

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1979

УДК 541.64 : 539.2 : 546.56

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРОЙНОГО ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — ПОЛИЭТИЛЕНИМИН — МЕДЬ(II)

*Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б.,
Зезин А. Б.*

Методами спектрофотометрии и ЭПР-спектроскопии исследована структура тройного полимер-металлического комплекса поликарболовой кислоты, линейного полиэтиленимина и ионов Cu^{2+} , а также структура комплексов меди с отдельными полимерными лигандами и их низкомолекулярными аналогами. Показано, что в тройном комплексе в координационную сферу меди могут входить либо четыре аминогруппы полиэтиленимина, либо две аминогруппы поликислоты и две карбоксильные группы поликарболовой кислоты. Доля структур различного типа определяется значением pH среды и соотношением компонентов.

Исследование тройных полимер-металлических комплексов, содержащих два противоположно заряженных полиэлектролита и ионы металла,— новое направление полимерной химии, объединяющее положения, развитые в координационной химии и химии межмолекулярных реакций. Исследование тройных полимер-металлических систем представляет интерес прежде всего для создания селективных ионообменников для ионов переходных металлов и высокоэффективных полимерных катализаторов окислительно-восстановительных процессов.

В работе [1] было показано, что в системе, содержащей поликарболовую кислоту (ПАК), линейный полиэтиленимин (ПЭИ) и $Cu(II)$ протекает реакция образования тройного полимер-металлического комплекса, стабилизированного солевыми и координационными связями и эффективно связывающего ионы меди. Взаимодействие компонентов осуществляется как кооперативная реакция между двумя противоположно заряженными полиэлектролитами: слабой поликислотой ПАК и поликатионом — полимер-металлическим комплексом ПЭИ- Cu . Данная работа посвящена исследованию строения координационной сферы ионов меди в тройном полимер-металлическом комплексе и в полимер-металлических комплексах отдельных полимерных лигандов.

Синтез ПАК с молекулярной массой 100 000 и линейного ПЭИ был описан в работе [2]. В настоящей работе использовали трехводный кристаллогидрат нитрата двухвалентной меди марки х.ч. Этилендиамин (ЭДА) перегоняли при 117°, диэтилентриамин (ДЭТА) и тетраэтиленпентамин (ТЭПА) — при 54 и 108° соответственно (давление 10 torr). Образец триэтилентетрамина (ТЭТА) был получен в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева и любезно предоставлен нам П. А. Гембциким. Техническую пропионовую кислоту (ПК) перегоняли при 141°, N,N'-диэтилэтидиамин (ДЭЭДА) синтезировали по методике, приведенной в сборнике [3], аналогично синтезировали и N,N'-дигидропиридиндиамин (ДГПДА).

Спектры ЭПР снимали на приборах ЭПР-2 ИХФ и «Varian E-4» при -196° . В качестве растворителя использовали смесь D₂O и метанола (50% по объему), концентрация меди была постоянной и равна 0,005 моль/л, а концентрацию лигандов варьировали. В качестве стандарта поля использовали дифенилцирклогидразил (ДФЦГ). Из спектров ЭПР измеряли главные значения g-фактора g_{\parallel} и g_{\perp} и константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди A_{\parallel} .

и A_{\perp} , а также с ядрами ^{14}N молекул лигандов a_{\parallel} , входящих в первую координационную сферу комплексов. Обсчет спектров производили согласно рекомендациям работы [4]. По измеренным значениям g и A была оценена величина плотности неспаренного электрона $\alpha_{\text{кд}}^2$ на координирующем ионе Cu (II) с помощью соотношения [5]

$$\alpha_{\text{кд}}^2 = |A_{\parallel}| / 0,036 + (g_{\parallel} - 2)^{+3} / (g_{\perp} - 2) + 0,04$$

Здесь A_{\parallel} измеряется в обратных сантиметрах. Сопоставление параметров спектров ЭПР комплексов Cu (II) с макромолекулами и с соответствующими низкомолекулярными аналогами позволяет сделать вывод о структуре полимер-металлических комплексов.

