

УДК 541(64+49)

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ – ДИПИРИДИЛОВ НА СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ИХ ОСНОВЕ¹

© 2004 г. О. В. Каргина, О. П. Комарова, Г. Н. Бондаренко

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчева

Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 17.12.2003 г.

Принята в печать 12.05.2004 г.

Исследовано влияние изомерии низкомолекулярных оснований 4,4'-дипиридила и 2,2'-дипиридила на свойства полученных на их основе трехкомпонентных интерполимерных комплексов. Поликомплексы, полученные с использованием двух разных изомеров дипиридила, отличаются друг от друга по составу, структуре, по областям pH, в которых они существуют в не растворимой в воде форме и т. д. Поликомплекс с 4,4'-дипиридилом является более устойчивым, чем комплекс с 2,2'-дипиридилом, т. е. изомерия основания существенно влияет на свойства трехкомпонентных интерполимерных комплексов.

Трехкомпонентные ИПК – это соединения, в образовании которых участвуют две разные по силе поликислоты и низкомолекулярное органическое основание [1]. Одним из немногочисленных изученных ранее трехкомпонентных ИПК является комплекс на основе поликарболовой кислоты (ПАК), полифосфата натрия (ПФ) и 4,4'-дипиридила (4-ДП) [2]. В настоящей работе приведены результаты исследования трехкомпонентных ИПК на основе ПАК, ПФ и 2,2'-дипиридила (2-ДП). Сопоставление полученных данных позволяет сделать заключение о влиянии изомерии низкомолекулярного основания на свойства образующихся трехкомпонентных ИПК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПФ синтезировали путем поликонденсации дигидрофосфата натрия в расплаве при 800°C в течение 20 ч. Вязкость измеряли в 0.035 M водном растворе бромистого натрия. ММ, рассчитанная по формуле $[\eta] = 1.76 \times 10^{-5}M$ [3], составила 2.3×10^4 .

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32888).

E-mail: tips@ips.ac.ru (Каргина Ольга Валентиновна).

ПАК получали полимеризацией акриловой кислоты в диоксане при 60°C в присутствии инициатора – пероксида бензоила. ММ поликислоты определяли вискозиметрически в 0.5 N растворе NaCl. ММ, рассчитанная по формуле $[\eta] = 2.9 \times 10^{-4}M^{0.5}$ [4], равна 2.8×10^5 .

4-ДП фирмы “Chemapol” (Pragha) и 2-ДП фирмы “Reanal” (Budapest) использовали без дополнительной очистки.

Состав трехкомпонентных ИПК рассчитывали, базируясь на данных элементного анализа поликомплексов, высущенных в вакууме при комнатной температуре. Содержание углерода, водорода и азота определяли на C-, H-, N-анализаторе EA1108-Elemental Analyzer фирмы “Carlo Erba Instruments”. Содержание фосфата в поликомплексах устанавливали калориметрически по продуктам сгорания образцов.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “Specord M-82”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде чем делать какие-либо заключения о свойствах трехкомпонентных ИПК на основе 2-ДП, необходимо доказать, что взаимодействие

ПАК, ПФ и 2-ДП в кислой области pH приводит к образованию трехкомпонентного комплекса, а не смеси солей 2-ДП с ПАК и ПФ, которые так же, как и трехкомпонентные ИПК, могут осаждаться в той же области pH. Было установлено, что соль 2-ДП с ПФ растворима во всем интервале pH и потому осаждающимся продуктом быть не может. Область pH, в которой осаждается соль 2-ДП с ПАК, ограничена величинами pH 1.86–5.5. Значит, при pH 1.5 ни одна из солей осаждаться не будет. Вместе с тем слияние водных растворов ПАК, ПФ и 2-ДП при pH 1.5 приводит к образованию осадка, который не может быть ничем иным, как трехкомпонентным комплексом.

