

## О ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЛЕВЫХ СВЯЗЕЙ В КОМПЛЕКСЕ ПОЛИАМИН — ПОЛИКИСЛОТА МЕТОДОМ ФОРМОЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ

А. Панчев

Известно, что реакция аминов с формальдегидом приводит к образованию метилениновых производных, не обладающих щелочными свойствами [1]. В работе [2] показано, что некоторые аминокислоты, практически нейтральные в водных растворах, в присутствии формальдегида ведут себя как сильные кислоты. Согласно [3] амины реагируют с формальдегидом в кислой среде, образуя соли метилениминов, диссоциированные в растворе. В [4] предложен метод определения аминокислот прямым титрованием после реакции аминогруппы с формалином [4]. Метод формольного титрования распространяется не только на определение солей аминов, но и солей аммиака с органическими и минеральными кислотами [5–7]. Под действием формалина все они выделяют свободные кислоты, которые можно оттитровать.

При исследовании реакций слабых поликислот с солями полиаминов [8, 9] обнаружено, что одним из продуктов реакции является низкомолекулярная кислота. Это дает возможность определять количество солевых связей методом потенциометрического титрования, если это количество не превышает 60% от общего количества ионогенных групп. Однако, используя этот метод, невозможно определить количество солевых связей в нейтральной среде, где оно является максимальным.

Тот факт, что слабая поликислота вытесняет сильную минеральную кислоту из ее соли с полиамином, свидетельствует об особо прочной связи двух полимеров, возникающей вследствие их кооперативного взаимодействия. Данная работа посвящена изучению обменных реакций между полиакриловой кислотой (ПАК) и бромистоводородной солью поли-*L*-лизина (ПЛ·HBr) в присутствии формальдегида.

Цель настоящей работы — выяснить, в какой мере формальдегид конкурирует с поликислотой при ее связывании с полиамином.

В соответствии с [10] использовали формалин без предварительной очистки от муравьиной кислоты. В нейтральной и слабо щелочной среде кривая титрования смеси ПАК и формалина (рис. 1) идет параллельно кривой титрования чистой ПАК. В этой области обе кислоты и их натриевые соли диссоциированы в одинаковой степени. Результаты измерений в этой области определяются суммарным содержанием обеих кислот и не должны зависеть от их отношения. В сильнощелочной среде начинается реакция Канницаро. При введении щелочи образуется муравьиная кислота, вследствие чего достижение высоких значений pH невозможно. Это ограничивает применение метода потенциометрического титрования в щелочной среде. В кислой среде исследование затруднено вследствие значительного различия констант диссоциации обеих кислот, а также наличия заряженных метилениминовых групп [3].

Из рис. 1 видно, что в нейтральной области для достижения определенного значения pH при наличии формалина необходимо введение больших количеств щелочи. Различие в количестве щелочи, израсходованной в присутствии и в отсутствие формалина, эквивалентно количеству групп, которые не принимают участия в образовании солевых связей полимерного комплекса. На рис. 2 представлены результаты исследования процесса комплексобразования в растворе эквивалентных количеств (0,002 н. растворы) ПЛ и ПАК. Степень превращения  $\theta$  выражается как

$$\theta = \frac{\text{число солевых связей}}{\text{число ионогенных групп любого компонента}}$$

В кислой среде  $\theta$  определяется по количеству выделенной бромистоводородной кислоты [9], а в нейтральной — методом формольного титрования. Многократными опытами установлено, что формалин не препятствует образованию комплекса, а также не разрывает уже имеющиеся солевые связи.

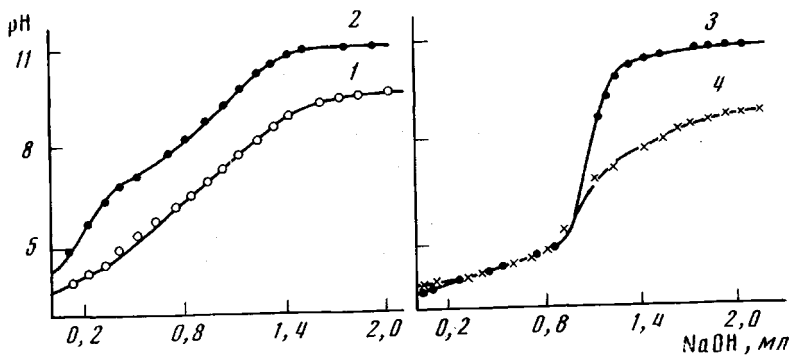


Рис. 1

Рис. 1. Кривые титрования смеси ПАК с формалином (1), чистой ПАК (2), смеси ПЛ·НСl-ПАК (3) и смеси 3 в присутствии формалина (4)

