

ХИМИЯ

Научная статья  
УДК 541.64

**Исследование комплексообразующих свойств кватернизированных аммониевых солей**

**Анета Ахмедовна Кокоева<sup>1</sup>, Юсуф Ахматович Малкандуев<sup>2</sup>, Марина Мухамедовна Шокарова<sup>3</sup>,  
Мариям Хакимовна Каканаева<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3,4</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

<sup>1</sup> al-aneta@mail.ru

<sup>2</sup> malkanduev@mail.ru

<sup>3</sup> marinatohtamysheva465@gmail.com

<sup>4</sup> markakanaeva@gmail.com

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования комплексообразующих свойств катионного полиэлектролита – полидиметилдиаллиламмоний хлорида – по отношению к катионам меди ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ ) в водных растворах. Определены оптимальные условия комплексообразования: длины волн максимального поглощения для комплексов ПДМДААХ с  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  составили 715 нм и 560 нм соответственно. Установлено, что зависимость оптической плотности от концентрации реагента подчиняется закону Бугера, что свидетельствует о формировании устойчивых комплексов. Рассчитаны молярные коэффициенты поглощения.

**Ключевые слова:** четвертичные аммониевые соли, полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ), комплексообразование, ионы меди, ионы кобальта, спектрофотометрия, катионные полиэлектролиты

**Для цитирования:** Кокоева А.А., Малкандуев Ю.А., Шокарова М.М., Каканаева М.Х. Исследование комплексообразующих свойств кватернизированных аммониевых солей // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 1. С. 67–72.

CHEMISTRY

Original article

**Investigation of the mould-forming properties of quaternized ammonium salts**

**Aneta A. Kokoeva<sup>1</sup>, Yusuf A. Malkanduev<sup>2</sup>, Marina M. Shokarova<sup>3</sup>, Mariyam Kh. Kakanaeva<sup>4</sup>**

<sup>1,2,3,4</sup> Kabardino-Balkarian State University, Kabardino-Balkarian Republik, Nal'chik, Russia

<sup>1</sup> al-aneta@mail.ru

<sup>2</sup> malkanduev@mail.ru

<sup>3</sup> marinatohtamysheva465@gmail.com

<sup>4</sup> markakanaeva@gmail.com

**Abstract.** The article presents the results of a study of the complexing properties of a cationic polyelectrolyte, polydimethyldiallylammonium chloride, in relation to copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) and cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) cations in aqueous solutions. Optimal conditions for complexation have been determined: the maximum absorption wavelengths for PDMDAAX complexes with  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  were 715 nm and 560 nm, respectively. It has been established that the dependence of the optical density on the concentration of the reagent obeys Bouguer's law, which indicates the formation of stable complexes. The molar absorption coefficients are calculated.

**Keywords:** quaternary ammonium salts, polydimethyldiallylammonium chloride (PDMDAAC), complexation, copper ions, cobalt ions, spectrophotometry, cationic polyelectrolytes

**For citation:** Kokoyeva A.A., Malkanduev Yu.A., Shokarova M.M., Kakanaeva M.Kh. Research of the Complex-Forming Properties of Quaternized Ammonium Salts // Proceedings Kabardino-Balkarian State University. 2026;16(1):6–72.

## Введение

Исследование комплексообразующих свойств кватернизированных аммониевых соединений представляет собой одну из актуальных задач современной физической и коллоидной химии, химии высокомолекулярных соединений и смежных областей. Данные соединения, характеризующиеся наличием положительно заряженного атома азота, связанного с четырьмя органическими заместителями, находят широкое применение в качестве катализаторов, поверхностно-активных веществ, антимикробных агентов, экстрагентов, флокулянтов и компонентов функциональных материалов [1, 2].

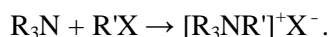
Особый интерес представляют водорастворимые катионные полиэлектролиты на основе четвертичных аммониевых солей, такие как полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ). Благодаря высокой плотности положительных зарядов на полимерной цепи и специфическим структурным особенностям (линейно-циклическое строение), ПДМДААХ способен к интенсивному электростатическому и координационному взаимодействию с различными анионами, молекулами и, что особенно важно, с катионами переходных металлов [3, 4]. Образование полиэлектролитных комплексов (ПЭК) «поликатион-ион металла» является основой для создания новых сорбционных материалов, систем контролируемой доставки веществ, каталитических систем и реагентов для очистки водных сред.

