

УДК 541(49+64)

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕТРАЗОЛА И ПОЛИ-1-ВИНИЛАЗОЛОВ

© 2001 г. В. В. Анненков*, Н. Л. Мазяр*, В. А. Круглова**

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

**Иркутский государственный университет
664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1

Поступила в редакцию 16.05.2000 г.
Принята в печать 29.01.2001 г.

Методами потенциометрического титрования, вискозиметрии, УФ- и ИК-спектроскопии, изучено взаимодействие поли-5-винилтетразола с поли-1-венилимидацолом и поли-1-венил-1,2,4-триазолом в водной среде. Установлено образование интерполимерных комплексов, стабилизованных водородными и, частично, ионными связями между кислотными протонами тетразольных циклов и атомами азота имидазольных и триазольных звеньев. При повышении pH раствора возможно участие ионизованных тетразольных звеньев во взаимодействии за счет образования как π-комплексов с акцепторными π-системами триазольных колец, так и тройных комплексов с включением катионов натрия в случае поли-1-венилимидацола.

Интерполимерные комплексы (ИПК) на основе полимерных карбоновых кислот являются предметом многочисленных работ [1–3] благодаря важности этих систем для ряда производственных процессов, создания новых медицинских препаратов, а также для моделирования сложных биохимических реакций. Исследования последних лет [4–7] указывают на значительную физиологическую активность тетразолсодержащих полиэлектролитов, связанную во многом с их способностью образовывать ИПК. Поли-5-винилтетразол (ПВТ), являющийся простейшим представителем этого класса полимеров, обладает свойствами слабой полимерной кислоты (pK_0 4.7 [8]). Ранее [9] была показана возможность его взаимодействия со слабыми полиоснованиями (ПЭГ, поликарбамид) посредством водородных связей с участием протонов групп N–H. В то же время сами поливинилазолы содержат атомы азота в циклах и π-систему, способные к донорно-акцепторным взаимодействиям [10, 11].

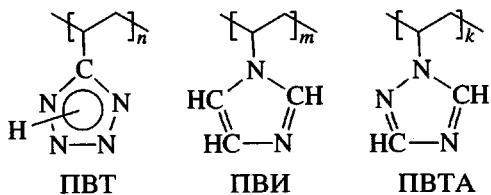
Кроме того, водорастворимые поли-1-венилазолы (ПВАЗ) интересны как компоненты ИПК

[12–15], так как являются представителями немногочисленного класса полимеров с “промежуточной” основностью, которая выше, чем у полимерных амидов и простых эфиров, но существенно ниже основности полиэтиленимина и поливинилпирдинов. Так, для поли-1-венилимидацола (ПВИ) pK (отрыв последнего протона от сопряженной поликислоты) составляет 5.6, а для поли-1-венил-1,2,4-триазола (ПВТА) – 4.9 [16]. В этой связи можно ожидать расширения области существования комплексов, стабилизованных водородными связями, при нейтрализации кислотных звеньев. Кроме того, для макромолекул ПВАЗ характерны явления внутри- и межмолекулярной ассоциации за счет электронодонорных атомов азота и акцепторных π-систем, которые также могут проявиться при полимер-полимерных взаимодействиях.

Настоящая работа посвящена изучению ИПК на основе ПВТ и азолсодержащих полимерных оснований – ПВИ и ПВТА. При этом особое внимание уделяется рассмотрению комплексообразования в растворе в области нейтральных значе-

E-mail: annenkov@home.isu.ru (Анненков Вадим Владимирович).

ний pH, наиболее интересной с точки зрения биологической активности данных систем.



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные полимеры получали радикальной полимеризацией соответствующих мономеров в присутствии 1% ДАК в ампулах в атмосфере аргона при 60°C в течение 48 ч. При синтезе ПВИ использовали 10%-ный раствор мономера в метаноле. Полученный полимер высаживали в диэтиловый эфир и высушивали в вакууме до постоянной массы, выход составлял 95%, степень полимеризации 750. ПВТА синтезировали полимеризацией в массе. Полученный полимер растворяли в воде, раствор подвергали диялизу через целлофановую мембрану относительно дистиллированной воды и сушили лиофильно. Выход полимера 80%, степень полимеризации 850. ПВТ синтезировали полимеризацией 10%-ного раствора мономера в ДМФА в присутствии передатчика цепи – додецилмеркаптана (1% от массы мономера). Полимер выделяли и очищали переосаждением в диэтиловый эфир. Выход 90%, степень полимеризации 6000. ММ полимеров определяли вискозиметрически и рассчитывали с использованием известных констант [17–19].

