

УДК 541(64+49)

ВЛИЯНИЕ ГИБКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КАРКАСА
НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ
ПОЛИВИНИЛПИРИДИНОВ

*В. Д. Копылова, В. Б. Каргман, Л. Н. Суворова,
Н. Б. Галицкая, К. М. Салададзе*

В последнее время появляется все больше публикаций, в которых рассматриваются комплексообразующие свойства сетчатых полиэлектролитов (СПЭ) [1]. Основное внимание при этом уделяют определению состава и прочности комплексов, образующихся в фазе СПЭ, и рассмотрению этих свойств с низкомолекулярными аналогами полимерных комплексов. Наряду с этим отмечается влияние полимерной природы макромолекул на процесс комплексообразования и возможность образования межцепных комплексов. Но если влияние полимерной природы макромолекул на процесс комплексообразования убедительно проиллюстрировано в работе [2], то специальных исследований, посвященных изучению влияния гибкости макромолекулярного каркаса на комплексообразующие свойства СПЭ, не проводилось. Между тем исследование Грубфером различных моделей сегментов полистирольной цепи [3] и развитая на этой основе Херингом теория о влиянии деформации полимерной сетки на комплексообразующие свойства хелоновых смол [1] дает основание предполагать, что структура и гибкость макромолекулярного каркаса должна оказывать значительное, а во многих случаях определяющее влияние на комплексообразующие свойства СПЭ, поскольку эти факторы определяют состав координационных узлов и термодинамику процесса.

Структура макромолекулярного каркаса определяется природой и количеством мостикообразователя. При одной и той же структуре макромолекулярного каркаса его гибкость зависит от состояния ионогенных групп СПЭ, природы растворителя, солевого состава раствора.

В настоящей работе рассматривается влияние этих факторов на координационные свойства СПЭ на примере сетчатых поливинилпиридинов (СПВП). Исследуемые СПВП были получены сополимеризацией 2,5-метилвинилпиридина (АН-25), 4-винилпиридины (АН-40), 2-винилпиридины (АН-23) с ароматическими дивинильными соединениями: технический ди-винилбензол (ДВБ), [4], *n*-дивинилбензол (*n*-ДВБ), 2,5-дивинилпиридин (ДВП) и N-N'-ди-5-винилпиридили-2-этиленпiperазин) (ДППЗ) [5].

Энергия образования координационных соединений в фазе СПЭ E_{κ} , равна разности между энергией образования координационной связи металла с лигандными группами СПЭ E_{κ} и суммой энергетических затрат, связанных с десольватацией лигандных групп СПЭ $E_{\text{дес}}$, с разрушением сольватов или комплексов металла в растворе E_p и с деформацией макромолекулярного каркаса СПЭ, которая обусловлена образованием комплексов определенной стереохимии, E_d , т. е.

$$E_{\kappa, c} = E_{\kappa} - (E_{\text{дес}} + E_p + E_d)$$

Таблица 1

**Анионообменные и комплексообразующие свойства СПВП АН-40 и АН-25
в зависимости от природы и количества мостикообразователя**

СПВП	Мостикообразователь		СОЕ по 0,1 н. HNO_3 , мг-экв/г *	pK_a	СЕ по Cu^{2+} , мг-экв/г, (рН раствора = 3; $\alpha^{**} = 0,5$)	$\lg K_{\text{уст}}$ комплексов ($n = 2$)	Окраска комплексов
	природа	мол. %					
АН-40	ДВБ	4	9,00	5,23	3,02	5,07	Темно-синий
	ДВБ	8	8,05	4,97	2,0	4,70	Синий
	ДВБ	16	6,80	4,64	0,87	2,37	Зеленый
	п-ДВБ	8	8,36	5,05	2,44	4,36	Синий
	ДВП	10	8,80	4,76	0,94	3,78	Зеленый
	ДППЗ	8	8,80	5,20	3,23	4,87	Темно-синий
	ДВБ	7,5	7,0	5,45	1,52	3,57	Синий
	ДВБ	12	7,20	5,25	0,67	3,37	Синий
	ДВП	10	7,80	4,30	0,1	***	Зеленоватый
	ДППЗ	10	7,20	5,48	2,30	4,04	

* Потенциометрические данные.