Оптическую плотность растворов в видимой области спектра измеряли на приборе «Specord UV VIS» (ГДР), использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя 1,0 см. Величину pH исследуемых спектрофотометрически растворов поддерживали равной 9,6 и контролировали при помощи потенциометра pH 673.

Известно, что функциональные группы обоих полимерных компонентов тройного полимер-металлического комплекса (ТПМК) способны входить в координационную сферу ионов Cu (II).

Комплекс ПАК·Cu был подробно исследован Грегором методом потенциометрического титрования [6]. Было предположено, что в координацион-

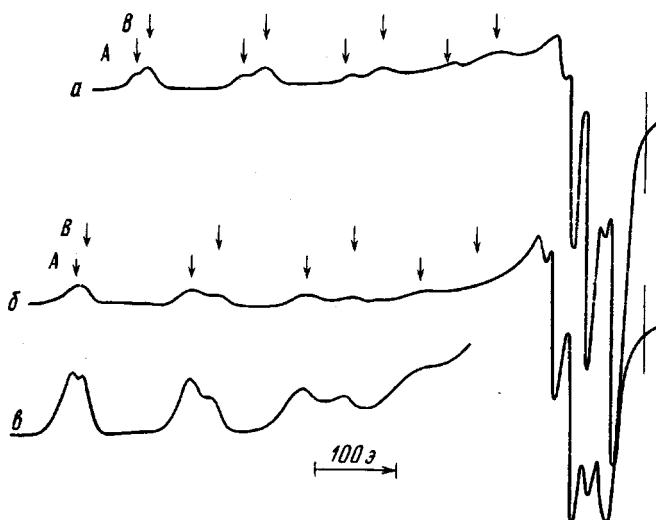
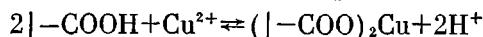


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов ПК·Cu (α) и ПАК·Cu (β) в 50%-ной смеси $\text{D}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{OH}$; $[\text{COO}^-]:[\text{Cu}] = 80$ (α) и 40 (β); γ – часть спектра β при четырехкратном усилении. Здесь и на рис. 2, 4 и 5 вертикальными стрелками указано положение в параллельной ориентации для комплексов типа А и В, вертикальные линии соответствуют $g=2,0036$. Все спектры сняты при -196°

ную сферу меди входят две карбоксилатные группы. ПАК связывает медью значительно сильнее ее низкомолекулярных аналогов, поэтому представляют интерес сравнение координационных сфер ионов меди в ее комплексах с ПАК и ПК. На рис. 1 приведены полученные нами спектры ЭПР комплексов ПК·Cu и ПАК·Cu. Видно, что для обоих случаев (ПАК и ПК) в системе присутствуют два типа комплексов. На примере системы ПК·Cu было показано, что два типа структуры комплекса существуют в широком интервале соотношений $[\text{ПК}]:[\text{Cu}]$ (от 5 : 1 до 80 : 1). Так как при увеличении количества лиганда изменяется соотношение интенсивностей линий, соответствующих различным типам комплексов, можно утверждать, что комплексы типа А и В (табл. 1) различаются количеством карбоксилатных групп в координационной сфере иона меди. Уменьшение количества ПК до соотношения $[\text{ПК}]:[\text{Cu}] = 10 : 1$ приводит к появлению в спектре ЭПР линий, характерных для аквамеди. Таким образом можно ут-

верждать, что в координационную сферу в комплексе ПК·Си типа *A* входит одна карбоксилатная группа, а в комплексе типа *B* – две. Очевидно, остальные места в координационной сфере Cu^{2+} заняты молекулами воды.

Из табл. 1, в которой приведены параметры, рассчитанные из спектров ЭПР комплексов ПАК·Си и ПК·Си, видно, что макромолекулярная природа лиганда в данном случае практически не влияет на строение координационной сферы. Об этом говорит совпадение параметров, рассчитанных из спектров ЭПР комплексов, в состав которых входит ПАК и ПК. Таким образом, в полимер-металлическом комплексе ПАК·Си медь связана либо с одной, либо с двумя карбоксилатными группами в зависимости от соотношения [ПАК] : [Cu] и степени нейтрализации ПАК. Константа связывания ионов меди полиакриловой кислотой по реакции



была определена ранее в работе [6] и составила $4,2 \cdot 10^{-3}$ ([ПАК] = 0,01 моль/л).