Потенциометрические исследования осуществляли на pH-метре "Hanna HI-8520" в терmostатированной ячейке при $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Так как ИПК не растворимы в воде при малых степенях нейтрализации ПВТ, обычно использовали растворы ПВТ, нейтрализованные NaOH с 15–20%-ным избытком и титровали 0.1 М раствором HCl. Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Уббелоде при $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Турбидиметрическое титрование растворов ПВТ растворами ПВИ и ПВТА осуществляли на фотометре КФК-3 при длине волны 600 нм; получаемые значения оптической плотности корректировали для учета разбавления раствора титрантом. При микроскопических исследованиях использовали оптический микроскоп "Carl Zeiss", Jena (разрешение 0.5 мкм). УФ-спектры поглощения растворов комплексов

снимали на спектрографе "Specord UV-VIS" в кварцевых кюветах толщиной 0.5 мм. В качестве раствора сравнения использовали раствор ПВТ соответствующей концентрации и степени нейтрализации. Образцы для ИК-спектроскопии готовили путем лиофильной сушки соответствующих растворов при эквимольном соотношении мономеров. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Nicolet FTIR-5000" в таблетках с KBr.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении водных растворов ПВТ и ПВИ или ПВТА выпадает осадок ИПК и возрастает pH раствора, что характерно для образования комплексов, стабилизированных водородными связями. ИПК в данных системах имеют эквимольный состав, на что указывают результаты турбидиметрического и потенциометрического титрования (рис. 1). Повышение pH более выражено в системе с более основным ПВИ, чем с ПВТА.

Осадок, образующийся непосредственно после смешения растворов, состоит из небольших по размеру частиц, которые по истечению некоторого времени агломерируются в более крупные с высокоорганизованной надмолекулярной структурой. Этот процесс особенно выражен для более прочного комплекса ПВТ–ПВИ (рис. 2).

Формирование нерастворимого ИПК происходит только при степенях нейтрализации ПВТ, не превышающих некоторое предельное значение $\beta_{\text{пред}}$ (табл. 1). Повышение ионной силы раствора расширяет область существования нерастворимого комплекса.

Потенциометрическое титрование растворов ПВТ и его смесей с ПВАЗ (рис. 3) свидетельствует о наличии взаимодействия в смесях полимеров и при степенях нейтрализации выше $\beta_{\text{пред}}$, причем при относительно низких β кривые титрования комплексов располагаются выше кривых ПВТ, а при высоких β – ниже. Явление понижения кислотности раствора при комплексообразовании более выражено для систем с ПВТА, достигая 1–1.5 единиц pH. Вискозиметрические данные (рис. 4) также указывают на существование ИПК в растворе даже при высоких степенях нейтрализации ПВТ. Переход на вискозиметрических кривых соответствует эквимольному составу комплекса в широком диапазоне β .

