

[15]. Они показали, что процесс отверждения эпоксидных смол амиами идет через образование промежуточных комплексов  $\text{CH}_2-\text{CH}$ , и поэтому водородная связь химически активирует  $\text{O} \dots \text{H}-\text{B}^\delta$

эпоксидную группу. По этой причине увеличение размера ассоциатов с большим числом водородных связей должно ускорять реакцию отверждения эпоксидных смол амиами.

Эксперименты, проведенные термометрическим методом (рис. 3, а) и на сканирующем калориметре (рис. 3, б), показали, что виброобработка ускоряет реакцию отверждения и увеличивает тепловыделение.

По-видимому, в основе этого эффекта лежат превращения, заключающиеся в увеличении размера ассоциатов и суммарной энергии межмолекулярных водородных связей в них. В свою очередь это оказывает влияние не только на физические свойства олигомеров, но и на их реакционную способность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
2. Каспаров С. Г., Акугин М. С., Меньшутин В. П., Афонин А. Н., Петров С. С. Пласт. массы, 1977, № 2, с. 67.
3. Молчанов Ю. М., Родин Ю. П., Кисис Э. Р. Механика полимеров, 1978, № 3, с. 537.
4. Стадник А. Д., Мирошниченко Ф. Д. В кн.: Исследования по молекулярной физике и физике твердых тел. Киев: Наукова думка, 1976, с. 146.
5. Хозин В. Г., Габдарахманов Ф. Х., Хабибуллин Ю. Х., Чистяков В. А., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 8, с. 628.
6. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976, с. 296.
7. Кабанов В. А. В кн.: Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. М.: Наука, 1965, с. 25.
8. Липатова Т. Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев: Наукова думка, 1974, с. 207.
9. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967.
10. Бляхман Е. М., Никитина А. А., Зеленина Н. Л., Шевченко З. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 5, с. 1031.
11. Скирда В. Д., Стежко А. Г., Азанчеев Н. М., Маклаков А. И., Пименов Г. П. В кн.: Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Изд-во Рижск. политехн. ин-та, 1977, с. 76.
12. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратовск. ун-та, 1977, с. 177.
13. Лоскутов А. И., Загребенникова М. П., Арсеньева П. А. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 5, с. 334.
14. Stevens G. C., Champion I. V., Dandridge A. C. IUPAC. Makro Mainz: 26th Internationale Simposium of Makromolekulare. Mainz, 1979. Prepr. Short. Commun., v. 2, p. 750.
15. Розенберг Б. А. В кн.: Композиционные полимерные материалы. Киев: Наукова думка, 1975, с. 39.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
9.VII.1982

Казанский инженерно-строительный  
институт

УДК 541(49+64)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГИДРОХЛОРИДА ПОЛИ-2,5-ДИМЕТИЛ-4-ВИНИЛЭТИНИЛПИПЕРИДОЛА-4 С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Жаймина Г. М.*

Изучение особенностей реакции образования комплексов (структурой и состава комплексов, влияния конформационного состояния макромолекул и природы ионов металлов на формирование комплексов) представляет значительный интерес [1]. Повышенное сродство функциональных групп

полимеров с ионами переходных металлов предполагает их широкое использование для сорбции, концентрирования и разделения [2, 3]. Кроме того, исследование взаимодействия синтетических макромолекул с ионами металлов в ряде случаев позволяет выяснить специфические особенности металлоэнзимов, которым принадлежит немаловажная роль в живых организмах [4].

В настоящей работе различными физико-химическими методами исследовано образование комплексов между катионным полиэлектролитом — гидрохлоридом поли-2,5-диметил-4-винилэтинилпиридола-4 (КПЭ) и ионами  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  в водно-солевых и водно-спиртовых растворах.

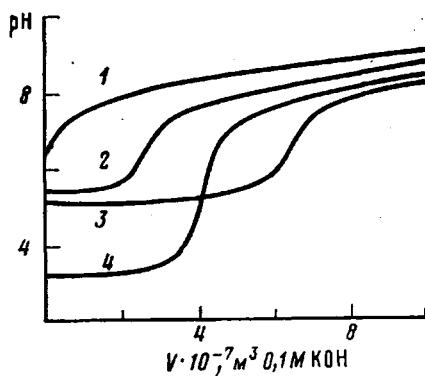


Рис. 1

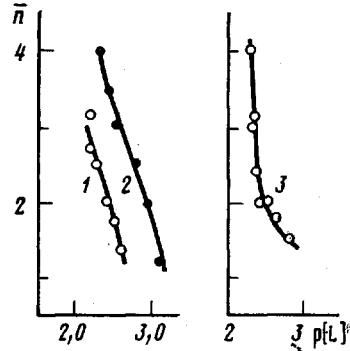


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования полиэлектролита ( $[\text{КПЭ}] = 1 \cdot 10^{-2}$  моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии различных ионов металлов (2—4):  $[\text{Cu}^{+2}] = 1 \cdot 10^{-3}$  (2),  $2,5 \cdot 10^{-3}$  (3) моль/л;  $[\text{Fe}^{+3}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л (4);  $\mu = 0,5$

