

УДК 541.(64+49)

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ
ПОЛИОСНОВАНИЙ ВИНИЛПИРИДИНОВОГО РЯДА**

*В. Д. Копылова, В. Б. Каргман, К. М. Салдадзе,
А. И. Кокорин, Л. Н. Суворова*

Ионогенные группы монофункциональных сетчатых поливинилпиридинов (СПВП) (табл. 1) при контакте с полярными растворителями, в частности с водными растворами, находятся в следующих состояниях *:



↓

↓

↓

свободное основание гидратная форма протонированная форма

В зависимости от природы контактирующего раствора и прежде всего от концентрации ионов H^+ и природы растворителя преимущественной будет одна из указанных форм, которая и определяет направление про-

Таблица 1

Свойства анионитов винилпиридинового ряда

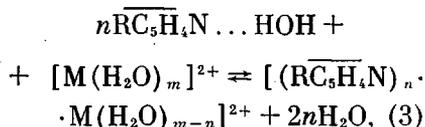
Анионит	Основной мономер	Количество дивинилбензола, мол. %	Основные свойства		Координационные свойства по иону Cu^{2+}	
			$pK_{осн}$	статическая обменная емкость (СОЕ) по раствору 0,1 н. HNO_3 , мг-экв/г	сорбционная емкость (СЕ) из 0,1 н. раствора $Cu(NO_3)_2$, мг-экв/г ($\alpha = 0,5$)	$lg k_{уст}$ ($n = 2$)
АН-40	4-Винилпиридин	8	8,65	8,86	2,55	4,46
АН-25	2-Метил-5-винилпиридин	7,5	8,75	7,20	2,20	3,37
АН-42	2-Винил-4-метилпиридин	8	9,08	6,70	0,75	1,75
АН-23	2-Винилпиридин	10	9,58	5,53	0,20	1,30
АН-27	2-Винил-6-метилпиридин	8	9,28	4,80	0,35	1,30
АН-41	2-Винил-5-этилпиридин	8	9,80	4,68	0,25	1,30

цессов, проходящих в фазе СПВП. В кислой среде, например, преимущественной будет протонированная форма $\overline{RC_5H_4NH^+}An^-$, наличие которой обеспечивает реакцию анионного обмена $\overline{RC_5H_4N^+}An^-(1) + An^-(2) \rightleftharpoons \overline{RC_5H_4NH^+}An^-(2) + An^-(1)$.

Именно для измерения анионного состава раствора и выпускаются отечественной промышленностью некоторые СПВП (АН-23, АН-25) (табл. 1) [1, 2].

* В формулах R — высокомолекулярный радикал, черта над формулой указывает на твердую фазу.

В слабых, нейтральных и щелочных средах непротонированная форма СПВП находится преимущественно в недиссоциированном состоянии ($\overline{RC_5H_4N} \dots NOH$). В этих условиях взаимодействие с компонентами раствора может проходить в основном за счет реализации в фазе СПВП координационной связи. Например, гидратированные катионы переходных металлов сорбируются СПВП вследствие образования в их фазе координационных соединений



где M — металл, m — координационная валентность металла, и n — количество координированных металлом пиридиновых групп. Роль азота как функциональной группы лиганда СПВП определяется присутствием в его атоме двухэлектронной sp^2 -гибридизованной орбитали. Координационная связь образуется при наличии вакантных d_{sp^3} -, sp^3d^2 - или dp^3 -гибридизованных орбиталей у ионов металлов, которые определяют структуру координационной сферы, геометрию связи.