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР комплексов меди с ПАК и ПК

Комплекс	Тип структуры	$A_{\parallel} \pm 3, \text{ э}$	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$g_{\perp} \pm 0,004$	$A_{\perp} \pm 0,5, \text{ э}$
Cu(ПАК)	<i>A</i>	141	2,349	–	–
Cu(ПАК) ₂	<i>B</i>	157	2,320	2,059	18,3
Cu(ПК)	<i>A</i>	141	2,349	–	–
Cu(ПК) ₂	<i>B</i>	161	2,320	2,066	18,4

Комплексы меди с ПЭИ ранее были изучены методами потенциометрического титрования, УФ- и ИК-спектроскопии как на разветвленных [7, 8], так и на линейном образце полимера [1]. Было показано, что ПЭИ способен связывать ионы меди до соотношения [ПЭИ] : [Cu] = 4 : 1 – 6 : 1 в зависимости от разветвленности лиганда.

На рис. 2 приведены спектры ЭПР комплексов меди с линейным ПЭИ и его олигомерными аналогами. В зависимости от основомольного соотношения амина и ионов меди для каждого олигомера существуют два типа комплексов: низкокоординационные *A* и высококоординационные *B*. При уменьшении количества олигомера в системе до основомольного соотношения амина и меди ~4 : 1 (в зависимости от олигомера это соотношение несколько меняется) в спектре появляются линии, характерные для аквамеди, т. е. не происходит образование комплекса более низкокоординационного, чем комплекс типа *A*. Поэтому можно утверждать, что в комплексах олигомеров с ионами меди типа *A* медь связана с одной молекулой олигомера. В образовании структуры типа *B* принимают участие две молекулы олигомера. Из табл. 2, в которой приведены параметры спектров ЭПР этих комплексов, видно, что параметры низкокоординационных комплексов одинаковы для всех олигомеров, кроме ЭДА и его алкилированных аналогов ДЭДА и ДБЭДА. Это говорит о том, что для олигомеров, содержащих три аминогруппы и более, в координационную сферу комплексов с ионами меди входит концевая NH_2 -группа олигомера и соседняя с ней иминогруппа $-\text{NH}-$ (образование больших циклов и координирование ионами меди двух концевых аминогрупп олигомера представляется менее вероятным). Сложнее обстоит дело с высококоординационными комплексами. Из табл. 2 видно, что для всех комплексов типа *B* параллельные составляющие g -фактора g_{\parallel} весьма близки (за исключением ДЭДА и ДБЭДА), в то время как значения констант сверхтонкого взаимодействия A_{\parallel} , характеризующие энергию взаимодействия неспаренного электрона с координирующим ядром меди, заметно отличаются. В случае ТЭПА величина A_{\parallel} минимальна, что указывает на значительное искажение симмет-

ричной тетрагональной конфигурации координационной сферы, характерной для тетраминовых комплексов меди (II) [9].

Параметры высококоординационного комплекса ТЭПА·Си совпадают с параметрами комплекса ПЭИ·Си (табл. 2), поэтому можно утверждать, что в координационную сферу меди в комплексе ПЭИ·Си входят по два атома азота из двух различных участков макромолекулы, и в результате взаимодействия сближенных звеньев полимера симметрия координационной сферы несколько искажена. Искажение тетрагональной конфигурации координационной сферы свидетельствует о стерических затруднениях, возникающих при образовании полимер-металлического комплекса. Ими же объясняется тот факт, что предельное соотношение [ПЭИ] : [Cu], до кото-

