

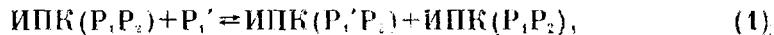
УДК 541(49+64):532.77

© 1992 г. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов

**ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА  
И СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРАХ**

Методом поляризованной люминесценции проведено исследование закономерностей протекания интерполимерных реакций обмена в растворах интерполимерных комплексов в связи с особенностями их структурной организации в растворах. Установлено, что в ходе реакций обмена в растворах исследованных комплексов наблюдаются две стадии: быстрая (с характерным временем порядка минут и меньше) и медленная (с характерным временем порядка часов, суток и более). Показано, что характеристики реакций обмена, определяемые в эксперименте (характерные времена быстрой и медленной стадий обмена, доля макромолекул, участвующих в разных стадиях обмена), могут служить чувствительным индикатором особенностей структурной организации интерполимерных комплексов в растворах. На основе проведенных исследований сделаны заключения о влиянии химического строения взаимодействующих полимерных цепей и природы растворителя на структуру организацию комплексов.

Интерполимерные комплексы (ИПК), образованные макромолекулами полимеров комплементарного химического строения в растворе, имеют сложную структурную организацию. В ИПК взаимодействующие полимерные цепи  $P_1$  и  $P_2$  образуют двутяжевые участки. Взаимодействие неполярных групп двутяжевых участков (гидрофобные или лиофобные) приводят к формированию «третичной» структуры, к компактизации интерполимерных образований, к высокой внутримолекулярной заторможенности полимерных цепей, составляющих ИПК [1–5]. Времена релаксации  $\tau_{\text{вма}}$ , характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей в ИПК, возрастают в 10–100 раз по сравнению с  $\tau_{\text{вма}}$  индивидуальных макромолекул [4, 5]. Включение полимерных цепей в «третичную» структуру ИПК увеличивает длительность интерполимерных контактов, что проявляется в замедлении протекания реакций с участием полимерных цепей ИПК, например, реакций обмена



где  $\text{ИПК}(P_1P_2)$  в правой и левой части отличаются по составу.

Образование ИПК( $P_1P_2$ ), рассматриваемых в настоящей работе, происходит за время смешения компонентов системы [1, 2]. При добавлении в раствор ИПК( $P_1P_2$ ) свободных молекул  $P_1'$  часть цепей  $P_2$  выходит из ИПК( $P_1P_2$ ), образуя ИПК( $P_1'P_2$ ). С учетом особенностей исследуемых в настоящей работе ИПК [1, 6] выход цепей  $P_2$  из ИПК( $P_1P_2$ ), по-видимому, осуществляется путем последовательного замещения цепи  $P_1$  на  $P_1'$ , а не в результате диссоциации комплекса. Время выхода полимерных цепей из ИПК определяется совокупностью интерполимерных контактов цепей  $P_1$  и  $P_2$ , их длительностью, а следовательно, связано с формированием вторичной и третичной структур ИПК( $P_1P_2$ ). Поэтому при анализе

