

УДК 541.64:546.56-121

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В ЗОЛЯХ МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ<sup>1</sup>

© 2003 г. О. Е. Литманович, Г. В. Мармузов, Е. А. Елисеева,  
А. А. Литманович, А. Г. Богданов, И. М. Паписов

Московский автомобильно-дорожный институт  
(Государственный технический университет)  
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 11.07.2002 г.

Принята в печать 18.11.2002 г.

Исследована реакция гидролиза лактамных циклов в золях меди, стабилизированных поли-Н-винилпирролидоном. Изучено влияние различных факторов (длины полимерных цепей, температуры, размера наночастиц меди) на предельную конверсию и зависимость выхода аминокислотных групп в мономерных звеньях полимера от времени. Предложен механизм последовательного "протаскивания" модифицируемых полимерных цепей через контакты с поверхностью наночастиц меди, обеспечивающий высокий выход аминокислотных звеньев в условиях, когда в дисперсионной среде имеется большой избыток свободных цепей экранирующего полимера. Разработана методика количественного определения конверсии в исследуемых системах.

Защищенные макромолекулярными экранами золи металлов известны как активные и селективные катализаторы разнообразных реакций [1, 2]. В частности, стабилизированные поли-Н-винилпирролидоном (ПВП) золи меди катализируют реакцию гидролиза акрилонитрила с образованием акриламида [3]. Недавно нами было обнаружено, что в этих же золях (а также в золях меди, стабилизированных поли-Н-винилкапролактамом) протекает гидролиз лактамных циклов в полимерах [4]. Эта реакция приводит к образованию в полимере звеньев, содержащих аминокислотные группы. Важно отметить, что несмотря на высокую устойчивость лактамных циклов в указанных полимерах к гидролизу, данным способом можно достичь значительной глубины превращения за относительно короткое время и в мягких условиях (обычным гидролизом в жестких условиях удается достичь выхода аминокислотных групп не более нескольких процентов [5]).

В настоящей работе представлялось существенным ответить на следующие вопросы: как ка-

талитическая активность металлического золя связана с устойчивостью комплекса макромолекула–наночастица металла, какие именно макромолекулы подвергаются гидролизу, связанные в комплекс или свободные, также присутствующие в золе, и каким образом может достигаться общая высокая степень конверсии. Особое внимание было уделено разработке методики количественного определения конверсии лактамных групп в аминокислотные.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали без дополнительной очистки безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч. и гидразинборан с температурой плавления 61°C [6], служивший восстановителем, фракции ПВП с  $M_n = 3.6 \times 10^5$  ("Daishi", Япония),  $6 \times 10^4$  и  $2 \times 10^4$  ("Loba", Австрия), а также нефракционированный ПВП с  $M_n = 1.1 \times 10^4$ ,  $8 \times 10^3$ ,  $5.8 \times 10^3$ ,  $2.1 \times 10^3$  и  $1.7 \times 10^3$  (эти образцы с  $M_w/M_n > 2.5$  синтезированы и охарактеризованы Киршем по методике [7]). Негидролизующимся полимером служил катионный полиэлектролит поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфат (КФ) с  $M = 2.5 \times 10^6$  в виде 40%-ного водного раствора. Соляную кислоту (0.1 N) и раствор NaOH готовили

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32263).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

из стандарт-титров (супернатанты титровали растворами щелочи с концентрацией 0.005, 0.01 или 0.02 моль/л).

Начальная концентрация ионов меди в реакции восстановления составляла 0.01 моль/л, гидразинборана – 0.03 моль/л. Концентрация полимеров в реакционной среде 0.01 и 0.02 осново-моль/л. Восстановление проводили при температуре  $T_{red} = 6, 20, 30$  и  $50^{\circ}\text{C}$ , время реакции составляло 2–12 ч, pH после окончания реакции стабилизировался на уровне 7.0–7.5 [8].

Продукты реакции представляли собой (в зависимости от  $T_{red}$  и молекулярной массы ПВП [9]) либо золи наночастиц нульвалентной меди с разной устойчивостью к расслоению и окислению металла, либо металлические осадки. Для определения размера наночастиц металла методом электронной микроскопии использовали стандартную методику приготовления образцов золей [10] и дополнительное увеличение микрофотографий в 10 раз (измеряли размеры выборки из 300–500 частиц). На рис. 1 в качестве примера приведены гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях, стабилизованных ПВП с  $M = 6 \times 10^4$ , которые длительно устойчивы при температурах получения в интервале 6–30°C.

Сразу после получения при температуре  $T_{red}$  золи разливали в стандартные пробирки и далее экспонировали при температурах  $T_{exp} \leq T_{red}$ , поддерживаемых с точностью  $\pm 1^{\circ}$ . Через определенные промежутки времени экспозиции в одной из пробирок отделяли супернатант от дисперсной фазы золя (центрифугированием со скоростью  $3.5 \times 10^3$  об/мин в течение 5–20 мин) и анализировали его химический состав.