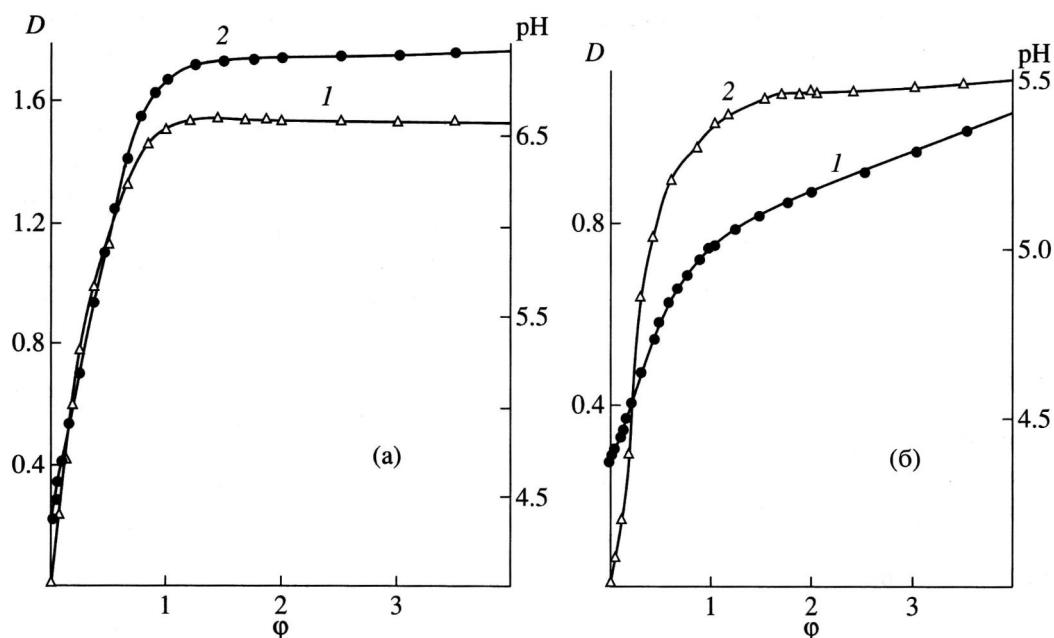


Рис. 1. Зависимость оптической плотности (1) и pH раствора (2) от $\phi = [\text{ПВАЗ}]:[\text{ПВТ}]$. а – ПВИ, б – ПВТА.

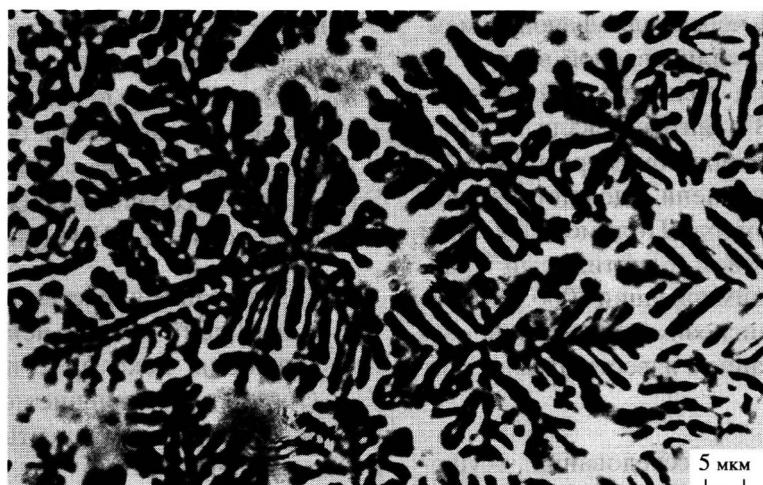


Рис. 2. Микрофотография комплекса ПВТ–ПВИ. Время после смешения растворов 3 ч.

Комплексообразование ПВТ с ПВАЗ в области низких степеней нейтрализации, протекающее с повышением pH раствора, может происходить посредством как водородных связей, так и ион-

Таблица 1. Предельные степени нейтрализации поликислоты $\beta_{\text{пред}}$, при которых образуется нерастворимый ИПК

Система	Значение $\beta_{\text{пред}}$ при c_{NaCl} , моль/л	
	0	0.4
ПВТ–ПВИ	0.46	0.68
ПВТ–ПВТА	0.01	0.12

ных, особенно в случае ПВИ, способного протонироваться в водной среде [20]. В ИК-спектрах (рис. 5) твердых комплексов, выделяющихся из раствора или полученных лиофильной сушкой, сохраняются все полосы поглощения звеньев ПВИ и ПВТА, что указывает на отсутствие протонирования азольных звеньев. Исключение составляет система ПВТ–ПВИ при $\beta = 0$, в которой при комплексообразовании исчезают полосы имидазольного цикла при 911 и 1499 cm^{-1} , а полосы при 742 и 819 cm^{-1} смещаются на 20 cm^{-1} в коротковолновую область, что может свидетельствовать об образовании ионных связей в этом комплексе.