** Степень протонирования ионогенных групп.

*** Прочность комплекса потенциометрическим методом определить не удалось.

E_d оказывает влияние в том случае, если несколько лигандных групп полимера координируются с одним ионом металла.

Потенциометрическое исследование процесса комплексообразования переходных металлов с СПВП показало, что металл-комплексообразователь координируется, как правило, с двумя, реже с тремя лигандными группами полимера [6]. Данные по строению поливинилпиридинов и рассмотрение атомных моделей Сьюарта-Бригглеба свидетельствуют о том, что образование циклических структур за счет соседних пиридиновых ядер маловероятно. Образование же хелатных структур через два, три и более пиридиновых ядер по цепи макромолекулы или межцепных комплексов связано с изменением конформаций как в пределах одной цепи, так и продольных цепей между соседними узлами сетки. Это вызвано ориентацией лигандных групп, закрепленных в их звеньях, вокруг комплексообразователя для формирования пространственных структур, определяемых электронной конфигурацией металла-комплексообразователя. Смена конформаций сопровождается затратой энергии E_d , которая тем больше, чем меньше гибкость макромолекулярного каркаса. Поскольку энергия образования координационной связи для данного типа лигандных групп и металла-комплексообразователя постоянна, то прочность полимерного комплекса находится в функциональной зависимости от E_d , которая определяется гибкостью макромолекулярного каркаса. Поэтому уменьшение гибкости структуры СПЭ должно ослаблять их координационные свойства. Это подтверждается уменьшением координационных свойств АН-40 и АН-25 с увеличением мольной доли мостикообразователя (ДВБ) (табл. 1). Стереохимия комплексов при этом также изменяется (вероятно, от плоской до тетраэдрической), о чем свидетельствует изменение окраски комплекса меди от темно-синего до зеленого при увеличении ДВБ от 4 до 16% при всех концентрациях комплекса в фазе анионита.

Указанные изменения прочности полимерного комплекса с увеличением степени структурирования нельзя отнести только за счет увеличения энергии деформации макромолекулярного каркаса при образовании комплекса. Определенное влияние на снижение координационных свойств СПЭ с увеличением степени поперечной связанности оказывает также уменьшение основности ионогенных групп из-за увеличения энергии электростатического взаимодействия последних, поскольку при этом умень-

шается эквивалентный объем матрицы ионита [7]. Некоторое влияние на прочность координационных узлов оказывает возрастание как физической, так и химической неравноценности лигандных групп с увеличением количества введенного в реакцию мостикообразующего агента. А так как и основность СПЭ, и степень неравноценности лигандных групп являются функцией гибкости макромолекулярного каркаса, то последняя может быть определена через комплексообразующие свойства полимера (при условии, если мостикообразующий агент не содержит координационно-активных групп).

На гибкость макромолекулярного каркаса оказывает большое влияние не только количество мостикообразующего агента, но и его структура, природа и количество примесей в нем.

Таблица 2
Набухаемость СПВП в различных средах

СПВП	Мостико-образова-тель (8 мол. %)	$k = v_2/v_1$		
		H ₂ O	CH ₃ OH	C ₆ H ₆
АН-40	<i>n</i> -ДВБ	1,15	2,10	1,0
	ДВБ	1,25	2,40	1,30
	ДВП	1,35	2,45	1,20
	ДППЗ	1,55	2,60	1,10
АН-25	ДВБ	1,25	2,10	1,50
	ДВП	1,30	2,15	1,20
	ДППЗ	1,40	2,90	1,40
АН-23	<i>n</i> -ДВБ	1,20	—	—
	ДВБ	1,35	3,20	—

Если дивинильное соединение содержит координационно-активные группы, то комплексообразующие свойства такого СПЭ находятся в сложной функциональной зависимости от гибкости полимерной сетки и электронодонорной способности лигандных групп как основного мономера, так и мостикообразователя. При этом гибкость полимерной сетки СПЭ неоднозначно определяется его гидратационными свойствами. Так, например, при использовании в качестве мостикообразователя ДВП набухаемость СПВП в полярных растворителях увеличивается из-за сольватации ионогенных групп не только основного мономера, но и мостикообразователя (табл. 2). Наряду с этим в водных растворах отмечается увеличение

