,50	8,40		8,72	20,55	10,48	73,0	8,64	20,60
M-2	7,15	18,0		18,30	6,30		8,75	22,40	7,73	71,5	8,46	21,70
M-3	7,31	17,80		13,70	7,00		8,95	16,78	8,56	77,2	9,16	17,2
M-4	7,60	21,50		10,50	4,20		9,68	13,50	5,4	82,5	9,74	13,3

Приложение. Результаты прямого титрования в 85%-ном этаноле для сополимеров МК-МВП здесь не приводятся, так как было показано [2], что эти результаты незначительно отличаются от величин, полученных при титровании в воде.

Состав сополимеров ФК-МВП

Таблица 2

Условное обозначение образца сополимера	Найдено, вес. %												Вычислено для «чистого» сополимера, вес. %	
	Для хлоргидрата сополимера					Для «чистого» сополимера								
	N		Cl		COOH-группы		N		COOH-группы					
					титрование в 85%-ном спирте	обратное титрование			титрование в 85%-ном спирте	обратное титрование	водное титрование	Содержание МВП в сополимере, мол. %		
Ф-1 *	6,24	14,0		—	—	15,50	7,28	—	—	18,10	63,0	7,48	—	
Ф-2	7,12	16,41		14,20	14,60	12,30	8,57	17,60	17,60	14,80	76,1	9,03	18,10	
Ф-3	7,60	16,81		9,20	—	8,25	9,18	11,12	—	9,97	84,0	9,91	12,00	
Ф-4	8,01	17,50		6,16	—	5,30	9,67	7,53	—	6,46	89,0	10,50	8,42	

* Этот сополимер при титровании в 85%-ном этаноле имел широкую область нерастворимости (4,45—6,62 рЛ), вследствие чего результаты определения COOH-групп в этих условиях оказались недостаточными. Состав сополимера определен по содержанию азота.

при титровании, но при замене воды 85 %-ным этанолом появлялась область нерастворимости. Эти данные суммированы в табл. 3.

Кривые титрования сополимеров как в воде, так и в 85 %-ном этаноле были подобны тем, которые приводились ранее [1, 2].

Обсуждение результатов

Ранее [2] нами уже отмечалось различие в свойствах и поведении, в частности при потенциометрическом и вискозиметрическом исследовании, сополимеров МК-МВП и ФК-МВП.

В данной работе эти наблюдения получили дальнейшее подтверждение. Прежде всего обращает на себя внимание различное поведение этих двух систем при сополимеризации. В случае сополимеров МК-МВП состав сополимеров колеблется в узких пределах (см. табл. 1) и его не удается заметным образом изменить, варьируя соотношение исходных мономеров. При этом содержание МВП в сополимерах практически не опускается ниже 70 мол. %. В противоположность этому, состав сополимеров с ФК (см. табл. 2) изменяется в довольно широком диапазоне — от 63 до 89 мол. % МВП. Однако для обеих рассматриваемых систем содержание кислотного компонента в сополимерах не превышает 50 мол. %. Это подтверждает ожидаемую структуру полиамфолитов данного типа, характерной особенностью которой является отсутствие примыкающих друг к другу звеньев кислоты.

Ранее было показано [2], что как при титровании в воде, так и при титровании в 85 %-ном этаноле и 75 %-ном ацетоне в сополимере МК-МВП обнаруживается примерно только половина всех COOH-групп, ожидаемых из результатов других анализов, в то время как при титровании сополимеров ФК-МВП в 85 %-ном спирте обнаруживаются практически все COOH-группы. Из данных, представленных в табл. 1 и 2, видно, что этот вывод здесь подтверждается.