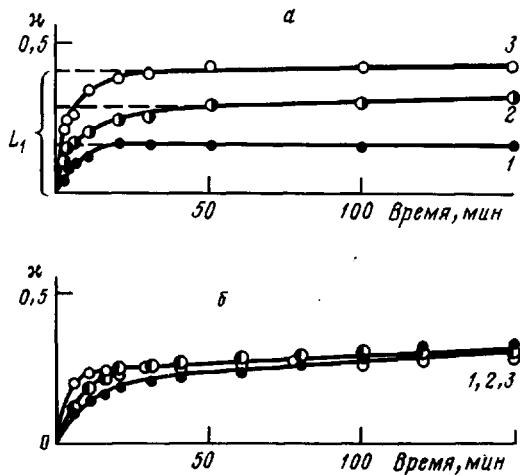


Рис. 1. Зависимость глубины реакции обмена  $x$  от времени в системе (ПМАК+ПВП)+ПМАК' в воде при  $pH=4$  (а) и в этаноле (б).  $\beta_0 \rightarrow \beta_\infty = 0,5 \rightarrow 0,25$  (1);  $0,8 \rightarrow 0,4$  (2);  $1 \rightarrow 0,5$  (3).  $M_{\text{ПВП}} = 8,5 \cdot 10^4$  (а) и  $4 \cdot 10^4$  (б);  $M_{\text{ПМАК}} = 1,2 \cdot 10^5$ ;  $c_{\text{ПМАК}} = 2 \text{ мг/мл}; 25^\circ$

особенностей структурной организации ИПК могут быть информативными времена, характеризующие протекание реакций обмена в таких системах. Для определения характерных времен реакции обмена в растворах ИПК нами получены соотношения (2) и (3). Эти соотношения позволяют оценить в двухвременном приближении времена  $T_1$  и  $T_2$ , определяющие выход из ИПК( $P_1P_2$ ) полимерных цепей  $P_2$ , связанных с  $P_1$ , контактами разной длительности, а также долю  $L_1$  молекул  $P_2$ , участвующих в быстрой стадии обмена, из кривых зависимости глубины реакции обмена от времени  $x(t)$ :

$$T_1 = \frac{t}{\ln \frac{L_1}{L_1 - x(t)}} \quad (2)$$

при значениях  $t$  и  $x(t)$  на начальном участке зависимости  $x(t)$  (рис. 1-4);

$$T_2 = \frac{t}{\ln \frac{1-L_1}{1-x(t)}} \quad (3)$$

при  $x(t)$ , соответствующих большим значениям  $t \gg T_1$  (рис. 1-4).

Значение  $L_1$  определяется величиной отрезка, отсекаемого на оси ординат при экстраполяции квазилинейного участка зависимости  $x(t)$  при больших  $t$  к  $t=0$ .

Для вывода уравнений (2) и (3) проводится следующее рассмотрение. Глубина реакции обмена  $x = \beta(t)/\beta_\infty$ ,  $\beta(t)$  и  $\beta_\infty$  соотношение компонентов в ИПК( $P_1P_2'$ ), образованном молекулами  $P_2'$ , вышедшимими из ИПК( $P_1P_2$ ), с молекулами  $P_1'$  в моменты времени  $t$  ( $t=0$  характеризует момент введения в раствор ИПК( $P_1P_2$ ) молекул  $P_1'$ ) и  $t=\infty$ . Естественно, что

$$\beta_\infty = \frac{[P_2]}{[P_1] + [P_1']} \quad \text{т. е. соответствует одинаковому заполнению молекул}$$

$P_1$  и  $P_1'$  молекулами  $P_2$ . Скорость приближения  $\beta(t)$  к  $\beta_\infty$  пропорциональ-