Концентрацию ионов меди в супернатантах определяли методом электронной спектроскопии в видимой области, используя Тесталон (динатриевую соль этилендиаминететрауксусной кислоты) в качестве комплексона и измеряя оптическую плотность полосы поглощения при частоте  $v = 13500 \text{ см}^{-1}$ . Мольный коэффициент экстинкции комплекса при соответствующем pH находили из калибровочной зависимости. Ошибка в определении концентрации ионов меди составляла  $\pm 1.3 \times 10^{-4}$  моль/л.

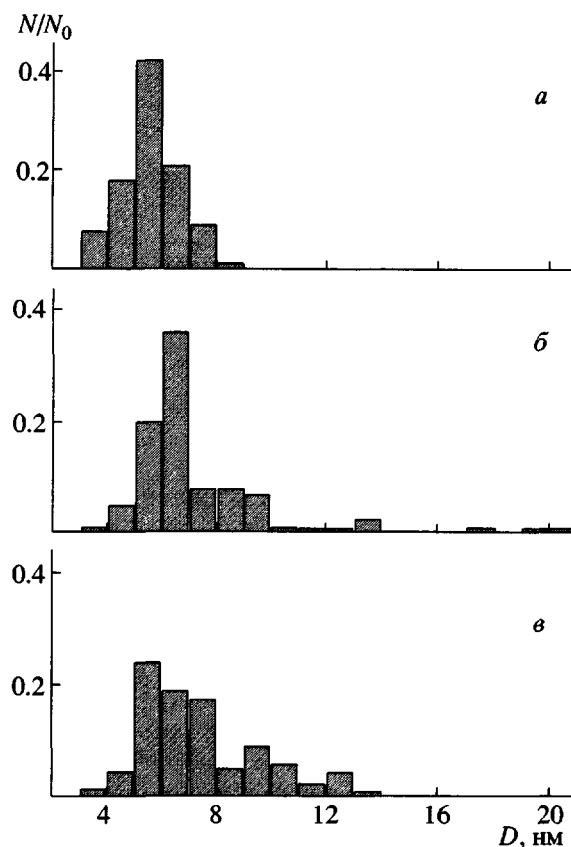


Рис. 1. Гистограммы численного распределения по размерам наночастиц меди в золях Си-ПВП ( $M = 6 \times 10^4$ ), полученных при 6 (а), 20 (б) и 30°C (в).  $N/N_0$  – числовая доля наночастиц с диаметром от  $D$  до  $D + 1$  нм.

Для измерения концентрации свободного (не связанного с частицами металла) ПВП в свежих супернатантах в отсутствие другого полимера применяли предложенную в работе [11] методику анализа поглощения супернатанта в УФ-области при  $\lambda_1 = 220 \text{ нм}$  и  $\lambda_2 = 230 \text{ нм}$ . Калибровочная зависимость разности оптических плотностей  $\Delta D = D_1 - D_2$  от концентрации ПВП имеет вид прямой, проходящей через начало координат, и позволяет определить концентрацию ПВП в супернатанте. Концентрацию ПВП, связанного с частицами металла (дисперсная фаза золя), можно оценить как разность между исходной (до формирования золя) и конечной (сразу после формирования золя) концентрацией ПВП в растворе.

Концентрацию КФ в супернатантах определяли методом электронной спектроскопии в УФ-области по полосе поглощения пиридиний-катионных звеньев при  $\lambda = 274 \text{ нм}$ , используя предварительно найденное значение мольного коэффициента экстинк-

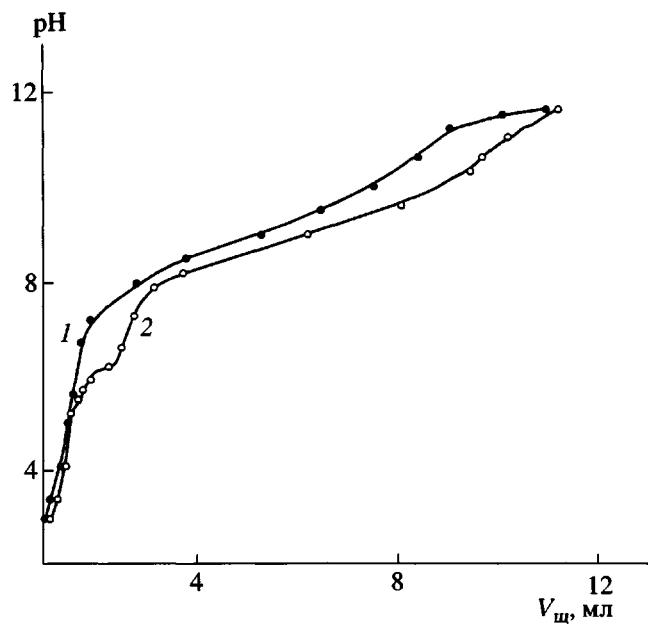


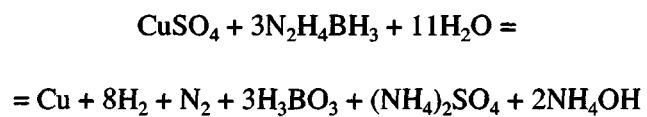
Рис. 2. Типичные кривые титрования супернатантов в золях Cu-ПВП сразу после их получения (1) и при наличии в супернатантах гидролизованных (аминокислотных) звеньев (2). Исходная концентрация ПВП 0.02 осново-моль/л,  $M = 6 \times 10^4$ , объем пробы супернатанта 2 мл, концентрация раствора NaOH 0.02 N.