внутри- и межцепных водородных связей типа $\sim \text{---} \bigcirc \text{---} \text{N} \dots \text{HOH} \dots \text{N} \bigcirc \text{---} \text{---}$

На ИК-спектрах наблюдается значительно большее поглощение в области валентных колебаний водородных связей при применении в качестве мостикообразователя ДВП, чем при использовании ДВБ (рис. 1) [9]. Образование внутри- и межцепных водородных связей приводит к понижению гибкости макромолекулярного каркаса, уменьшению основности лигандных групп СПВП и их координационных свойств.

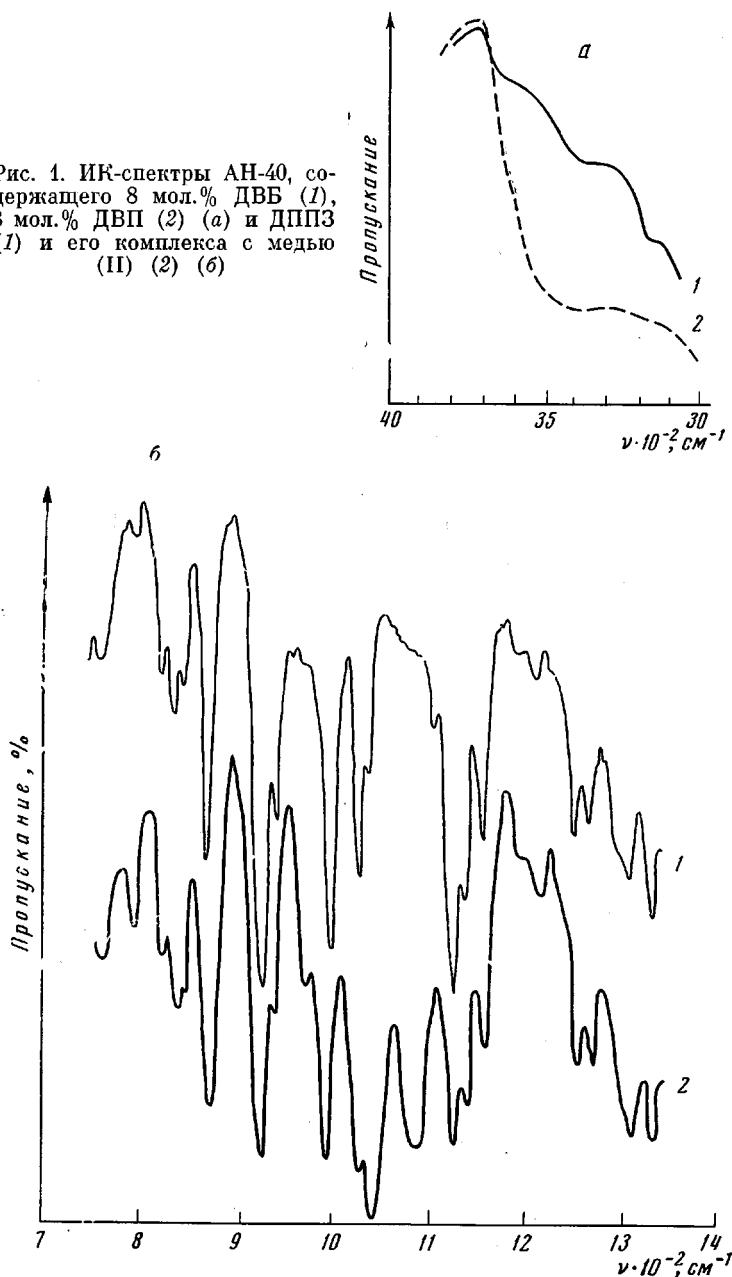
Применение длинноцепочного спивающего агента должно способствовать образованию более гибких структур. При этом роль цепных взаимодействий должна быть меньше, поскольку молекула мостикообразователя раздвигает полимерные цепи. Эти факторы должны положительно сказать на координационных свойствах СПВП, поскольку подвижность продольных цепей между узлами сетки будет обеспечивать необходимый поворот лигандных групп вокруг комплексообразователя с меньшими энергетическими затратами. Это подтверждается результатами по изучению координационных свойств анионитов АН-40 и АН-25, полученных с при-