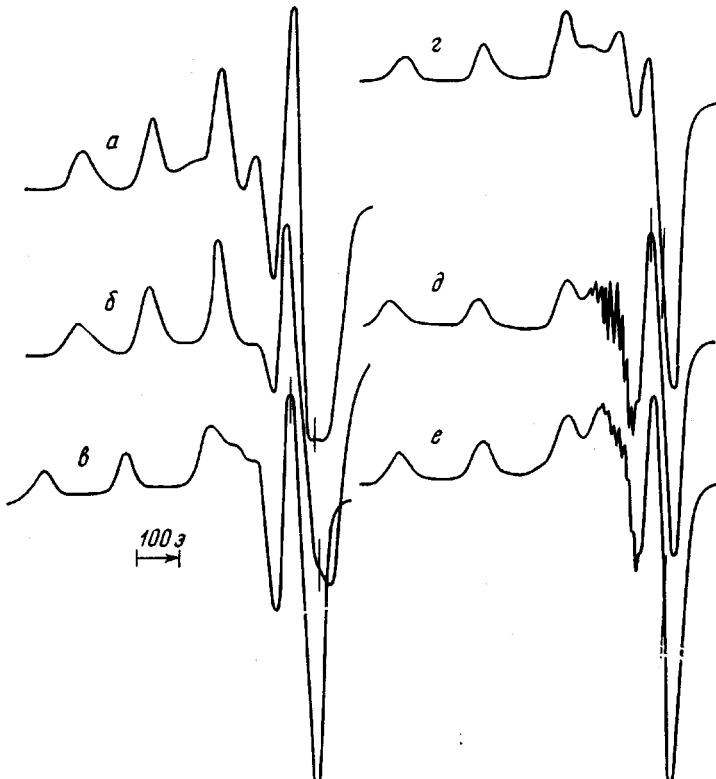


Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов меди с ПЭИ (a), ТЭТА (b), ТЭТА (c), ДЭДА (d) и ДЭЭДА (e); [амин] : [Cu] = 20 : 1

рого медь входит в полиэтилениминовый комплекс, равно 5 : 1, а не 4 : 1 [1].

Интересно, что структуры высококоординационных комплексов иона меди с ТЭТА, ДЭДА или ДБЭДА, в которых так же, как и в ТЭПА, рядом находятся две иминогруппы $-\text{NH}-$, сильно отличаются от структуры комплекса ПЭИ·Си (табл. 2). По-видимому, здесь существенное значение имеет расположение рядом трех или более $-\text{NH}$ -групп. На отличие структуры высококоординационных комплексов ТЭПА·Си и ПЭИ·Си от квадратно-планарной указывает также низкая величина $\alpha_{\text{кд}}^2$, не превышающая 0,7. Для всех остальных комплексов этого типа $\alpha_{\text{кд}}^2 \approx 0,8$ (например, для комплекса $[\text{Cu} \cdot (\text{ЭДА})_2]^{2+} \alpha_{\text{кд}}^2 = 0,83$) плотность неспаренного электрона на координирующем ионе в комплексах меди с ТЭПА и ПЭИ заметно меньше, чем в других комплексах.

Для определения доли лигандных аминогрупп ПЭИ, способных координировать ионы меди, и выяснения структуры комплексов при предель-

ном содержании ионов металла в полимер-металлическом комплексе были изучены спектры ЭПР комплексов ПЭИ·Си при различных соотношениях [ПЭИ]:[Си]. Из рис. 3 видно, что ширина линий в спектре возрастает при уменьшении соотношения [ПЭИ]:[Си] вследствие диполь-дипольного взаимодействия между координирующими ионами Cu(II). Вплоть до соотношения [ПЭИ]:[Си]=8:1 никаких других комплексов, кроме четырехкоординационных, в системе нет. При [ПЭИ]:[Си]=6:1 спектр ЭПР представляет собой широкий синглет (из-за сильного диполь-дипольного взаимодействия), на фоне которого при большом усилении заметны следы

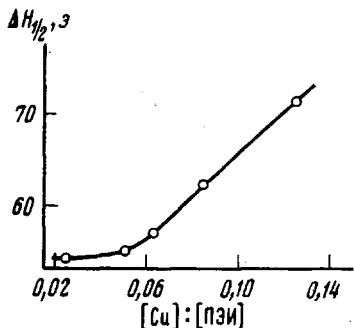


Рис. 3. Зависимость ширины линии на полувысоте $\Delta H_{\frac{1}{2}}$ первой низкодипольной компоненты спектра ЭПР комплекса ПЭИ·Си от соотношения [Си]:[ПЭИ] в системе; [Си]=5·10⁻³ моль/л

комплекса аквамеди. Таким образом, можно считать, что до соотношения [ПЭИ]:[Си]=6:1 при -196° все ионы меди оказываются координированными полиэтиленимином.