ции для этой полосы 5250 л/осново-моль см. По разности исходной (до получения золя) и конечной (после получения золя) концентраций КФ в растворе определяли концентрацию КФ, связанного с наночастицами меди, как в золе Cu-КФ, так и в золе, полученном в растворе смеси полимеров ПВП и КФ. Средний размер наночастиц меди в золе, образованном в растворе двух полимеров при 20°C, практически совпадает с размером частиц в золях Cu-ПВП и Cu-КФ ( $7.2 \pm 0.5$  нм) (рис. 1, гистограмма б).

Экспериментальное определение степени гидролиза лактамных циклов в исследуемых системах сопряжено с рядом трудностей. Наиболее подходящий метод количественной оценки содержания гидролизованных (аминокислотных) звеньев – титрование карбоксильных групп – осложняется наличием в супернатантах растворимых низкомолекулярных продуктов восстановления сульфата меди гидразинбораном (борная кислота, сульфат аммония и гидроксид аммония [8]) и присутствием невосстановленных (или появляющихся при окислении меди) ионов  $\text{Cu}^{2+}$ .

Поэтому даже в отсутствие химической модификации цепей ПВП в свежеприготовленных золях кривые потенциометрического титрования подкисленных до pH 1.5–2.0 супернатантов могут иметь сложный ступенчатый характер (типичные кривые титрования супернатантов приведены на рис. 2). Величины  $pK_a$  для  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (первая ступень диссоциации) и ионов аммония  $\text{NH}_4^+$  близки (9.15 и 9.25 соответственно [12]); эти два основных низкомолекулярных продукта в супернатантах должны титроваться параллельно при pH > 7 и не мешать титрованию карбоксильных групп. Ионы меди в исходных супернатантах с использованным комплексоном не обнаруживаются, следовательно, их концентрация не превышает  $1.3 \times 10^{-4}$  моль/л (1.3% от исходной).

В связи с этим на кривых титрования исходных супернатантов (рис. 2, зависимость 1) в интервале pH 2–12 наблюдаются только два скачка pH, соответствующие нейтрализации добавленной для подкисления HCl и образованию смеси  $\text{NaH}_2\text{BO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Количество щелочи, затраченное на титрование всех низкомолекулярных продуктов, соответствует мольному соотношению  $\text{H}_3\text{BO}_3 : \text{NH}_4^+$  в супернатанте, равному 3 : 4. Учитывая, что исходное мольное соотношение ионов меди и восстановителя составляло 1 : 3, можно представить суммарное уравнение реакции восстановления, состоящей из ряда установленных ранее последовательных стадий [8], в такой форме:



При экспозиции золей содержание ионов меди в супернатантах увеличивается до  $(1.5\text{--}2.0) \times 10^{-3}$  моль/л, pH снижается до 3.8–4.2. Появление в электронных спектрах супернатантов максимума поглощения при частоте  $v = 13100\text{--}13600 \text{ см}^{-1}$  вместо соответствующего свободным акваионам  $\text{Cu}^{2+}$  максимума при  $v = 12000 \text{ см}^{-1}$  указывает на то, что ионы меди связаны в устойчивый комплекс. Положение максимума полосы поглощения этого комплекса совпадает с максимумом поглощения комплекса ионов меди с Тесталоном в кислой среде. Это указывает на подобие их строения и позволяет заключить, что ионы меди связываются в комплекс со звеньями N-алкил- $\gamma$ -аминомас-

ляной кислоты, образующимися при гидролизе лактамных циклов в ПВП.

Для  $\gamma$ -аминомасляной кислоты изоэлектрическая точка наблюдается при рН 7.3, а константы диссоциации  $pK_a$  составляют 3.9 для карбоксиль-

ной группы и 10.6 для протонированной аминогруппы [12, 13]. Поэтому кислотно-основное равновесие в супернатантах, содержащих аминокислотные звенья в полимере, при рН 7.3–3.8 можно представить схемой