ИК-спектры металлосодержащих СПВП однозначно указывают на образование координационной связи $N \rightarrow M$ (рис. 1): 1) появляется новая полоса поглощения в области $250-300 \text{ см}^{-1}$, которая, согласно [3-5], соответствует валентным колебаниям связи $M-N$; 2) полоса поглощения, ответственная за валентные колебания непротонированной формы пиридинового ядра (1600 см^{-1}), смещается в коротковолновую область на $10-20 \text{ см}^{-1}$ (в зависимости от природы металла); 3) полоса поглощения, ответственная за скелетные колебания пиридинового ядра (405 см^{-1}), также смещается в коротковолновую область на $20-30 \text{ см}^{-1}$; 4) уменьшается интенсивность полосы поглощения, соответствующая наличию водородных связей в полимере $\overline{RC_5H_4N} \dots NOH$ ($3200-3500 \text{ см}^{-1}$) [6]. Спектры ЭПР медьсодержащих СПВП также указывают на отсутствие в фазе СПВП координационно-несвязанных ионов меди.

Если энергию координационной связи $N \rightarrow M$ определяет природа партнеров, то геометрия связей в координационной сфере определяется электронной конфигурацией металла-комплексообразователя, а состав координационной сферы и, как следствие, устойчивость полимерных комплексов зависят от условий эксперимента и прежде всего от степени протонирования ионогенных групп СПВП — α , соотношения $\overline{RC_5H_4N} : M$, гибкости макромолекулярного каркаса, присутствия в растворе низкомо-

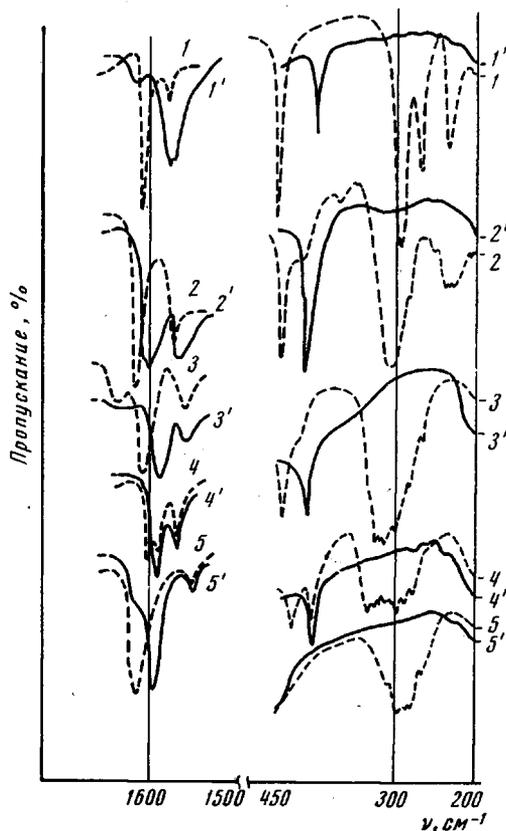


Рис. 1. ИК-спектры СПВП, их низкомолекулярных аналогов (1'-5') и комплексов с Cu^{2+} (1-5):

- 1, 1' — пиридин; 2, 2' — 2,5-метилэтилпиридин; 3, 3' — АН-25; 4, 4' — АН-23 и 5, 5' — АН-40

лекулярных лигандов. Рассмотрение атомных моделей Стюарта — Бриггса при координации металла с СПВП показало, что при большом избытке групп $\overline{RC_5H_4N}$ для металлов с координационной емкостью 4 возможно образование координационных центров типа $2(\overline{N}; \overline{N}) - M$. Для металлов с координационной емкостью 6 образованию координационных центров типа $3(\overline{N}; \overline{N}) - M$ препятствует сетчатая структура полилиганда, в результате чего формируются смешанные по лиганду координационные центры (надстрочный индекс указывает на координацию металла с азотом СПВП). Для ионов металлов с координационной емкостью 4, например