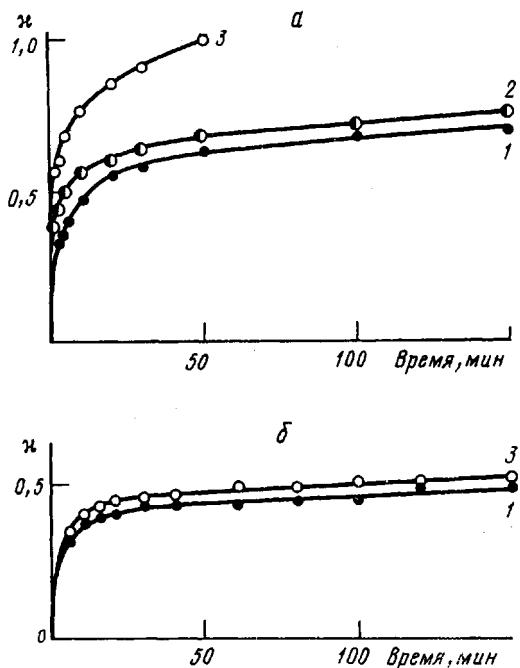


Рис. 2. Зависимость глубины реакции обмена  $\alpha$  от времени в системе (ПАК+ПВП)+ПАК<sup>+</sup> в воде при  $pH=3$  (α) и в этаноле (δ).  $\beta_0 \rightarrow \beta_\infty = 0,4 \rightarrow 0,2$  (1);  $0,5 \rightarrow 0,25$  (2);  $0,6 \rightarrow 0,3$  (3).  $M_{\text{ПВП}} = 8,5 \cdot 10^4$  (α) и  $4 \cdot 10^4$  (δ);  $M_{\text{ПАК}} = 1,5 \cdot 10^5$ ;  $c_{\text{ПАК}} = 1 \text{ мг/мл}; 25^\circ$

на отклонению  $\beta_\infty - \beta(t)$ , т. е.

$$\frac{d\beta(t)}{dt} = \frac{1}{T} (\beta_\infty - \beta(t)), \quad (4)$$

где  $T$  — время выхода молекул  $P_2$  из ИПК( $P_1P_2$ ). Для  $P_2$ , связанных с  $P_1$  контактами разной длительности, время выхода молекул  $P_2$  из ИПК( $P_1P_2$ ) описывается набором времен  $T_i$ , поэтому вместо соотношения (4) следует рассматривать

$$\frac{d\beta(t)}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{T_i} (\beta_\infty - \beta_i(t)) \quad (5)$$

Тогда для определения  $\alpha(t) = \frac{\beta(t)}{\beta_\infty}$  — глубины протекания реакции получаем

$$\alpha(t) = \sum_{i=1}^n (L_i - L_{i-1}) (1 - e^{-t/T_i}), \quad (6)$$

где

$$L_i = \frac{\beta_0}{\beta_0 - \beta_\infty} \sum_{j=1}^i \frac{[P_{2\infty(j)}]}{[P_2]} - \quad (7)$$

величина, зависящая от доли молекул  $P_2$ , участвующих в реакции обмена с характерными временами  $T_j \leq T_i$ , т. е.  $L_i$  — статистический вклад быстрых стадий в глубину реакции обмена,

$$\beta_0 = [P_2]/[P_1].$$

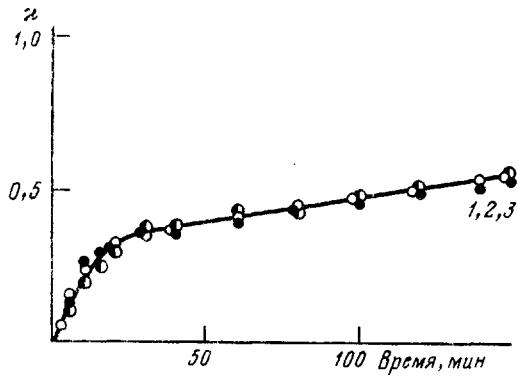


Рис. 3. Зависимость глубины реакции обмена  $x$  от времени в системе  $(\text{ПМЛ}^+ + \text{ПМАК}) + (\text{ПМЛ}^+)$  в воде при  $\text{pH}=2$ .  $\beta_0 \rightarrow \beta_\infty = 0,6 \rightarrow 0,3$  (1);  $1 \rightarrow 0,5$  (2);  $1,5 \rightarrow 0,75$  (3).  $M_{\text{ПМЛ}} = 1,8 \cdot 10^4$ ;  $M_{\text{ПМАК}} = 1,2 \cdot 10^5$ ;  $c_{\text{ПМЛ}} = 0,5$  мг/мл;  $25^\circ$