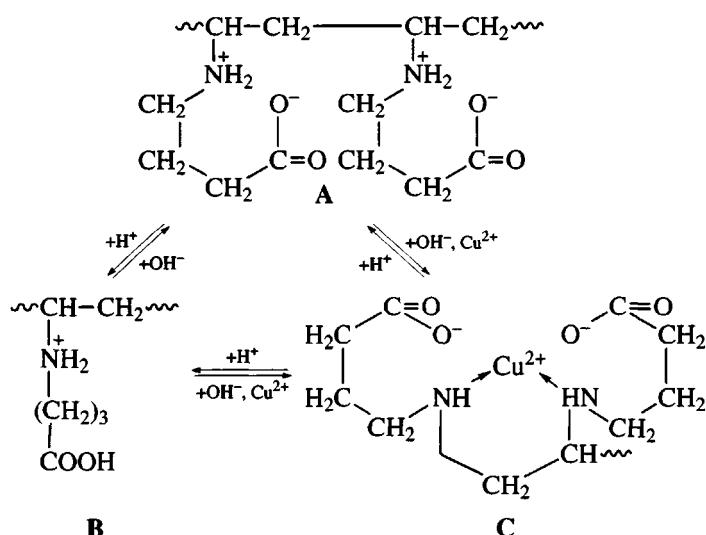


Схема 1

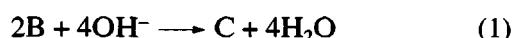
Схема иллюстрирует наличие в исследуемых супернатантах аминокислотных звеньев в трех формах. На ранних стадиях экспозиции (рН 7.0–7.3) присутствует циклическая цвиттер-ионная форма (А), по мере снижения рН и увеличения содержания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  при экспозиции равновесие смещается в сторону форм В и С.

Форма С на схеме 1 соответствует комплексу ионов меди с аминокислотными (АК) звеньями, в котором мольное соотношение  $\text{Cu}^{2+} : \text{AK} = 1 : 2$  и четырехкоординационный центр образуется при замыкании двух семичленных и одного шестичленного цикла. В пользу такого строения свидетельствует тот факт, что этот комплекс так же устойчив к осаждению гидроксида меди вплоть до рН 11.6 при титровании щелочью, как и комплекс ионов меди с Тесталоном состава 1 : 1, а также то, что он поглощает при той же длине волн в видимой области. Высокая устойчивость образующегося комплекса может, в частности, быть причиной постепенного снижения рН супернатантов по мере протекания гидролиза ПВП при некотором возрастании концентрации ионов металла из-за перехода формы А в форму С (схема 1).

Если при титровании в интервале рН 2–7.2 подкисленные супернатанты остаются прозрачными, то их поведение логично считать соответствующим схеме 1 (рис. 2, кривая титрования 2). Если концентрация АК-звеньев в супернатантах оказывается недостаточной для связывания всех ионов меди в комплекс С (например, на поздних стадиях экспозиции из-за заметного окисления металла), то при титровании система мутнеет вблизи рН 6.1–6.2 из-за осаждения гидроксида меди. Вид кривой титрования при этом практически не изменяется (подобен зависимости 2 на рис. 2), однако способы расчета концентрации аминокислотных звеньев в ПВП в этих случаях различаются.

#### Методика расчета концентрации аминокислотных звеньев

Предварительное добавление в супернатант HCl до рН 1.5–2.0 переводит аминокислотные звенья в форму В (схема 1). Первая точка эквивалентности на кривых титрования (рН 4.1, кривая 2 на рис. 2) отвечает нейтрализации избыточной HCl, вторая (рН 5.8) – переходу формы В в форму С по уравнению



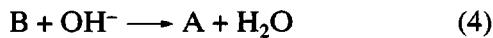
Доказательством этого является тот факт, что добавление рассчитанного объема щелочи

$$V_1 = 4[\text{Cu}^{2+}]V_s/c_{\text{щ}} \quad (2)$$

к системе в первой точке эквивалентности точно соответствует экспериментально наблюдаемому небольшому скачку pH (вторая точка эквивалентности). В выражении (2)  $[\text{Cu}^{2+}]$  – концентрация ионов меди в моль/л, определенная спектроскопически с помощью Тесталона и совпадающая с их общей концентрацией в супернатанте,  $V_s$  – объем пробы супернатанта,  $c_{\text{щ}}$  – нормальная концентрация щелочи. Тогда концентрацию карбоксильных групп в форме С (связанных в комплекс) можно определить по формуле

$$[\text{COOH}]_C = V_1 c_{\text{щ}} / 2V_s \quad (3)$$

Третья точка эквивалентности (pH 7.2, кривая 2 на рис. 2) отвечает переходу формы В (звеньев, не связанных в комплекс С) в цвиттер-ионную форму А по реакции



Поэтому концентрацию карбоксильных групп в форме А можно рассчитать по формуле

$$[\text{COOH}]_A = V_2 c_{\text{щ}} / V_s, \quad (5)$$

где  $V_2 = V_0 - V_1$  – объем щелочи, израсходованный на титрование между второй и третьей точками эквивалентности (pH 5.8–7.2),  $V_0$  – общий объем раствора NaOH, пошедший на титрование в интервале pH 4.1–7.2. Суммируя концентрации, найденные по формулам (3) и (5), определяли общую концентрацию аминокислотных звеньев в супернатанте и конверсию ПВП  $q$  в реакции гидролиза.