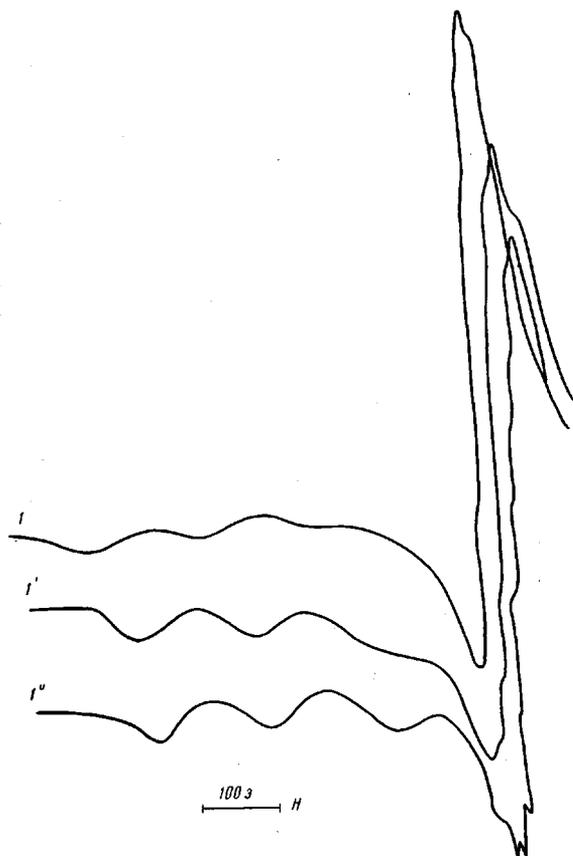


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ЭПР медьсодержащего АН-40 при $\alpha = 1$ (I) и 0 (I', I'') и содержания ДВБ 2 (I, I'') и 20% (I')

результате чего формируются смешанные по лиганду координационные центры (надстрочный индекс указывает на координацию металла с азотом СПВП). Для ионов металлов с координационной емкостью 4, например

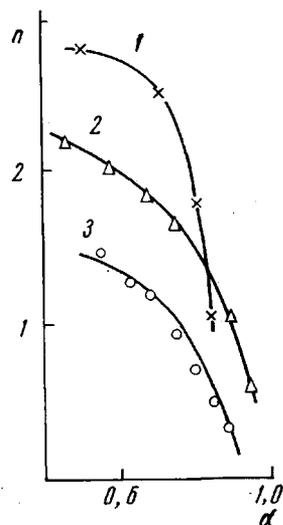


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость состава комплекса Cu^{2+} с АН-40 от α . Концентрация раствора $Cu(NO_3)_2$ 0,0025 (1), 0,025 (2) и 0,05 молей (3)

Cu^{2+} , образование координационных центров $2(\overline{N}; \overline{N}) - M$ происходит при соотношении $\overline{RC_5H_4N} : M \geq 500$. Структура координационных центров в этом случае сравнительно мало искажена, о чем свидетельствует близость параметров спектров ЭПР медьсодержащего АН-40 и тетрапиридината меди [7]. При указанных соотношениях $\overline{RC_5H_4N} : M$ степень поперечной связанности СПВП также практически не влияет на строение координационных центров. Так, например, параметры спектров ЭПР (константа сверхтонкого расщепления $A_{||}$ и g -фактор $g_{||}$) медных комплексов в фазе АН-40, содержащего 2 и 20% дивинилбензола (ДВБ), равны: $A_{||} = 173$, $g_{||} = 2,287$ и $A_{||} = 173$, $g_{||} = 2,285$ соответственно ($A_{||} \pm 3$ э, $g_{||} \pm 0,006$).

С уменьшением соотношения $\overline{RC_5H_4N} : M$ увеличивается стехиометрическая и геометрическая дефектность координационных центров, большее значение приобретает гибкость макромолекулярного каркаса СПВП.

Уменьшение указанного соотношения может быть достигнуто увеличением α и концентрации металла-комплексобразователя. При этом уменьшается количество групп $\overline{RC_5H_4N}$, координируемых одним ионом металла; остальные координационные вакансии металла-комплексобразователя занимают либо молекулы растворителя, либо ионы находящегося в растворе низкомолекулярного лиганда, электродонорным атомом которых является кислород. Это приводит к образованию в фазе СПВП