Чтобы установить строение комплексов при таких высоких локальных концентрациях ионов в полимерных клубках, мы изучили спектры ЭПР систем, содержащих ПЭИ, ионы Cu²⁺ и Zn²⁺. Известно, что ионы цинка способны образовывать четырехкоординационные комплексы с аминами, а так как ионы цинка диамагнитны, то не вызывают дипольного уширения линий спектра ЭПР меди. Анализ таких спектров показал, что в системе [ПЭИ]:[Си]:[Zn]=40:1:9 все ионы меди образуют только комплексы, совпадающие по параметрам с комплексами ПЭИ·Си, содержащими мало меди.

Таким образом, оба полимера (ПАК и ПЭИ) способны образовывать комплексы с ионами меди. Координационное число меди в комплексе ПАК·Си может быть 1 или 2, а в комплексе ПЭИ·Си – только 4.

Таблица 2
Параметры спектров ЭПР комплексов меди с линейным ПЭИ
и его низкомолекулярными аналогами

Комплекс	Тип структуры	$A_{ } \pm 3, \text{ э}$	$g_{ } \pm 0,005$	$g_{\perp} \pm 0,005$	$A_{\perp}^N \pm 0,3, \text{ э}$	$\alpha_{\text{КД}}^2$	[N]:[Cu]
Cu(ПЭИ)	–	157	2,204	2,030	–	0,70	≥6
Cu(ТЭПА)	A	185	2,232	–	–	>0,81	≤8
»	B	156	2,202	2,033	–	0,70	≥4
Cu(ТЭТА)	A	184	2,235	–	–	>0,81	<20
»	B	190	2,201	2,045	–	0,80	>12
Cu(ДЭТА)	A	186	2,231	2,058	11,5	0,83	≤8
»	B	180	2,212	2,053	–	0,79	≥6
Cu(ЭДА)	A	170	2,277	2,061	11,2	0,84	<2
»	B	199	2,203	2,051	11,9	0,83	≥1
Cu(ДЭДА)	A	163	2,291	2,067	–	0,84	≤8
»	B	187	2,215	2,065	10,8	0,82	≥4
Cu(ДБЭДА)	A	168	2,287	–	–	>0,82	<4
»	B	190	2,218	2,065	10,6	0,83	≥2

Частицы тройного полимер-металлического комплекса включают макромолекулы как ПЭИ, так и ПАК, т. е. локальная концентрация аминогрупп высока, поэтому в координационную сферу меди в таком комплексе, видимо, могут входить функциональные группы обоих полимеров.

На рис. 4, *a* представлен типичный спектр ЭПР тройного комплекса, из которого видно, что в системе присутствуют два типа комплексов, причем, комплекс типа *A* по параметрам, представленным в табл. 3, совпадает с комплексом ПЭИ·Си. Отсюда следует, что тройной полимер-металлический комплекс со структурой типа *A* представляет собой систему, состоящую из поликатиона — тетракоординационного комплекса ПЭИ·Си и кооперативно связанного с ним солевыми связями полиакрилата. Тройной комплекс со

