

УДК 538.113+541.49

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. Э. КИРШ, В. Я. КОВНЕР, А. И. КОКОРИН, К. И. ЗАМАРАЕВ,
член-корреспондент АН СССР В. А. КАБАНОВ

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА И ИОНОВ Cu(II)

Выяснение особенностей комплексообразования понов металлов с полимерами представляет большой интерес как для создания полимерных катализаторов окислительно-восстановительного типа, так и для практических целей (улавливание и сепарация понов металлов, полного обмена и др.). В данной работе проведено сравнительное исследование различными физико-химическими методами реакции комплексообразования в водном растворе Cu(II) с полимерными лигандами, полученными путем реакции поли-4-винилпиридина (ПВП) с простейшим представителем гомологического ряда галоидалкилов — метилбромидом (для придания полимеру растворимости в воде) и с низкомолекулярным аналогом 4-этилпиридином (4-ЭП).

Способ получения ПВП, фракционирования и определения молекулярного веса описаны в ⁽¹⁾. Частично алкилированный ПВП (фракция с молекулярным весом 80000) получали обработкой его метилбромидом при 0° в смеси этанола и нитрометана (1:1). Изученные образцы полимеров (ПВПМ) содержали 35% кватернизованных звеньев (степень кватернизации β). Состав и строение полимеров определяли с помощью у.-ф. спектроскопии и п.м.р. Спин-меченый ПВП получали реакцией его с бромэтил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксидом, как описано в ⁽²⁾. Степень кватернизации ПВП (т. е. содержание метки) составляла 10%.

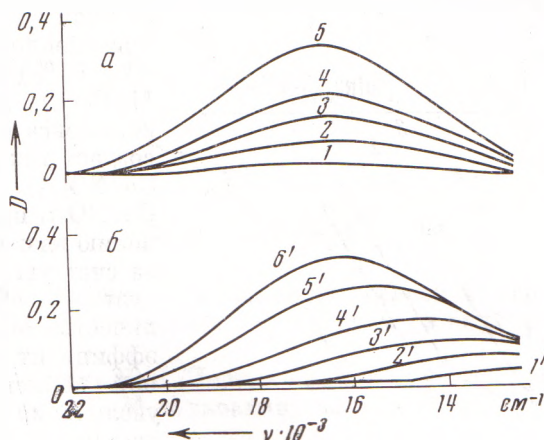
На рис. 1 сопоставлены спектры поглощения водных растворов $\text{Cu(NO}_3)_2$ и комплексов Cu(II) с ЭП в области частот ν от 22 000—12 600 см^{-1} (ЭП в этой области не поглощает). По мере увеличения концентрации ЭП максимум поглощения Cu(II) смещается в коротковолновую область из-за образования комплексов различного состава. Известно, что Cu(II) в водном растворе с пиридином может образовывать четыре типа комплексов: $[\text{CuL}]^{2+}$, $[\text{CuL}_2]^{2+}$, $[\text{CuL}_3]^{2+}$ и $[\text{CuL}_4]^{2+}$. Сдвиг максимума поглощения от 12600 до 16400 см^{-1} и увеличение коэффициента поглощения (ϵ) с добавлением ЭП подтверждает ступенчатое образование указанных комплексов. При более чем 50-кратном избытке ЭП по сравнению с концентрацией Cu(II) , дальнейшее добавление лиганда уже не приводит к сдвигу максимума поглощения (ν 16400 см^{-1}). Следовательно, в этих условиях равновесие практически полностью смещено в сторону высшего комплекса (тетрапиридинат меди). Коэффициент экстинкции (ϵ) этого комплекса равен 80 ± 5 л/мол·см при ν 16400 см^{-1} . На рис. 1а представлены также спектры поглощения водных растворов ПВПМ и Cu(II) при различных концентрациях полимера в системе. Видно, что добавление полимера приводит к увеличению оптической плотности D в интересующей нас области частот. Последнее, как и в случае ЭП, обусловлено образованием комплексов Cu(II) с некватернизованными пиридиновыми кольцами. Примечательно, однако, что в последнем случае значительное возрастание оптической плотности происходит именно в максимуме поглощения, соответствующем образованию комплекса $[\text{CuL}_4]^{2+}$; ϵ комплекса Cu(II) с полимерным лигандом при ν 16400 см^{-1} совпадает с ϵ для $[\text{Cu(ЭП)}_4]^{2+}$.

Не исключено, конечно, что в макромолекуле могут возникать и комплексы Cu(II) с меньшим числом лигандов CuL_2 , CuL_3 . Однако поскольку

при добавлении полимера не происходит, как в случае ЭП, заметного нарастания оптической плотности в области частот $13000-14000\text{ см}^{-1}$, можно считать, что содержание таких комплексов незначительно по сравнению с комплексами CuL_4 . Вывод о преимущественном связывании ионов меди сразу с четырьмя лигандами (пиридиновые кольца) макромолекулы согласуется с результатами сравнительного изучения спектров э.п.р. комплексов Cu(II) с производными ПВП и с ЭП в спирто-водной среде при 77°K (³).