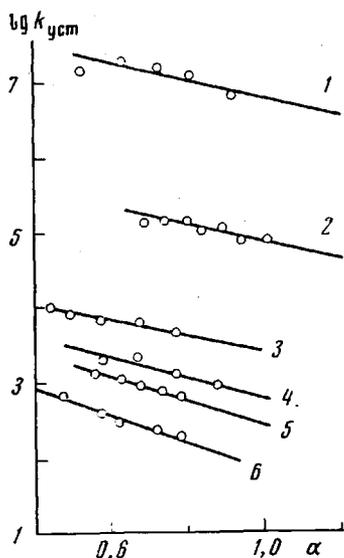


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg k_{уст}$ комплексов некоторых металлов с АН-40 от α :
 1 — Ag^+ ; 2 — Cu^{2+} ; 3 — Cd^{2+} ; 4 — Ni^{2+} ; 5 — Cd^{2+} ; 6 — Zn^{2+} ; 1, 3 — 0,026; 2, 5, 6 — 0,05; 4 — 0,025 молей; $n = 2$

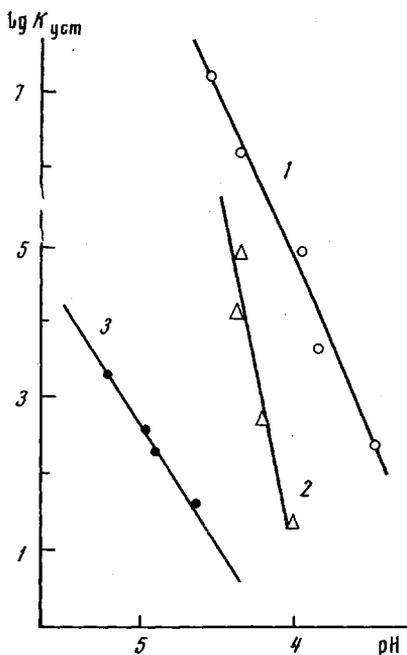


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\lg k_{уст}$ комплексов некоторых металлов с СПВП от pH равновесного раствора:
 1 — АН-40 ($Cu^{2+} = 0,005$ молей); 2 — АН-40 ($Ni^{2+} = 0,025$ молей); 3 — АН-25 ($Cd^{2+} = 0,025$ молей); $n = 1-4$

координационных центров с неодинаковой симметрией окружения $2(\overline{N}; \overline{O})$ —, $(\overline{N}; \overline{N}; \overline{N}; \overline{O})$ —, $(\overline{N}; \overline{O}; \overline{O}; \overline{O})$ — М, количество каждого из которых зависит от условий комплексообразования.

Низкомолекулярный лиганд в соответствии с его природой может увеличивать или уменьшать координационную активность СПВП. Так, например, замена части или полностью воды на низкомолекулярный спирт увеличивает координационную активность СПВП из-за уменьшения энергии водородной связи $RC_5H_4N \dots HOR$, увеличения набухаемости СПВП, в результате чего константа равновесия реакции (3) увеличивается. Присутствие в растворе более сильных, чем вода или низкомолекулярные спирты, доноров электронов, например ацетатионов, уменьшает координационную активность СПВП. Если же концентрация и электродонорные свойства низкомолекулярного лиганда достаточно велики (оксалатные, тартратные и другие ионы), то координация металла с сетчатым полилигандом может и не быть (табл. 2).

При координации гидратированных или сольватированных ионов металлов с СПВП при сравнительно высоком соотношении $\overline{RC_5H_4N} : M (\gg 4)$ больший удельный вес падает на координационные центры со-

става $2(\bar{N}; \bar{N})$ — и $(\bar{N}, \bar{N}, \bar{N}, 0) - M$; при $\overline{RC_5H_4N} : M \ll 4$ большее значение приобретают координационные центры $2(\bar{N}; 0)$ — и $(\bar{N}; 0; 0; 0) - M$. Сказанное достаточно убедительно подтверждается данными потенциометрических и спектроскопических исследований. С увеличением α и концентрации металла параметры спектров ЭПР медьсодержащего АН-40 заметно искажаются: при соотношении $\overline{RC_5H_4N} : M \ll 4$ характер спектра ЭПР таков, что дает возможность предположить присутствие в фазе АН-40 нескольких типов комплексов, идентифицировать которые весьма сложно (рис. 2, кривая 1). Усредненное количество лигандных групп СПВП, координируемое одним ионом металла, при этом также уменьшается (рис. 3), стабильность полимерного комплекса, которая зависит от устойчивости отдельных координационных центров, образующихся в фазе