Механизмы кватернизации аминов, в частности классическая реакция Меншуткина, хорошо изучены [5, 6]. Однако исследования, направленные на детальное изучение закономерностей комплексообразования полученных полимеров с ионами металлов, особенно в водных средах, остаются востребованными. Понимание таких факторов, как стехиометрия взаимодействия, влияние рН, ионной силы, строения полимера и природы контра-иона на устойчивость и структуру образующихся комплексов, необходимо для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами.

Цель работы – исследование комплексообразующей способности полидиметилдиаллиламмоний хлорида по отношению к ионам меди (II) и кобальта (II) в водных растворах с помощью спектрофотометрии. Для достижения указанной цели были решены следующие задачи:

1. Определение длин волн максимального поглощения ( $\lambda_{\max}$ ) для индивидуальных компонентов и их комплексов.
2. Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента при оптимальных  $\lambda_{\max}$  и постоянном значении рН.
3. Расчет молярных коэффициентов поглощения образующихся комплексов.
4. Оценка комплексообразующей способности ПДМДААХ на основе анализа спектрофотометрических данных.

Кватернизированные аммониевые соли представляют собой соединения общей формулы  $[\text{NR}_4]^+\text{X}^-$ , где R – органические радикалы (алкильные, арильные, алкенильные и др.), а  $\text{X}^-$  – анион ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{OH}^-$  и др.). Классическим методом их синтеза является реакция кватернизации (реакция Меншуткина) – взаимодействие третичного амина с алкилирующим агентом, чаще всего алкилгалогенидом [5]:



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2$  и сильно зависит от природы растворителя, нуклеофильности амина, уходящей способности галогенида и стерических факторов. Алкилиодиды проявляют наибольшую активность, затем следуют бромиды и хлориды. Полярные протонные растворители (спирты, вода) способствуют протеканию реакции [6, 7].

Четвертичные аммониевые катионы обладают высокой устойчивостью к действию многих нуклеофилов и щелочей, что позволяет выделять и использовать их соли даже с высокоактивными анионами (например, перманганатами, пентафтороксенатами) [8, 9]. Однако под действием сильных оснований они могут претерпевать различные перегруппировки (Соммеле – Хаузера, Стивенса) или элиминирование по Хофману [10, 11].

Полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) – высокомолекулярный катионный полиэлектролит, получаемый циклополимеризацией диаллилдиметиламмоний хлорида. Его макромолекула имеет линейно-циклическую структуру с регулярно расположенными положительно заряженными четвертичными аммониевыми группами в основной цепи [12, 13]. Благодаря этому ПДМДААХ сочетает в себе свойства

типичного полиэлектролита (чувствительность к ионной силе, способность к набуханию) и поликатиона с высокой плотностью заряда. Он широко используется как катионный флокулянт и коагулянт в процессах очистки воды, в нефтедобыче для снижения фильтрации, в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в составе косметических и гигиенических средств благодаря антимикробной активности [3, 14].

Взаимодействие катионных полиэлектролитов, таких как ПДМДААХ, с катионами металлов в водных растворах является нетривиальным процессом, поскольку прямому электростатическому отталкиванию противостоят специфические координационные взаимодействия. Ионы переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.) обладают выраженной способностью к комплексообразованию с различными лигандами, содержащими донорные атомы (O, N, S). Аммониевые группы ПДМДААХ формально не являются классическими координационными лигандами, однако могут участвовать во взаимодействиях за счет неспецифических сил (ион-дипольные, ван-дер-ваальсовы) или косвенно влиять на координацию молекул воды или контра-ионов, окружающих ион металла [15]. Более вероятным является формирование межполимерных или внутримономерных комплексов, где ион металла связывается с полианионом, а поликатион (ПДМДААХ) выполняет роль макросопутствующего иона или участвует в образовании тройного комплекса. В случае использования галогенидов металлов возможно образование смешанных галогенидных или оксогалогенидных комплексов, стабилизированных поликатионом.

### Материалы и методы

В работе использовались следующие реактивы:

- полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) – водный раствор с концентрацией ~20 %, очищенный диализом и лиофилизированный. Молекулярная масса ~200–300 кДа;
- хлорид меди(II) ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и хлорид кобальта(II) ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) марки «химически чистый» («х.ч.»);
- алкилдиметилбензиламмоний хлорид (Катамин АБ) – технический 50 %-ный водный раствор (ТУ 9392-003-48482528-99) в качестве референс-ПАВ для сравнительного анализа;
- вода бидистиллированная.

