

УДК 541(64+572):546.73

**ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ
 Co^{2+} — ПОЛИЭТИЛЕНИМИН**

Пшежецкий В. С., Полинский А. С.

С помощью методов потенциометрического титрования, равновесного dialиза, вискозиметрии и спектрофотометрии исследовано комплексообразование между Co^{2+} и полиэтиленимином линейного и разветвленного строения. Показано, что в этой системе образуется четырехкоординационный комплекс. Предложен метод расчета среднего координационного числа металла в полимере, учитывающий конформационные изменения.

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области синтеза и изучения свойств комплексов высокомолекулярных соединений с различными ионами металлов [1]. Работы в этом направлении приобретают большое значение в связи с тем, что будучи полилигандами высокомолекулярные соединения являются эффективными комплексообразователями и характеризуются свойствами, которые отсутствуют у комплексов с низкомолекулярными лигандами.

При исследовании комплексов металлов с полимерными лигандами для определения константы устойчивости обычно строят функцию образования либо по Бьеерруму [2], либо в модифицированных Грегором координатах Бьееррума [3]. Однако в случае высокомолекулярных лигандов вид этой функции, т. е. характер изменения среднего координационного числа в процессе комплексообразования, не может дать информацию об истинном координационном числе ионов металла, ибо неизвестно их распределение между полимерными клубками и раствором. Подобная информация необходима, так как дает возможность изучить особенности полимерных лигандов по сравнению с низкомолекулярными. В частности, неясен механизм образования комплекса в макромолекулярном клубке. Он может образовываться ступенчато при изменении условий комплексообразования, например pH, или сразу с максимальным для каждой конкретной системы координационным числом, как это было показано методом ЭПР для системы Cu^{2+} — поли-4-винилпиридин [4].

Среднее истинное координационное число металла в полимере можно определить, измерив абсорбцию ионов металла полимером при комплексообразовании. Такие измерения были проведены, например, с помощью ион-селективного электрода для комплексов Cu^{2+} и Cd^{2+} с поликарболовой и полигидрокарбоновой кислотами [5, 6]. Однако поликислоты не являются характерными лигандами металлов, так как образуют комплексы с координационным числом не больше двух. Большой интерес представляют полиамины, образующие комплексы со значительно большим насыщением координационной сферы иона металла.

Для нахождения функции образования металл-полимерных комплексов можно использовать методы Грегора [3], Мандела [7] и недавно описанный метод [8]. Полимерная природа лиганда в этих методах учитывается в виде зависимости константы диссоциации функциональных групп от

заряда цепи макромолекулы. Однако это справедливо лишь для систем, в которых комплексообразование не сопровождается конформационными изменениями полимера, на что указывает уменьшение приведенной вязкости металл-полимерных систем в сравнении с растворами полимеров, не содержащих ионы металла [9–11]. Изменение конформации цепи при комплексообразовании может существенно влиять на величину rK_a полимера. Этим влиянием нельзя пренебречь при расчете константы комплексообразования и координационного числа иона металла в комплексе.

Цель данной работы — описание процесса комплексообразования в системе металл — полимер с учетом конформационных изменений полимера при комплексообразовании, выявление особенностей полимера как комплексообразователя в сравнении с низкомолекулярными лигандами.

Исследование проводили на системе Co^{2+} — полиэтиленимин (ПЭИ). Последний был как линейным, так и разветвленным. Ранее были исследованы комплексы Cu^{2+} и Ni^{2+} с ПЭИ [8, 12, 13], являющиеся весьма прочными и потому существующие уже в довольно кислых средах, что не позволяет исследовать их формирование методом потенциометрии. Поэтому сведения об указанных комплексах ограничиваются приблизительной оценкой константы устойчивости. Комpleксы Co^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} с ПЭИ являются менее устойчивыми, что дает возможность изучить их более подробно, используя метод потенциометрии, так как они формируются в области pH титрования полимера.

