

УДК 541(64+572.54)

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ПОЛИ-*N*-ВИНИЛАМИДОВ С ИОНОМ I⁻,**

*Сусъ Т. А., Карапутадзе Т. М., Байрамов Ю. Ю.,
Казарин Л. А., Еирш Ю. Э.*

При изучении комплексообразования поли-*N*-винилметилацетамида, поли-*N*-винилпирролидона, поли-*N*-ванилкапролактама и сополимеров *N*-винилпирролидона и *N*-ванилкапролактама различного состава с ионом I₃⁻ спектрофотометрическим методом в спиртовых, водно-спиртовых и водных растворах установлено, что в водном растворе основным фактором, способствующим образованию комплекса между I₃⁻ и изучаемыми поли-*N*-ваниламидами, является участие молекул воды в связывании иона I₃⁻ с C=O амидной группой в частично дегидратированной области близи цепи посредством образования водородных связей со звеньями цепи, с одной стороны, и с сорбированной малой молекулой — с другой.

Изучению комплексов ряда синтетических водорастворимых полимеров с иодом в водных растворах посвящено значительное число работ [1–5]. Интерес к такого типа полимерным комплексам вызван тем, что они обладают антимикробными и дезинфицирующими свойствами и находят широкое применение в медицине. Однако по-прежнему остаются невыясненными факторы, способствующие образованию этого комплекса, в частности роль растворителя.

Кроме того, возникает ряд вопросов об особенностях комплексообразования с ионом I₃⁻ полимеров, звенья которых по химической структуре отличаются друг от друга, но все содержат боковую амидную группу, а также о локальном окружении иона I₃⁻ в комплексе с этими полимерами.

В данной работе проведено исследование изменений электронного состояния иона I₃⁻ в водном растворе в присутствии ряда поли-*N*-ваниламидов: поли-*N*-ванил-*N*-метилацетамида (ПВМА), поли-*N*-винилпирролидона (ПВП), поли-*N*-ванилкапролактама (ПВК) и сополимеров (СП) *N*-ванилпирролидона (ВП) и *N*-ванилкапролактама (ВК).

Для полимеризации использовали ВП, перегнанный при 86/8 тор, n_D^{25} 1,5120 и ВК, перегнанный при 81–83°/1,5 тор. *N*-ванил-*N*-метилацетамид получали ацетилированием *N*-метилацетамида при 160–170° с использованием в качестве катализатора калиевой соли *N*-метилацетамида. Реакцию проводили в течение 3 час. Выход мономера после перегонки при 90–94°/10 тор составляет 30%. Содержание основного вещества в мономере — 95% (данные ГЖХ, «Хром-41»).

ПВМА, ПВП, ПВК и сополимеры ВП и ВК различного состава получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в воде и изобутаноле в присутствии ДАК при 60°. Вязкость измеряли в воде при $25 \pm 0,1^\circ$ с помощью вискосизметра Уббелоде. Очистку и выделение фракций полимеров проводили гель-хроматографическим способом, как описано в работе [6]. Для изучения комплексообразования ПВМА, ПВП, ПВК и сополимеров ВП и ВК использовали водные и водно-этанольные растворы I₂ (марка ч., сублимированный) и KI (х.ч.). Изучение спектров проводили с помощью спектрофотометра «Spécord UV-Vis».

Состав сополимеров ВП и ВК определяли из соотношения оптических плотностей полос поглощения C=O-группы при 1640 (ВК) и 1680 см⁻¹ (ВП) ИК-спектров пленок сополимеров (спектрофотометр UR-20). Связь между содержанием в сополимере звеньев двух типов и отношением оптической плотности при указанных выше частотах установлена путем измерения ИК-спектров пленок, приготовленных

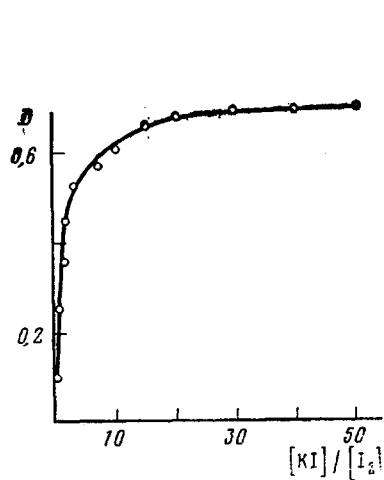


Рис. 1

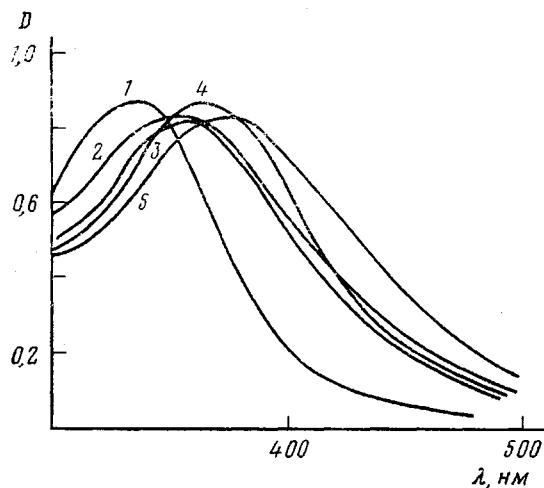


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности при $\lambda=400$ нм водного раствора I_2 от концентрации KI . Условия измерения: $[I_2]=8\cdot10^{-4}$ моль/л, кювета 1 см, 20°

