

УДК 541(64+49):539.199

**МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ  
СОПОЛИМЕРА ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КРОТОНОВЫМ  
АЛЬДЕГИДОМ И ЕГО КОМПЛЕКСОВ С МЕТАЛЛАМИ  
3d-ПЕРЕХОДНОГО РЯДА В РАЗБАВЛЕННЫХ  
РАСТВОРАХ**

Уринов Э., Абдуллаев Ф. Т., Мирзаев У. М.

Измерены характеристическая вязкость, коэффициенты поступательной диффузии и седиментации сopolимера винилпирролидона с кротоновым альдегидом состава 9:1 и их комплексов с ионами  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  в воде с добавлением 0,1 м.  $\text{KCl}$  в интервале ММ (14–54) ·  $10^3$ . Получены соотношения, связывающие  $[\eta]$ ,  $D_0$ ,  $S_0$  с ММ сopolимера. Исследовано гидродинамическое поведение полимерных металлокомплексов при варировании природы и содержания ионов металла. Показано, что во всех случаях комплексообразование носит внутримолекулярный характер и сопровождается сжатием макромолекулярного клубка.

Создание полимерных матриц, способных легко взаимодействовать с различными химическими реагентами, представляет несомненный интерес, так как позволяет в мягких условиях синтезировать новые полимерные формы биоактивных соединений. Сopolимеры винилпирролидона с кротоновыми мономерами, модифицированные иммуноактивными препаратами, показали перспективность их дальнейшего использования в медицинской практике [1, 2].

В литературе имеется много работ [3–5], посвященных синтезу сopolимеров N-винилпирролидона (ВП) с кротоновыми мономерами, однако молекулярные и конформационные характеристики сopolимеров этого класса практически не изучены. Видимо, это связано с тем, что процесс сополимеризации ВП с кротоновыми мономерами имеет особенности, связанные со склонностью этих мономеров к автоингибиции [3], и получение образцов с высокими ММ не представляется возможным.

В настоящей работе гидродинамическими методами исследовано шесть образцов сopolимеров ВП с кротоновым альдегидом (КА) с различными ММ, синтезированных при разных концентрациях инициатора по методике [4]. Полидисперсность образцов, рассчитанная по данным скоростной седиментации, составляет  $\bar{M}_z/\bar{M}_w = 2,5–3,5$ .

Координационные соединения сopolимеров с ионами 3d-переходных металлов ( $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$ ) получали смешением 1%-ных растворов сополимеров с насыщенными растворами хлоридов металлов в смеси растворителей ацетон – диоксан в соотношении 2 : 1 при интенсивном перемешивании. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали ацетоном до отрицательной реакции на ион металла в промывной жидкости. Полученные комплексы высушивали в вакууме при 13,3 Па при комнатной температуре до постоянного веса. Органические растворители ацетон (х. ч., т. кип. 56,2°,  $n_D^{20}$  1,3591) и диоксан-1,4 (х. ч., т. кип. 101,3°,  $n_D^{20}$  1,4224) очищали согласно [6].

Характеристическую вязкость образцов измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25° с временем истечения растворителя 98 с. Седиментационные исследования проведены на ультракентрифуге «Спинко Е» (Австрия), в кювете со вкладышем клапанного типа, создающим «искусственную» границу при скорости вращения ротора 5,2 ·  $10^4$  об./мин. Измерение коэффициентов поступательной диффузии проводили на поляризационном диффузометре [7] с использованием кюветы со фторопластовым вкладышем [8] толщиной 3 см по ходу луча, что позволило проводить опыты при концентрации растворов  $c=0,05 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>3</sup>. Зависимости дисперсии  $\Delta^2$  от времени, по наклону которых рассчитаны коэффициенты диффузии, приведены на рис. 1. Пар-