Процесс комплексообразования может быть описан при сопоставлении результатов потенциометрического анализа и мембранныго равновесия, позволяющего определить величину абсорбции металла полимером.

ПЭИ разветвленного строения (ПЭИР) фирмы BASF ($M_w \approx 30\,000$) диализовали двое суток против воды для отделения низкомолекулярных фракций. ПЭИ линейный (ПЭИЛ) синтезирован Н. А. Гембицким в ИНХС АН СССР, $M_w = 20\,000$. Концентрацию ионов Co^{2+} (использовали $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а») в исходном растворе определяли комплексонометрически с трилоном «Б» (индикатор мурексид). Потенциометрические измерения проводили на pH-метре-милливольтметре типа pH 673 со стеклянным электродом в термостатированной ячейке ($25 \pm 0,1^\circ$) в атмосфере аргона.

Спектрофотометрические измерения проводили на автоматическом двухлучевом спектрофотометре «Specord UV-VIS» при температуре $25 \pm 0,1^\circ$.

Аппарат для диализа состоял из двух отделений, разделенных полупроницаемой мембранный типа «Union Carbide». В одно отделение помещали ПЭИ и Co^{2+} , а в другое только Co^{2+} . Концентрация ионов Co^{2+} в обоих отделениях была одинаковая. Ионную силу создавали KNO_3 . Во избежание окисления ПЭИ и Co^{2+} растворы продували аргоном. Время установления равновесия составляло 4–6 час. Абсорбцию металла ПЭИ определяли по убыли концентрации ионов Co^{2+} в отделении, не содержащем ПЭИ. Количество металла, адсорбированного на мемbrane, было несопоставимо меньше, чем введенное в раствор. Измерение проводили в присутствии комплексона 4-(2-пиридинилазо)резорцина в $0,05\text{ моль/л}$ боратном буфере. Оптическую плотность определяли при 510 нм , $\epsilon = 5,6 \cdot 10^4\text{ л}\cdot\text{моль}\cdot\text{см}^{-1}$. Чувствительность метода составляла $4 \cdot 10^{-7}\text{ моль/л}$.

Вязкость комплексов Co^{2+} — ПЭИ определяли в вискозиметре Уббелоде при $25 \pm 0,1^\circ$.

На рис. 1 показаны наблюдаемые в системе Co^{2+} — ПЭИ изменения оптической плотности ($\lambda_{\max} = 313\text{ нм}$), приведенной вязкости и количества Co^{2+} , не связанного в комплекс, в зависимости от pH-среды. Эти данные, а также кривые потенциометрического титрования системы (рис. 2) указывают на то, что комплексообразование начинается около pH 5 и практически заканчивается при pH 6, т. е. проходит в весьма узком интервале значений pH. Макромолекулы в комплексе более свернуты, чем в исходном полимере.

Из данных титрования и диализа можно определить среднее истинное координационное число Co^{2+} в комплексе с ПЭИ

$$\bar{n}_x = \frac{[\text{ПЭИ}]_0}{[\text{Co}^{2+}]_0} = \frac{[\text{ПЭИ}]_0 - [\text{ПЭИН}^+] - [\text{ПЭИ}]}{[\text{Co}^{2+}]_0 - [\text{Co}^{2+}]} ,$$

где $[ПЭИ]_c$ и $[Co^{2+}]_c$ – концентрация ПЭИ и Co^{2+} , связанных в комплекс; $[ПЭИ]_o$ – общая концентрация ПЭИ в системе; $[ПЭИН^+]$ и $[ПЭИ]$ – концентрация протонированного и свободного ПЭИ соответственно; $[Co^{2+}]_o$ и $[Co^{2+}]$ – общая концентрация и концентрация свободных ионов Co^{2+} .