Так, использование в качестве мостикообразователя *n*-ДВБ дает более плотную структуру макромолекулярного каркаса, чем применение ДВБ. Об этом свидетельствуют данные по набуханию (табл. 2), которые согласуются с работой [8]. Основность СПВП, полученных с применением указанных разновидностей мостикообразователя, и содержание ионогенных групп у них практически одинаковы, в то время как комплексообразующие свойства наиболее выражены у СПВП, полученного с применением ДВБ (табл. 1).

менением длинноцепочного спивающего агента – ДППЗ: сорбционная емкость (СЕ) СПВП по ряду металлов и константы устойчивости образующихся в фазе СПВП комплексов значительно выше, чем при использовании других мостикообразователей.

Одной из причин зависимости координационных свойств от природы дивинильного компонента может быть наличие донорных групп в молеку-

Рис. 1. ИК-спектры АН-40, содержащего 8 мол.% ДВБ (1), 8 мол.% ДВП (2) (а) и ДППЗ (1) и его комплекса с медью (II) (2) (б)



ле мостикообразователя, которые, несмотря на их сравнительно небольшой удельный вес по отношению к донорным группам основного мономера, влияют на состав и прочность координационных узлов, формирующихся в фазе СПЭ. А так как прочность полимерного комплекса является среднестатистической и зависит от прочности всех имеющихся в фазе

ионита комплексов, влияние природы мостикообразователя на координационные свойства СПЭ вполне закономерно. Следовательно, если лигандные группы мостикообразующего агента дают более прочную координационную связь с металлом-комплексообразователем, чем лигандные группы основного мономера, то константа устойчивости $k_{\text{уст}}$ полимерного комплекса будет выше, чем при использовании координационно-неактивного мостикообразователя. Например, в сополимерах сшитых ДВП координацион-

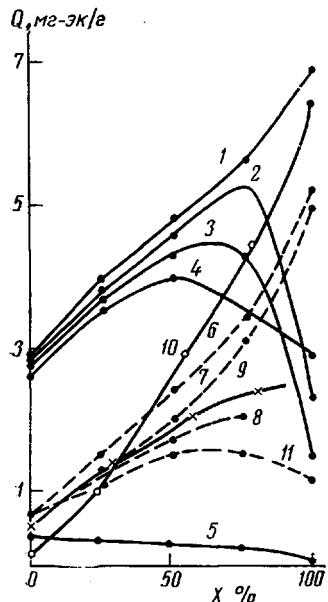


Рис. 2

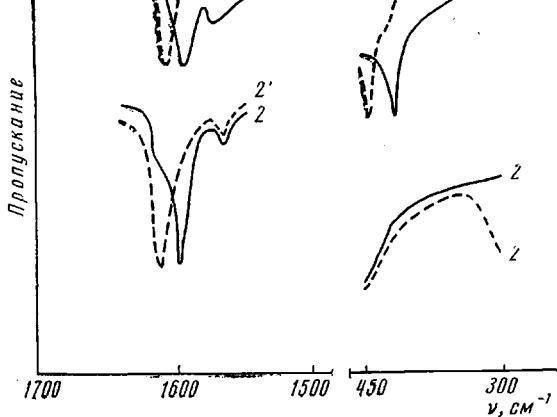
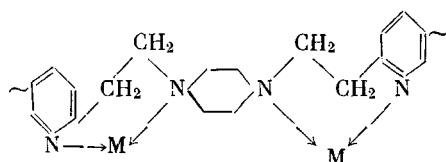