Рис. 2. Электронные спектры водных растворов I_2 с KI в отсутствие (1) и в присутствии ПВП (2), ПВМА (3), ВПК (4) и СП (50% ВК) (5)

Условия измерения: $[I_2]=3,75\cdot10^{-4}$; $[KI]=1,5\cdot10^{-1}$; $[\text{ПВМА}]=2,5\cdot10^{-2}$; $[\text{ПВП}]=2,5\cdot10^{-2}$; $[\text{ВПК}]=2,5\cdot10^{-2}$; $[\text{СП}]=2,5\cdot10^{-2}$ моль/л; кювета 0,1 см, 20°

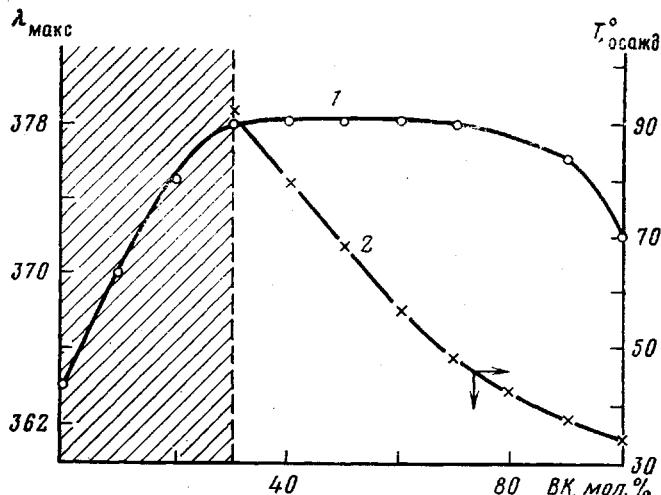


Рис. 3. Зависимость λ_{\max} электронных спектров (1) водных растворов комплексов I_3^- -СП (ВП - ВК) (1) и температуры осаждения СП (ВП - ВК) (2) от состава сополимера

Условия измерения: $[I_2]=3,75\cdot10^{-4}$; $[KI]=1,5\cdot10^{-1}$; $[\text{СП}]=2,5\cdot10^{-2}$ моль/л; кювета 0,1 см; 20°. Заштрихована область, в которой полимер не осаждается

из растворов в хлороформе исходных гомополимеров ПВП и ПВК различного мольного состава. ИК-спектры 2-5%-ных растворов полимеров в D_2O , хлороформе и этаноле измеряли в кювете из CaF_2 толщиной слоя 63 мкм с помощью спектрофотометра UR-20.

Влияние строения бокового звена полимера. В большинстве работ при изучении комплексов полимеров с иодом используется раствор Люголя, т. е. раствор, в котором концентрация KI незначительно превышает концентрацию I_2 (мольное соотношение $[KI]/[I_2]=2,5$). В результате невысокой концентрации KI в водном растворе присутствуют два типа молекул: нейтральные молекулы I_2 и отрицательно заряженные ионы I_3^- , что затрудняет интерпретацию электронных спектров.

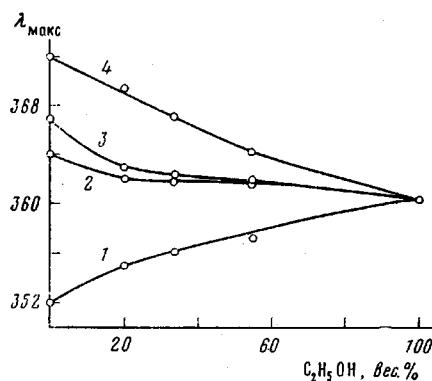


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lambda_{\text{макс}} I_3^-$ в отсутствие (1) и в присутствии ПВП (2), ПВМА (3) и ПВК (4) от состава смеси этанол – вода

Условия измерения: $[I_2] = 3,75 \cdot 10^{-4}$; $[KI] = 1,5 \cdot 10^{-4}$; $[ПВП] = 2,5 \cdot 10^{-2}$; $[ПВК] = 2,5 \cdot 10^{-2}$,
 $[ПВМА] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л; кювета 0,1 см