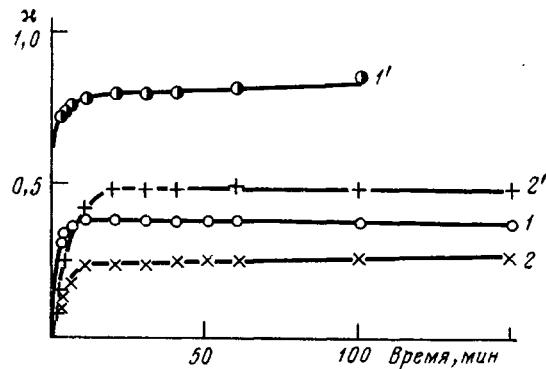


Рис. 4. Зависимость глубины реакции обмена  $x$  от времени в системах  $(\text{ПМАК} + \text{ПВП}) + \text{ПМАК}^*$  (1, 1') и  $(\text{ПМАК} + \text{ПЭГ}) + \text{ПМАК}^*$  (2, 2') в воде при  $\text{pH}=4$  (1, 2) и  $3,3$  (1', 2').  $\beta_0 \rightarrow \beta_\infty = 0,5 \rightarrow 0,25$ ;  $M_{\text{ПВП}} = 4 \cdot 10^4$ ;  $M_{\text{ПЭГ}} = 4 \cdot 10^4$ ;  $M_{\text{ПМАК}} = 1,2 \cdot 10^5$ ;  $c_{\text{ПМАК}} = 2$  мг/мл;  $25^\circ$

В двухвременном приближении вместо формулы (6) получаем выражение (8)

$$x(t) = L_1(1 - e^{-t/T_1}) + (1 - L_1)(1 - e^{-t/T_2}), \quad (8)$$

из которого следуют уравнения (2) и (3) для  $T_1$  и  $T_2$ , т. е. при  $t \ll T_2$  и  $t \gg T_1$ .

Ранее нами было обнаружено, что временные зависимости глубины реакции обмена  $x(t)$  действительно указывают на быструю (начальный участок кривой  $x(t)$ ) и медленную (участок кривой  $x(t)$  при больших  $t$ ) стадии обмена [6].

Задача настоящей работы – количественно оценить времена  $T_1$  и  $T_2$ , характеризующие быструю и медленную стадии обмена в растворах ИПК, долю цепей  $P_2$ , участвующих в быстрой стадии обмена ( $L_1$ ), и сопоставить значения  $L_1$ ,  $T_1$  и  $T_2$  для реакций обмена в растворах ИПК различного химического строения в растворителях различной природы.

Протекание реакции обмена (1) определяется долей молекул  $P_2$ , вышедших из ИПК ( $P_1P_2$ ) и перешедших на  $P_1'$ . При образовании интерполимерных контактов  $P_1P_2$  внутримолекулярная подвижность взаимодействующих полимерных цепей уменьшается, а характеризующие их времена релаксации  $\tau_{\text{ИПК}}$  возрастают на порядок и более по сравнению с  $\tau_0$  для свободных полимерных цепей [4–6]. Протекание реакции (1) изучали по изменению  $\tau_{\text{ИПК}}$  молекул  $P_1'$  при их взаимодействии с

молекулами  $P_2$ , выходящими из ИПК ( $P_1P_2$ ). Используемое соотношение компонентов  $P_1$  и  $P_2$  исключало наличие свободных, не включенных в ИПК молекул  $P_2$ . Для выделения исследуемой компоненты  $P_1'$  среди других в многоромпONENTной системе использовали ковалентно присоединенную к  $P_1'$  люминесцирующую антраценсодержащую метку, а для определения  $\tau_{\text{вмп}}$  — метод поляризованной люминесценции. Для всех исследуемых ИПК специальными экспериментами показано, что вклад метки в формирование интерполимерных контактов практически не проявляется. Синтез люминесцентно-меченых полимеров осуществляли по методам [7, 8]<sup>1</sup>. Сополимер винил-ирролидона с кротоновой кислотой получали способом [9].