Рис. 2. Кривые образования комплексов КПЭ —  $\text{Cu}^{+2}$ : 1 — вода; 2 —  $0,005 \text{ M KCl}$ ; 3 —  $0,5 \text{ M KCl}$

Гидрохлорид поли-2,5-диметил-4-винилэтинилпиридола-4 синтезировали методом радикальной полимеризации по известной методике [5]. Средневязкостная ММ-полимера, рассчитанная из соотношения Марка — Куна — Хаувинка  $[\eta] = 5,75 \cdot 10^{-5} M^{0,90}$ , в  $0,1 \text{ M KCl}$  составляет  $2,50 \cdot 10^5$  [6]. Потенциометрическое титрование растворов полиэлектролита и его комплекса с ионами металлов проводили на pH-метре «pH-121» при комнатной температуре. ЯМР  $^1\text{H}$ -спектры 7%-ного раствора полимера и его комплекса с ионами меди в  $\text{D}_2\text{O}$  регистрировали на спектрометре ядерного магнитного резонанса BS 487 «Tesla» (ЧССР) при частоте 80 МГц. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилендисилоксан. Вязкости растворов полимера и комплекса с ионами металлов измеряли в вискозиметре Уббелоде при  $298 \pm 0,1 \text{ K}$ . Ионную силу раствора создавали нейтральной солью  $\text{KCl}$ . Соли металла  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  использовали без дополнительной очистки.

Известно [7, 8], что различие в кривых потенциометрического титрования полиэлектролитов в отсутствие и в присутствии ионов переходных металлов часто используется для доказательства существования комплексов полимер — металл и определения их состава и констант устойчивости. Характерной особенностью комплексов полимер — металл, отличающей их от комплексов с низкомолекулярными лигандами, является близость всех последовательных констант комплексообразования.

На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования катионного полиэлектролита при ионной силе  $\mu = 0,5$  в присутствии ионов  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{+3}$ . Видно, что при добавлении  $\text{Cu}^{+2}$  и в особенности  $\text{Fe}^{+3}$  pH раствора значительно снижается по сравнению с соответствующим значением для чистого полимера, причем тем сильнее, чем выше концентрация иона комплексообразователя. Это объясняется смещением равновесия реакции в сторону образования комплексов при увеличении концентрации ионов.

металла. Такая особенность комплексов полимер — металл связана с полимерной природой лиганда, т. е. с высокой локальной плотностью реакционноспособных групп в статистически свернутых клубках макромолекул.

Ранее различными авторами [9—12] было показано, что метод потенциометрического титрования позволяет определить среднее число лигандов  $\bar{n}$ , координирующих с центральным ионом. Определение  $\bar{n}$  и расчет константы комплексообразования можно проводить методом Бьеरрума [9], модифицированным Грегором [10, 11] или Манделем и Лейте [12]. Для нахождения среднего числа лигандных групп, координируемых с ионами металла, мы использовали метод [13], который позволяет определять концентрацию свободного лиганда  $[L]$  непосредственно из калибра-

**Разница химических сдвигов протонов  $\text{CH}_3$ -групп в положениях 2 и 5 пиперидольного кольца в зависимости от мольного соотношения полимер — металл**

[КПЭ] : [ $\text{Cu}^{+2}$ ]	$\Delta\delta$		[КПЭ] : [ $\text{Cu}^{+2}$ ]	$\Delta\delta$	
	положение 2	положение 5		положение 2	положение 5
20 : 1	0,01	0,05	4 : 1	0,32	0,30
10 : 1	0,05	0,09	2 : 1	0,42	0,44
6 : 1	0,17	0,22	1,5 : 1	0,40	0,42

ровочного графика, построенного по данным потенциометрического титрования. Рис. 2 показывает, что предельное значение  $\bar{n}$ , рассчитанное из этих данных, соответствует формированию комплекса состава [КПЭ] : [ $\text{Cu}^{+2}$ ] = 4 : 1. Это означает, что при большом избытке полилиганде ионы меди реализуют свое максимальное координационное число. Резкий наклон зависимости  $\bar{n}$  от  $p[L]$  при  $\mu=0,5$  указывает на кооперативный характер связывания ионов металла полизелектролитом.