В тех случаях, когда супернатанты при титровании начинали мутнеть при pH 6.1–6.2, рассчитывали объем щелочи  $V_3 = 2[\text{Cu}^{2+}]_{aq}V_s/c_{\text{щ}}$ , который расходуется на практически полное связывание свободных акваионов меди в виде гидроксида (в соответствии с произведением растворимости  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  [12] при pH 7.0 остаточная концентрация ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в растворе не превышает  $10^{-5}$  моль/л). Тогда при определении концентрации карбоксильных групп в форме А вместо объема щелочи  $V_2$  в формуле (5) использовали разность объемов ( $V_2 - V_3$ ). Концентрацию не связанных в комплекс ионов меди для расчета  $V_3$  находили по разности их

общей (полученной спектроскопически) концентрации и концентрации формы С (формула (2)).

Ошибка в определении концентрации аминокислотных звеньев составляла  $\pm 10^{-3}$  осново-моль/л ( $\pm 5\%$  конверсии звеньев ПВП).

Электронные микрофотографии золей меди получали на просвечивающем микроскопе (JEM-100B, "Jeol", увеличение  $10^5$ ). Электронные спектры в видимой и УФ-областях регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Германия). Для потенциометрического титрования использовали pH-метр "Mettler Toledo" (Швейцария).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивость металлических золей к агрегации и окислению обеспечивается экранированием наночастиц металла макромолекулами (речь идет о золях, полученных восстановлением ионов металлов в полимерных растворах) [14]. Частицу золя можно представить как комплекс, образованный за счет кооперативных нековалентных взаимодействий макромолекулы (либо нескольких макромолекул) с поверхностью металлической частицы [10, 15]. Возможность получения золя и его стабильность находятся в прямой связи с устойчивостью соответствующего комплекса. В свою очередь устойчивость данного полимер-металлического комплекса зависит от характера дисперсионной среды, температуры, концентрации полимера, а также длины полимерных цепей. При прочих равных условиях устойчивость комплекса быстро растет с увеличением размера металлических наночастиц [16].

Из данных таблицы следует, что высокая степень гидролиза лактамных циклов в ПВП может быть достигнута только при условии устойчивости комплекса этого полимера с медными наночастицами. Зависимость устойчивости комплексов от молекулярной массы ПВП и температуры теоретически и экспериментально исследована в работах [9, 16–18]. Показано, что, если длина цепей полимера меньше некоторой минимальной величины, образование комплекса (и, следовательно, золя) невозможно, причем эта минимальная длина увеличивается с ростом температуры и при 50°C стремится к бесконечности (пределная температура существования комплекса). Из таблицы видно, что аналогичным образом от длины цепей

Влияние молекулярной массы ПВП на характер продуктов восстановления ионов  $\text{Cu}^{2+}$  [9, 17] и предельную степень гидролиза ПВП ( $q_{\max}$ ) при температуре получения продукта

Система, №	$T_{red}, ^\circ\text{C}$	$M \times 10^{-3}$	Характер продукта	$\langle D^2 \rangle^{1/2}, \text{нм}$	$q_{\max}, \%$
1	6	$\leq 1.7$	Осадок Cu	—	0
2		2.1	Неустойчивый золь Cu	5.9 и $\geq 30$	10
3		5.8		5.7 и $\geq 30$	27
4		11.0	Устойчивый золь Cu	5.6	40
5		60		5.6	42
6	30	$\leq 8.0$	Осадок Cu	—	0
7		11.0	Неустойчивый золь Cu	8.7 и $\geq 30$	5
8		20		8.7 и $\geq 30$	20
9		60	Устойчивый золь Cu	8.4	45
10		360		8.6	42
11	$47 \pm 4$	от 1.7 до 360	Осадок Cu	—	0

Примечание.  $\langle D^2 \rangle^{1/2}$  – среднеквадратичный диаметр частиц Cu(0).

зависит сама возможность протекания гидролиза в ПВП.

В опытах, результаты которых представлены в данной таблице, гидролиз проводили при той же температуре, при которой восстанавливали ионы меди в водном растворе ПВП. Устойчивыми считали золи, в которых необратимая агрегация и(или) окисление частиц металла начинается не ранее чем через 5–7 суток. В том случае, когда комплекс неустойчив (при малой длине цепей либо при температуре, близкой к предельной), вместо золя при восстановлении образуется осадок металлической меди, который каталитически неактивен (системы 1, 6, 11). Высокая устойчивость комплекса (большая длина цепей, температура ниже предельной) является причиной образования стабильного золя с малым размером металлических частиц и узким распределением частиц по размерам (рис. 1). Такие золи проявляют наивысшую каталитическую активность (таблица, системы 4, 5, 9, 10). Наконец, образование малоустойчивого золя с широким распределением час-

тиц по размерам и присутствие наряду с малыми (3–15 нм) больших (>30 нм) частиц свидетельствуют о невысокой устойчивости полимер-металлического комплекса. Каталитическая активность таких золей невысока (системы 2, 3, 7, 8).