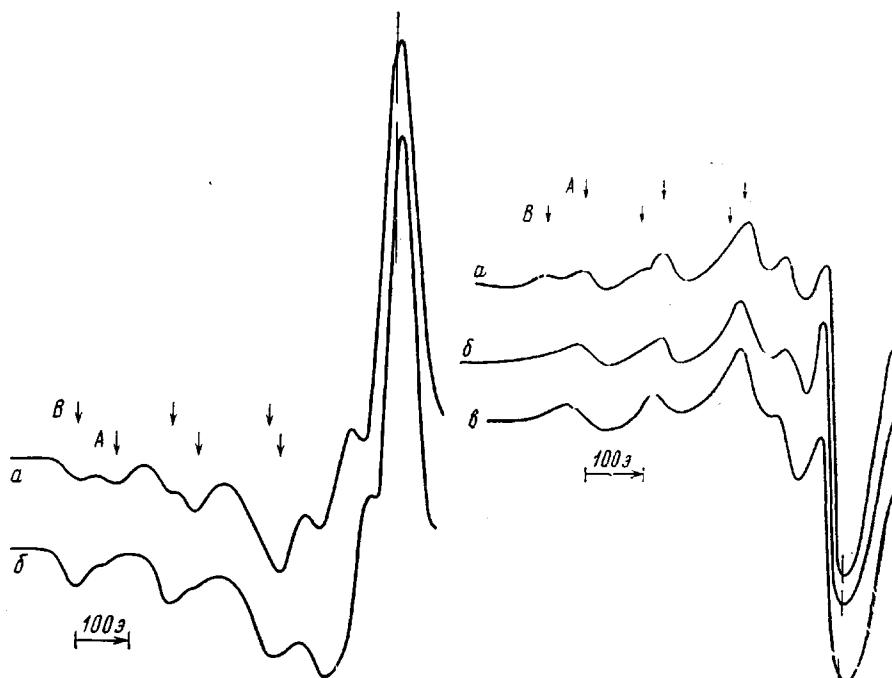


Рис. 4

Рис. 4. Спектры ЭПР тройного полимер-металлического комплекса в отсутствие (*a*) и при добавлении ионов Zn^{2+} (*b*). $[Cu] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; *a* — [ПАК] : [ПЭИ] : [Cu] : [NaOH] = 40 : 40 : 1 : 20; *b* — [ПАК] : [ПЭИ] : [Cu] : [Zn] : [NaOH] = 40 : 40 : 1 : 9 : 30

Рис. 5. Спектры ЭПР тройного полимер-металлического комплекса в отсутствие (*a*) и при добавлении 0,05 (*b*) и 1,0 эквивалентов NaOH (*c*); [ПАК] : [ПЭИ] : [Cu] = 20 : 20 : 1

структурой типа *B* отличается по параметрам A_{\parallel} и g_{\parallel} как от комплекса ПАК·Си, так и от комплекса ПЭИ·Си (табл. 1–3). Доля такой структуры возрастает при увеличении количества ПАК в системе. Это означает, что в первую координационную сферу иона меди в таком комплексе входят и карбоксилатные, и аминогруппы полимерных лигандов. Аналогичные структуры образуются при взаимодействии ПАК, Cu^{2+} и олигомерных этилениминов, причем в зависимости от соотношения [ПАК] : [олигомер] либо в координационную сферу меди входят две молекулы олигомера (параметры такого комплекса совпадают с параметрами высококоординационного комплекса олигомера с ионами меди), либо образуется «смешанный» комплекс, отличающийся от индивидуальных комплексов олигомеров или ПАК с ионами меди. Параметры спектров ЭПР указанных комплексов приведены в табл. 3. Параметры «смешанного» комплекса, в состав которого входит

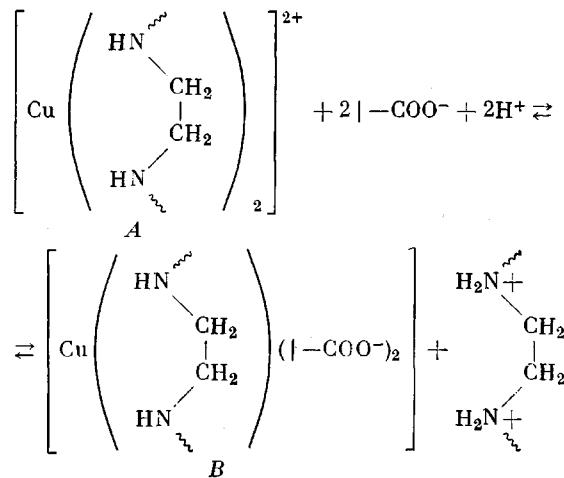
ТЭТА или ТЭПА, совпадают с параметрами тройного полимер-металлического комплекса ПЭИ·Cu·ПАК типа *B*. Это говорит о том, что для моделирования цепи ПЭИ в тройном комплексе олигомеру достаточно иметь две вторичные аминогруппы. Видимо, в «смешанном» комплексе ПЭИ·Cu·ПАК типа *B* в координационную сферу меди входят две соседние аминогруппы ПЭИ, а остальные два места заняты карбоксилатными группами ПАК. Это подтверждается также и тем, что отличие параметров комплексов типа *B*, образованных ПАК, олигомерами и медью, от параметров низкоординационных комплексов соответствующих олигомеров с медью невелико. «Смешанный» комплекс олигомер·Cu·ПАК, видимо, отличается от комплексов олигомер·Cu типа *A* лишь тем, что атомы кислорода молекул воды в плоскости первой координационной сферы замещаются атомами кислорода карбоксилатных групп.