Рис. 2. Зависимость  $\theta$ -комплекса от рН среды

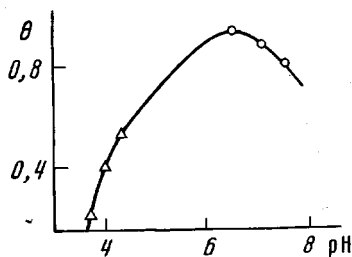


Рис. 2

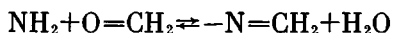
Этот факт еще раз указывает на особый характер связывания двух полимеров, обусловленный кооперативным взаимодействием цепочек. Подобные явления не удастся обнаружить для соответствующих модельных низкомолекулярных соединений.

Проведены также некоторые исследования с целью выяснения природы связывания метилениполилизина с поликислотой. В соответствии с представлениями Вернера [2] возможно образование солевых связей типа

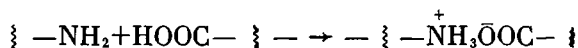
$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{N}}\text{H}\text{OOC}-$ . Методом дисперсии оптического вращения в области эф-

фекта Коттона обнаружено, что формальдегид оказывает большое влияние на конформацию ПЛ. В кислой среде сохраняется конформация статистического клубка, что указывает на наличие в полипептидных цепях положительных зарядов. При рН выше 6 этот заряд исчезает, и ПЛ принимает спиральную конформацию. При дальнейшем увеличении рН полимер теряет растворимость. Оказалось, что при отсутствии заряда в цепях метиленового производного ПЛ в нейтральной среде не происходит связывания метилениминных групп с отрицательно заряженными карбоксилатанионами. Это следует из данных ИК-спектров комплекса ПЛ и ПАК, полученного в присутствии формалина. В соответствии с литературными данными заряженные метилениминовые группы имеют широкую и сильную полосу поглощения в области 2500—2300 и 2200—1800  $\text{cm}^{-1}$ . В ИК-спектрах полученных комплексов этих полос поглощения обнаружено не было. Отсюда следует, что исключена возможность связывания N-метиленовых производных

ПЛ с поликислотой. Взаимодействие формальдегида с аминами описывается следующим равновесием:



По-видимому, в присутствии ПАК равновесие реакции ПЛ с формальдегидом смещается влево, и реакция образования полиэлектролитного солевого комплекса протекает обычным способом



Во всех случаях при этом растворы мутнеют, что обусловлено образованием полимерного комплекса. Формалин не препятствует также образованию полиэлектролитных комплексов из ПЛ с ПМАК и полистиролсульфокислотой.

Используя метод формольного титрования, можно решить вопрос об определении максимального количества аминогрупп, участвующих в образовании солевых связей в полиэлектролитном комплексе. Если поликислота связана с ПЛ настолько прочно, что формальдегид не вытесняет ее, он прореагирует только со свободными аминогруппами; затем титрованием можно определить эквивалентное количество карбоксильных групп. При этом исключается влияние формалина на процесс связывания поликислоты с полиамином. Для выяснения этого к нейтральной смеси ПЛ·НВг и формалина добавляли ПАК, а затем щелочь для достижения значения рН 7,4. Тот же опыт проводили и с пропионовой кислотой — низкомолекулярным модельным соединением.

Результаты сравнительного изучения реакции ПЛ·НВг (10 мл 0,005 н. раствора) с ПАК и пропионовой кислотой, взятых в равных с ПЛ·НВг объемах и концентрациях при рН 7,4, представлены ниже [1].

Кислота	ПАК	пропионовая
рН полученной смеси	6,1	4,8
Количество оттитрованных кислотных групп, %	12	100

Видно, что в нейтральной и слабо щелочной средах ПЛ·НВг дает прочные солевые связи с 88% карбоксильных групп ПАК. При тех же условиях пропионовая кислота остается полностью свободной.

### Экспериментальная часть

В работе использовали ПАК, полученную радикальной полимеризацией в диоксане при 70°. Молекулярный вес, измеренный вискозиметрически, равен 55 000. ПЛ·НВг фирмы «Light» имел  $M=90\,000$ . ПЛ·НСI получали диализом соответствующего гидробромида, против 0,01 н. НСI. Формалин ч.д.а. нейтрализовали, не очищая от муравьиной кислоты и метанола.