Величину $[ПЭИ]$ рассчитывали по методу [7]. Этот метод дает результаты, которые тем точнее, чем меньше металл (связанный с полимером)

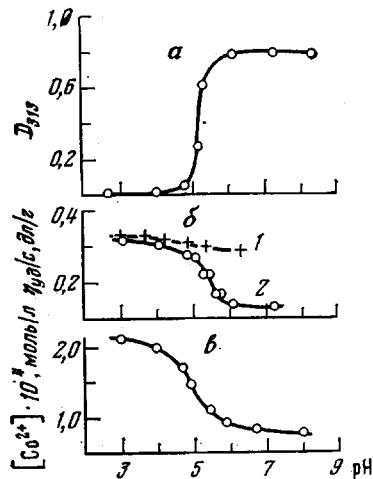


Рис. 1

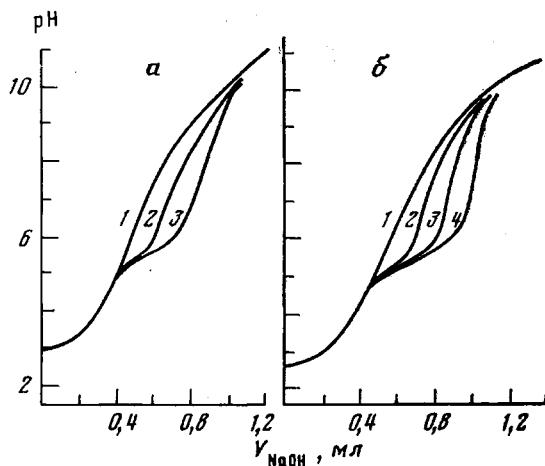


Рис. 2

Рис. 1. Изменение оптической плотности в максимуме поглощения комплекса (а), приведенной вязкости (без металла (1) и в присутствии Co^{2+} (2)) (б) и количества Co^{2+} , не связанного в комплекс (в), в зависимости от pH-среды при 25°

а: $[Co^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$, $[ПЭИР] = 10^{-2}$ моль/л; б: $[Co^{2+}] = 10^{-2}$, $[ПЭИР] = 10^{-1}$ моль/л; в: $[Co^{2+}] = 2,5 \cdot 10^{-4}$, $[ПЭИР] = 5 \cdot 10^{-3}$, $[KNO_3] = 10^{-1}$ моль/л

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования ПЭИЛ (а) и ПЭИР (б) в присутствии различных концентраций Co^{2+} :

$[Co^{2+}] = 0$ (1), $5 \cdot 10^{-4}$ (2), 10^{-3} (3) и $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4); $[ПЭИЛ] = 3,78 \cdot 10^{-3}$, $[ПЭИР] = 10^{-2}$ и $[KNO_3] = 10^{-1}$ моль/л, 25°

влияет на кислотно-основное равновесие функциональных групп. Поэтому указанный метод использовали только при соотношении ПЭИ : $Co^{2+} = 20$. Изменение \bar{n}_v в ходе комплексообразования показано на рис. 3 (кривые 1). Несмотря на достаточно высокое координационное число иона Co^{2+} равное четырем, не происходит ступенчатого образования комплекса, а значение максимально возможного для данной системы координационного числа достигается сразу при попадании иона металла в клубок полимерного лиганда. Формирование четырехкоординационного комплекса уже в начале комплексообразования можно объяснить тем, что локальная концентрация функциональных групп в полимерных клубках значительно выше, чем средняя концентрация этих групп в растворе. Координационная насыщенность Co^{2+} в ПЭИ меньше, чем в случае низкомолекулярного комплекса Co^{2+} – этилендиамин, который рассматривался как наиболее вероятный комплексообразующий фрагмент цепи ПЭИ. Координационная ненасыщенность полимерного комплекса обусловлена, по-видимому, стерическими причинами.