Объектами исследования служили ИПК, для которых внутримолекулярная подвижность составляющих ИПК полимерных цепей, изученная нами ранее, указывала на различные особенности структурной организации ИПК — формирование двутяжевых участков и третичной структуры за счет гидрофобных (таблица, комплексы 1, 5), или лиофобных (комpleксы 2, 4) взаимодействий двутяжевых образований, формирование несовершенных двутяжевых структур с нарушенной последовательностью взаимодействующих звеньев (комплекс 7), формирование двутяжевых участков, между которыми действуют силы электростатического отталкивания (комплекс 6). Для определения глубины реакции обмена  $x = \beta(t)/\beta_\infty$  измеряли изменение во времени обратной поляризации люминесценции  $1/p(t)$ , величины, отражающей изменение внутримолекулярной подвижности  $P_1'$  при взаимодействии с  $P_2$ , и определяли с помощью предварительно полученной калибровочной кривой, отражающей зависимость  $1/p$  от доли молекул  $P_2$ , взаимодействующих с  $P_1'$ , величину  $x(t)$  [6].

Для всех изученных ИПК, образованных макромолекулами различного химического строения в воде и в органических растворителях, получены зависимости  $x(t)$ , характеризующие протекание реакций обмена (1) в растворах ИПК. Все зависимости  $x(t)$  указывают на существование быстрой и медленной стадии обмена (рис. 1–4). Данные рис. 1 показывают также, каким образом определяется доля молекул  $P_2$ , участвующих в быстрой стадии обмена  $L_1$  и каким образом  $L_1$  зависит от соотношения взаимодействующих компонентов. С помощью соотношений (2) и (3) найдены характеристические времена  $T_1$  и  $T_2$  для быстрой и медленной стадий реакции обмена, связанные с длительностью контактов, удерживающих полимерные цепи  $P_2$  в ИПК( $P_1P_2$ ). Значения  $T_1$  и  $T_2$  для реакций обмена в растворах всех исследованных ИПК представлены в таблице.

Анализ этих данных позволяет сделать интересные заключения о структуре ИПК. Пожалуй, наиболее информативными являются значения  $T_2$ . Можно думать, что высокие значения  $T_2$  для ИПК (ПМАК — ПВП) и (ПМАК — ПЭГ) в воде указывают на формирование не только вторичной двутяжевой структуры, но и третичной, связанной с компактизацией двутяжевых образований и укладкой их в гидрофобное ядро. Видимо, с формированием третичной структуры в виде гидрофобного ядра связана и зависимость доли полимерных цепей  $P_2$ , участвующих в быстрой стадии обмена  $L_1$ , от начального соотношения  $\beta_0$  компонентов, образующих ИПК( $P_1P_2$ ). Более низкие значения  $T_2$  для медленной стадии реакции обмена в растворах того же ИПК (ПМАК — ПВП) в органическом растворителе указывают на то, что за счет лиофобных взаимодействий двутяжевых участков формируются менее длительные контакты. Практическое отсутствие зависимости  $L_1(\beta_0)$  показывает, что третичная структура ИПК в органическом растворителе не формируется в виде ядра.

Не только переход к органическому растворителю ухудшает возможность формирования элементов третичной структуры ИПК, но и уменьшение числа неполярных групп в макромолекулах, образующих интерполимерные контакты в воде. Так, замена ПМАК на ПАК при взаимодействии с ПВП в воде резко уменьшает времена  $T_2$  медленной стадии обмена и увеличивает  $L_1$ , что указывает на формирование небольшого числа контактов между двутяжевыми участками (таблица, рис. 2, a).

Реакции обмена в растворах ИПК, полимерные цепи которых имеют

<sup>1</sup> Авторы искренне благодарны М. Г. Краковяку и В. Б. Лупник за синтез меченных полимеров и участие в обсуждении результатов работы.