Комплексы получали, добавляя 10 мл 0,005 н. ПАК с 4 мл 30%-ного раствора формалина к 10 мл 0,005 н. ПЛ·НВг при постоянном перемешивании. В контрольных опытах формалин добавляли перед смешиванием полиамина с поликислотой. При постоянном перемешивании добавляли из бюретки 0,05 н. NaOH. рН измеряли потенциометром ЛПУ-01 со стеклянным электродом в качестве измерительного и каломельным в качестве стандартного. Контрольные титрования проводили в атмосфере аргона. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Дисперсию оптического вращения измеряли на автоматическом спектрополяриметре «Jasco» ORD/UV-5 в кювете длиной 0,1 дм в интервале длин волн 240–190 нм в токе сухого азота.

Высший сельскохозяйственный институт им. В. Коларова  
Болгария

Поступила в редакцию  
8 IX 1972

## ЛИТЕРАТУРА

1. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957.
2. Н. Schiff, Liebigs Ann. Chem., 319, 50, 1901.
3. E. Werner, J. Chem. Soc., 111, 844, 1917.
4. S. P. L. Sørensen, Biochem. Z., 7, 45, 1908.
5. J. T. Grisson, Industr. and Engng Chem., 12, 172, 1920.
6. F. Hermann, Chem. Ztg., 35, 25, 1911.
7. K. Marcall, N. Riemann, Industr. and Engng Chem. Analyt. ed., 18, 709, 1946.
8. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., B11, 327, 1969.
9. В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., B12, 826, 1970.
10. П. Александер, Р. Блок, Аналитические методы белковой химии, Изд-во иностран. лит., 1963.
11. К. Накаиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1963.

УДК 541.64:542.954

### СИНТЕЗ РАЗВЕТВЛЕННЫХ ОЛИГОФЕНИЛЕНОВ С ДВОЙНЫМИ СВЯЗЯМИ

В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Ю. А. Черномордик,  
М. П. Данилова

В [1, 2] сообщено о синтезе разветвленных олигофениленов из диэтилбензола (ДЭБ) и фенилацетилен (ФА) по реакции полициклотримеризации. Эти олигофенилены содержали остаточные этинильные группы и методом горячего формования легко превращались в неплавкие и нерастворимые полимерные материалы.

С целью повышения теплостойкости полимера за счет увеличения количества ненасыщенных групп в олигофенилене нам представлялось интересным распространить реакцию полициклотримеризации на синтез разветвленных олигофениленов с двойными связями.

Кроме того, олигофенилены со свободными двойными связями могли бы быть также использованы для модификации свойств ненасыщенных полимеров и в качестве сшивающих агентов.

Синтез таких олигофениленов осуществляли путем частичной или полной замены ФА при его реакции с ДЭБ на алкенилацетилен — винилацетилен (ВА) или изопропенилацетилен (ИПА).

В литературе имеются сведения о циклотримеризации алкенилацетиленов в присутствии различных катализаторов [3—5]. Наряду с циклотримерами — тривинилбензолом или триизопропенилбензолом происходит также образование некоторого количества полимерных продуктов. Известно [3, 4], что наибольший выход циклотримера (70—90%) наблюдается при температуре реакции  $-10^\circ$  в присутствии триизобутилалюминия и  $TiCl_4$  (Al:Ti=3) в качестве катализатора.

Реакцию совместной полициклотримеризации проводили в гептане при  $-10^\circ$ , концентрации ДЭБ — 0,15; катализатора — 0,064 моль/л и соотношении  $Al(изо-C_4H_9)_3 : TiCl_4 = 3$ . Для реакции брали ДЭБ с т. пл.  $94^\circ$ , ВА — баллонный очищенный, осушенный и сконденсированный в соответствии с методикой [5], ИПА получен по методике [5]; т. кип.  $33^\circ$ .

Сополимеры получали также при применении в качестве катализаторов ряда комплексов переходных металлов: триэтилфосфитный комплекс кобальта  $L_2CoBr$  ( $L = (C_2H_5O)_2P$ ) и никельфосфиновый комплекс с боргидридом натрия  $NiCl_2 + 2P(C_2H_5)_3 + 2NaBH_4$ .