Приведенные данные свидетельствуют о специфике связывания в комплексе ионов в макромолекуле по сравнению с низкомолекулярным аналогом. В то же время эта специфика затрудняет выяснение последовательных стадий взаимодействия ионов Cu(II) с пиридиновыми кольцами в макромолекуле и, соответственно, расчет констант устойчивости. Поэтому для

Рис. 1. Спектры растворов комплексов меди в видимой области при различной молярной концентрации пиридиновых колец в полимерном лиганде ПВМП (а) и 4-этилпиридина (б), превышающей $[\text{Cu} \cdot (\text{NO}_3)_2] = 10^{-3}$ мол/л, в 1 (1), 4,5 (2) 7 (3), 10 (4), 20 (5) и в 1 (2'), 2 (3'); 7 (4'); 23 (5'), 60 (6') раз



первого этапа в определении констант устойчивости комплексов Cu(II) с полимерными лигандами необходимо найти максимальное число лигандов в макромолекуле, способных участвовать в образовании комплекса CuL_4 . Естественнo ожидать, что из-за стерических затруднений этой способностью будут обладать далеко не все свободные пиридиновые звенья.

С этой целью было проведено спектрофотометрическое титрование полимера ПВМП ($\beta = 35\%$) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Последовательное добавление раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ к водному раствору ПВМП приводит к возрастанию оптической плотности при $\nu 16400\text{ см}^{-1}$. После достижения определенной концентрации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, зависящей от концентрации полимера, рост оптической плотности прекращается. Из предельного значения D_{max} можно определить максимальное число пиридиновых колец, способных образовывать комплексы типа CuL_4 . Число таких пиридиновых групп по отношению к общему числу свободных пиридиновых групп составляет $30 \pm 4\%$.

Известно, что ширина (ΔH) и форма линии в спектре э.п.р. иминоксильного радикала (2,2,6,6-тетраметил-4-оксипиридин-N-оксил) ИМР может изменяться в присутствии ионов Cu(II) из-за спин-обменного взаимодействия. Из рис. 2 видно, что добавление $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ или этилендиаминного комплекса Cu(II) к водному раствору метки вызывает уширение линий спектра ИМР. Последнее говорит о значительной величине константы спин-обменного взаимодействия K_e $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6$ или Cu(en)_2 с ИМР ($K_e = 2,6-2,8 \cdot 10^9$ л/мол·сек) (⁴, ⁵). Титрование водного раствора метки в присутствии ПВМП раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ показало, что уширение линий спектра ИМР, ковалентно не связанного с полимером, не происходит до определенной концентрации Cu(II) , зависящей от концентрации полимера. Отсутствие подобной зависимости ΔH от $[\text{Cu(II)}]$ в присутствии полимера позволяет сделать важный вывод, что ионы Cu(II) , входящие в комплекс с макромолекулой, становятся недоступными для столкновения с радикалом, т. е. экранированы остовом макромолекулы от раствора, содержащего

этот радикал. Кроме того, из сравнения концентраций пиридиновых колец полимера и Cu(II) в точке перегиба можно оценить предельное число пиридиновых групп, образующих комплексы CuL_4 . Расчет дает $33 \pm 4\%$ таких пиридиновых групп (γ) от общего количества всех свободных групп. Совпадение γ , вычисленной различными методами, служит еще одним аргументом в пользу образования 4-координационного комплекса Cu(II) в полимерном клубке.

Для исследования конформационного состояния макромолекул полимерного лиганда в водном растворе при различной концентрации Cu(II) были

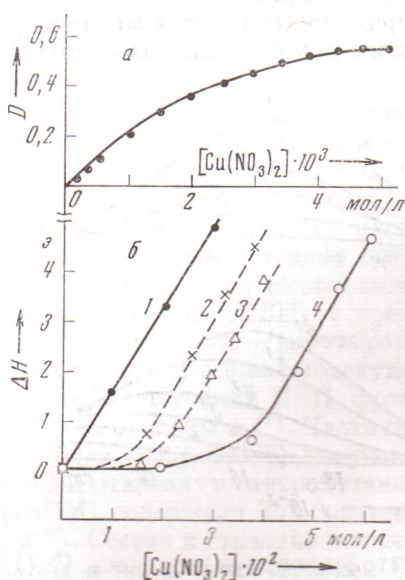


Рис. 2. Зависимость оптической плотности D комплекса меди с полимером ($[\text{Пир}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л) при $\nu = 164000 \text{ см}^{-1}$ (а) и ширины линии спектра э.п.р. иминоксильного радикала в отсутствие (1) и в присутствии полимера: $[\text{Пир}] = 14 \cdot 10^{-2}$ (2), $21 \cdot 10^{-2}$ (3), $36 \cdot 10^{-2}$ мол/л (4) от концентрации $\text{Cu(NO}_3)_2$