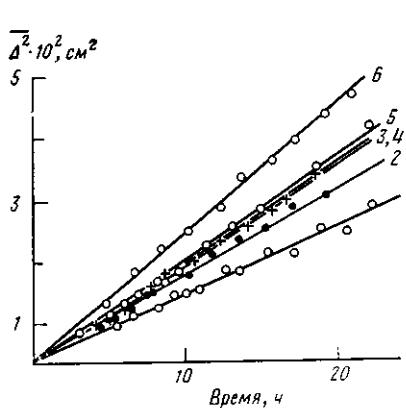


Рис. 1

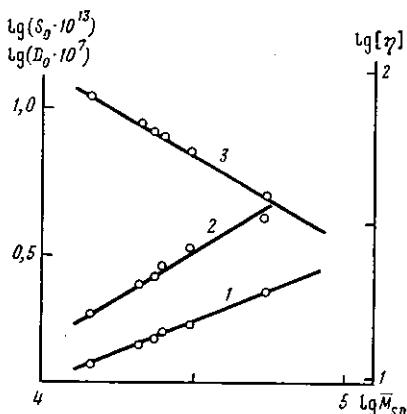


Рис. 2

Рис. 1. Временная зависимость дисперсии диффузионной границы сополимера ВП – КА в 0,1 м. водном растворе KCl. Номера прямых соответствуют номерам образцов в таблице

Рис. 2. Логарифмическая зависимость  $S_0$  (1),  $[\eta]$  (2),  $D_0$  (3) от  $\bar{M}_{SD}$  ВП – КА в 0,1 м. водном растворе KCl

диальный удельный объем сополимера ВП – КА  $\bar{v}=0,78 \text{ см}^3/\text{г}$  определен пикнометрически в водном растворе 0,1 м. KCl. ММ образцов рассчитаны по уравнению Сведберга  $\bar{M}_{SD}=(S_0/D_0) \cdot RT/(1-\bar{v}\rho_0)$ . Гидродинамические параметры, а также значения ММ образцов приведены в таблице.

Данные элементного анализа, а также значения инкрементов показателя преломления (таблица), рассчитанные из площади под диффузионной кривой, показали, что образцы сополимеров имеют одинаковый состав, и в дальнейшем их рассматривали как один полимеромологический ряд.

При потенциометрическом титровании обнаружено, что в сополимере ВП – КА имеются до 3 вес.% кислотных групп, образующихся, по-видимому, вследствие окисления альдегидных групп в ходе синтеза и при хранении образцов. Для подавления полиэлектролитного эффекта у макромолекул сополимера ВП – КА в водные растворы добавляли 0,1 м. KCl.

Логарифмические зависимости  $[\eta]$ ,  $S_0$ ,  $D_0$  от ММ образцов приведены на рис. 2 и описываются следующими уравнениями Марка – Куна – Хаувинка:  $[\eta]=3,3 \cdot 10^{-2} \bar{M}_{SD}^{0,64} \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $S_0=2,51 \cdot 10^{-15} \bar{M}_{SD}^{0,42} \text{ с}$ ,  $D_0=2,75 \cdot 10^{-4} \bar{M}_{SD}^{-0,58} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Отклонение значений показателей степени в этих уравнениях от 0,5 объясняется, видимо, неидеальностью растворов ВП – КА в  $\text{H}_2\text{O}$ . Известно, что зависимость между  $[\eta]$  и  $D_0$  может быть описана уравнением  $[\eta]=-KD_0^{-b}$  [9]. На рис. 3 показана такая зависимость при значении показателя степени  $b=1$ . Это характерно [10] для молекул с сильным гидродинамическим взаимодействием даже в области низких ММ.

Сопоставление коэффициентов уравнений МКХ для сополимера ВП – КА с таковыми для ПВП, приведенных в работах [11–13], показывает,

#### Гидродинамические характеристики сополимера ВП – КА

Образец, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_0 * 10^7, \text{см}^2/\text{с}$	$S_0 \cdot 10^{13}, \text{с}$	$\bar{M}_{SD} \cdot 10^{-8}$	$\Delta n/\Delta c, \text{см}^3/\text{г}$	$A_g \cdot 10^{10}, \text{эрг}/\text{град} \cdot \text{моль}^{1/2}$
1	0,33	5,0	2,38	54	0,166	3,9
2	0,27	7,0	1,87	30	0,171	4,2
3	0,23	8,0	1,76	25	0,167	4,3
4	0,21	8,2	1,68	23	0,169	4,1
5	0,20	8,5	1,57	21	0,167	4,1
6	0,16	10,5	1,31	14	0,162	4,1

\* Авторы благодарят М. Ю. Киргизбаеву за помощь при проведении опытов по диффузии.