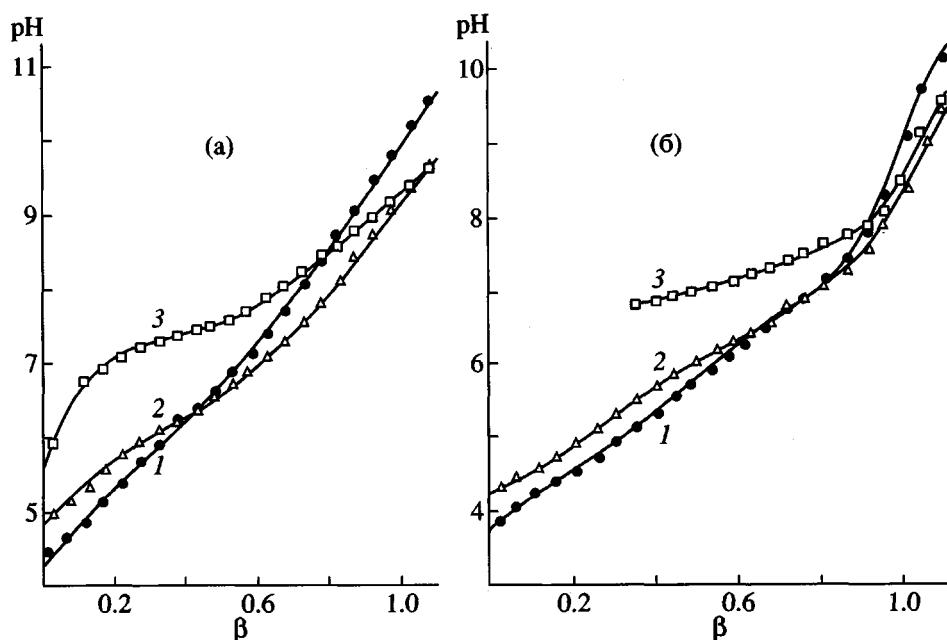
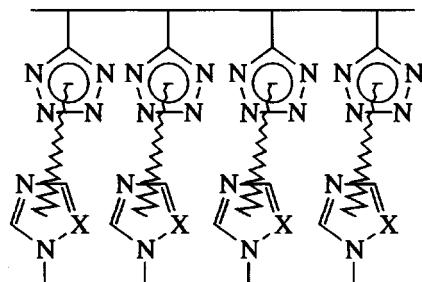


Рис. 3. Зависимость pH растворов ПВТ (1), ПВТ-ПВИ (2) и ПВТ-ПВТА (3) от степени нейтрализации поликислоты β . $c_{\text{NaCl}} = 0$ (а) и 0.4 моль/л (б); концентрация полимеров 0.01 осново-моль/л.

Стабилизация этого ИПК при более высоких β , а также в системе ПВТ-ПВТА за счет водородных связей подтверждается отмеченной ранее большей устойчивостью нерастворимых комплексов при повышении ионной силы раствора. Известно [21], что добавление низкомолекулярных солей приводит к растворению полиэлектролитных комплексов с ионными связями.

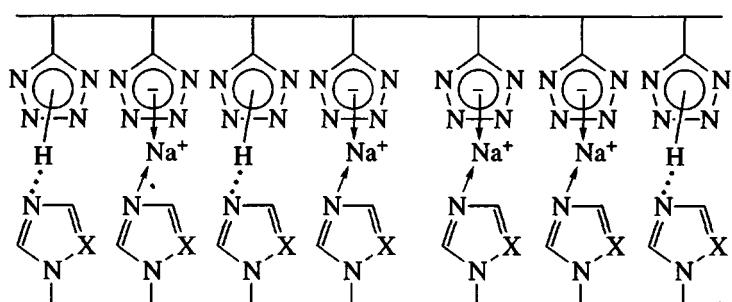
Можно предложить два механизма взаимодействия ПВТ с ПВАЗ при высоких значениях β .

1. Донорно-акцепторное взаимодействие тетразолят-аниона с акцепторной π -системой азольного кольца



($X = N, CH$).

2. Образование смешанного комплекса с участием ионов щелочного металла



($X = N, CH$).

Данные УФ-спектроскопии (рис. 6) указывают на существенное смещение полосы $\pi-\pi^*$ -перехо-

да азольных звеньев ПВТА в красную область при повышении степени нейтрализации ПВТ в