Приведенные данные еще не доказывают существование прямой связи между состоянием макромолекулы (в комплексе с частицей меди или свободная) и катализом реакции гидролиза полимера, поскольку скорость этой реакции должна падать при переходе от устойчивого золя к неустойчивому и далее к осадку просто из-за уменьшения общей площади поверхности частиц меди при увеличении размера частиц. Из рис. 3 видно, что за одно и то же время конверсия в случае устойчивого золя выше при меньшем размере частиц. Однако, как видно из рис. 4 (зависимости 1, 2), низкомолекулярный ПВП, не способный к образованию комплекса с наночастицами меди, не участвует в реакции гидролиза даже в присутствии таких частиц (в смеси с высокомолекулярным ПВП). В данном опыте (рис. 4, зависимость 2) золь

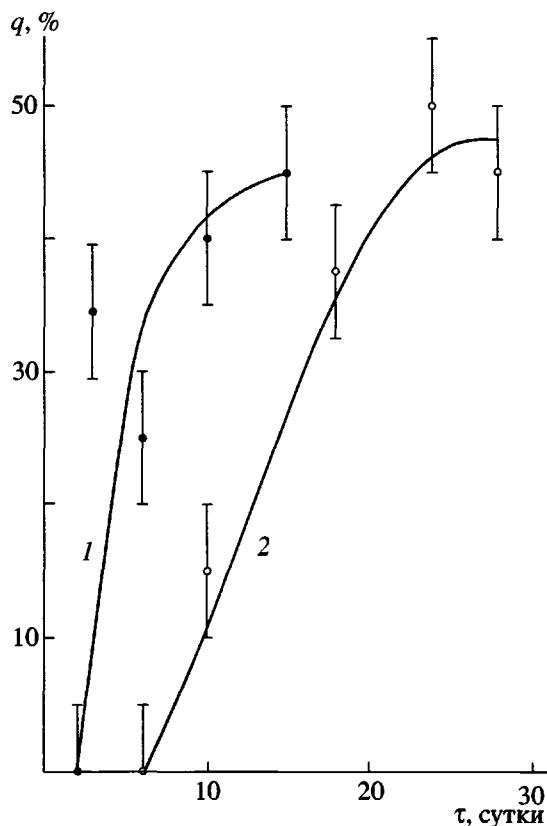


Рис. 3. Изменение во времени конверсии ПВП ( $M = 6 \times 10^4$ ) в реакции гидролиза, протекающей при  $20^\circ\text{C}$  в золях Cu-ПВП со среднеквадратичным диаметром частиц меди  $7.3 \pm 0.5$  нм (1) и  $8.4 \pm 0.5$  нм (2). Температура получения золяй  $20$  (1) и  $30^\circ\text{C}$  (2).

получали в эквимольной смеси низкомолекулярного и высокомолекулярного полимера, и концентрация каждого из них была в 2 раза меньше, чем концентрация высокомолекулярного ПВП в опыте, отвечающем зависимости 1 на рис. 4, соответственно абсолютная предельная концентрация аминокислотных звеньев – в 2 раза ниже, чем в присутствии только высокомолекулярного полимера. Это означает, что макромолекулы, не способные к связыванию в комплекс с частицами меди, не могут служить субстратом (не подвергаются гидролизу).

Если принять предположение, что реакция гидролиза протекает в частицах комплекса, т.е. в макромолекулах (либо их фрагментах), находящихся в контакте с поверхностью медных частиц, то возникает вопрос, каким образом модифицированные в результате реакции цепи оказываются в свободном состоянии в дисперсионной среде (суперна-

