

А. И. КОКОРИН, Н. А. ВЕНГЕРОВА, Ю. Э. КИРШ, К. И. ЗАМАРАЕВ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Э.П.Р. СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Cu(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА

(Представлено академиком Б. А. Долгополом 21 VI 1971)

Медьсодержащие частично N-алкилированные поли-4-винилпиридины (ПВП) являются катализаторами реакции окисления аскорбиновой кислоты в растворах (^{1, 2}). Необходимым этапом в исследовании природы каталитической активности этих соединений представляется изучение структуры комплексов, образующихся при взаимодействии меди с полимерами. Задачей настоящей работы было изучение методом э.п.р. состава и строения комплексов меди с ПВП.

Получение ПВП, его фракционирование и определение молекулярного веса описано в (^{3, 4}). Синтез производных ПВП осуществляли алкилированием его фракций галоидными соединениями. Реакцию ПВП (степень полимеризации $\bar{P} = 410$) с этилбромидом (ПВП — Э), ПВП ($\bar{P} = 440$) с этиленбромгидрином (ПВП — ЭГ), ПВП ($\bar{P} = 570$) с α -бромизовалериановой кислотой (ПВП — ИВК) проводили с двукратным молярным избытком галоидалкила при вакуумировании реакционной смеси, температуре 50—60° в течение 2—100 час. В качестве растворителя использовали смесь нитрометана и абсолютного этанола состава 1:1 по объему. Реакцию ПВП ($\bar{P} = 750$) с бромуксусной кислотой (ПВП — УК) и ПВП ($\bar{P} = 600$) с бромянтарной кислотой (ПВП — ЯК) проводили в смеси вода — метанол (2:1) при 30° С в аргоне. Долю пиридиновых звеньев (β), вступивших в реакцию, определяли в конечном продукте по содержащую брома (⁵).

Для приготовления растворов медьсодержащих полимеров применяли хорошо стеклующуюся 50% смесь метанола с водой. В ряде опытов использовали D_2O и CD_3OD , чтобы уменьшить уширение линий спектра э.п.р. из-за взаимодействия комплексов с протонами растворителя. Во всех опытах концентрация Cu(II) составляла $5 \cdot 10^{-3}$ мол/л, концентрация неалкилированных пиридиновых звеньев полимера была в 6—30 раз больше.

Спектры э.п.р. приготовленных образцов регистрировали при температуре 77° К на радиоспектрометре ЭПР-2 ИХФ. Из спектров определяли главные значения констант сверхтонкого (с.т.) взаимодействия неспаренного электрона с ядрами меди $A_{\parallel}$ и азота $a_{\perp}^N$, а также g -фактора $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$. Типичные спектры э.п.р. медьсодержащих полимеров представлены на рис. 1, а их параметры — в табл. 1.

При рассмотрении табл. 1 обращает на себя внимание тот факт, что по значению параметров $A_{\parallel}$ и $g_{\parallel}$ все исследованные полимеры можно разделить на две группы. К первой группе относятся те полимеры, которые содержат фрагменты —COOH (ПВП — ИВК, ПВП — УК, ПВП — ЯК), а ко второй те, которые их не содержат (ПВП — Э, ПВП — ЭГ). Для полимеров первой группы $A_{\parallel} = 160 - 163$ э и $g_{\parallel} = 2,286 - 2,302$, в то время как для полимеров второй группы $A_{\parallel} = 176 - 179$ э и $g_{\parallel} = 2,254 - 2,260$.

Для выяснения структуры комплексов меди с макромолекулами были приготовлены 0,005 M растворы $\text{Cu(NO}_3)_2$ в 50% смеси D_2O и CD_3OD , к которым количественно добавляли пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ в отношении 1, 2, 3, 4, 6, 12, 20 молекул пиридина на 1 атом меди. Эта модельная серия (рис. 2) позволила определить параметры спектров э.п.р. комплексов Cu(II) с 1, 2, 3 и 4 молекулами пиридина в первой координационной сфере (см. табл. 2).

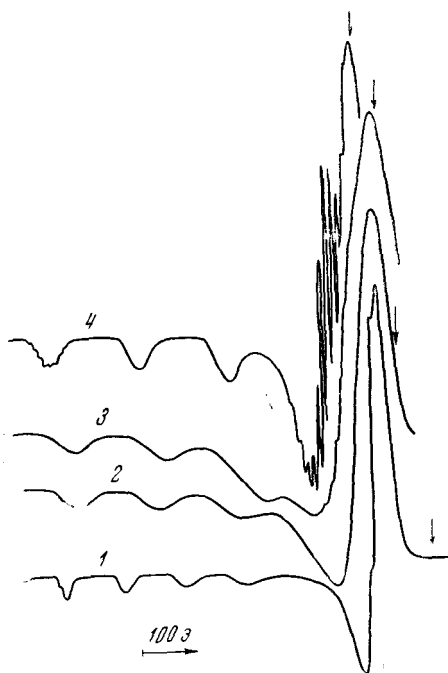


Рис. 1. Спектры э.п.р. застеклованных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), полимера ПВП — ИВК (2), полимера ПВП — Э с $\beta = 10\%$ (3) и тетрапиридината меди (4). Вертикальные стрелки соответствуют $g = 2,0036$. Растворитель: $50\% \text{D}_2\text{O} + 50\% \text{CD}_3\text{OD}$, $T = 77^\circ \text{K}$