К числу методов, позволяющих установить наличие координационной связи, следует также отнести ЯМР-спектроскопию [14]. В таблице представлены химические сдвиги протонов  $\text{CH}_3$ -групп в положениях 2 и 5 пиперидольного кольца в присутствии различных концентраций  $\text{Cu}^{+2}$  и при  $\mu=0,5$ . Наблюдаемый химический сдвиг указанных протонов в сторону слабого поля вызван депротонированием четвертичного атома азота вследствие образования координационной связи азот — металл. Мольное отношение [КПЭ] : [ $\text{Cu}^{+2}$ ], определенное из данных таблицы, указывает на образование комплекса состава 2 : 1. Отсюда следует, что при увеличении концентрации ионов металла возрастает конкуренция между ионами за места в полилиганде, и часть ионов металла выше указанного отношения не участвует в комплексообразовании. В отличие от макролиганды его низкомолекулярный аналог гидрохлорид 2,5-диметил-4-винилэтинилпиперидола-4 не вступает во взаимодействие с ионами металла; ЯМР  $^1\text{H}$ -спектр мономера остается практически неизменным при добавлении ионов меди.

Показано [15, 16], что комплексообразование ионов металлов с полизелектролитами контролируется конформационным состоянием макромолекул в растворах. Для изучения влияния конформации полимерного лиганда на комплексообразующую способность проводилось потенциометрическое титрование полизелектролита и его медного комплекса в чистой воде при  $\mu=0,005$  и 0,05. Среднее координационное число  $\bar{n}$  для каждой системы полимер — металл определялось аналогично сказанному выше. Как видно из рис. 2, значения  $\bar{n}$  в воде и в присутствии 0,005 M KCl приближаются соответственно к трем и четырем. Такой характер кривых можно объяснить тем, что в воде молекулы полизелектролита принимают развернутую конформацию и, следовательно, образование четырехчленного хелата затруднено. В присутствии низкомолекулярного электроли-

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования КПЭ (1) и комплекса КПЭ –  $\text{Cu}^{+2}$  (2) в спирто-водной смеси (9 : 1 об. %).  $[\text{КПЭ}] = 1 \cdot 10^{-2}$ ,  $[\text{Cu}^{+2}] = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л

Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости ( $c = 2$  кг/м<sup>3</sup>) от отношения  $[\text{Me}^{+n}] :$   $[\text{КПЭ}]$ : 1 –  $\text{Zn}^{+2}$ , 2 –  $\text{Ni}^{+2}$ , 3 –  $\text{Cu}^{+2}$ , 4 –  $\text{Co}^{+2}$ , 5 –  $\text{Fe}^{+3}$

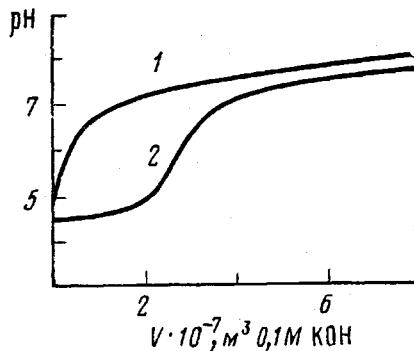


Рис. 3

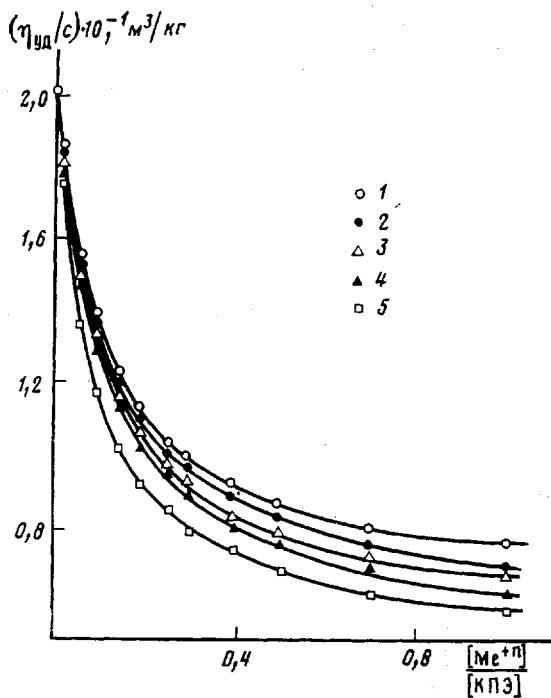


Рис. 4

та происходит экранирование зарядов полигона, макромолекула скручивается, что способствует образованию комплекса с максимальным координационным числом.