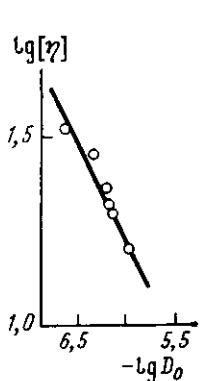


Рис. 3

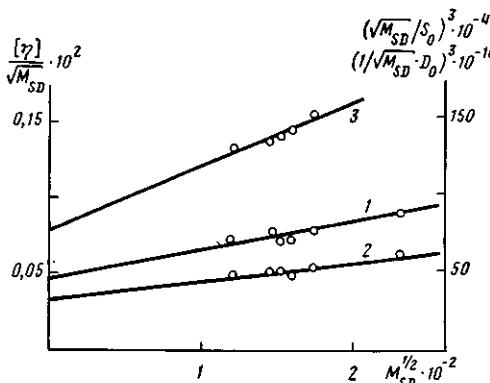


Рис. 4

Рис. 3. Логарифмическая зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от коэффициента диффузии  $D$  образцов ВП - КА в 0,1 м. водном растворе KCl

Рис. 4. Зависимость  $(\bar{M}_{SD}^{1/2}/S_0)^3$  (1),  $(1/\bar{M}_{SD}^{1/2} \cdot D_0)^3$  (2) и  $[\eta]/\bar{M}_{SD}^{1/2}$  (3) от  $M_{SD}^{1/2}$  для образцов ВП - КА

что они заметно отличаются. Это предостерегает от использования уравнений типа Марка - Куна - Хаувинка, полученных для ПВП при расчете молекулярных параметров сополимера ВП - КА [4].

Для определения невозмущенных размеров молекул сополимера ВП - КА (состава 9 : 1) по данным поступательного трения, полученным в термодинамически хороших растворителях, можно применить уравнения, приведенные в работе [14]. На рис. 4 дана зависимость между  $(\bar{M}_{SD}^{1/2}/S_0)^3$  и

$(1/\bar{M}_{SD}^{1/2} \cdot D_0)^3$  от  $\bar{M}_{SD}^{1/2}$  сополимера ВП - КА. Отрезки, отсекаемые на оси ординат данных зависимостей, соответствуют  $47 \cdot 10^{43}$  (для кривой 1) и  $33 \cdot 10^{10}$  (для кривой 2). Размер сегмента Куна  $A$ , рассчитанный с учетом значений  $M_0=111$ ,  $\lambda=2,5 \cdot 10^{-8}$  см,  $\eta_0=0,894 \cdot 10^{-2}$  П, равен  $A=17 \cdot 10^{-8}$  см, чему соответствует число мономерных звеньев в сегменте  $s=A/\lambda=7$ . Длина сегмента Куна сополимера ВП - КА, рассчитанная по вискозиметрическим данным с применением уравнения Штокмайера - Фиксмана [15], составляет  $19 \cdot 10^{-8}$  см (рис. 4, кривая 3).

Имеются данные по определению размеров молекул ПВП. Так, в работах [16, 17] для ПВП в воде было получено значение  $A=10 \cdot 10^{-8}$  см, в метаноле  $A=18 \cdot 10^{-8}$  см [18], авторы работы [19] методом спиновых меток определили гидродинамический радиус сегмента  $15,5 \cdot 10^{-8}$  см (этанол). Таким образом, из сопоставления данных по определению  $A$  следует, что термодинамическая гибкость молекул ВП - КА такого же порядка, что и гибкость молекул ПВП.

В таблице приведены значения гидродинамического инварианта  $A_0$ , среднее значение которого по образцам составляет  $(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ . Значения  $A_0$ , рассчитанные по данным  $D_0$  и  $[\eta]$ ,  $S_0$  и  $[\eta]$ , практически совпадают. В недавно опубликованной работе [20] на базе большого экспериментального материала сделан обстоятельный анализ значений  $A_0$  для различных систем полимер - растворитель. Среднее значение  $A_0$  для гибкоцепных полимеров равно  $(3,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$  и не зависит от длины цепи полимера и качества растворителя. При этом указывается, что на величину  $A_0$  может повлиять использование водных и буферных растворов. Так что высокие значения  $A_0$  для сополимера ВП - КА могут быть объяснены как влиянием среды, так и полидисперсностью ( $\bar{M}_z/\bar{M}_w > 2$ ) образцов.