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР тройных комплексов Cu(II)-ПАК-амин при -196°

Комплекс	Тип структуры	$A_{\parallel} \pm 3, \text{ э}$	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$g_{\perp} \pm 0,005$	$\alpha_{\text{яд}}^2$
ПАК·ПЭИ·Cu	<i>A</i>	157	2,204	2,030	0,70
»	<i>B</i>	178	2,229	2,055	0,80
ПАК·ТЭПА·Cu	<i>B</i>	179	2,228	-	>0,79
ПАК·ТЭТА·Cu	<i>B</i>	182	2,225	2,056	0,81
ПАК·ДЭТА·Cu	<i>B</i>	186	2,224	-	>0,81
ПАК·ЭДА·Cu	<i>B</i>	179	2,258	-	>0,82

Перестройку координационной сферы меди из структуры типа *A* в структуру типа *B* можно наблюдать, изменяя pH среды. На рис. 5 представлены спектры ЭПР тройного комплекса ПЭИ·Cu·ПАК при различном содержании NaOH в системе. При высоких значениях pH (>10) аминогруппы ПЭИ не протонированы и в спектре ЭПР в основном видны линии, отвечающие структуре типа *A*. При понижении pH (7 < pH < 9) атомы азота протонируются и равновесие



смещается вправо. При уменьшении количества NaOH в системе доля структуры типа *A* убывает, при этом растет доля структуры типа *B*, в которой две аминогруппы, входившие в координационную сферу, замещены карбоксилатными.

Перестройку структуры тройного полимер-металлического комплекса можно наблюдать также при изменении содержания меди в системе. На рис. 6 приведена зависимость оптической плотности раствора комплекса ПЭИ·Си·ПАК при 670 нм от количества меди в системе.

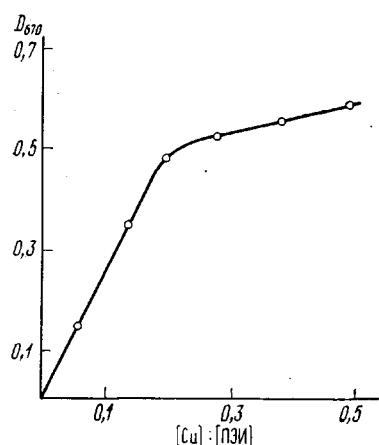


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора ТПМК от соотношения $[Cu] : [\text{ПЭИ}]$; $[\text{ПАК}] = [\text{ПЭИ}] = 0,01$, $\text{pH} 9,6$, $\lambda = 670 \text{ нм}$

Видно, что при малых количествах меди в системе оптическая плотность нарастает быстро, наклон прямолинейного участка ($[\text{ПЭИ}] : [Cu] > 5$) соответствует коэффициенту экстинкции комплекса $620 \text{ л/см}\cdot\text{моль}$. Коэффициент экстинкции комплекса ПЭИ·Си, рассчитанный из зависимости, приведенной в работе [1], составляет $630 \text{ л/см}\cdot\text{моль}$, т. е. при небольшом количестве меди в системе в основном образуется тройной полимер-металлический комплекс со структурой типа *A*, экстинкция которого, очевидно, должна совпадать с экстинкцией комплекса ПЭИ·Си. Из спектров ЭПР комплексов ПЭИ·Си·ПАК (рис. 5) также видно, что структура типа *A* преобладает.