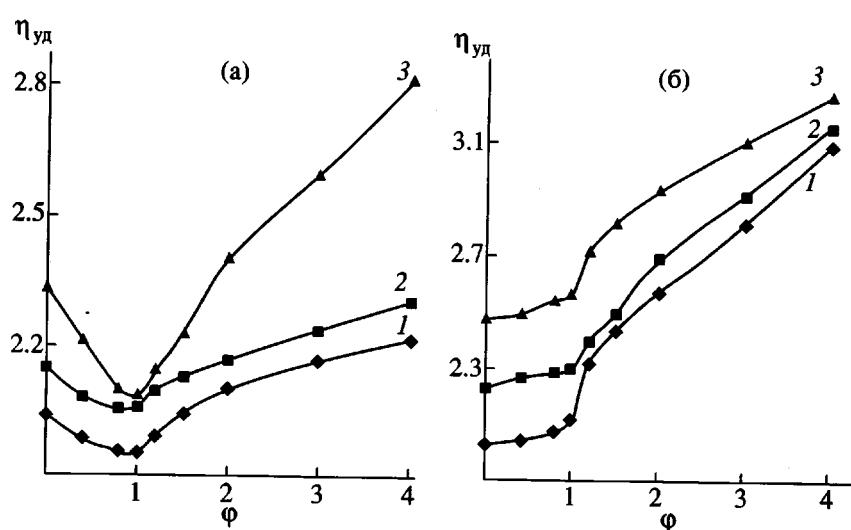


Рис. 4. Зависимость $\eta_{уд}$ от ϕ . а – ПВТ–ПВТА, б – ПВТ–ПВИ. $\beta = 0.3$ (1), 0.6 (2), 0.9 (3). $c_{\text{ПВТ}} = 0.01$ осново-моль/л.