использованы вискозиметрический метод, метод парамагнитной метки, ковалентно связанной с цепью, и метод скоростной седиментации. Из зависимости приведенной вязкости растворов ПВПМ ($\beta = 35\%$) от концентрации $\text{Cu(NO}_3)_2$ и $\text{Mg(NO}_3)_2$ (рис. 3) (вторая соль не дает комплекса с полимерным лигандом, но создает такую же ионную силу, что и $\text{Cu(NO}_3)_2$) видно, что добавление $\text{Cu(NO}_3)_2$ приводит к более сильному падению вязкости (в ~ 10 раз), чем просто за счет увеличения ионной силы в результате добавления эквивалентного количества $\text{Mg(NO}_3)_2$. В то же время коэффициент седиментации s при постоянной концентрации полимера по мере увеличения концентрации Cu(II) возрастает от 1,1 до 6 (рис. 3). Значительное падение вязкости, с одной стороны, и увеличение s , с другой стороны, свидетельствует как о сильном уменьшении гидродинамического объема, так и об увеличении массы макромолекулы. Необходимо отметить, что, несмотря на сильно выраженную способность Cu(II) давать четыре координационные связи, т. е. сшивать звенья макромолекулы друг с другом, полимерный комплекс не выпадает в осадок даже при довольно больших концентрациях $\text{Cu(NO}_3)_2$. По-

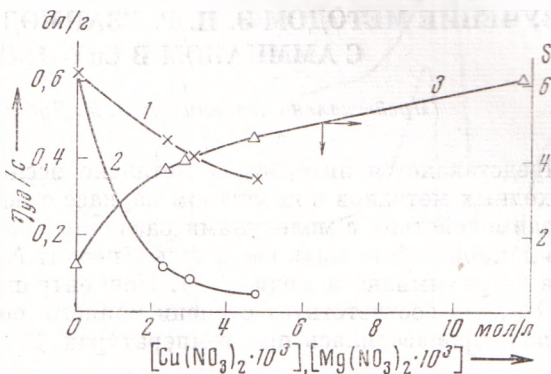
видимому, это обусловлено присутствием положительно заряженных групп в цепи, которые способны связывать ионы Cu(II) , и при конформационных перестройках макромолекулы, связанных образованием комплексов CuL_4 , могут «выворачиваться» наружу, создавая заряженный слой на поверхности макромолекул, который препятствует агрегации. Действительно, титруя $\text{Cu(NO}_3)_2$ спин-меченый ПВП ($\beta = 10\%$) в спирто-водной среде и регистрируя спектры э.п.р. при 77°K , удается заметить лишь незначительное увеличение от 0,485 до 0,525 отношения интенсивности крайних компонент спектра э.п.р. радикала к интенсивности центральной компоненты (d_1 / d_2) спектра метки (5). Подобное изменение d_1 / d_2 указывает на то, что ион Cu(II) связывается с пиридиновыми кольцами на большом расстоянии от пиридинового кольца, несущего спин-метку. При этом расстояние от Cu(II) до N=O группы радикала $\geq 30 \text{ \AA}$, что позволяет приблизительно оценить размер макромолекулы ПВПМ, связавшей максимально возможное количество ионов Cu(II) . Считая, что полимер занимает некоторый сферический объем, получим, что радиус этой сферы $\geq 65 \text{ \AA}$.

Определение парциального удельного объема ПВПМ ($\bar{v} = 0,73$) в комплексе с Cu(II) , коэффициента седиментации s и коэффициента диффузии

D при постоянной концентрации полимера, характеристической вязкости комплекса ($\eta/C \rightarrow [\eta]$) при большой концентрации соли позволяет из уравнения Сведберга и из уравнения Флори — Манделькерн (⁶) приблизительно оценить молекулярный вес комплекса. Он равен 200 000 (молекулярный вес исходного ПВПМ ~ 110 000).

Следовательно, в тех случаях, когда в комплекс вступает большое число пиридиновых групп, образуется плотно свернутый макромолекулярный

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости 0,5% водного раствора ПВПМ от концентрации $Mg(NO_3)_2$ (1), $Cu(NO_3)_2$ (2) и коэффициента седиментации от концентрации $Cu(NO_3)_2$ (3)



комплекс, по вязкости приближающийся к вязкости белковой глобулы (0,03—0,04 дл/г) и состоящий из нескольких — в среднем из двух макромолекул.

Авторы выражают благодарность В. Я. Черняку за помощь в постановке эксперимента по седиментации и Г. М. Луковкину за обсуждение результатов работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
2 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Венгерова, Ю. Э. Кирш, В. А. Кабанов, *Высокомолек. соед.*, **A13**, 2509 (1971).
- ² А. И. Кокорин, Ю. Э. Кирш и др., *ДАН*, **208**, 1391 (1973).
- ³ А. И. Кокорин, Н. А. Венгерова и др., *ДАН*, **202**, 597 (1972).
- ⁴ О. А. Анисимов, А. Г. Никитаев и др., *Теоретич. эксп. хим.*, **7**, 682 (1971).
- ⁵ А. И. Кокорин, К. И. Замараев и др., *Биофизика*, **17**, 34 (1972).
- ⁶ В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, *Структура макромолекул в растворе*, «Наука», 1964.