Таким образом, в этих полимерах, при небольших степенях алкилирования, гибкость полимерной цепи позволяет сильному комплексообразователю, каким является ион Cu^{2+} , так организовать вокруг себя участок полимера, чтобы образовались практически неискаженные три- и тетрапиридинатные комплексы меди. Рентгеноструктурный анализ показал, что тетрапиридинат меди имеет конфигурацию, близкую к плоскому квадрату⁽⁶⁾.

В полимерах ПВП — ИВК и ПВП — ЯК атомы кислорода —COOH-групп, по-видимому, не участвуют в образовании хелатного комплекса, так как в противном случае следовало бы ожидать изменения параметров спектров э.п.р. по сравнению с мономерными комплексами. В случае полимера

В компонентах спектров э.п.р. тетрапиридината меди, относящихся к параллельной и перпендикулярной ориентациям комплекса, наблюдается хорошо выраженное сверхтонкое расщепление на атомах азота пиридинов, которое позволило определить константы с.т. взаимодействия неспаренного электрона с ядрами N^{14} с $a_{\parallel}^{\text{N}} = 9,5$ э и $a_{\perp}^{\text{N}} = 12,9$ э.

Сравнивая данные табл. 1 и 2, можно заключить, что у полимеров ПВП — Э и ПВП — ЭГ в лигандное окружение меди входит 4 пиридиновых звена, а в случае полимеров ПВП — ИВК, ПВП — УК и ПВП — ЯК, у которых алкилы содержат кислотные группы, — только 3 пиридиновых звена.

Совпадение значений $A_{\parallel}$ и $g_{\parallel}$ у полимеров ПВП — Э, ПВП — ЭГ и тетрапиридината меди и у полимеров ПВП — ИВК, ПВП — ЯК и трипиридината меди указывает на то, что структура комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ в полимерах практически не отличается от структуры комплексов с мономерным пиридином.

Таблица 1

№№ п.п.	Полимер	β , %	Конц. полимера, мол/л	$A_{\parallel} \pm 3$, э	$g_{\parallel} \pm \pm 0,004$	$g_{\perp} \pm \pm 0,003$	$a_{\perp}^{\text{N}} \pm \pm 0,2$, э
1	ПВП — Э	8	0,109	176	2,260	2,066	—
2	ПВП — Э	10	0,25	176	2,259	2,068	12,7
3	ПВП — Э	10	0,16	178	2,259	2,066	—
4	ПВП — Э	22	0,185	178	2,256	2,070	12,6
5	ПВП — Э	22	0,155	179	2,260	2,071	—
6	ПВП — ЭГ	24	0,17	179	2,254	2,070	13,0
7	ПВП — ИВК	50	0,12	162	2,286	2,068	—
8	ПВП — ИВК	50	0,09	163	2,290	2,067	—
9	ПВП — УК	37	0,08	161	2,298	2,071	—
10	ПВП — УК	37	0,051	160	2,302	2,070	—
11	ПВП — УК	37	0,135	160	2,300	2,070	—
12	ПВП — ЯК	54	0,13	160	2,290	2,067	13,1

Примечание. Растворители для №№ 1, 11—50% D_2O + 50% CD_3OD , для №№ 2, 4, 6, 7, 9, 12—50% D_2O + 50% CH_3OH и для №№ 3, 5, 8, 10—50% H_2O + 50% CH_3OH .

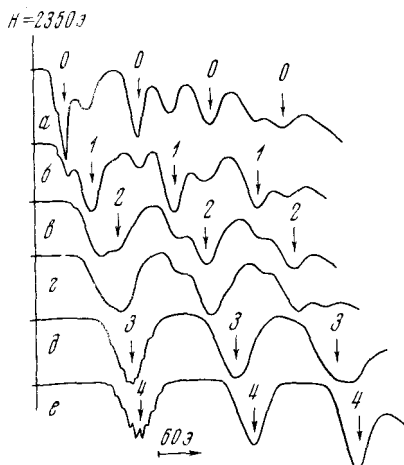


Рис. 2

Рис. 2. Спектры э.п.р. (компоненты параллельной ориентации) растворенных в 50% смеси D_2O и CD_3OD комплексов пиридина и $Cu(NO_3)_2$ при отношении $[Пир]/[Cu(II)]$ равном 1:1 (а), 2:1 (б), 3:1 (в), 4:1 (г), 6:1 (д) и 12:1 (е). Цифры у вертикальных стрелок указывают число лигандных атомов азота в комплексах. $T = 77^\circ K$