Для определения константы образования комплекса (по Грегору [3]) была построена функция образования – зависимость \bar{n} от $-\log \left\{ \frac{[NH_2^+]}{[H^+]} \right\}$

(рис. 3, а, б, кривые 2), причем

$$\bar{n} = \frac{[\text{ПЭИ}]_0 - [\text{ПЭИН}^+] - [\text{ПЭИ}]}{[\text{Co}^{2+}]_0}$$

Видно, что в данном случае максимальное значение среднего координационного числа не соответствует истинному координационному числу (рис. 3, кривые 1) в комплексе, как это бывает для низкомолекулярных

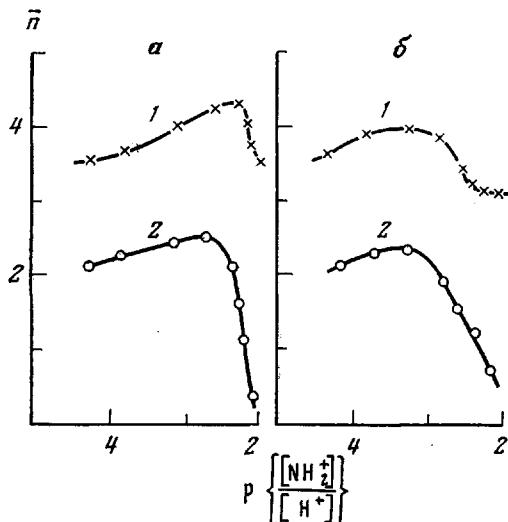
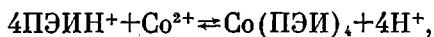


Рис. 3. Значения \bar{n} (1) и функция образования (2) комплексов Co^{2+} – ПЭИЛ (а) и Co^{2+} – ПЭИР (б) в модифицированных координатах Бьеерума, рассчитанные из данных рис. 2 (кривые 1, 2)

комплексов при избытке лиганда. Константа $\bar{B}_4 = \sqrt[4]{K}$, где K – константа равновесия процесса



равна в случае ПЭИЛ $10^{-2.4}$, а в случае ПЭИР $10^{-2.5}$.

Рассмотрим более подробно вопрос о построении функции образования полимер-металлических комплексов. В отсутствие избытка лиганда уже нельзя пренебречь конформационными изменениями последнего. В изучаемой системе при соотношении ПЭИ : $\text{Co}^{2+} = 10$ приведенная вязкость в области рН, где наблюдается комплексообразование, уменьшается в ~ 2 раза (рис. 1, б).

Если с помощью независимого метода определить величину $[\text{Co}^{2+}]_c$ при нескольких значениях рН, то при условии, что известно число n функциональных групп полимера, связанных металлом в комплекс, можно построить функцию образования комплекса, не привлекая метод потенциометрического титрования

$$\tilde{n} = \frac{n[\text{Co}^{2+}]_c}{[\text{Co}^{2+}]_0}$$

Однако определение $[\text{Co}^{2+}]_c$ при достаточно большом числе значений рН слишком трудоемкая задача в случае применения метода мембранныго равновесия. Поэтому ниже описан способ построения функции образова-

ния с помощью измерения $[Co^{2+}]_c$ лишь в одной точке кривой потенциометрического титрования системы. При этом учитывается влияние конформационных изменений цепи полимера на константу диссоциации функциональных групп полимера.

Введем некоторые обозначения: α, α_0 — степень протонирования полимера, $k = [Co^{2+}]_c / [ПЭИ]_0$, $K(\alpha, k)$ — константа диссоциации полимера при степени заряженности групп α и количестве связанного металла k $[ПЭИ]_0$; $K(\alpha_0, 0)$ — константа диссоциации полимера в отсутствие металла. Общий заряд полимерного клубка с комплексованным металлом равен $(\alpha + 2k) [ПЭИ]_0$.