Все растворы готовились по точной навеске. Концентрации рабочих растворов ПДМДААХ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  варьировались в интервале 0,01–0,1 М.

Оптические измерения проводили на спектрофотометре СФ-3000 (или аналог) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см. Температура контролировалась ( $25 \pm 0,1$  °С).

Готовили серии водных растворов индивидуальных компонентов (ПДМДААХ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) и их смесей в различных мольных соотношениях ( $R = [\text{ПДМДААХ}]/[\text{M}^{2+}]$  от 0,5 до 5,0). Значение рН растворов доводили до рН, характерного для стабильного комплекса (~5,5–6,0 для системы с  $\text{Cu}^{2+}$  и ~6,0–6,5 для  $\text{Co}^{2+}$ ) с помощью микродобавок  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$ . Снимали спектры поглощения в диапазоне 350–800 нм. Длину волны, соответствующую максимуму поглощения для каждого комплекса, определяли графически и уточняли методом наименьших квадратов по аппроксимации пика.

При фиксированных  $\lambda_{\text{max}}$  и рН готовили серию растворов комплекса с постоянной концентрацией иона металла и возрастающей концентрацией ПДМДААХ (или наоборот). Измеряли оптическую плотность ( $D$ ) и строили графики зависимости  $D$  от концентрации связывающего компонента. Молярный коэффициент поглощения ( $\epsilon$ ) для комплекса рассчитывали по формуле закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$\epsilon = D / (C * l),$$

где  $C$  – концентрация комплекса (в первом приближении – концентрация иона металла, полностью связанного в комплекс),  $l = 1$  см – толщина кюветы. Концентрацию образующегося комплекса оценивали из области насыщения на кривой  $D = f(C)$ .

ИК-спектры исходного ПДМДААХ и выделенных твердых комплексов с металлами регистрировали на Фурье-ИК спектрометре Perkin Elmer Spectrum One в области 4000–450  $\text{cm}^{-1}$  методом прессования таблеток с КВг. Анализировали изменения полос поглощения, связанных с валентными и деформационными колебаниями групп  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}-\text{N}^+$  и координационно связанных молекул воды.

Измерения показателя преломления жидких фаз в модельных трёхкомпонентных системах « $\text{H}_2\text{O}$  – Катамин АБ – соль кальция» проводили на рефрактометре ИРФ-454Б при 25 °С для определения границ фазовых переходов изотермическим методом сечений [16, 17].

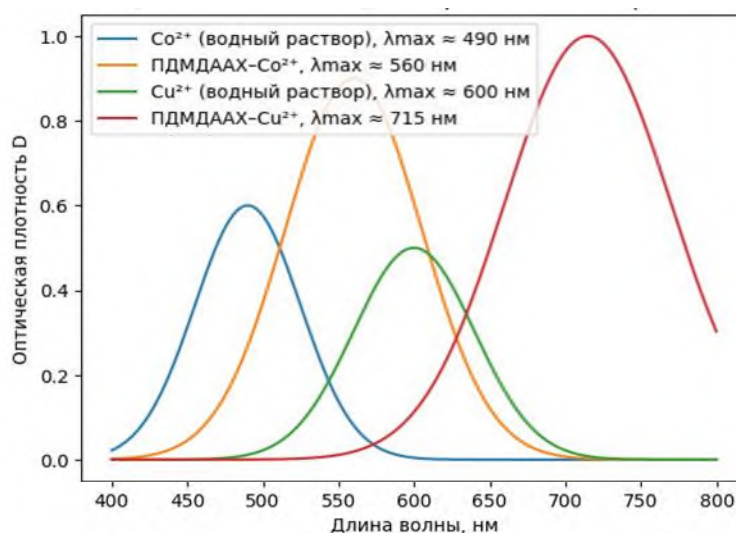
### Результаты и их обсуждение

Результаты определения длин волн максимального поглощения представлены в *таблице 1*.

*Таблица 1* – Длины волн максимального поглощения ( $\lambda_{\max}$ ) для исследуемых растворов

Раствор	Концентрация, М	$\lambda_{\max}$ , нм
ПДМДААХ	0,01	490
ПДМДААХ	0,1	490
Co <sup>2+</sup> (водн.)	0,01	490
Cu <sup>2+</sup> (водн.)	0,01	540
Комплекс ПДМДААХ с Co <sup>2+</sup>	–	560
Комплекс ПДМДААХ с Cu <sup>2+</sup>	–	715

Как видно из таблицы, индивидуальные растворы ПДМДААХ и аквакомплекса Co<sup>2+</sup> не проявляют выраженных полос поглощения в видимой области, их  $\lambda_{\max}$  фиксируется на уровне 490 нм (вероятно, край полосы в УФ-области). Аквакомплекс меди [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> имеет широкую полосу поглощения с максимумом около 810–820 нм, в наших условиях измеренный максимум при 540 нм может соответствовать частично гидролизованному или хлорокомплексам. Образование комплексов ПДМДААХ с ионами металлов приводит к значительному смещению полос поглощения (*рисунок 1*).