Исследование  $[\eta]$  полимерных металлокомплексов (ПМК) ВП - КА при варьировании содержания ионов металлов на полимерных лигандах одинаковой ММ показало, что увеличение содержания металла приводит к

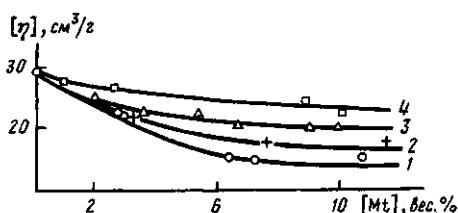


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  ПМК ВП – КА с  $\text{Co}^{++}$  (1),  $\text{Ni}^{++}$  (2),  $\text{Cu}^{++}$  (3),  $\text{Zn}^{++}$  (4) от содержания ионов металла в комплексе

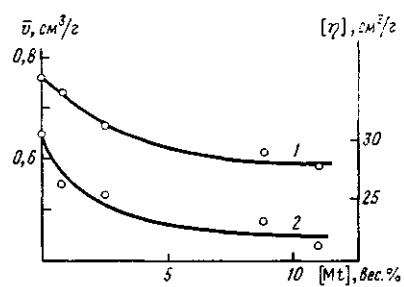


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость удельного парциального объема  $\bar{v}$  (1) и характеристической вязкости  $[\eta]$  (2) ПМК ВП – КА с  $\text{Zn}^{++}$  от содержания ионов металла в комплексе

падению  $[\eta]$  и является общим для ПМК с ионами металлов  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  (рис. 5). Такой характер зависимости  $[\eta]$  ПМК от содержания ионов металлов свидетельствует о том, что комплексообразование носит внутримолекулярный характер и приводит к сжатию полимерных клубков вследствие координации ионов металлов несколькими донорными группами внутри одной макромолекулы. Как видно из рис. 5, при равном содержании ионов  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  в ПМК ионы с меньшими радиусами приводят к большему сжатию сополимерного клубка. Известно [21], что по значениям ионных радиусов двухвалентные катионы располагаются в ряд:  $\text{Co}^{++} < \text{Cu}^{++} < \text{Zn}^{++}$ . Из рис. 5 следует, что изменения  $[\eta]$  ПМК с увеличением содержания ионов металлов в клубке носят обратный характер. По мере насыщения полимерных лигандов ионами металлов зависимость  $[\eta]$  ПМК от содержания металлов в макромолекуле ослабляется.

Поскольку при комплексообразовании происходят изменения в фазовом расположении звеньев макромолекулы, это должно отражаться и на проявлении межмолекулярных взаимодействий в растворе. Для выяснения этого вопроса проведено исследование зависимости удельного парциального объема  $\bar{v}$  ПМК сополимера ВП – КА с ионами  $\text{Zn}^{++}$  от содержания ионов металла в комплексе. При этом обнаружено (рис. 6, кривая 1), что изменение содержания цинка в комплексе от 0 до 10 вес. % приводит к падению значений  $\bar{v}$  от 0,76 до 0,57. При малом содержании (до 3%) ионов  $\text{Zn}^{++}$  в комплексе наблюдается резкое падение  $\bar{v}$ ; при дальнейшем увеличении концентрации ионов металла в комплексе эта зависимость ослабляется, проявляя тенденцию к насыщению. Такое изменение  $\bar{v}$  для ПМК трудно объяснить изменением термодинамических свойств растворителя, поскольку для данного полимера в различных растворителях значение  $\bar{v}$  может изменяться в пределах 3–6% [22]. В данном случае нужно учесть то обстоятельство, что свойства раствора обусловлены не только энергиами межмолекулярного взаимодействия, но и числом контактов на единицу «поверхности» молекулы, связанным с ее геометрической формой [23]. Отметим, что характер зависимости  $[\eta]$  от содержания металла в ПМК с ионами цинка тот же, что и зависимости  $\bar{v}$  (рис. 6, кривая 2).