Изменение константы диссоциации полимера в процессе комплексообразования описывается уравнением

$$K(\alpha, k) = a K(\alpha_0, 0) \quad (1)$$

Величина a зависит от α, α_0, k и от величины конформационных изменений полилигандера при комплексообразовании. Уравнение (1) записывается более подробно, если принять, что ионы металла связаны в комплексе с n функциональными группами полимера

$$\frac{1-\alpha-nk}{\alpha} [H^+] = a \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0} [H_0^+] \quad (2)$$

Значение среднего координационного числа иона металла в комплексе определяется уравнением

$$\bar{n} = nk/k' \quad (3)$$

где $k' = \frac{[Co^{2+}]_0}{[ПЭИ]_0}$

Уравнение (2) можно решить при условии равенства зарядов макромолекулярного клубка в присутствии и в отсутствие комплексно-связанного металла

$$\alpha_0 = \alpha + 2k \quad (4)$$

При этом величина a приобретает простой смысл. Так как $pK(\alpha, k) = pa + pK(\alpha_0, 0)$, то при условии (4) pa представляет собой изменение pK полимера в процессе комплексообразования, обусловленное только конформационными изменениями его макромолекул. Запишем уравнение (2) в виде

$$\frac{1-\alpha-\tilde{n}k}{\alpha} [H^+] = \frac{1-\alpha_0}{\alpha_0} [H_0^+] \quad (5)$$

где

$$\tilde{n} = \frac{1-\alpha}{k} \left(\frac{a-1}{a} \right) + \frac{n}{a} \quad (6a)$$

В том случае, когда комплексообразование сопровождается значительным сжатием клубка, происходит увеличение константы диссоциации протонированных аминогрупп и параметр a становится большим по сравнению с 1 и n . Тогда

$$\tilde{n} \approx \frac{1-\alpha}{k} \quad (6b)$$

Определив при каком-либо одном значении pH величину k с помощью метода мембранных равновесий, из уравнений (4) и (5) можно вычислить \tilde{n} . Допуская при этом далее постоянство параметра \tilde{n} в процессе комплексообразования *, можно, подставив \tilde{n} в те же уравнения, опреде-

* Анализ показывает, что параметр \tilde{n} претерпевает изменения на начальной стадии комплексообразования и практически не изменяется в конце процесса. Поэтому для определения его величины следует использовать значения \tilde{n} , найденные при pH ,