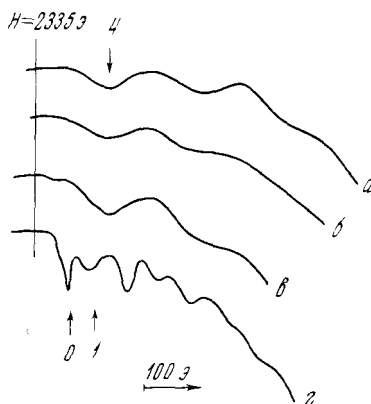


Рис. 3

Рис. 3. Спектры э.п.р. (компоненты параллельной ориентации) растворов полимера ПВП — Э с $\beta = 8\%$ и $Cu(NO_3)_2$ при отношении $[Пир]/[Cu(II)]$ равном 10,4:1 (а), 8:1 (б), 6,4:1 (в), 4:1 (г). Цифры у вертикальных стрелок указывают количество лигандных пиридинов в медных комплексах. Растворитель: 50% D_2O + 50% CD_3OD , $T = 77^\circ K$

ПВП — УК отличное от других значение $g_{\parallel}$ указывает на изменение структуры комплекса, что связано, возможно, с вхождением остатка $-COO^-$ в координационную сферу иона меди.

Представлялось важным выяснить возможность использования метода э.п.р. для определения доли неалкилированных пиридинов полимера, способных образовывать комплексы с $Cu(II)$ того или иного состава. Для этого к образцу полимера ПВП — Э с $\beta = 8\%$ последовательно добавляли приготовленный в том же растворителе раствор $Cu(NO_3)_2$.

Из спектров э.п.р. (рис. 3) видно, что отношение $[Пир]/[Cu(II)]$, равное 9:1, является граничным, при котором указанный полимер связывает всю растворенную медь в отношении 4:1, т. е. способностью к образованию тетрагонального комплекса иона $Cu(II)$ с четырьмя азотами в координационной сфере, при степени алкилирования полимера 8%, обладают около 45% неалкилированных пиридиновых звеньев. При отношении $[Пир]/[Cu(II)] = 8$ линии спектра э.п.р. начинают «смазываться» из-за наложения линий спектров от комплексов другого состава. При дальнейшем уменьшении отношения $[Пир]/[Cu(II)]$ удается отчетливо разрешить линии комплексов состава 1:1 и комплекса, не содержащего пиридина. Однако на основании имеющихся данных нельзя пока определить, участвуют ли в образовании комплекса состава 4:1 пиридиновые звенья только одной или же нескольких макромолекул.

Интересно сравнить спектры э.п.р. комплексов $Cu(II)$, связанной с ПВП — Э, и мономерных пиридинов меди при одинаковых средних концентрациях свободных пиридиновых ядер. Так, для концентраций

Таблица 2

Число атомов азота	$A_{\parallel} \pm 3, \frac{g}{\circ}$	$A_{\perp} \pm 0,2, \frac{g}{\circ}$	$g_{\parallel} \pm 0,004$	$g_{\perp} \pm 0,003$
0	116	16	2,426	2,092
1	135	—	2,367	—
2	147	—	2,319	—
3	163	—	2,285	—
4	176	26,1	2,263	2,063

0,03 и 0,02 *M* (рис. 2 *б, г*) можно обнаружить присутствие в растворе пиридина в основном комплексов одного состава — соответственно 3 и 2 пиридиновых ядра на один ион меди — и отсутствие несвязанной меди. В случае полимера, при тех же концентрациях пиридиновых звеньев (рис. 3 *в, г*), характерно наличие комплексов состава 4:1 наряду с несвязанной медью.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что полимерное строение специфически влияет на комплексование Cu(II) с пиридиновыми группами. Эта специфика проявляется в том, что в макромолекуле ионы меди, попадая в область относительно высокой локальной концентрации лигандов — пиридиновых звеньев в макромолекулярном клубке, первоначально образуют высшие комплексы состава 4:1, если к этому нет стерических препятствий, и лишь затем оставшиеся пиридиновые группы могут дать комплексы иного состава.

Мы благодарим чл.-корр. АН СССР В. А. Кабанова за участие в обсуждении результатов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
21 VI 1971

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Венгерова, Ю. Э. Кирш и др., ДАН, **190**, 131 (1970). ² Н. А. Венгерова, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., **A13**, № 11 (1971). ³ Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, ДАН, **177**, 112 (1967). ⁴ A. G. Boyess, U. P. Strauss, J. Polym. Sci., **22**, 463 (1956). ⁵ В. А. Климова, Основные микрометоды анализа органических соединений, 1967. ⁶ J. D. Dunitz, Acta crystallogr., **10**, 307 (1957).