Особого внимания заслуживает вопрос о поведении данных полиамфолитов вблизи изоэлектрической точки. Известно, что все полиамфолиты по своему поведению вблизи изоэлектрической точки могут быть разделены на два типа: 1) полиамфолиты водорастворимые при любых значениях pH и 2) полиамфолиты, которые вблизи изоэлектрической точки коагулируют и дают область нерастворимости при титровании в воде. При этом наличие или отсутствие растворимости в воде связано, как известно, с концентрацией диполярных ионов в изоэлектрической точке [3]. Если эта концентрация достаточно велика (в пределе полимерная молекула представляет собою цвиттер-ион), то данный полиамфолит полностью водорастворим. Если же концентрация диполярных ионов мала (или в пределе равна нулю) и полимерная молекула в изоэлектрической точке не заряжена), то для таких полиамфолитов при титровании в воде обнаруживается область нерастворимости.

Особенности поведения полиамфолитов вблизи изоэлектрической точки связаны прежде всего со способностью к диссоциации их кислотных и основных групп, с соотношением констант диссоциации этих групп. Очевидно, что вещества, содержащие, например, как карбоксильные, так и амин-

Таблица 3
Области нерастворимости сополимеров
МК-МВП и ФК-МВП при титровании
в воде

Условное обозначение образцов сополимеров	Область нерастворимости в единицах pH	Δ pH
Ф-1 *	Полностью растворим	—
Ф-2	5,45—6,10	0,65
Ф-3	5,10—7,50	2,40
Ф-4	4,75—9,75	5,00
М-1	5,20—7,90	2,70
М-2	5,20—8,20	3,00
М-3	5,00—8,60	3,60
М-4	4,80—9,00	4,20

* Изоэлектрическая точка этого сополимера, определенная как точка пересечения кривых титрования в воде и в 0,5 М KCl, равна 4,70 pH. Изоэлектрические точки остальных сополимеров лежат внутри области нерастворимости [4].

ные группы, будут образовывать диполярные ионы только в том случае, если кислотность карбоксильных групп (K_a) является большей, чем кислотность катионных групп (K_b). Следовательно, полиамфолиты, содержащие в известном соотношении такие группы, будут относиться к числу полиамфолитов первого типа. Алфрей, Моравец и Пиннер синтезировали такие полиамфолиты сополимеризацией ненасыщенных карбоновых кислот с некоторыми их производными, содержащими третичный амин [4, 5]. Они нашли, что pK_b для катионных групп изменяется в пределах 8,5—10,6, а pK_a для звеньев метакриловой кислоты — 3,4—5,8, и показали, что данные полиамфолиты имеют цвиттер-ионную структуру в изоэлектрической точке и полностью водорастворимы.

С другой стороны, сopolимеры метакриловой кислоты и 2-винилпиридина, изученные Алфреем и Моравецом [6], а также Качальским и Миллером [7], представляют собой пример полиамфолитов второго типа. Для этих сopolимеров было найдено [8], что константа диссоциации ионов пиридиния несколько больше ($pK_b = 4,0$), чем константа диссоциации карбоксильных групп ($pK_a = 4,8$). Поэтому концентрация диполярных ионов вблизи изоэлектрической точки здесь невелика, и данные полиамфолиты имеют область нерастворимости в воде.

Кроме того, концентрация диполярных ионов зависит также и от состава полиамфолитов, т. е. от абсолютного содержания в полимерной молекуле того или иного вида ионизируемых групп.

Если содержание какого-либо вида ионизируемых групп в полиамфолите, для которого $pK_b > pK_a$, заметно понижается, то может оказаться, что концентрация диполярных ионов в изоэлектрической точке будет уже недостаточной, чтобы обеспечить водорастворимость данного полимера. Таким образом, полиамфолиты первого типа могут при известных соотношениях компонентов превращаться в полиамфолиты второго типа. В цитированной выше работе [4] полиамфолиты, водорастворимые при средних соотношениях кислотного и основного мономеров, становятся нерастворимыми в изоэлектрической точке при низких содержаниях одного из этих мономеров, причем область нерастворимости расширяется при уменьшении содержания этого компонента.

К сожалению, полный анализ истинного соотношения констант диссоциации ионизируемых групп в исследуемых нами сopolимерах весьма затруднителен вследствие множества взаимных влияний и взаимодействий, а также вследствие ограниченности соответствующих литературных данных. Константы диссоциации мономерных кислот хорошо известны из литературы [9]: для МК $pK_a = 2,0$, $pK_{a_2} = 6,23$; для ФК $pK_{a_1} = 3,03$, $pK_{a_2} = 4,38$.