Рис. 3

Рис. 2. Сорбция меди (II) Q образцами АН-40 (1—4, 9), АН-25 (6—8, 11) и АН-23 (10) при $\alpha = 0,5$ (1—4); 0,2 (6, 8, 11); 1 (9) и 0 (10):
1, 6, 9, 10 — метиловый, 2, 7 — этиловый, 3, 8 — пропиленовый спирты, 4, 11 — ацетон, 5 — десорбция ионов меди (II) растворителем

Рис. 3. ИК-спектры исходных СПВП (1, 2), АН-25 (1, 1'), АН-40 (2, 2') и их комплексов с медью (II) (1', 2')

ная связь металла с азотом мостикообразователя если и образуется, то очень непрочная из-за пространственных затруднений, обусловленных наличием полимерной цепи в α -положении [6]. В сополимерах, сшитых ДППЗ, мостикообразователь координируется с металлом с образованием прочных шестичленных циклов типа



Возможность образования подобных структур подтверждается, во-первых, наличием СЕ по меди(II) у сополимеров стирола с 8% ДППЗ, которая равна 0,47 мг-экв/г, что соответствует формированию комплексов в фазе сополимера состава $M:N = 1:2$, и во-вторых, ИК-спектроскопическим изучением комплексов меди(II) с N-N'-ди-5-винилпиридин-2-этилен-пiperазином: у комплекса изменяется частота и интенсивность полос по-

глощения, ответственных за валентные колебания как пиридинового, так и пиперазинового кольца (рис. 1, б).

При одной и той же структуре полимерной сетки ее гибкость зависит от природы растворителя. Последняя оказывает влияние также на реализацию координационной связи металла — донор электронов для низко- и высокомолекулярных растворимых лигандов [10]. Для СПЭ влияние природы растворителя на их координационные свойства следует также рассматривать с учетом изменения энергии сольватации как лигандных

Таблица 3

Свойства СПВП в водно-метанольных средах
(Данные потенциометрического титрования 20°, ионная сила — 1 (1 н. KNO_3),
 $\text{Cu}^{2+} = 0,05 M$)

СПВП, % моноико- образователя	Система	СОЕ, мг-экв/г	pK _B	$Q_{\text{Cu}^{2+}}$, мг-экв/г ($\alpha = 0,5$)	$\lg K_{\text{уст}}$ комплекса Cu^{2+} ($n = 2$)	Удельный объем, v , мл/г ($\alpha = 0$)	K ($\alpha = 0$)
AH-25 7,5% ДВБ	H_2O	6,70	8,91	1,45	3,37	1,60	1,25
	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ (3 : 1)	7,40	8,97	1,80	3,21	2,00	1,35
	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ (1 : 1)	7,5	9,01	1,95	3,65	2,45	1,50
	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ (1 : 3)	7,6	9,00	2,25	3,62	3,00	1,88
	CH_3OH	7,8	—	8,12 ($\alpha = 0$)	—	3,77	2,10
AH-40 8% ДВБ	H_2O	6,80	9,28	1,10	5,30	1,60	1,15
	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ (3 : 1)	7,1	9,36	1,95	4,55	2,10	1,31
	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$ (1 : 3)	8,30	9,48	2,60	5,04	2,85	1,78
	CH_3OH	8,30	—	6,60 ($\alpha = 0$)	—	3,25	2,10
AH-40 8% <i>n</i> -ДВБ	H_2O	8,36	8,95	2,00	4,06	1,80	1,00
	$\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$	8,50	9,30	2,30	3,41	—	—
AH-23 8% ДВБ	H_2O (1 : 1)	5,35	9,58	0,3	1,3	1,60	1,35
	CH_3OH	—	—	6,34	—	3,84	3,20

групп, так и металла-комплексообразователя, влияющих на энергетические затраты, связанные с десольватацией лигандных групп и разрушением сольватов металлов. Как видно из рис. 2, во всех случаях введение в растворитель органического компонента увеличивает сорбцию меди, что особенно наглядно при малых степенях протонирования α пиридиновых групп СПВП ($\alpha = 0-0,5$). Наряду с сорбцией катионов наблюдается эквивалентная сорбция анионов. Подобная закономерность наблюдается и для других исследованных в работе металлов. В отсутствие воды непротонированная форма СПВП ($\alpha = 0$) обладает максимальными координационными свойствами. В этих условиях практически все пиридиновые группы координируются металлом, о чем свидетельствует смещение в коротковолновую область на 20–30 cm^{-1} полос поглощения, ответственных за валентные (1600 cm^{-1}) и деформационные (400 cm^{-1}) колебания пиридинового ядра (рис. 3).