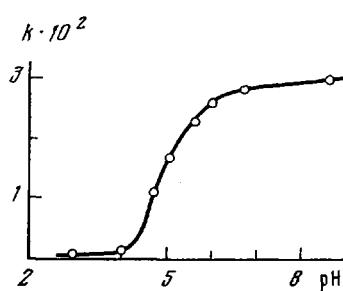


Рис. 4

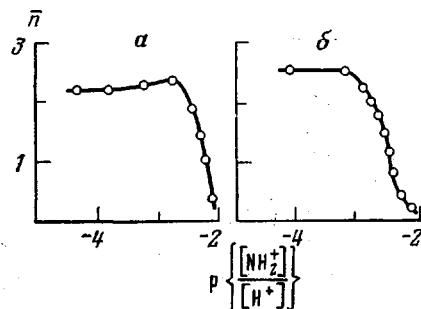


Рис. 6

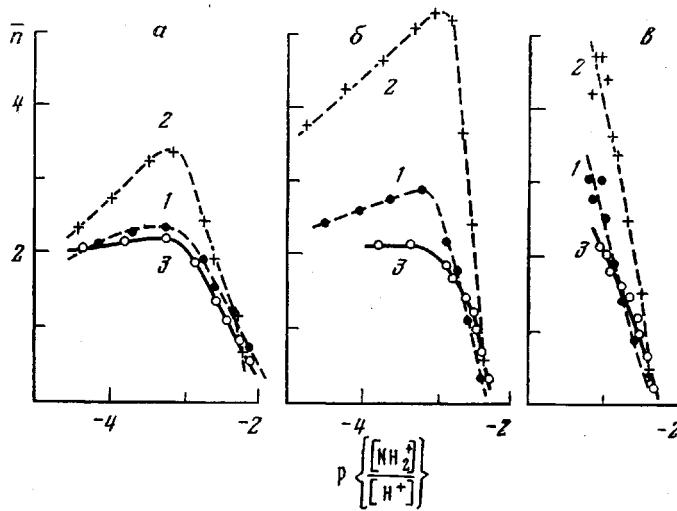


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость значений k от pH для комплекса Co^{2+} – ПЭИР ($[\text{ПЭИР}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Co}^{2+}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ и $[\text{KNO}_3] = 0,1$ моль/л)Рис. 5. Функция образования комплекса Co^{2+} – ПЭИР в модифицированных координатах Бьееррума, рассчитанные из данных рис. 2, б (кривая 2 (а), 3 (б) и 4 (в)) тремя методами: 1 – метод [7], 2 – [8], 3 – наш методРис. 6. Функции образования комплекса Co^{2+} – ПЭИЛ, рассчитанные из данных рис. 2, а (кривая 2 (а) и 3 (б)) методом, учитывающим конформационные изменения полимера при комплексообразовании

лиять k , а следовательно, и \bar{n} для других точек кривой титрования комплекса.

Вид зависимости k от pH показан на рис. 4. Кривая запределяется уже при $\text{pH} \geq 6$. Поэтому для нахождения параметра \bar{n} определение k проводили именно в этой области pH . Величины \bar{n} при $\text{pH} 7,5$ для комплексов Co^{2+} – ПЭИЛ и Co^{2+} – ПЭИР, при разных соотношениях полимера и металла приведены ниже.

ПЭИ : Co^{2+}	20	10	6,7
\bar{n} для Co^{2+} – ПЭИЛ	16,1	11,4	–
Co^{2+} – ПЭИР	16,8	15,6	11,4

Определенные из этих данных функции образования комплексов Co^{2+} – ПЭИЛ и Co^{2+} – ПЭИР в модифицированных координатах Бьеерру-

соответствующих конечной стадии процесса. Получаемая в результате функция образования может иметь некоторое расхождение с истинной зависимостью на начальном участке. Однако из-за большой крутизны кривой на этом участке расхождение будет невелико.

ма приведены на рис. 5, 6*. На рис. 5 для ПЭИР представлены функции образования, рассчитанные методами [7] и [8]. При использовании описанного выше метода расчета функция Бьеерума не изменяет своего вида с ростом концентрации металла, в то время как другие методы расчета, не учитывающие изменений конформации макромолекул ПЭИ при комплексообразовании, приводят к функциям образования непостоянного вида, зависящим от соотношения полимер : металл.

Ниже представлены значения a , рассчитанные по уравнению ба и учитывающие вклад конформационных изменений полилигандера в изменение его pK_a .

ПЭИ : Co^{2+}	20	10	6,7
a для Co^{2+} – ПЭИЛ	4	60–70	–
Co^{2+} – ПЭИР	2,5–3	15–20	150–200
ра для Co^{2+} – ПЭИЛ	-0,6	-1,8	–
Co^{2+} – ПЭИР	-0,45	-1,25	-2,25

Эти данные показывают, что константа кислотной диссоциации протонированных атомов азота ПЭИ с ростом концентрации металла в ~3 раза увеличивается почти на два порядка.

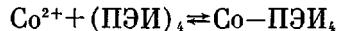
Константы комплексообразования \bar{B}_4 , определенные из функций образования (рис. 5, 6), для комплексов Co^{2+} – ПЭИЛ и Co^{2+} – ПЭИР ($[\text{ПЭИЛ}]_0=0,00878$, $[\text{ПЭИР}]_0=0,01$ и $[\text{KNO}_3]=0,1$ моль/л, 25°) приведены ниже.

ПЭИ : Co^{2+}	20	10	6,7
$[\text{Co}^{2+}] \cdot 10^3$, моль/л	50	10	1,5
\bar{B}_4 для Co^{2+} – ПЭИЛ	$10^{-2,4}$	$10^{-2,6}$	–
Co^{2+} – ПЭИР	$10^{-2,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-2,6}$

Из этих данных следует, что ПЭИЛ и ПЭИР характеризуются практически одинаковой способностью к образованию комплекса с Co^{2+} .