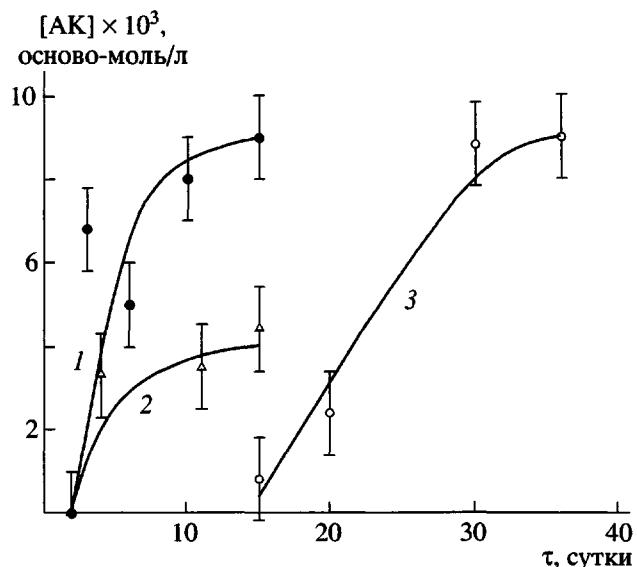


Рис. 4. Динамика накопления АК-звеньев в супернатантах золяй меди, полученных в растворах ( $T_{red} = T_{exp} = 20^\circ\text{C}$ ): 1 – ПВП с  $M = 6 \times 10^4$  (0.02 осново-моль/л); 2 – смеси ПВП с  $M = 6 \times 10^4$  (0.01 осново-моль/л) и ПВП с  $M = 1.7 \times 10^3$  (0.01 осново-моль/л); 3 – смеси ПВП с  $M = 6 \times 10^4$  (0.02 осново-моль/л) и КФ (0.01 осново-моль/л). Среднеквадратичный диаметр частиц металла во всех золях  $7.2 \pm 0.5$  нм.

танте) и достигаются столь высокие конверсии. Напомним, что в исследуемых золях присутствует большой избыток свободных цепей ПВП (в комплекс с наночастицами меди связано лишь 2–4% от общего количества макромолекул). При этом конверсию определяли по содержанию карбоксильных групп в супернатанте, т.е. в макромолекулах, не связанных в комплекс с частицами меди. Естественно полагать, что в подобных случаях общая высокая конверсия может быть достигнута только путем многократного замещения модифицированных полимерных цепей в защитных экранах на поверхности металлических частиц свободными макромолекулами с нулевой либо меньшей степенью модификации. Движущей силой такого замещения может быть ослабление связи макромолекула–частица по мере увеличения содержания гидролизованных звеньев в этой макромолекуле. В работе [16] теоретически показано, что кооперативные взаимодействия макромолекул и наночастиц должны быть высокоизбирательны в отношении строения полимерных цепей (этот вывод позднее был подтвержден экспери-

ментально [19]). Даже ничтожной разницы в строении макромолекул может оказаться достаточно, чтобы замещение одной макромолекулы в полимерном экране на другую стало термодинамически выгодным. При этом чем больше разница в энергии взаимодействия макромолекул разных строения с наночастицей, тем выше степень избирательности и эффективнее замещение “слабого” полимерного партнера (комплексообразователя) на более “сильный”.

Аргументом в пользу такого механизма является наличие периодов индукции на зависимостях конверсии от времени (рис. 3–5), поскольку для замещения требуется накопление некоторого минимального количества модифицированных звеньев в экранирующей частице макромолекуле. В частице металлического золя лишь небольшая доля звеньев полимерной цепи (или цепей, если их больше одной) находится в непосредственном контакте с поверхностью частицы. Поэтому прежде чем макромолекула будет замещена, она должна быть “протащена” фрагмент за фрагментом через точки контакта с частицей. Такое “протаскивание” есть не что иное как замещение связанного с поверхностью модифицированного фрагмента макромолекулы на немодифицированный (либо, при достаточно больших конверсиях, на модифицированный в меньшей степени) в частице золя.

Кроме того, нетрудно оценить, что поскольку изначально концентрация связанных в комплекс с частицами цепей ПВП в 24–48 раз меньше, чем концентрация свободных макромолекул в растворе, даже при 50%-ной конверсии этой доли связанных цепей после их многократного “протаскивания” через контакты с частицами выход их в раствор (замещение экрана) даст только 1–2% общей конверсии ПВП.

При таком механизме чем меньше скорость гидролиза, тем длиннее должен быть период индукции. Именно этот эффект наблюдается при сопоставлении зависимостей конверсии от времени, полученных при разных температурах реакции гидролиза (рис. 5), при уменьшении концентрации наночастиц меди, связанных в комплекс с гидролизующимся ПВП, если часть наночастиц того же размера связана в комплекс с негидролизующимся полимером КФ (зависимость 3 на рис. 4), а также при увеличении размера наночастиц

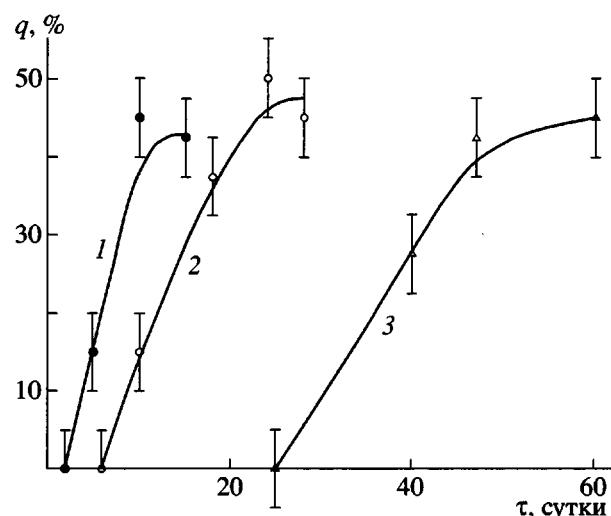


Рис. 5. Изменение во времени конверсии ПВП ( $M = 6 \times 10^4$ ) в реакции гидролиза, протекающей в золях Cu-ПВП при 30 (1), 20 (2) и 6°C (3). Температура получения золей  $T_{red} = 30^\circ\text{C}$ , среднеквадратичный диаметр частиц меди во всех золях  $8.4 \pm 0.5$  нм.