При дальнейшем увеличении количества меди в системе (сверх соотношения $[\text{ПЭИ}] : [Cu] = 5 : 1$) оптическая

плотность нарастает медленнее. Ранее было показано, что до соотношения $[\text{ПЭИ}] : [Cu] = 2 : 1$ практически вся медь связывается в тройной полимер-металлический комплекс [1]. Это означает, что с увеличением количества меди уменьшается число аминогрупп, координированных около одного иона меди, и образуется комплекс со структурой типа *B*. Как известно, коэффициент экстинкции в исследуемой области спектра комплексов Cu(II) тем больше, чем больше аминогрупп входит в координационную сферу меди. Влияние карбоксилатных групп, координированных около иона Cu^{2+} , на коэффициент экстинкции комплекса значительно слабее. Этим объясняется уменьшение наклона кривой спектрофотометрического титрования при перестройке структуры тройного комплекса типа *A* в структуру типа *B*. К сожалению, прямое доказательство полной перестройки структуры типа *A* в структуру типа *B* при достижении соотношения $[\text{ПЭИ}] : [Cu] : [\text{ПАК}] = 2 : 1 : 2$ методом ЭПР затруднено из-за того, что при низких соотношениях $[\text{ПЭИ}] : [Cu]$ в системе создаются высокие локальные концентрации меди, что приводит к сильному диполь-дипольному взаимодействию вплоть до полной синглетизации спектра ЭПР. Однако возможно моделировать тройной полимер-металлический комплекс, содержащий много меди, с помощью системы, состоящей из ПАК, ПЭИ, небольшого количества меди (соотношение $[\text{ПЭИ}] : [Cu] = 40$) и ионов цинка. На рис. 4 представлены спектры ЭПР тройных комплексов, содержащих постоянное количество ионов меди, в присутствии и в отсутствие ионов цинка. Видно, что при соотношении $[\text{ПЭИ}] : [Zn] : [Cu] = 40 : 9 : 1$ структура типа *A* практически исчезает, тогда как в отсутствие цинка такая структура преобладает.

Таким образом, тройные полимер-металлические комплексы, образованные при взаимодействии ПАК, линейного ПЭИ и ионов меди, имеют два типа структур, различающихся строением координационной сферы ионов меди. Ионы меди могут координировать либо четыре аминогруппы (при этом карбоксилатные группы ПАК образуют солевые связи с поликатионом), либо две аминогруппы ПЭИ и две карбоксилатные группы ПАК. При этом доля структур различного типа определяется значением pH среды и соотношением компонентов, образующих тройной полимер-металлический комплекс.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Кабанову за обсуждение результатов работы.

Институт химической физики АН СССР
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, Высокомолек. соед., A19, 118, 1977.
2. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. А. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1973.
3. У. Р. Серенсон, Т. П. Кемпбелл, Препаративные методы химии полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 3.
4. Н. Я. Штейншнейдер, Г. М. Жидомиров, К. И. Замараев, Ж. структ. химии, 13, 795, 1972.
5. D. Kivelson, R. Neiman, J. Chem. Phys., 35, 149, 1961.
6. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Phys. Chem., 59, 34, 1955.
7. H. Thiele, K.-H. Gronau, Makromolek. Chem., 59, 207, 1963.
8. T. D. Perrine, W. R. Landis, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1993, 1967.
9. Дж. Льюис, Р. Уилкинс, Современная химия координационных соединений, Изд-во иностр. лит., 1963.

STUDY OF THE STRUCTURE OF THE TRIPLE POLYMER-METALLINE COMPLEX: POLYACRYLIC ACID—POLYETHYLENEIMINE—CUPRUM (II)

Kabanov N. M., Kokorin A. I., Rogacheva V. B., Zezin A. B.

Summary

The structure of the triple polymer-metalline complex of polyacrylic acid, linear polyethyleneimine and Cu²⁺ ions, as well as the structure of cuprum complexes with separate polymeric ligands and their low-molecular analogues have been studied by the methods of spectrophotometry and ESR-spectroscopy. It is shown that in the triple complex the coordinate cuprum sphere can have either four aminogroups of polyethyleneimine, or two aminogroups of polyethyleneimine and two carboxylate groups of polyacrylic acid. The part of the structures of different type is defined by the value of pH medium and the relation of components.