Большой интерес представляет изучение комплексообразования в смешанных растворителях. Это позволяет, с одной стороны, проследить за изменением состава, структуры и стабильности комплексов, а с другой – прогнозировать использование растворимых и спиртных комплексообразующих ионитов в процессах сорбции и десорбции ионов металлов из органических и водно-органических сред. На рис. 3 приведены кривые потенциометрического титрования полизелектролита и его смеси с ионами меди в смешанном растворителе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$  (9 : 1 об. %). Согласно работам [16, 17], добавление органического растворителя к водному раствору полизелектролитов значительно изменяет их гидродинамические и конформационные параметры. Снижение диэлектрической проницаемости вызывает ассоциацию полионов с противоионами и ухудшает растворимость гидрофильных частей полизелектролита. Вследствие этого в смеси спирт – вода также увеличивается локальная концентрация лигандных групп, что приводит к образованию комплекса максимального состава  $[\text{КПЭ}] : [\text{Cu}^{+2}] = 4 : 1$ .

Далее нами было исследовано влияние ионной силы раствора, состава растворителя и природы ионов металлов на вязкость комплексов. Добавление ионов  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  к раствору значительно снижает приведенную вязкость (рис. 4), что в присутствии различных ионов металлов можно приписать уменьшению гидродинамических размеров макромолекул вследствие образования внутримолекулярной спиральной структуры. Сжатие клубка полимера зависит от природы иона комплексообразователя.

Добавление низкомолекулярного электролита сильно изменяет вид зависимости  $\eta_{\text{уд}}/c$  от соотношения  $[\text{Cu}^{+2}] : [\text{КПЭ}]$  по сравнению с водным раствором. При  $\mu=0,5$  приведенная вязкость комплекса практичес-

ски не зависит от изменения соотношения  $[Cu^{+2}]$  : [КПЭ]. Эти данные можно объяснить изменением конформации полимерного лиганда и, следовательно, структуры комплекса. Подобная зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $[Cu^{+2}]$  : [КПЭ] наблюдается также для спирто-водной смеси (9 : 1 об. %). Вероятно, смесь  $C_2H_5OH - H_2O$  действует как низкомолекулярный электролит вследствие предпочтительного взаимодействия гидрофильных частей полимерной цепи в органическом растворителе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Geckeler K., Weingartner K., Bayer E. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, № 7, p. 1883.
2. Tsuchida E., Nishide H., Nishiyama T. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1974, № 47, p. 35.
3. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. Е. Полимерные комплексы и катализаторы Алма-Ата: Наука, 1982, с. 191.
4. Уильямс Д. Металлы жизни. М.: Мир, 1975, с. 236.
5. Шайхутдинов Е. М., Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Ермаганбетов М. Е. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 1, с. 61.
6. Bekturov E. A., Shajakhetmetov Sh. Sh., Kudaibergenov S. E. Polymer, 1981, v. 21, № 7, p. 787.
7. Morawetz H. J. Polymer Sci., 1955, v. 17, № 1, p. 442.
8. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967, с. 312.
9. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979, с. 288.
10. Бъеррум Я. Образование аминнов металлов в водном растворе, М.: Изд-во иностр. лит., 1961, с. 308.
11. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loeb E. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 34; № 4, p. 366.
12. Loeb E. M., Luttinger L. B., Gregor H. P. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 6, p. 559.
13. Mandel M., Leyte J. C. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 2, p. 299.
14. Monjol P. Bull. Soc. Chim. France, 1972, № 4, p. 1319.
15. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 671.
16. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
17. Кудайбергенов С. Е., Шаяхметов Ш. Ш., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1979, № 4, с. 29.

Институт химических  
наук АН КазССР

Поступила в редакцию  
9.VIII.1982

УДК 541.64:539.199

#### О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЗВЕНЬЕВ ВИНИЛАЦЕТАТА И Н-ВИНИЛФАЛИМИДА В СОПОЛИМЕРЕ С УЧЕТОМ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ МОНОМЕРОВ

*Яблонский О. П., Свityч Р. Б., Недедова А. И.,  
Могилевич И. М., Бондаренко В. М., Николаев А. Ф.*

Одним из наиболее распространенных методов изучения структуры сополимеров является ЯМР-спектроскопия [1]. Возможность определения последовательностей мономерных звеньев различной длины позволяет не только исследовать микроструктуру сополимеров, но и более конкретно оценить относительную реакционную способность мономеров при сополимеризации, выявить эффекты растворителя, комплексообразования мономеров, влияния предпоследнего звена [2-4].

Сополимеры винилового спирта с виниламином содержат функциональные группы в цепи и находят разнообразное применение, в частности для получения полимерных физиологически активных веществ [5, 6].