Следует подчеркнуть особенность полимерных комплексов в сравнении с низкомолекулярными, вытекающими из измерений методом потенциометрического титрования. На рис. 7 сопоставлены функции образования комплексов Co^{2+} – ПЭИР и Co^{2+} – этилендиамин (ЭДА), определенные для двух концентраций лиганда, различающихся на порядок. В то время как для ЭДА кривые практически совпадают и характеризуются одним значением \bar{B}_4 ($10^{-5,7}$), для ПЭИ величина \bar{B}_4 зависит от средней концентрации полимера в растворе. Следовательно, константу \bar{B}_4 нельзя считать абсолютной характеристикой полимерного комплекса. Она являлась бы таковой, если бы ее определяли, исходя из локальной концентрации полимера. В разбавленных растворах полимеров последняя практически не меняется и существенно отличается от средней концентрации функциональных групп полимера в растворе.

Эффективная константа связывания ионов Co^{2+} и ПЭИ по равновесной реакции



без учета локальной концентрации функциональных групп в полимере может быть определена из экспериментов по равновесному длиализу. Константа рассмотренного равновесия записывается в виде

$$K_{\phi} = \frac{[\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4]}{[\text{Co}^{2+}][\text{ПЭИ}_4]} = \\ = \frac{[\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4]}{([\text{Co}^{2+}]_0 - [\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4])([\text{ПЭИ}]_0/4 - [\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4])}$$

где $[\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4]$ – концентрация комплекса.

* Для вычисления \bar{n} в уравнение (3) подставляли значение $n=4$, как это следует из рис. 3, а, б, кривые 1.

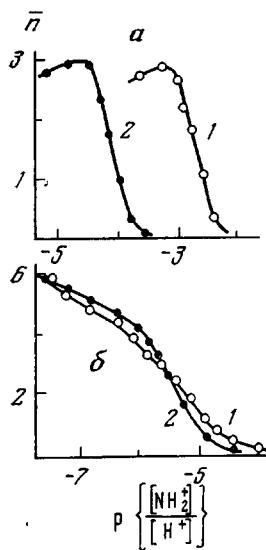


Рис. 7

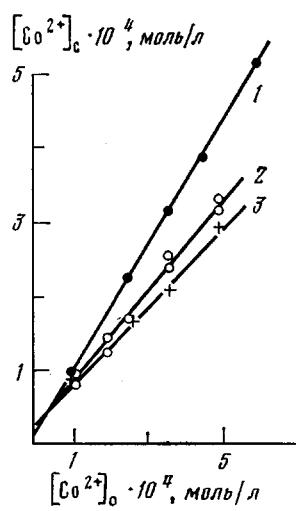


Рис. 8

Рис. 7. Функции образования комплексов Co^{2+} – ПЭИР (а) и Co^{2+} – ЭДА (б) в модифицированных координатах Бъеррума для различных концентраций металла и лиганда в растворе:

$[\text{ПЭИР}] = [\text{ЭДА}] = 10^{-2}$ (1) и 10^{-1} моль/л (2); $[\text{KNO}_3] = 1$ моль/л; Соотношение металла – лиганд = $1 : 10$

Рис. 8. Зависимость $[\text{Co}^{2+}]_c$ от $[\text{Co}^{2+}]_0$ при постоянной концентрации ПЭИ и рН 7,5–8

1 — [ПЭИР] = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{KNO}_3] = 0$; 2 — [ПЭИЛ] = $4,4 \cdot 10^{-3}$, $[\text{KNO}_3] = 0,1$ моль/л;
3 — [ПЭИР] = $5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{KNO}_3] = 0,1$ моль/л