Область pH, в которой существует не растворимый в воде комплекс ПАК–2-ДП–ПФ, лежит в интервале 0.1–3.75. Трехкомпонентный ИПК с 2-ДП оказался единственным среди трехкомпонентных комплексов, устойчивых в столь кислой среде. Обычно такую устойчивость проявляют лишь полизлектролитные комплексы, образованные двумя противоположно заряженными полизлектролитами [5–7]. Область pH, в которой комплекс с 2-ДП не растворяется в воде, отлична от области pH 1.15–4.9, в которой не растворяется комплекс на основе 4-ДП. Иными словами, характер связей между катионами 2-ДПН⁺ и 4-ДПН⁺ и поликислотами в трехкомпонентном ИПК оказывается существенно различным для трехкомпонентных комплексов с 2-ДП и 4-ДП.

Составы комплексов на основе 4-ДП и 2-ДП также существенно отличаются друг от друга. Если при исходном мольном соотношении ПАК : ДП : ПФ = 1 : 1 : 1 в случае 4-ДП компоненты трехкомпонентного ИПК входят в комплекс в соотношении 2.5 : 1 : 2.0, то в случае 2-ДП соотношение компонентов в комплексе равно 5 : 1 : 4. Вероятно, это связано с тем количеством звеньев поликислот, с которым оказываются связанными адсорбированные на них молекулы 4-ДП и 2-ДП. Последнее, в свою очередь, вероятно, определяется соотношением геометрических параметров молекул 2-ДП и 4-ДП и звеньев поликислот, а также расположением атомов азота в молекулах 2-ДП и 4-ДП.

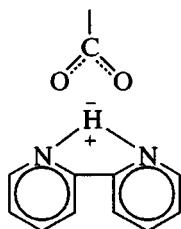
Помимо сказанного, комплексы на основе 2-ДП и 4-ДП имеют различные концентрационные границы. Концентрационная граница – величина, характерная лишь для трехкомпонентных

ИПК. Все они образуются с очень высокой скоростью – непосредственно в момент слияния реакционных растворов. При разбавлении исходных растворов скорость осаждения комплекса не снижается, но при достижении достаточно низкой концентрации реагентов реакция образования трехкомпонентных ИПК скачкообразно прекращается. Концентрации реагентов, при которых это происходит, и называют концентрационной границей. Она является мерой устойчивости комплексов и также оказывается различной для комплексов с 4-ДП и 2-ДП. Так, концентрационная граница при pH 2 и соотношении компонентов ПАК : ДП : ПФ = 1 : 1 : 1 для комплексов с 4-ДП составляет 0.005 моль/л для каждого из компонентов, а для комплексов с 2-ДП – 0.0175 моль/л. Иными словами, для образования комплекса с 2-ДП при pH 2 требуется значительно более высокая локальная концентрация ионов 2-ДПН⁺ вблизи цепей поликислот, чем в случае комплекса с 4-ДП.

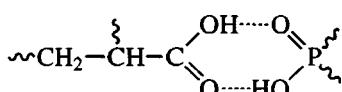
Различным образом ведут себя трехкомпонентные ИПК с 2-ДП и 4-ДП и в растворах низкомолекулярной соли – NaCl. При pH 2 и соотношении компонентов ПАК : ДП : ПФ = 1 : 1 : 1 поликомплекс с 2-ДП образуется в водных растворах, в которых концентрация NaCl не превышает 0.75 моль/л, при более высоких концентрациях NaCl комплекс не образуется. Это, вероятно, связано с конкуренцией ионов натрия с ионами 2-ДПН⁺, адсорбированными на цепях поликислот. Снижение доли адсорбированного 2-ДПН⁺ до некоторой определенной величины приводит, по-видимому, к невозможности образования поликомплекса. В случае трехкомпонентного ИПК с 4-ДП комплекс образуется вплоть до концентрации NaCl в растворе, равной 1 моль/л. Это может свидетельствовать о более прочной связи ионов 4-ДПН⁺, чем ионов 2-ДПН⁺, с поликислотными компонентами комплекса.