(рис. 3). Предложенный механизм объясняет также независимость предельной степени гидролиза от температуры при одинаковом размере наночастиц (рис. 5) и от общей площади поверхности наночастиц меди в условиях постоянства температуры гидролиза (рис. 3 и зависимости 1, 3 на рис. 4), если общая поверхность частиц достаточно велика (что возможно при существовании устойчивого комплекса макромолекула ПВП–наночастица меди).

Таким образом, возможный механизм обеспечения высокой конверсии в реакции химической модификации макромолекул (в нашем случае – гидролиза ПВП) можно представить как многократное “протаскивание” полимерных цепей через контакты с поверхностью частиц (схема 2а) и замещение более модифицированной связанной цепи на немодифицированную или на менее модифицированную (схема 2б) с последовательным увеличением степени модификации макромолекулы в результате каждого акта “протаскивания” (черными кружками на схеме обозначены гидролизованные звенья ПВП).

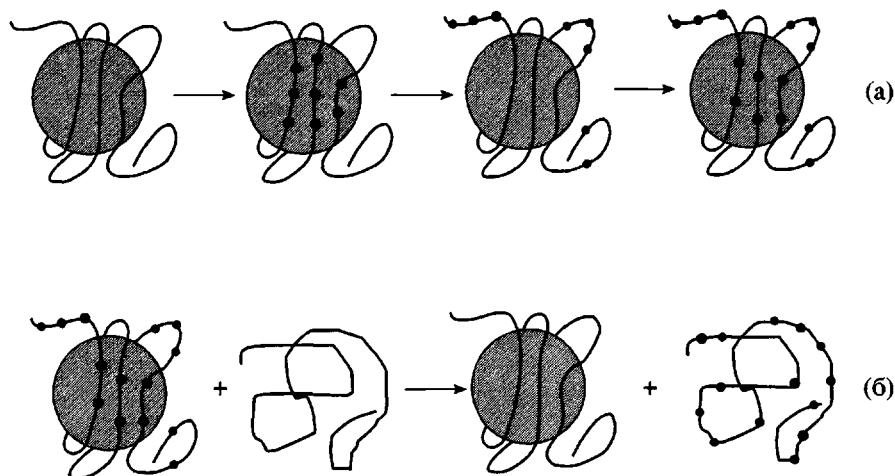


Схема 2

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirai H., Toshima N. Tailored Metal Catalysts/Ed. by Iwasawa Y. Tokyo : D. Reidel Publ. Comp., 1986. P. 87.
2. Hirai H., Yakura N., Seta Y., Hodoshima S. // Reactive and Func. Polymers. 1998. № 37. P. 121.
3. Hirai H., Wakabayashi H., Komiyama M. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1984. № 5. P. 381.
4. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1602.
5. Кириш Ю.Э., Семина Н.В., Януль Н.А., Шаталов Г.В. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 8. С. 1584.
6. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
7. Карапутадзе Т.М., Свергун В.И., Тарабакин С.В., Панов В.П., Кириш Ю.Э. // Хим. фармацевт. журн. 1978. № 10. С. 119.
8. Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
9. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
10. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
11. Hirai H., Yakura N. // Polym. Adv. Technol. 2001. № 12. Р. 724.
12. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. : Химия, 1989.
13. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия. Т. 1. 1988. С. 137.
14. Hirai H., Toshima N. // Polymeric Materials Encyclopedia / Ed. by Salamone J.C. Boca Raton : CRC Press, 1996. V. 2. P. 1310.
15. Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 980.
16. Papisov I.M., Litmanovich A.A. // Colloids and Surfaces. A. 1999. V. 151. P. 399.
17. Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
18. Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 4. С. 670.
19. Литманович О.Е., Богданов А.Г., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 1. С. 100.

## Catalytic Modification of Polymer Chains in Copper Sols Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone)

O. E. Litmanovich, G. V. Marmuzov, E. A. Eliseeva, A. A. Litmanovich,  
A. G. Bogdanov, and I. M. Papisov

*Moscow State Automobile and Road Technical University,  
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

**Abstract**—The hydrolysis of lactam cycles in copper sols stabilized by poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) was studied. The effects of various factors (polymer chain length, temperature, size of copper nanoparticles) on the ultimate conversion of PVP and the yield of amino acid groups in the repeating units of the polymer as a function of time were examined. A mechanism for the consecutive pulling of polymer chains modified through contacts with the surface of copper nanoparticles was advanced. This mechanism accounts for a high yield of amino acid units on condition that a great excess of free chains of a shielding polymer occurs in the dispersion medium. A technique for measuring conversion in the systems under examination was developed.