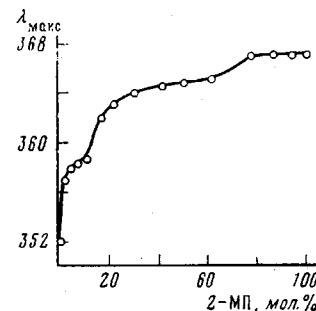


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\lambda_{\text{макс}} I_3^-$ от состава смеси H_2O – 2-МП. Условия измерения: $[I_2] = 5 \cdot 10^{-4}$, $[KI] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; кювета 0,1 см, 20°

На рис. 1 показано изменение оптической плотности раствора иода при длине волны $\lambda = 400 \text{ нм}$ при увеличении концентрации КІ. При концентрации КІ, превышающей концентрацию I_2 в ~ 50 раз, весь иод связан в комплекс с КІ и находится в виде иона I_3^- . Об этом свидетельствует запределивание зависимости оптической плотности от концентрации КІ.

На рис. 2 приведены УФ-спектры поглощения I_3^- в присутствии ряда изучаемых поли-Н-виниламидов. В условиях избытка полимера, когда спектр не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации полимера, обнаружено, что не только ПВП вызывает смещение спектра I_3^- в видимой области, но и ПВМА, не содержащий в составе звена кольца, и ПВК, имеющий кольцо с дополнительными двумя метиленовыми группами, и сополимеры ВП – ВК. Так, в водном растворе КІ $\lambda_{\text{макс}} = 350 \text{ нм}$, в присутствии ПВМА – 367, ПВП – 364 и ПВК – 372 нм. Изменение $\lambda_{\text{макс}}$ для комплексов I_3^- с сополимерами ВП – ВК представлено на рис. 3. Наибольший сдвиг максимума поглощения до 378 нм наблюдается в присутствии сополимеров ВП – ВК, содержащих от 30 до 80% ВК. Эти результаты свидетельствуют о том, что необходимым условием для образования комплекса с I_3^- является наличие в полимерном звене амидной группы.

Одновременно изменение состава сополимера введением звена ВК позволяет варьировать гидрофобно-гидрофильный баланс. Об этом свидетельствуют различные температуры осаждения сополимеров с увеличением содержания ВК (рис. 3). Чем выше концентрация звеньев ВК в сополимере, тем ниже температура, при которой происходит выделение полимера из водного раствора. Из рис. 3 видно, что увеличение числа гидрофобных групп (ВК) в сополимере практически не отражается на $\lambda_{\text{макс}}$. Отсюда можно сделать вывод о том, что роль гидрофобных взаимодействий между ионом I_3^- и макромолекулами малосущественна.

Влияние природы растворителя. Сделана попытка выяснить влияние природы растворителя (метанол и этанол) на образование комплекса I_3^- с полимерными молекулами. На рис. 4 показана зависимость $\lambda_{\text{макс}} I_3^-$ от состава смеси вода – этанол. Обнаружено, что добавление этанола приводит к уменьшению $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса иона I_3^- со всеми изучаемыми полимерами по сравнению с водными растворами. В чистых метанольном и этанольном растворах максимум поглощения КІ₃ не изменяется и остается

постоянным (360 нм) в присутствии всех полимеров, что свидетельствует об отсутствии комплексообразования. Из этого следует, что водное окружение является одним из важных факторов, способствующих образованию комплексов. Такой же вывод был сделан в работе [7] при изучении комплексообразования иона I_3^- с ПВА в водно-метанольной смеси. Увеличение концентрации спирта в воде уменьшает способность ПВА к комплексообразованию и в чистом метаноле ПВА не образует комплексов с I_3^- .

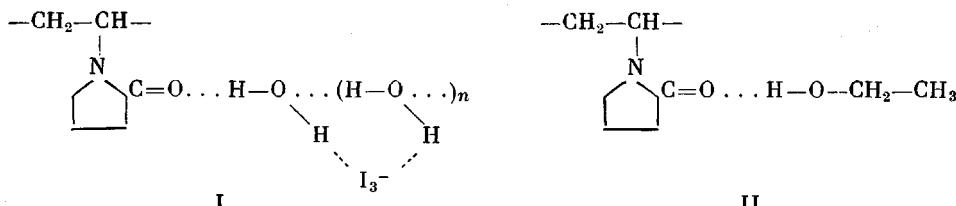
Локальное окружение иона I_3^- в комплексе. Сведения об окружении иона I_3^- в полимерном комплексе можно получить при изучении спектральных изменений модельной системы на примере 2-метилпирролидона (2-МП) и воды. На рис. 5 показано изменение $\lambda_{\text{макс}}$ исследуемого иона в смеси различного мольного состава двух указанных выше растворителей. Из сопоставления $\lambda_{\text{макс}}$ комплекса ПВП — I_3^- в водном растворе и $\lambda_{\text{макс}}$ I_3^-