Т а б л и ц а 2

Сорбция Cu^{2+} СПВП из различных растворов

Состояние Cu^{2+} в растворе ($[Cu^{2+}] = 0,1$ г-эке/л)	СЕ, мг-эке/г			
	АН-40		АН-23	
	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 0$
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	2,55	6,62 *	0,0	3,41 *
$[Cu(CH_3OH)_n]^{2+}$	4,50	5,94	1,05	2,90
$[Cu(CH_3COO)_2]$	1,17	0,93	0,0	0,20
$[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$	0,27	0,49	0,0	0,0

* Процесс сопровождается осадкообразованием.

сетчатого полилиганда, падает (рис. 4). Подобное действие оказывает и увеличение кислотности раствора, поскольку при этом возрастает α , уменьшается концентрация групп $\overline{RC_5H_4N}$ —, увеличивается дефектность координационных центров и, как следствие, уменьшается константа устойчивости полимерного комплекса $\lg k_{уст}$ (рис. 5). Чем меньше соотношение $\overline{RC_5H_4N} : M$, тем большее влияние на процесс комплексообразования оказывает жесткость макромолекулярного каркаса СПВП. Если при большом соотношении $\overline{RC_5H_4N} : M$ независимо от жесткости СПВП имеется достаточное количество групп $\overline{RC_5H_4N}$, находящихся именно в той конформации, которая необходима для образования координационных центров, определяемых электронной конфигурацией иона-комплексообразователя, то с уменьшением этого соотношения не все группы $\overline{RC_5H_4N}$ — находятся в необходимой металлу конформации, и для образования координационных центров определенной стереохимии должно происходить изменение конформаций СПВП. С увеличением степени поперечной связанности СПВП увеличивается количество плоских участков, доля термодинамически неравновесных скрученных конформаций возрастает [8], следствием чего является увеличение энергии, необходимой для изменения конформационного набора СПВП при комплексообразовании, уменьшение $k_{уст}$ полимерного комплекса.

При больших концентрациях мостикообразователя уменьшается диполь-дипольное взаимодействие ионов металла, происходит образование более изолированных координационных центров, о чем свидетельствует характер сверхтонкой структуры в спектрах ЭПР (рис. 2, кривые 1' и 1''). Роль разбавителя в данном случае играют бензолные ядра.

Применение в качестве сшивающих агентов других мостикообразователей способствует формированию в СПВП различных по составу и стабильности координационных узлов [9].

Для СПВП, как и для других сетчатых полилигандов, тривиальным является смешанное комплексообразование не только по лиганду, но и по металлу. При контакте СПВП с раствором, содержащим 2 и более металлов с вакантными орбиталями, в случае избытка групп $\overline{RC_5H_4N}$ формируются координационные центры, отличающиеся по составу, геометрии связей и $k_{уст}$. Количество координационных центров того или иного металла в растворе зависит прежде всего от соотношения $\overline{RC_5H_4N} : \Sigma M$, а также концентрации металлов в растворе. При большом избытке групп $\overline{RC_5H_4N}$ ($\overline{RC_5H_4N} : \Sigma M \gg 4$) формирование координационных центров каждого из металлов происходит независимо от присутствия других металлов в растворе. В этих условиях количество координационных центров того или иного металла определяется его индивидуальными особен-

Таблица 3

Константы устойчивости комплексов переходных металлов с СПВП

Металл-комплексобразователь (концентрация 0,1 г-эке/л)	АН-40		АН-25	
	$\lg k_{уст}$ ($n = 2$)	СЕ, мг-эке/л ($\alpha_{опт} = 0,6$)	$\lg k_{уст}$ ($n = 2$)	СЕ, мг-эке/л ($\alpha_{опт} = 0,5$)
Ag *	6,95	3,00	5,41	2,25
Cu	4,60	3,15	3,57	1,52
Ni	3,60	2,40	—	0
Cd	3,25	1,75	2,22	0,60
Co	3,01	1,50	—	0
Zn	2,86	1,20	1,92	0,23

* $[Ag] = 0,05$ г-эке/л.