Были проведены сравнительные ИК-спектроскопические исследования комплексов на основе 2-ДП и 4-ДП. В ИК-спектре комплекса ПАК–2-ДП–ПФ обнаруживается полоса 1717 см⁻¹, а также плеcho при 1740 см⁻¹. Эти данные можно объяснить образованием водородных связей между недиссоциированной кислотной группой ПАК и 2-ДП. Полоса 1681 см⁻¹ может быть отнесена к агрегатам такого типа, где карбоксильная группа ПАК владеет протоном совместно с 2-ДП.

В спектре комплекса ПАК-2-ДП-ПФ появляется полоса при 1531 cm^{-1} , которую можно отнести к структуре типа



Наблюдается также интенсивная полоса при 1707 cm^{-1} , которая скорее всего принадлежит ассоциатам недиссоциированных карбоксильных групп ПАК с кислой формой ПФ:



В спектре комплекса на основе 2-ДП имеются также две широкие, сильно расщепленные полосы в области $980\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, относящиеся к фосфат-анионам, и интенсивные полосы при 1275 и 865 cm^{-1} , которые указывают на наличие недиссоциированных кислых фосфатных групп в составе ПФ. В работе [2] на основе ИК-спектроскопических данных было показано, что 4-ДПН⁺ помимо ионных связей с ПФ образует с карбоксильными группами ПАК агрегаты, где они совместно владеют протонами 4-ДПН⁺. Кроме того, было показано, что между функциональными группами ПАК и ПФ существуют водородные связи, подобные тем, которые обнаруживаются в комплексе с 2-ДП. Таким образом, наблюдается однотипный характер связи между компонентами в комплексе с 2-ДП и 4-ДП, хотя это еще ни в коей мере нельзя

считать доказательством их одинакового строения.

Исследовалась структура соли 2-ДП с ПАК и трехкомпонентного ИПК с 2-ДП. Было установлено, что оба вещества являются аморфными. Здесь также обнаруживается значительное различие комплексов с 2-ДП и 4-ДП. Комплекс с 4-ДП – высокоупорядоченное соединение [2] в отличие от комплекса с 2-ДП.

Таким образом, на основании приведенных данных можно заключить, что изомерия таких низкомолекулярных органических оснований, как 2-ДП и 4-ДП, образующих трехкомпонентные ИПК с поликислотами, существенно влияет на свойства поликомплексов, что связано с различным взаимным расположением атомов азота в низкомолекулярных основаниях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каргина О.В., Праздничная О.В. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 4. С. 212.
2. Каргина О.В., Комарова О.П., Бондаренко Г.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2002. Т. 44. № 12. С. 2232.
3. Гвоздецкий А.Н., Ким В.О., Сметанюк В.И., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 11. С. 2409.
4. Кабанов В.А., Каргина О.В., Ульянова М.В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 5. С. 1038.
5. Michaels A.S., Miekka R.G. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 10. P. 1765.
6. Kabanov V.A. // Pure Appl. Chem. 1973. V. 8. № 1. P. 121.
7. Зезин А.Б. // Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. Гл. 7. С. 63.

Properties of Three-Component Interpolymer Complexes: Effect of Isomerism of Dipyridyls Used as Low-Molecular-Mass Organic Bases

O. V. Kargina, O. P. Komarova, and G. N. Bondarenko

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—The effect of isomerism of low-molecular-mass organic bases, 4,4'-dipyridyl and 2,2'-dipyridyl, on properties of the related three-component interpolymer complexes was studied. Polycomplexes prepared using these two dipyridyl isomers differ in composition, structure, and pH range in which they exist in a form insoluble in water. A 4,4'-dipyridyl-based polycomplex shows a higher stability than that based on 2,2'-dipyridyl; that is, the base isomerism significantly affects the behavior of three-component interpolymer complexes.