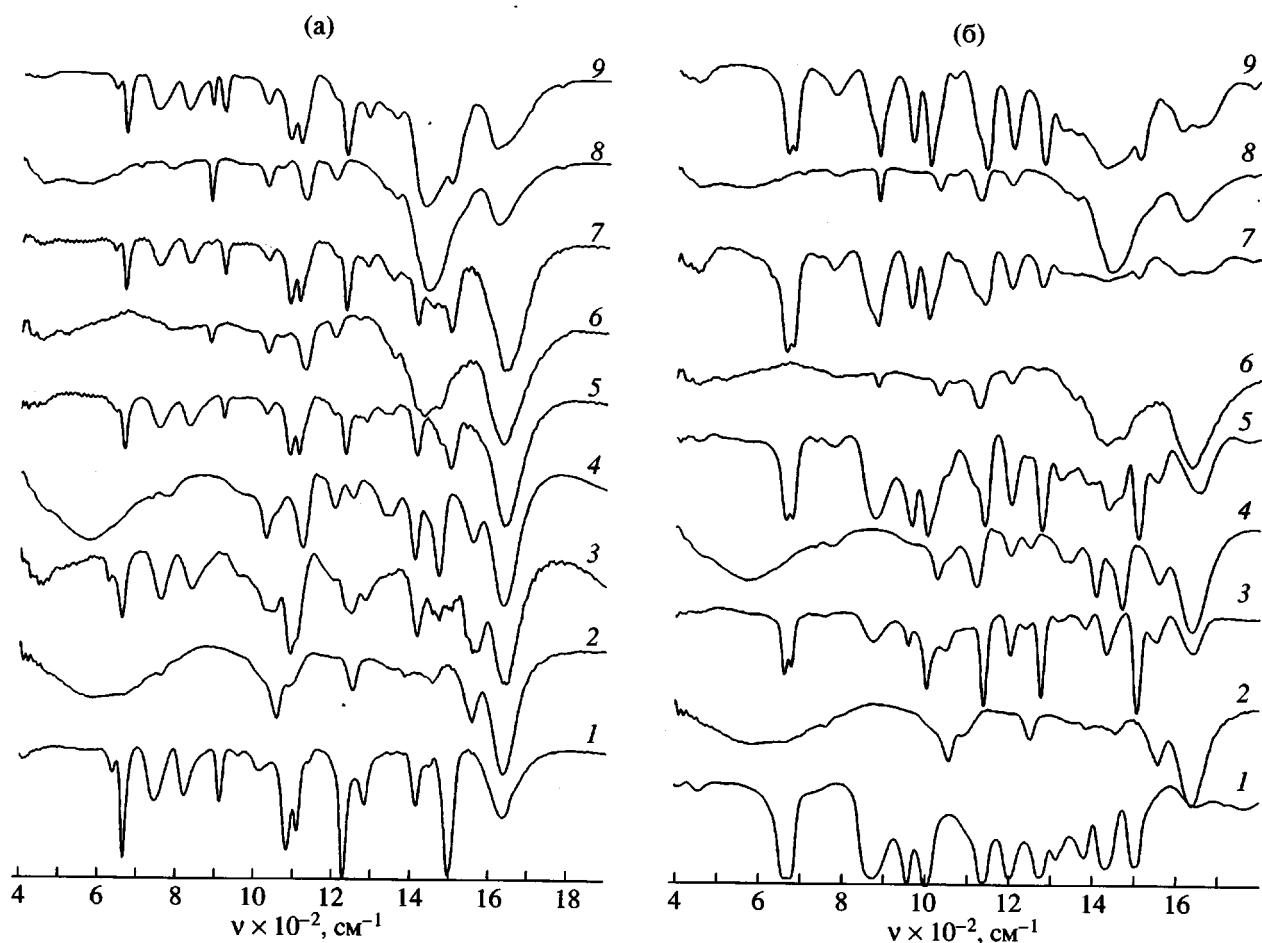


Рис. 5. ИК-спектры ПВАЗ (1), ПВТ (2, 4, 6, 8) и комплексов ПВТ–ПВАЗ (3, 5, 7, 9) при степени нейтрализации 0 (2, 3), 0.3 (4, 5), 0.6 (6, 7) и 0.9 (8, 9). а – ПВИ, б – ПВТА.

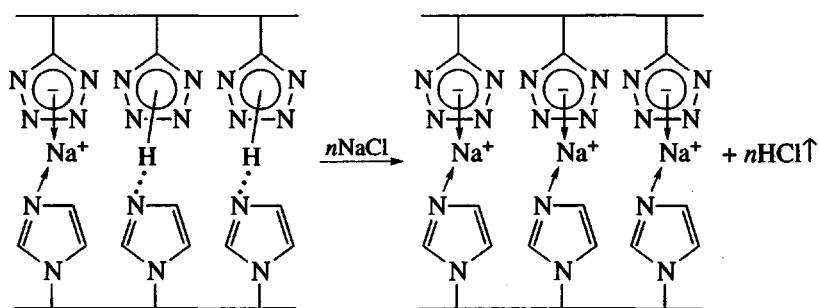
Таблица 2. pH растворов исходных (числитель) и лиофильно высушенных (знаменатель) комплексов ПВАЗ–ПВТ и водного конденсата

Система	β	Значение pH	
		раствор комплекса	водный конденсат
ПВТА–ПВТ	0.20	3.88/4.56	6.50
	0.50	5.97/6.02	6.80
ПВИ–ПВТ	0.20	5.24/7.92	3.20
	0.50	6.17/8.02	4.14

комплексе. При $\beta = 1$ это смещение соответствует уменьшению энергии перехода на 72 Дж/моль [22]. В случае ПВИ существенных изменений в

спектре не наблюдалось. В то же время в системе ПВТ–ПВТА при $\beta > 0.3$ в ИК-спектре (рис. 5б) появляется новая полоса при 780 см^{-1} , интенсивность которой возрастает с увеличением степени нейтрализации ПВТ.

С другой стороны, при лиофильной сушке растворов комплексов со средними степенями нейтрализации в присутствии 0.4 моль/л NaCl было отмечено понижение pH конденсирующейся воды и повышение pH после растворения высушенного комплекса в воде (табл. 2). В конденсате также обнаруживались ионы Cl^- . Данное явление более характерно для систем с ПВИ и может быть связано с переходом водородной связи в координационную



Таким образом, по-видимому, взаимодействие звеньев ПВТА с ПВТ при высоких β протекает с участием триазольной π -системы с формировани-

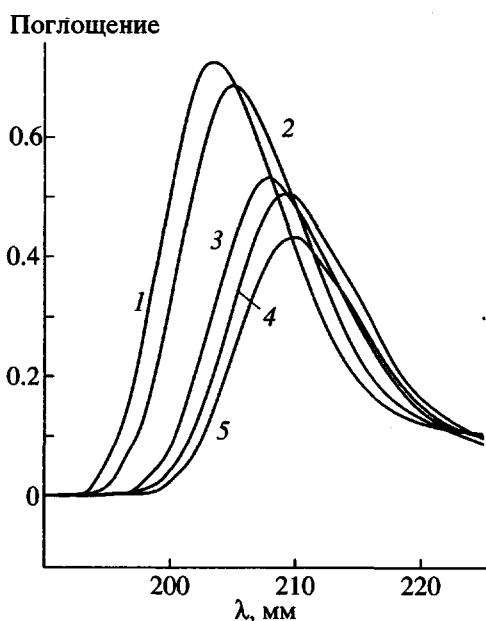


Рис. 6. УФ-спектры ПВТА (1) и ПВТ–ПВТА (2–5). $\beta = 0.3$ (2), 0.6 (3), 1 (4, 5); спвта : $c_{\text{ПВТ}} = 1$ (2–4) и 0.5 (5). $c_{\text{ПВТА}} = 0.005$ осново-моль/л.