** $\alpha_{опт}$ — оптимальная степень протонирования.

ностями и концентрацией в растворе. При соотношении $\overline{RC_5H_4N} : \Sigma M \ll 4$ имеет место конкуренция между металлами за реализацию их координационных вакансий. При одинаковой концентрации металлов преимущественно формируются координационные центры того металла, энергия связи $\bar{N} \rightarrow M$ которого выше. В результате сорбционная емкость данного типа СПВП по различным металлам будет понижаться в соответствии с уменьшением энергии координационной связи $\bar{N} \rightarrow M$. Для АН-40 сорбционная емкость по некоторым металлам понижается в ряду $Ag^{1+} > Cu^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+}$, а для АН-25 $Ag^{1+} \gg Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ (табл. 3). Если концентрация металла, для которого характерна наибольшая энергия координационной связи (M_1) такова, что соотношение $\overline{RC_5H_4N} : M_1 \ll 4$, то смешанного по металлу комплексообразования в фазе СПВП не происходит; формируются координационные центры с участием только этого металла. При соотношении $\overline{RC_5H_4N} : M_1 \gg 4$ и $\overline{RC_5H_4N} : \Sigma M \ll 4$ наряду с формированием координационных центров M_1 имеет место образование координационных центров и других металлов. При этом M_1 количественно сорбируется СПВП из раствора. Смешанное по металлу комплексообразование в фазе СПВП, так же как и в фазе других сетчатых полилигандов [10], используется для концентрирования ценных и удаления вредных микропримесей из растворов, для количественного разделения металлов, энергия координационной связи которых с азотом пиридинового ядра различна [11]. Если структура СПВП и состояние их ионогенных групп определяют состав координационной сферы металла-комплексобразователя, то электронная конфигурация последнего обуславливает координацию металлом двух и более лигандных групп СПВП и захватывает несколько цепей СПВП с образованием дополнительной шивки типа $\sim N - M - N \sim$. Это приводит к изме-

нению структуры макромолекулярного каркаса СПВП, о чем свидетельствуют, во-первых, уменьшение удельного объема СПВП при введении в его фазу ионов переходных металлов примерно на 20% по сравнению с исходным и, во-вторых, изменения в конформационной области ИК-спектров СПВП ($700-1100\text{ см}^{-1}$) [8]. Изменения конформационного набора СПВП при комплексообразовании зависят как от количества и природы металла-комплексообразователя, так и от природы СПВП (структуры мономерного звена, гибкости макромолекулярного каркаса). Рентгенография комплексов СПВП — Cu^{2+} обнаружила, что они являются аморфными, но по сравнению с исходными СПВП обладают некоторыми элементами упорядоченности.

При разрушении комплексов исходный конформационный набор СПВП восстанавливается, о чем свидетельствует как восстановление первоначального объема, так и идентичность ИК-спектров СПВП, полученных до и после разрушения комплексов (при одинаковой степени протонирования).

Экспериментальная часть

Синтез координационных соединений в фазе СПВП, методика получения которых описана в [1, 2], проводили в статистических условиях при весовом соотношении СПВП:раствор = 1:100, атмосферном давлении и комнатной температуре. Время, необходимое для установления равновесия, составляло более двух недель, после чего раствор анализировали на содержание в нем металла-комплексообразователя трилометрическим или полярографическим методом; в некоторых случаях в растворе определяли концентрацию аниона. Состав и прочность комплексов, образующихся в фазе СПВП, определяли потенциометрическим методом, описанным в [12]. ИК-спектры поглощения исследуемых объектов регистрировали на автоматическом спектрометре системы «Hilger-200» (область $700-4000\text{ см}^{-1}$) и «Hitachi-225» (область $200-700\text{ см}^{-1}$). Образцы готовили в виде суспензий во фторированном масле для области пропускания призм LiF и CsI и вазелиновом масле для области пропускания KBr . Отнесение полос было сделано на основании литературных [13, 14] и расчетных [8] данных.