**Характеристики реакций обмена в растворах ИПК**

Номи- лекс. №	Система	Растворитель	$\beta_a$	$\beta_\infty$	$L_1$	$T_1$ , с	$T_2$ , с
1.	(ПМАК + ПВП) + ПМАК *	Вода, pH = 4	0,5	0,25	0,16	330	$>10^6$
			0,8	0,4	0,27	310	$\geq 10^5$
			1,0	0,5	0,3	240	$1,4 \cdot 10^5$
2.	То же	Этанол	0,5	0,25	0,19	360	$5 \cdot 10^4$
			0,8	0,4	0,25	470	$7 \cdot 10^4$
			1,0	0,5	0,25	190	$1,7 \cdot 10^5$
3.	(ПАК + ПВП) + ПАК *	Вода, pH = 3	0,4	0,2	0,54	170	$1,8 \cdot 10^4$
			0,5	0,25	0,6	140	$1,6 \cdot 10^4$
			0,6	0,3	0,75	110	$2 \cdot 10^5$
4.	То же	Этанол	0,4	0,2	0,41	210	$7 \cdot 10^4$
			0,6	0,3	0,44	200	$5 \cdot 10^4$
5.	(ПМАК + ПЭГ) + ПМАК *	Вода, pH = 4	0,5	0,25	0,25	230	$>2 \cdot 10^5$
			0,8	0,4	0,38	180	$\geq 10^6$
			1,0	0,5	0,6	260	$6 \cdot 10^4$
6.	(ПМЛ <sup>+</sup> + ПМАК) + + (ПМЛ <sup>+</sup> ) *	Вода, pH = 2	0,6	0,3	0,31	370	$2,6 \cdot 10^4$
			1,0	0,5	0,31	720	$2,2 \cdot 10^4$
			1,5	0,75	0,31	500	$2,5 \cdot 10^4$
7.	(ВП - КК <sup>-</sup> (19%) + + ПМЛ <sup>+</sup> ) + (ВП - КК <sup>-</sup> ) *	Вода, pH = 6,5	0,5	0,25	0,86	290	$1,3 \cdot 10^4$
			0,8	0,4	0,86	180	$2,5 \cdot 10^4$

*Примечание.* ПМАК — полиметакриловая кислота ( $M = 1,2 \cdot 10^5$ ); ПАК — полиакриловая кислота ( $M = 1,5 \cdot 10^4$ ); ПВП — поливинилпирролидон с  $M = 8,5 \cdot 10^4$  для водных систем и  $M = 4 \cdot 10^4$  для этианольных систем; ПЭГ — полиэтиленгликоль ( $M = 4 \cdot 10^4$ ); ПМЛ<sup>+</sup> — гидрохлорид полиметакрилоилглютамина ( $M = 1,8 \cdot 10^4$ ); ВП — КК — сополимер винилпирролидона и кротоновой кислоты ( $M = 4 \cdot 10^4$ ); звездочкой отмечен люминесцентно-меченный полимер.

заряженные группы (таблица, комплексы 6, 7), а также характеризуются наличием двух стадий, но времена  $T_2$  медленной стадии оказываются очень низкими, что указывает на формирование лишь двутяжевых образований и слабое взаимодействие между ними. С этим же может быть связано и постоянство доли полимерных цепей, участвующих в быстрой стадии обмена при изменении соотношения взаимодействующих компонентов.

С несовершенством двутяжевых образований в ИПК (ПМАК — ПВП (ПЭГ)), возникающим при ионизации карбоксильных групп ПМАК (даже при  $\alpha < 0,1$ ) связано увеличение доли молекул, участвующих в быстрых стадиях обмена [6]. Однако доля  $L_1$  цепей ПВП (ПЭГ), участвующих в быстрых стадиях обмена в растворах ИПК (ПМАК — ПВП (ПЭГ)) возрастает не только с появлением отдельных заряженных карбоксильных групп в ПМАК, но и при переходе от pH=4 к pH=3,3 ( $L_1$  увеличивается от 0,38 до 0,79 для ИПК (ПМАК — ПВП) или от 0,25 до 0,49 для ИПК (ПМАК — ПЭГ)) (рис. 4). При этом для ИПК (ПМАК — ПВП) уменьшаются характерные времена  $T_1$  (от 80 до 50 с) и  $T_2$  (от 280 до 8 ч). Этот результат указывает на изменение третичной структуры ИПК (ПМАК — ПВП (ПЭГ)) при переходе к pH=3,3. Изменение третичной структуры ИПК (ПМАК — ПВП) может быть вызвано сохранением в ПМАК, взаимодействующей с ПВП (ПЭГ) при pH=3,3, локальных структурированных участков. В работе [10] показано, что при pH=4 локальные структурированные участки ПМАК, взаимодействующей с ПЭГ, разрушаются.