Таким образом, совокупность данных, полученных при исследовании  $[\eta]$  и  $\bar{v}$  ПМК сополимера ВП – КА, позволяет утверждать, что при комплексообразовании происходят конформационные изменения в цепи. Эти изменения сопровождаются увеличением плотности молекулярной упаковки макромолекулярного клубка сополимера ВП – КА с увеличением содержания ионов металла в комплексе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зейтленюк Н. А., Вильнер Л. М., Трухманова Л. Б., Кропачев В. А., Родин И. М., Маркелова Т. А., Гольдфарб М. М. // Вопросы вирусологии. 1968. № 4. С. 401.
2. Ушаков С. Н., Кропачев В. А., Трухманова Л. Б., Маркелова Т. А. Физиологически и оптически активные полимерные вещества. Рига, 1971. С. 73.

3. Коршак В. В., Штильман М. И., Залукаева Т. П., Козлов А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 8. С. 591.
4. Ушаков С. Н., Кропачев В. А., Трухманова Л. Б., Груз Р. И., Маркелова Т. А. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. С. 999.
5. Мусаев У. Н., Каримов А., Иргашева Н. Х., Хамидов С. М., Азимов А. А., Тиллаев Р. С. Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения. Ташкент, 1978. С. 224.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М., 1976. С. 439.
7. Цветков В. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1951. Т. 21. № 6. С. 701.
8. Нефедов П. П., Лавренко П. Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л., 1979. С. 173.
9. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Михайлова Н. А., Водохина А. Б., Раскина А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 133.
10. Цветков В. Н., Новаковский В. Б., Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 1. С. 86.
11. Кирш Ю. Э., Карапутадзе Т. М., Свергун В. И., Сусъ Т. А., Сугкеевич О. И., Твердохлебова И. И., Панов В. П. // Хим.-фармацевт. журн. 1980. № 7. С. 107.
12. Miller L. E., Hamm F. A. // J. Phys. Chem. 1953. V. 57. № 1. P. 110.
13. Graham W. D. // J. Pharm. Pharmacol. 1957. V. 3. № 2. P. 230.
14. Цветков В. Н., Харди Д., Штенников И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф., Ниграи К. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 12. С. 349.
15. Stockmayer W. H., Fixman M. // J. Polymer Sci. C. 1963. V. 1. P. 137.
16. Meza R., Gargallo L. // Europ. Polymer J. 1977. V. 13. № 2. P. 235.
17. Rashidova S. Sh., Ashurov N. R., Urinov E., Kosymov A. S. // Makromolek. Chem., Suppl. 1984. B. 6. S. 277.
18. Sabz A., Noor A. // British Polymer J. 1982. V. 14. № 3. P. 113.
19. Александрова Т. А., Карапутадзе Т. М., Шапиро А. Б., Кирш Ю. Э., Вассерман А. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2373.
20. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Бушин С. В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1698.
21. Справочник химика. Т. 1., М.; Л., 1963. С. 382.
22. Эскин В. Е. // Синтез и модификация полимеров. М., 1976. С. 183.
23. Dreifus D. W., Patterson D. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 631.

Институт химии и физики  
полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию  
4.IX.1987

**MOLECULAR AND CONFORMATIONAL PARAMETERS  
OF THE COPOLYMER OF VINYL PYRROLIDONE WITH CROTONIC  
ALDEHYDE AND ITS COMPLEXES WITH METALS  
OF THE 3d-TRANSITIONAL RANGE  
IN DILUTE SOLUTIONS**

Urinov E., Abdullaev F. T., Mirzaev U. M.

Summary

The intrinsic viscosity, coefficients of translational diffusion and sedimentation of the copolymer of vinylpyrrolidone with crotonic aldehyde of the 9:1 composition and complexes with  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  ions in water containing 0.1 M KCl have been measured in the  $(14\text{--}54) \cdot 10^3$  MM range. The expressions relating  $[\eta]$ ,  $D_0$ ,  $S_0$  with MM were derived. The hydrodynamic behaviour of the polymer-metal complexes for various nature and content of metal ions was studied. In all the cases the complex formation was shown to have the intramolecular character and is accompanied by compression of the macromolecular coil.