Спектры ЭПР регистрировали на серийном радиоспектрометре типа ЭПР-24ХФ при 77°K . Концентрация Cu^{2+} в образцах составляла $5 \cdot 10^{-3}\text{ мг-ион/г}$ [7]. Исследование координационных свойств проводили по отношению к катионам четвертого и некоторых катионов пятого (Ca^{2+} , Ag^{1+} , Sr^{2+}) периода периодической системы. Растворы соответствующих катионов готовили растворением определенных навесок их нитратов марки х.ч. в воде или водноорганическом или органическом растворителе.

Выводы

1. Сетчатые поливинилпиридины (СПВП) при определенных условиях образуют координационные соединения с катионами переходных металлов, состав, стереохимия и стабильность которых непостоянны и зависят от условий эксперимента.

2. Практически всегда в фазе СПВП образуются координационные центры со смешанными лигандами; в присутствии нескольких металлов в фазе СПВП происходит комплексообразование, смешанное не только по лиганду, но и по металлу.

3. Комплексообразование в фазе СПВП изменяет их конформационный набор; при разрушении комплексов первоначальный конформационный набор СПВП восстанавливается.

4. Координационные свойства СПВП могут быть использованы для концентрирования и разделения металлов для удаления их следов из водных, водноорганических и органических растворов. Ненасыщенность координационных соединений СПВП катионами переходных металлов может быть использована в гетерогенном катализе для сорбции и разделения некоторых представителей оснований Льюиса.

Научно-исследовательский институт
пластических масс
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
24 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Пашков, Н. Б. Галицкая, Е. И. Люстгартен, Ю. А. Копалкин, М. А. Жуков, Сб. Химически активные полимеры и их применение, изд-во «Химия», 1969, стр. 34.
2. К. М. Салдадзе, В. Б. Каргман, Н. Б. Галицкая, там же, стр. 193.
3. R. G. Inskier, J. Inorg. and Nucl. Chem., 24, 763, 1962.
4. T. Patrick, T. Wong, D. G. Brewer, Canad. J. Chem., 46, 139, 1968.
5. C. W. Frank, L. B. Rogers, Inorg. Chem., 5, 615, 1966.
6. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, изд-во «Мир», 1972.
7. А. И. Кокорин, Н. А. Венгерова, Ю. Э. Кирш, К. И. Замираев, Докл. АН СССР, 202, 597, 1972.
8. А. В. Котов, С. И. Бельфер, Г. К. Салдадзе, Сб. Ионный обмен и хроматография, ч. II, Изд-во Воронежского ун-та, 1971, стр. 19.
9. Н. Б. Галицкая, Е. И. Люстгартен, С. М. Ткачук, И. М. Тодрес, Высокомолек. соед., А14, 2054, 1972.
10. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, изд-во «Мир», 1971.
11. К. М. Салдадзе, В. Б. Каргман, В. Д. Копылова, Э. Г. Гинцберг, Б. М. Коварская, Ж. аналит. химии, 25, 1870, 1970.
12. В. Д. Копылова, К. М. Салдадзе, Г. Д. Асамбадзе, Ж. аналит. химии, 25, 1074, 1970.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.

COORDINATION PROPERTIES OF THREE-DIMENSIONAL POLYBASES OF THE VINYLPIRIDINE SERIES

V. D. Kopylova, V. B. Kargman, K. M. Saldadze,

A. I. Kokorin, L. N. Suvorova

Summary

A study has been made of the coordination properties of three-dimensional polyvinylpyridines (AN-40, AN-25, AN-23) with respect to the fourth period- and some fifth period cations. It is shown that the formation of the coordination centers is significantly affected by the structure of the macromolecular network of the three-dimensional ligand. The composition of the coordination sites, their stability and geometry are determined by the protonation degree of the ionic groups, the concentration of the complexing agent and also by the nature of the low-molecular ligands present in the solution.