Частоты поглощения C=O амидной группы полимеров в различных растворителях (см^{-1})

Растворитель	ПВП	ПВК	Сополимер (70% ВК)	
			ВП	ВК
CHCl ₃	1678	1630	1675	1630
C ₂ H ₅ OH	1669	1623	—	—
D ₂ O	1655	1613	1645	1613

в различных смесях H₂O+2-МП следует, что локальное окружение I_3^- в полимере соответствует окружению иона I_3^- в смеси, в которой на одну молекулу 2-МП приходится 2–3 молекулы H₂O. В таком случае можно сказать, что I_3^- в полимерном комплексе окружен несколькими звеньями цепи (~10–15) [6], каждая из которых, в свою очередь, несет около 2–3 молекул H₂O.

Учитывая важную роль молекул воды в построении полимерного комплекса, было проведено исследование влияния молекул растворителя на состояние амидной группы в полимерах. С этой целью были измерены ИК-спектры полимеров в области частот 1600–1700 см^{-1} в растворителях различного типа: D₂O, этанол (абс.) и хлороформ. Эти растворители, как известно, характеризуются различной способностью к образованию водородных связей. В таблице приведены частоты поглощения C=O амидной группы полимеров в этих растворителях. Видно, что наибольший сдвиг максимума поглощения C=O амидной группы в низкочастотную область спектра имеет место при переходе от хлороформа к D₂O, свидетельствуя об образовании сильных водородных связей между C=O амидной группы и молекулами воды [8]. В этаноле имеет место образование более слабой водородной связи по сравнению с водой для C=O-группы полимера (таблица). В то же время образование комплекса в нем не обнаруживается. Такое различие может быть объяснено тем, что молекулы воды, образующие водородные связи с атомом кислорода амидной группы, принимают участие в связывании аниона I_3^- по схеме



На основе результатов этого исследования и работы [9] можно полагать, что число молекул H₂O, вовлеченных в образование водородных

связей с ионом I_3^- , приблизительно составляет 2–3. В случае этанола (схема II) алкильная группа не может участвовать во взаимодействии с I_3^- , что и объясняет различие в комплексообразующей способности для двух исследуемых растворителей. В пользу этого предположения свидетельствуют факты об отсутствии специфической сольватации анионов в апротонных растворителях типа 2-МП [10].

Таким образом, в водном растворе основным фактором, способствующим образованию комплекса между ионом I_3^- и изучаемыми поли-N-виниламидами является участие молекул воды в связывании иона I_3^- с C=O амидной группой в частично дегидратированной области цепи посредством образования водородных связей со звеньями цепи, с одной стороны, и с сорбированной малой молекулой — с другой.

Авторы выражают благодарность С. А. Островскому за предоставление винилкапролактама.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт технологии кровезаменителей
и гормональных препаратов

Поступила в редакцию
17 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Zwick, J. Appl. Polymer Sci., 9, 2393, 1965.
2. Y. G. Prtcharad, D. A. Kintola, Talanta, 19, 877, 1972.
3. G. Oster, E. H. Immergut, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1393, 1954.
4. Y. Neel, B. Sebille, J. Chim. Phys., 58, 738, 1961.
5. I. Moriguchi, Y. Araki, N. Kanenawa, Chem. Pharm. Bull., 1969, 2088.
6. Ю. Э. Кирш, Т. А. Сусь, Т. М. Карапутадзе, Высокомолек. соед., А19, 2774, 1971.
7. S. Hayashi, M. Kobayashi, H. Shirai, N. Hojo, J. Polymer Sci., Polymer Letters Ed., 17, 91, 1979.
8. Х. Райхардт, Растворители в органической химии, «Химия», 1973, стр. 101.
9. Ю. Э. Кирш, Т. А. Сусь, Т. М. Карапутадзе, Л. А. Синицына, С. А. Островский, Высокомолек. соед., А21, 2734, 1979.

STUDY OF THE MECHANISM OF COMPLEXES FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF POLY-N-VINYLMIDES WITH I_3^- ION

Sus' T. A., Karaputadze T. M., Bairamov Yu. Yu.,
Kazarin L. A., Kirsh Yu. E.

Summary

The formation of complexes between poly-N-vinylmethylacetamide, poly-N-vinylpyrrolidone, poly-N-vinylcaprolactam and copolymers of N-vinylpyrrolidone and N-vinylcaprolactam of various composition with I_3^- ion has been studied by spectrophotometry method in alcoholic, water-alcoholic and aqueous solutions. It is found that the main factor promoting the formation of complex between I_3^- and poly-N-vinylamides is a participation of water molecules in binding of I_3^- ion with C=O of amide group in partially dehydrated part of a macromolecule near the chain by means of formation of hydrogen bonds with units of the chain and with adsorbed small molecule.