Возрастание комплексообразующих свойств СПВП при замене воды на органический полярный растворитель в основном определяется увеличением гибкости полимерной сетки, что коррелирует со степенью ее набухания. Данные потенциометрических исследований показывают, что такие факторы, как основность лигандных групп, константы устойчивости полимерного комплекса при замене воды на 75% метанола, изменяются не-

значительно, а сорбция металла СПВП и его набухаемость увеличивается почти в два раза (табл. 3). Особенно сильно возрастают сорбционные свойства непротонированной формы ($\alpha = 0$) в отсутствие воды; в этих же условиях и набухаемость СПВП увеличивается в два и более раза. Можно предположить, что указанное резкое изменение координационных свойств СПВП при переходе от водных к водноорганическим и органическим системам определяется уменьшением энергетических затрат связанных с десольватацией лигандных групп и металла-комплексообразователя. Однако исследование комплексообразующих свойств СПВП в других систе-

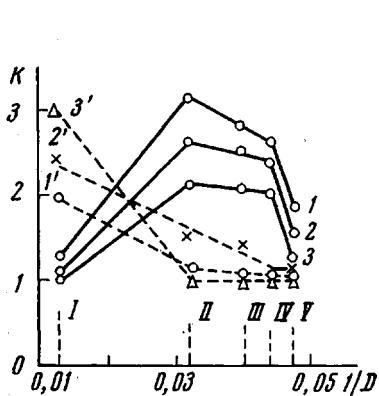


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость K AH-23 (1, 1'), AH-25 (2, 2') и AH-40 (3, 3') от $1/D$ растворителя; $\alpha = 0$ (1-3), 1 (1' - 3'):
I — H_2O ; II — CH_3OH ; III — C_2H_5OH ; IV — C_3H_7OH и V — $(CH_3)_2CO$

Рис. 5. Влияние состава растворителя на значение $\alpha_{\text{опт}}$ AH-25 при комплексообразовании с медью (II)

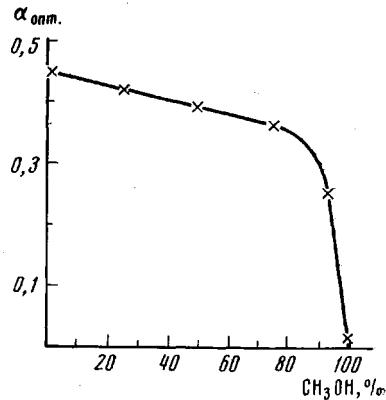


Рис. 5

макс показывает, что основным фактором, определяющим процесс комплексообразования в фазе СПВП, является гибкость полимерной сетки в данной системе. Так, например, полярность растворителей, их сольватирующие и донорные свойства, энергия водородной связи $N \dots H O R$ уменьшаются в ряду $CH_3OH > C_2H_5OH > C_3H_7OH > (CH_3)_2CO$. В той же последовательности уменьшаются энергетические затраты E_p и $E_{\text{дес}}$, что должно способствовать увеличению координационной активности СПВП при переходе от метанола к ацетону. Экспериментальные же данные свидетельствуют о том, что СПВП обладают максимальными комплексообразующими свойствами в метаноле и минимальными в ацетоне, коэффициент набухания $K = v_2/v_1$ СПВП также уменьшается с понижением полярности растворителя, т. е. в приведенной выше последовательности (рис. 4). Особенно заметно отражается гибкость полимерной матрицы на координационных свойствах тех СПВП, способность к комплексообразованию которых выражена слабо. И это вполне объяснимо, поскольку для таких СПВП всякое изменение, способствующее уменьшению энергетических затрат, приводит к значительному увеличению константы равновесия реакции комплексообразования. Так, например, электронодонорные свойства AH-40, AH-25 и AH-23 в водных растворах уменьшаются в указанной последовательности. Замена воды на метиловый спирт приводит к увеличению набухаемости указанных сополимеров в 2,0; 2,35 и 3,1 раза, а количество координационно-связанной меди (II) увеличивается в 2,5; 8,5 и 15 раз соответственно.