Для иона 2-метил-5-винилпиридиния константа диссоциации была определена нами и оказалась равной $pK_b = 5,70$.

Известно, что благодаря индуктивному эффекту ион пиридиния становится более сильной кислотой в присутствии карбоксильных групп [7, 8]. Качальский и Миллер количественно исследовали это влияние на сopolимерах 2-винилпиридина и метакриловой кислоты и на синтезированных ими модельных низкомолекулярных веществах [7]. Они нашли, что в указанных сopolимерах каждая соседняя COOH-группа уменьшает значение pK_b иона пиридиния примерно на единицу.

В исследуемом нами случае для сopolимеров МВП, хотя и имеется ряд факторов, ослабляющих указанный эффект (β -положение винильной группы, наличие метильной группы в α -положении, особенности структуры и состава данных сopolимеров), все же следует ожидать некоторого увеличения кислотности ионов пиридиния.

COOH-группа в полиамфолитах подвержена обратному влиянию со стороны основных групп, т. е. она становится более слабой кислотой [8]. Однако и в отношении COOH-групп в данных сopolимерах также имеется ряд факторов, ослабляющих этот эффект. К ним относятся: 1) β -положе-

ние карбоксилсодержащего звена по отношению к атому азота пиридинового кольца *; 2) наличие смежной карбоксильной группы, сильно повышающей кислотность первичных карбоксилинов, причем этот эффект наиболее резко выражен для *цикло*-изомера; 3) особенности структуры и состава данных полиамфолитов.

Поскольку последний фактор имеет общее значение, рассмотрим его подробнее. Особенностью структуры исследуемых полиамфолитов, как уже отмечалось, является отсутствие примыкающих друг к другу звеньев кислоты. Было показано [5, 8], что кислотность COOH -групп в полиамфолитах возрастает при уменьшении плотности их распределения в полимерной цепи. В противоположность этому, кислотность катионных групп падает, когда их плотность уменьшается.

Таким образом, из сказанного выше следует, что суммарный учет всех рассмотренных факторов должен видоизменить соотношение констант диссоциации COOH -групп и ионов пиридиния в сторону их сближения, т. е. значения pK_{a_1} и pK_{a_2} COOH -групп несколько возрастут, а значение pK_b ионов пиридиния уменьшится по сравнению с исходными. Однако это изменение в соотношении констант диссоциации кислотных и основных групп для данных полиамфолитов произойдет, по-видимому, менее резко, чем это наблюдалось рядом авторов для сополимеров 2-винилпиридиния и метакриловой кислоты [6, 7], и, таким образом, первичные карбоксилины останутся более сильной кислотой, чем ионы пиридиния. При этом области диссоциации ионогенных групп будут сильно перекрываться, особенно для сополимеров с ФК. Поэтому на кривых титрования во всех случаях обнаруживается только один перегиб.

Выше было показано, что весьма полезные сведения относительно поведения некоторых полиамфолитов при титровании может дать анализ изменения области нерастворимости полиамфолитов в изоэлектрической точке в зависимости от их состава. Проанализируем изменение области нерастворимости для сополимеров ФК-МВП при титровании в воде. Из рассмотрения данных, представленных в табл. 3, видно, что область нерастворимости этих сополимеров резко изменяется в зависимости от их состава. Образец Ф-1 полностью растворим в воде, образец Ф-2 имеет очень узкую область нерастворимости ($\Delta p\text{H} = 0,65$), тогда как последний в этом ряду образец Ф-4 имеет очень широкую область нерастворимости ($\Delta p\text{H} = 5,0$).