ем донорно-акцепторных связей, в то время как имидазольные звенья более склонны к образованию координационных связей с участием ионов щелочного металла. Данные отличия в поведении ПВАЗ согласуются с большей основностью пиридинового атома азота ПВИ и с большей акцепторностью π -системы ПВТА.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243.
2. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
3. Ming Jiang, Mei Li, Maoliang Xiang, Hui Zhou // Adv. Polym. Sci. 1999. V. 146. P. 121.
4. Анненков В.В., Круглова В.А., Верещагин Л.И., Павленко В.В., Казимировская В.Б., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Мансурова Л.А., Скорнякова А.Б., Калмыков С.В. // Хим.-фармацевт. журн. 1987. № 2. С. 159.
5. Анненков В.В., Круглова В.А., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Бузилова С.Р., Казимировская В.Б., Кижняев В.Н., Левина М.Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1989. № 2. С. 195.

6. Анненков В.В., Бойко Н.М., Лещук С.И., Круглова В.А., Казимировская В.Б., Ананьев В.А. // Хим.-фармацевт. журн. 1995. № 1. С. 38.
7. Annenkov V.V., Kruglova V.A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. A. 1993. V. 31. № 7. P. 1903.
8. Анненков В.В., Круглова В.А., Шевчук О.А. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 10. С. 723.
9. Annenkov V.V., Kruglova V.A., Mazyar N.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1996. V. 34. № 4. P. 597.
10. Тагер А.А., Сафонов А.П., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987, Т. 29. № 11. С. 2421.
11. Сафонов А.П., Тагер А.А., Шарина С.В., Лопырев В.А., Ермакова Т.Г., Татарова Л.А., Кашик Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 12. С. 2662.
12. Ruhnau F.C., Veeman W.S. // Macromolecules. 1996. V. 29. № 8. P. 2916.
13. Van de Grampel H.T., Tan Y.Y., Challa G. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 13. P. 3773.
14. Мазяр Н.Л., Анненков В.В., Круглова В.А., Торяшинова Д.-С.Д., Даниловцева Е.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 2. С. 357.
15. Нефедов Н.К., Касаикин В.А., Татарова Л.А., Ивлева Е.М., Ермакова Т.Г., Лопырев В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР 1986. Т. 288. № 6. С. 1418.
16. Мазяр Н.Л. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1999.
17. Кижняев В.Н. Дис. ... д-ра хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т, 1997.
18. Эскин В.Е., Магарик С.Я., Жураев У.Б., Рудковская Г.Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
19. Татарова Л.А., Ермакова Т.Г., Берлин Ал.Ал., Разводовский Е.Ф., Лопырев В.А., Кедрина Н.Ф., Епиколоян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2205.
20. Masao S., Takateru I., Fumitaka Y., Kunio N., Tsuyoshi K. // Polym. J. 1994. V. 26. № 6. P 658.
21. Пергушов Д.В., Изумрудов В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1739.
22. Штерн Э., Тиммонс К. Электронная адсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.

Interpolymer Complexes of Poly(5-vinyltetrazole) and Poly(1-vinylazoles)

V. V. Annenkov*, N. L. Mazyar*, and V. A. Kruglova**

**Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favororskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia

*Irkutsk State University,
ul. K. Marks 1, Irkutsk, 664033 Russia

Abstract—Interaction of poly(5-vinyltetrazole) with poly(1-vinylimidazole) and poly(1-vinyl-1,2,4-triazole) in aqueous solutions was studied by potentiometry, viscometry, and UV and IR spectroscopy. It was established that interpolymer complexes stabilized by hydrogen and partially ionic bonds that appear between the acidic protons of tetrazole rings and the nitrogens of imidazole and triazole units are formed. As the pH value of a solution increases, the ionized tetrazole units may be involved in interaction via the formation of both π -complexes with the acceptor π -systems of triazole rings and tertiary complexes including sodium cations in the case of poly(1-vinylimidazole).