Высокая координационная активность СПВП в спиртовых и водно-спиртовых средах может быть использована для очистки указанных сред от примесей переходных металлов, образующих координационную связь с ли-

гандными группами СПВП (табл. 4). Так, например, весьма перспективно применение СПВП для сорбции серебра (I) и меди (II) из растворов в метаноле (СЕ по серебру в среднем составляет $\approx 800 \text{ мг/г}$, по меди (II) — 170 мг/г).

При одной и той же структуре полимерной матрицы СПВП и природе растворителя гибкость макромолекулярного каркаса зависит от степени протонирования лигандных групп α . Непротонированная форма СПВП практически не обладает координационными свойствами в водных системах, несмотря на максимальную концентрацию ионогенных групп в коор-

Таблица 4

Сравнительные данные по сорбции некоторых металлов СПВП из водных и метанольных сред

(Исходная концентрация $-0,1 \text{ г-экв/л}$)

СПВП (8% ДВБ) $\alpha = 0$	Сорбция металла, мг-экв/г									
	Cu(NO ₃) ₂		Cd(NO ₃) ₂		AgNO ₃		NiCl ₂		ZnSO ₄	
	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ O	CH ₃ OH
АН-40	6,62 *	6,60	0,30	1,36	5,00	7,73	0,02	0,43	1,14	4,70 *
АН-25	5,5 *	8,12	0,45	2,80	3,50	6,67	0	0,60	0,41	4,56 *
АН-23	3,41 *	2,90	0	0,58	3,63	7,12	0	0,66	0	4,73 *

* Сорбция металла за счет образования осадков.

динационно-активной форме. Замена части воды на органический растворитель увеличивает координационную активность СПВП, так как при этом в зависимости от доли органического компонента часть его ионогенных групп или все сольватируются органическим компонентом; набухаемость СПВП увеличивается, энергетические затраты, которые сопровождают процесс комплексообразования в фазе СПЭ, уменьшаются, удельный вес побочных реакций (ионного обмена, образования осадков) падает. Координационные свойства частично протонированных форм СПВП в водоорганических средах выше, чем в водных. Это обусловлено избирательной сольватацией непротонированных пиридиновых групп СПВП органическим компонентом, что приводит к уменьшению энергетических затрат, связанных с образованием комплексов в фазе СПВП; возможность прохождения побочных реакций также уменьшается. Поэтому, чем больше доля органического компонента в водоорганическом растворителе и меньше α , тем большее значение приобретают процессы комплексообразования и меньший удельный вес падает на другие реакции. Последнее определяет довольно сложную зависимость оптимальной степени протонирования $\alpha_{\text{опт}}$ (степень протонирования, при которой в конкретных условиях наблюдается максимальная координационная активность СПВП) от концентрации органического компонента в водоорганическом растворителе (рис. 5).

На гибкость полимерной матрицы СПЭ помимо указанных факторов оказывает влияние также и солевой состав раствора, в частности его ионная сила. С увеличением ионной силы раствора набухаемость СПВП падает, но возрастает основность лигандных групп, и априори решить вопрос о влиянии ионной силы на процесс комплексообразования в фазе СПВП не представляется возможным. В водных системах с увеличением ионной силы раствора координационные свойства СПВП увеличиваются, а в органических системах — практически остаются без изменения.

Методика эксперимента

СПВП получены гранульной сополимеризацией винилпиридинов [4] с 4—16 мол. % мостикообразователя в присутствии инициаторов радикального типа в количестве 1,5 вес. %. Суспензионная среда — 1%-ный водный раствор крахмала, насыщенный хлоридом натрия. Продолжительность реакции 7—9 час. при 60—80°. Не вступившие в реакцию продукты удаляли экстрагированием сополимера метанолом. Выход сополимера во всех случаях примерно одинаков — 85—90%.