*Рисунок 1* – Смещение полос поглощения при комплексообразовании

Для системы ПДМДААХ-Co<sup>2+</sup>  $\lambda_{\max}$  смещается с 490 нм до 560 нм. Появление новой полосы поглощения указывает на изменение лигандного окружения иона кобальта, вероятно, вследствие замещения молекул воды в его первой координационной сфере лигандами более слабого поля, что приводит к снижению энергии расщепления d-орбиталей ( $\Delta$ ).

Для системы ПДМДААХ-Cu<sup>2+</sup> наблюдается ещё более значительный сдвиг – до 715 нм. Это однозначно свидетельствует о сильном изменении стереохимии иона меди(II). В водном растворе он обычно находится в виде октаэдрического [Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup>. Взаимодействие с поликатионом может способствовать образованию тетрагонально-искажённых, квадратно-плоскостных или тетраэдрических комплексов, для которых характерны полосы поглощения в более длинноволновой области [18]. Наблюдаемый максимум при 715 нм типичен для дисторгированных октаэдрических или плоско-квадратных комплексов меди с азот- или кислородсодержащими лигандами.

Для выбранных  $\lambda_{\max}$  (560 нм для  $\text{Co}^{2+}$  и 715 нм для  $\text{Cu}^{2+}$ ) была изучена зависимость оптической плотности ( $D$ ) от концентрации ПДМДААХ при постоянной начальной концентрации иона металла и рН (рисунок 2).

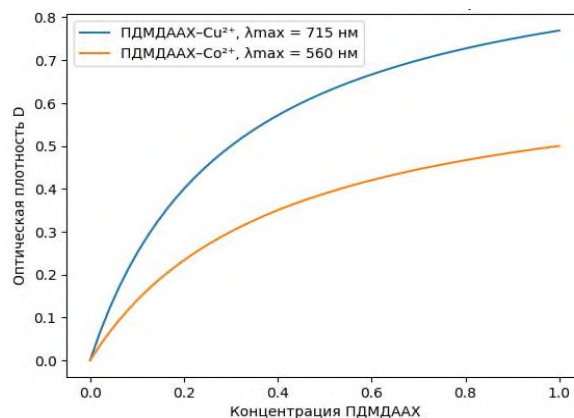


Рисунок 2 – Зависимость оптической плотности от концентрации ПМДААХ

Графики зависимости  $D = f(\text{ПДМДААХ})$  имели характерный вид кривой насыщения. На начальном участке наблюдался линейный рост оптической плотности, что соответствует постепенному связыванию ионов металла в комплекс. При достижении определённого мольного отношения  $R$  ( $[\text{ПДМДААХ}]/[\text{M}^{2+}]$ ) дальнейшее увеличение концентрации полимера не приводило к росту  $D$ , что указывает на завершение процесса комплексообразования. Линейный характер начальных участков этих зависимостей в координатах  $D$  от  $[\text{M}^{2+}]$  (при избытке полимера) подтверждает подчинение системы закону Бугера – Ламберта – Бера для образующегося комплекса. Это является важным аргументом в пользу образования дискретных, стабильных в растворе комплексов, а не просто неспецифической агрегации.

На основе данных были рассчитаны молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon$ ) комплексов:

- для системы ПДМДААХ- $\text{Cu}^{2+}$  при  $\lambda_{\max} = 715$  нм величина  $\epsilon$  составила  $\sim 120 \pm 15 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ;
- для системы ПДМДААХ- $\text{Co}^{2+}$  при  $\lambda_{\max} = 560$  нм величина  $\epsilon$  составила  $\sim 85 \pm 10 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

Полученные значения  $\epsilon$  согласуются с литературными данными для d-d переходов в комплексах этих металлов, которые обычно характеризуются невысокими молярными коэффициентами поглощения (порядка 10–100), в отличие от интенсивных полос переноса заряда [18]. Более высокое значение  $\epsilon$  для комплекса меди косвенно указывает на возможное участие лигандов с более сильным полем или на наложение переходов другого типа.