В условиях, когда $[\text{ПЭИ}]_0/4 \gg [\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}]$, уравнение для константы упрощается

$$K_{\phi} = \frac{[\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4]}{([\text{Co}^{2+}]_0 - [\text{Co}^{2+}-\text{ПЭИ}_4])[\text{ПЭИ}]_0/4}$$

Преобразуя его, можно получить следующее уравнение:

$$[\text{Co}^{2+}]_c = [\text{Co}^{2+}]_0 \left(1 + \frac{1}{K_{\phi}(\text{ПЭИ})_0/4} \right)^{-1}$$

Константы связывания ионов Co^{2+} с ПЭИЛ и ПЭИР, определенные по этому уравнению из данных на рис. 8, представлены ниже (эксперименты проводили при 25° в атмосфере аргона).

Полимер	ПЭИЛ	ПЭИР	ПЭИР
$[\text{KNO}_3]$, моль/л	0,1	0,1	0
$K_{\phi} \cdot 10^{-3}$	$1,3 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,5$

Эти результаты, также как и данные по определению константы \bar{B}_4 , показывают, что структура полимера практически не влияет на устойчивость комплекса, которая уменьшается в присутствии ионной силы.

Таким образом, на основании приведенных результатов по исследованию комплексообразования в системе Co^{2+} – ПЭИ, можно сформулировать следующие особенности высокомолекулярных металлокомплексов.

1. В отличие от низкомолекулярных комплексов для металл-полимерных комплексов не характерно ступенчатое заполнение координационной сферы металла лигандом.

2. В координационной сфере Co^{2+} в его комплексе с полиэтиленимином остаются незаполненными два места (даже при значительном избытке полимерного лиганда).

3. Комплексообразование в полимерных системах определяется не средними концентрациями компонентов в растворе, а их локальными концентрациями в макромолекулярных клубках.

4. Образование металл-полимерных комплексов сопровождается изменениями конформации макромолекул, приводящими к значительному (до двух единиц рН) изменению констант кислотной диссоциации протонированных аминогрупп ПЭИ.

Авторы выражают признательность В. А. Кабанову, Н. М. Кабанову за плодотворное обсуждение результатов работы, а П. А. Гембицкому за предоставленные полимеры.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. S. L. Davydova, N. A. Plate, Coord. Chem. Revs., 16, 195, 1975.
2. Я. Бъерум, Образование амминов металлов в водном растворе, Изд-во иностр. лит., 1961.
3. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Phys. Chem., 59, 34, 1955.
4. Ю. Е. Кириш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 138, 1973.
5. F. Yamashita, T. Komatsu, T. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2073, 1976.
6. J. A. Marinsky, N. Imai, M. C. Lim, Israel J. Chem., 11, 601, 1973.
7. M. Mandel, J. C. Leyte, J. Polymer Sci., A1, 2883, 1964.
8. А. Б. Зезин, Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, Высокомолек. соед., A19, 118, 1977.
9. Hiroshi Nishikawa, Eishun Tsuchida, J. Phys. Chem., 79, 2072, 1970.
10. Ph. Teysie, C. Decoene, M. T. Teyssie, Makromolek. Chem., 84, 51, 1965.
11. Nobumasa Hojo, Hirofusa Shirai, Sadao Hayashi, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1974, N 47, 299.
12. H. Thiele, K.-H. Gronau, Makromolek. Chem., 59, 207, 1963.
13. T. D. Perrine, W. R. Landis, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1993, 1967.

PECULIARITIES OF THE COMPLEXES FORMATION IN Co^{2+} -POLYETHYLENEIMINE SYSTEM

Pshezhetskii V. S., Poltinskii A. S.

Summary

The formation of complexes between Co^{2+} and linear and branched polyethyleneimine has been studied by potentiometric titration, equilibrium dialysis, viscosimetry and spectrophotometry methods. The formation of tetracoordinational centre is shown. The method of the calculation of the average coordination number of metal in a polymer is proposed taking into account the conformational changes.