Синтез координационных соединений в фазе СПВП проводили в статических условиях при их контакте с 0,1 н. раствором переходного металла (20—22°, 12—14 суток). Количество металла, координационно-связанного СПВП, определяли по анализу равновесного раствора на содержание в нем катионов и анионов комплексо-метрическим и меркурометрическим методами соответственно.

Определение состава и прочности комплексов в фазе СПВП проводили потенциометрическим методом, методика которого и обработка экспериментальных данных были изложены ранее [11]. Однако в случае смешанных растворителей учитывали корреляцию значений pH по отношению к аналогичным водным системам.

ИК-спектры поглощения исходных анионитов и их комплексов снимали на приборе «Hitachi» в области 4000—200 cm^{-1} . Образцы готовили растиранием в вазелиновом масле. Отнесение полос было сделано на основании литературных и расчетных данных [12—13].

Набухаемость определяли стандартным методом по изменению объема 1 г сухого СПВП при контакте с соответствующим растворителем.

Выводы

1. Координационные свойства сетчатых полиэлектролитов на основе винилпиридина (СПВП) зависят от гибкости макромолекулярного каркаса, которая определяется природой и количеством мостикообразователя. Определенное влияние на процесс комплексообразования оказывает наличие электронодонорных групп в молекуле последнего.

2. При определенной структуре СПВП гибкость макромолекулярного каркаса и, как следствие, координационные свойства СПВП зависят от природы растворителя, степени протонирования лигандных групп СПВП, ионного состава раствора. Все это позволяет изменять координационные свойства СПВП в широком диапазоне и использовать их для решения ряда конкретных практических задач.

Научно-исследовательский институт
пластика масс

Поступила в редакцию
23 II 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, изд-во «Мир», 1971.
2. С. Л. Давыдова, Диссертация, 1971.
3. N. Grubhofer, Makromolek. Chem., 30, 96, 1959.
4. А. Б. Пашков, Н. Б. Галицкая, М. А. Жуков, Ю. А. Капалин, Сб. Химически активные полимеры и их применение, изд-во «Химия», 1969, стр. 34.
5. М. И. Друзин, А. К. Валькова, Э. С. Баркетов, А. Б. Пашков, Авт. свид. 283229, 1972; Бюлл. изобретений, 1972, № 2.
6. К. М. Салладзе, В. Б. Каргман, В. Д. Копылова, Ж. аналит. химии, 25, 1691, 1970.
7. J. Michaeli, A. Katshalsky, J. Polymer Sci., 23, 683, 1957.
8. Н. Б. Галицкая, Е. И. Люстгартен, С. М. Ткачук, И. М. Тодрес, Высокомолек. соед., А14, 2054, 1972.
9. Г. Цунделль, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, изд-во «Мир», 1972.
10. В. Гутман, Химия координационных соединений в неводных растворах, изд-во «Мир», 1971.
11. В. Д. Копылова, К. М. Салладзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. аналит. химии, 25, 1074, 1970.
12. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, изд-во «Мир», 1966.
13. А. В. Котов, С. И. Бельфер, Г. К. Салладзе, Сб. Ионный обмен и хроматография, Воронеж, 1971, стр. 19.

INFLUENCE OF THE FLEXIBILITY OF THE MACROMOLECULAR
NETWORK ON THE COMPLEXING PROPERTIES OF CROSS-LINKED
POLYVINYLPYRIDINES

*V. D. Kopylova, V. B. Kargman, L. N. Suvorova,
N. B. Galitskaya, K. M. Saldadze*

S u m m a r y

The coordination properties of cross-linked polyvinylpyridines (CLPVP) depend on the flexibility of the macromolecular network, which is defined by the nature and amount of the cross-linking agent, the presence of the electron-donating groups in the latter also having a certain effect on the complexing process. For a certain structure of CLPVP the flexibility of the macromolecular network and hence the coordination properties of CLPVP depend on the solvent nature, the protonation degree of the ligand groups of CLPVP and the ionic composition of the solution. This fact makes it possible to vary widely the coordination properties of CLPVP and to utilize them for solution of some particular problems.