Как показано выше, такое поведение этих сополимеров вблизи изоэлектрической точки соответствует определенному изменению концентрации диполярных ионов в этой точке. Из представленных данных видно, что для промежуточных составов сополимеров (< 76,0 мол. % МВП) эта концентрация является достаточно большой, чтобы вызвать их растворимость в воде. По-видимому, такая концентрация диполярных ионов может возникнуть только в том случае, если кислотность первичных COOH -групп выше, чем кислотность ионов пиридиния. Начиная с 76 мол. % МВП в сополимере появляется область нерастворимости, границы которой расширяются по мере дальнейшего уменьшения содержания кислотного компонента, так как концентрация диполярных ионов будет падать с уменьшением его содержания.

Аналогичная тенденция может быть отмечена и для сополимеров МК-МВП. Однако она здесь выражена значительно менее отчетливо вследствие того, что изменение состава сополимеров лежит в этом случае в более узких пределах. Если сопоставить области нерастворимости обоих типов сополимеров, близких по составу (например, образцы М-3 и Ф-2), то можно заметить, как резко отличны их пределы нерастворимости при титровании в воде (образец М-3 $\Delta p\text{H} = 3,60$; образец Ф-2 $\Delta p\text{H} = 0,65$). Это становится понятным в свете той интерпретации потенциометриче-

* Ср., например, константы диссоциации α -, β - и γ -пиридинкарбоновых кислот [10].

ского поведения этих сополимеров, которая была высказана ранее [2]. Образование кислого малеинатного аниона с внутримолекулярной водородной связью и его взаимодействие с пиридиновыми остатками приводит к сильному понижению эффективности карбоксилатных анионов и скручиванию полимерных молекул, способствующему коагуляции полимера из раствора. Эта интерпретация находит, таким образом, здесь свое дальнейшее подтверждение.

Выводы

1. Изучено влияние изменяющегося соотношения кислотных и основных групп в сополимерах малеиновой и фумаровой кислот с 2-метил-5-винилпиридином на их поведение при потенциометрическом титровании.

2. В ряду сополимеров с фумаровой кислотой наблюдается очень резкое изменение области нерастворимости при титровании в воде вплоть до ее полного исчезновения. В ряду сополимеров с малеиновой кислотой эта тенденция выражена слабее.

3. Сопоставление этих двух сополимеров, близких по составу, показывает различное поведение их при титровании.

4. Анализ поведения этих полипамфолитов вблизи изоэлектрической точки дает основание предполагать, что первичные COOH-группы являются более сильной кислотой, чем ионы пиридиния.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
23 III 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Лебедев, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **6**, 1160, 1964.
2. В. С. Лебедев, Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **6**, 1173, 1964.
3. E. J. Cohen, J. T. Edsall, Proteins, Amino Acids and Peptides, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1943, Ch. 8.
4. T. Alfrey, R. M. Fuoss, H. Morawetz, H. Pinner, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 438, 1952.
5. T. Alfrey, H. Pinner, J. Polymer Sci., **23**, 533, 1957.
6. T. Alfrey, H. Morawetz, J. Amer. Chem. Soc., **74**, 436, 1952.
7. A. Katchalsky, I. R. Miller, J. Polymer Sci., **13**, 57, 1954.
8. J. Mazur, A. Silberberg, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., **35**, 43, 1959.
9. И. Каррер, Курс органической химии, Госхимиздат, Л., 1960, стр. 346.
10. Т. И. Темникова, Курс теоретических основ органической химии, Госхимиздат, Л., 1962, стр. 371.

POTENTIOMETRIC TITRATION OF THE COPOLYMERS OF MALEIC AND FUMARIC ACIDS AND 2-METHYLVINYL PYRIDINE

V. S. Lebedev, R. K. Gavurina

Summary

The effect of varying ratios of acid and basic functions in the copolymers of maleic and fumaric acids with 2-methyl-5-vinylpyridine on their behavior in potentiometric titration has been investigated. In the series of fumaric acid copolymers a very sharp change in solubility is observed on titrating in water, until complete insolubility sets in. This tendency is weaker in the maleic acid series. A comparison of two copolymers, with maleic and with fumaric acid, showed them to act differently on titration. Analysis of the behavior of the amphotolyte near the isolectric point gives grounds to believe that the primary carboxyl groups are stronger acids than pyridinium ions.