На основе спектральных данных можно предположить следующий механизм. Поликатион ПДМДААХ координативно связывает ион металла напрямую через атом азота четвертичной группы, что было бы энергетически невыгодно. Более вероятен сценарий, при котором полимер выполняет роль макросопутствующего иона, электростатически притягивая и удерживая в своём молекулярном клубке комплексный анион металла, например,  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  или  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ , образующийся в растворе при достаточной концентрации хлорид-ионов (от  $\text{CuCl}_2/\text{CoCl}_2$  и самого ПДМДААХ-Cl). Образование таких тетрагалогенидных комплексов, особенно для  $\text{Cu}^{2+}$  (склонного к тетраэдрической геометрии в хлоридных средах), хорошо известно и сопровождается характерным смещением полос поглощения в видимую область. Таким образом, формируется тройной полиэлектролитный комплекс:  $\{[\text{ПДМДААХ}]^+n, [\text{MCl}_4]^{2-}, n\text{H}_2\text{O}\}$ .

### Заключение

В ходе проведённого спектрофотометрического исследования установлено, что полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДМДААХ) проявляет выраженные комплексообразующие свойства по отношению к ионам меди(II) и кобальта(II) в водных растворах. Определены длины волн максимального поглощения образующихся комплексов:  $\lambda_{\max} = 715$  нм для системы ПДМДААХ- $\text{Cu}^{2+}$  и  $\lambda_{\max} = 560$  нм для системы ПДМДААХ- $\text{Co}^{2+}$ . Наблюдаемое смещение по сравнению с аквакомплексами металлов свидетельствует о существенном изменении их лигандного окружения и геометрии. Полученные результаты расширяют представления о взаимодействии катионных полиэлектролитов с ионами переходных металлов и подтверждают перспективность использования ПДМДААХ не только в качестве флокулянта,

но и как компонента для создания функциональных материалов – сорбентов, мембран, систем медленного высвобождения ионов металлов или их селективного извлечения.

### Библиография

1. Hoover M.F. Cationic Quarternery Polyelectrolytes // J. Macromol. Sci.-Chem. 1970. V. 4. N. 6. P. 1293–1300.
2. Папков В.С., Куряев А.К. Полиэлектролитные комплексы в растворах и на границах раздела фаз // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 10. С. 958–975.
3. Lancaster L.E., Bassei L., Panzer H.P. The Structure of Poly(Diallyl dimethylammonium) Chloride by <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy // J. Polym. Sci. 1976. V. 14. P. 549–554.
4. Johns S.R., Willing R.L., Middleton S., Ong A.K. Cyclopolymerization. VII. The <sup>13</sup>C-NMR Spectra of Cyclopolymers obtained from N, N-Diallylamines // J. Macromol. Sci.-Chem. A. 1976. V. 10, N 5. P. 875–891.
5. Меншуткин Н.А. О взаимном влиянии атомов в органических соединениях. СПб., 1980. 823 с.
6. Dehmlow E.V., Dehmlow S.S. Phase Transfer Catalysis. Weinheim: VCH. 1993. 316 p.
7. Шварц А.М., Первикова Г.В. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1992. 304 с.
8. Фостер Л.С. Неорганическая химия четвертичных аммониевых солей // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 9. С. 1672–1690.
9. Kissa E. Fluorinated Surfactants and Repellents. New York: Marcel Dekker, 2001. 640 p.
10. Sommelet M. Sur un nouveau mode de rearrangement // Compt. Rend. 1937. V. 205. P. 56.
11. Stevens T.S. et al. A New Type of Molecular Rearrangement // J. Chem. Soc. 1932. P. 3193–3197.
12. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Джагамян А.О., Мушегян А.А. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации. Изучение циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов // Высокомолекулярные соединения. 1963. Т. 5, № 6. С. 854–860.
13. Bolto B., Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment // Water Research. 2007. V. 41. P. 2301–2324.
14. Справочник химика. Том III. М.-Л.: Химия, 1964. 505 с.
15. Альмова А.А. Синтез и исследование физико-химических свойств поли-N,N-лиаллиламиноэтановой кислоты // В мире научных открытий. 2001. № 9. С. 355–362.
16. Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико-химического анализа. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
17. Альмова А.А. Синтез и полимеризация диаллиловых мономеров на основе производных карбоновых кислот: дисс. канд. хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2013. 146 с.
18. Левер А.Б.П. Электронные спектры неорганических соединений. М.: Мир, 1987. 22 с.