Представления о структурной организации ИПК, развивающиеся на основе анализа особенностей протекания реакций обмена в растворах ИПК, коррелируют с данными о структурной организации ИПК, вытекающими

из анализа времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность каждого из компонентов ИПК [4, 5, 11–13]. В предыдущих работах обнаружена высокая заторможенность цепей в ИПК (ПМАК – ПВП) [5, 11], (ПМАК – ПЭГ) [4, 5] и низкая заторможенность цепей в ИПК (ПАК – ПВП) [12], (ПАК – ПЭГ) [13] в воде, более высокая заторможенность цепей в ИПК (ПАК – ПВП) в метаноле [12] по сравнению с подвижностью цепей ИПК (ПАК – ПВП) в воде.

Таким образом, изучение реакций обмена в растворах ИПК и количественное определение их характерных параметров позволяют получить информацию не только об особенностях структурной организации ИПК в связи с особенностями химического строения взаимодействующих полимеров, но и о роли внутримакромолекулярной структуры взаимодействующих полимеров в образовании интерполимерных контактов, а также о влиянии природы растворителя на интерполимерные взаимодействия.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В. А., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 243.
2. Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1447.
3. Ohno H., Abe K., Tsuchida E. // Makromol. Chem. 1978. V. 179. № 3. S. 755.
4. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Геллер Н. М., Краковяк М. Г., Паписов И. М. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 220. № 2. С. 353.
5. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г., Некрасова Т. Н., Паутов В. Д., Шевелева Т. В. // Синтез, структура и свойства полимеров. Л., 1989. С. 172.
6. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Паписов И. М., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. № 5. С. 1096.
7. Ануфриева Е. В., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
8. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Лущик В. Б., Мирзахидов Х. А., Мусаев У. Н., Краковяк М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 31. № 10. С. 772.
9. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 6. С. 1222.
10. Паписов И. М., Сергеева Е. Л., Паутов В. Д., Кабанов В. А. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. № 2. С. 397.
11. Ануфриева Е. В., Рамазанова М. Р., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Некрасова Т. Н., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 6. С. 1186.
12. Ануфриева Е. В., Рамазанова М. Р., Краковяк М. Г., Лущик В. Б., Некрасова Т. Н., Шевелева Т. В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 4. С. 256.
13. Ануфриева Е. В., Белоозерова О. А., Паутов В. Д., Паписов И. М. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 6. С. 409.

Институт высокомолекулярных соединений  
Российской академии наук,  
Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
06.03.91

Ye. V. Anufrieva, V. D. Pautov

#### INTERPOLYMER EXCHANGE REACTIONS AND STRUCTURAL ORGANIZATION OF INTERPOLYMER COMPLEXES IN SOLUTIONS

##### Summary

Regularities of interpolymer exchange reactions in solutions of interpolymer complexes and their relation with features of their structural organization in solutions have been studied by polarized luminescence method. Two stages of such reactions are observed: the fast one having the characteristic time being equal to minutes or lesser and the slow one having the characteristic time being equal to hours, days and longer. The characteristic times of the fast and slow exchange stages and the fraction of macromolecules participating in these changes experimentally measured are shown to be sensitive to features of the structural organization of interpolymer complexes in solution. On the base of studies performed the effect of the chemical structure of interacting polymer chains and of the solvent nature on structural organization of complexes is concluded.