

УДК 541.64:539.2

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТРОЙНОГО
ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИАКРИЛОВАЯ
КИСЛОТА — Cu(II) — ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИН**

***Кабанов Н. М., Кожевникова Н. А., Кокорин А. И.,
Рогачева В. Б., Зезин А. Б., Кабанов В. А.***

Методами спектрофотометрии и ЭПР изучено строение координационной сферы иона меди в тройном полимер-металлическом комплексе полиакриловая кислота — Cu(II) — поли-4-винилпиридин. Установлено два типа структур тройного полимер-металлического комплекса, различающихся количеством функциональных групп обоих полимеров в координационной сфере металла. Количество лигандных групп того или другого полимера в координационной сфере иона-комплексообразователя зависит как от их относительной способности к связыванию с ионами металла, так и от конформационных особенностей таких полимер-металлических систем.

В последнее время начато исследование полимер-металлических систем, включающих два противоположно заряженных полиэлектролита и ионы переходного металла. Это направление формируется на стыке химии межмакромолекулярных реакций и координационной химии полимер-металлических соединений. К настоящему времени уже достаточно подробно изучены реакции образования, структура и свойства тройного полимер-металлического комплекса (ТПМК) полиакриловая кислота — Cu(II) — линейный полиэтиленимин [1, 2]. Очевидно, что только использование широкого круга полимерных лигандов, различающихся по своей комплексообразующей способности, может позволить выявить роль различных взаимодействий в реакциях образования ТПМК, а также глубже понять строение и свойства этих новых полимер-металлических соединений. Настоящая работа посвящена исследованию тройной полимер-металлической системы полиакриловая кислота — Cu(II) — поли-4-винилпиридин.

Синтез полиакриловой кислоты (ПАК) с $M_w = 100\,000$ описан в работе [3]. Поли-4-винилпиридин (ПВП) получали радикальной полимеризацией перегнанного мономера в 30%-ном растворе в метаноле с перекисью бензоила в качестве инициатора (0,1% от веса мономера). Полимеризацию вели в атмосфере аргона при 70° в течение 30 час. Полимер очищали переосаждением из метанола в эфир.

Кристаллогидрат нитрата двухвалентной меди марки х. ч. использовали без дополнительной очистки. В качестве растворителя брали смесь воды и метанола (50 об.%). Образцы для ЭПР-спектроскопии готовили в растворителе D_2O — метанол. Кроме тех случаев, в которых соотношения полимерных компонентов оговорены особо, ПВП и ПАК входят в исследуемые тройные системы в эквивалентных количествах.

Спектрофотометрические исследования выполнены на приборе «Specord-UV Vis» (ГДР). Использовали кюветы с толщиной поглощающего слоя 4 см. Спектры ЭПР регистрировали на приборе ЭПР-2 ИХФ при температуре 77° К.

При смешении растворов полиакрилата меди и поли-4-винилпиридина образуется раствор синего цвета. Нужно отметить, что при другом порядке слияния реагентов — при добавлении поливинилпиридинового комп-

лекса меди к полиакрилату натрия — образуется синий осадок, в течение суток переходящий в гомогенный синий раствор. В последнем случае реакцию между компонентами можно представить, как взаимодействие двух ионизованных полимеров, несущих разноименные заряды. Такие межмакромолекулярные реакции описаны в работе [4], где показано, что равновесное состояние в этих системах достигается в течение длительного времени.

На рис. 1 приведены спектры поглощения растворов, содержащих постоянные концентрации ионов меди и полиакрилата натрия и различные концентрации ПВП. Для сравнения приведен спектр раствора комплекса ПВП·Cu. В исследованной области спектра из всех компонентов системы поглощают только ионы меди, причем, положение максимуму-

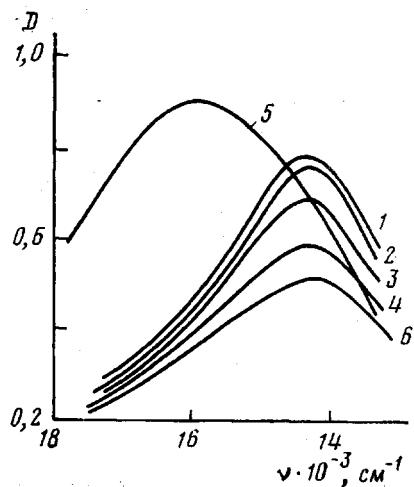


Рис. 1. Спектры поглощения растворов ПАК·Cu и смесей ПАК·Cu и ПВП; $[ПАК]=0,0182$ моль/л, $[Cu]=0,0026$ моль/л, соотношение концентраций [ПВП]: [Cu]: 1 – 30, 20; 2 – 10; 3 – 5; 4 – 2; 5 – ПВП·Cu; 6 – ПАК·Cu. Спектр комплекса ПВП·Cu соответствует $[ПВП]=0,06$ моль/л, $[Cu]=0,002$ моль/л; растворитель – вода – метанол (50 об. %)

ма и коэффициент экстинкции определяются их лигандным окружением. Из рисунка видно, что оптическая плотность раствора комплекса ПАК·Cu, не содержащего ПВП, невысока и соответствует коэффициенту экстинкции $\varepsilon=50$ л/см·моль. При введении ПВП в систему оптическая плотность возрастает, что свидетельствует об образовании комплекса, в котором в координационную сферу металла входят пиридиновые группы. Тот же вывод следует из рассмотрения УФ-спектров этой системы в области $38\ 000-40\ 000\ cm^{-1}$, где значение оптической плотности раствора, содержащего комплекс ПАК·Cu и ПВП, выше суммарного поглощения ПВП и полиакрилатного комплекса меди. Максимальное поглощение раствора тройной системы в видимой области соответствует частоте $14\ 300\ cm^{-1}$, что отличается от положения максимума в спектре комплекса ПВП·Cu, приведенного для сравнения на рис. 1. Максимум поглощения этого комплекса наблюдается при частоте $16\ 400\ cm^{-1}$ и совпадает с максимумом поглощения комплекса ПВП, алкилированного на 37% бромистым метилом, с медью, для которого в работе [5] было установлено тетрагональное расположение четырех лигандных атомов азота в первой координационной сфере. Это свидетельствует об отличии структуры комплекса, образующегося в тройной полимер-металлической системе, от структуры тетракоординированного (по азотам) комплекса ПВП·Cu. Информацию о строении координационной сферы иона меди в тройном комплексе можно получить методом ЭПР.

На рис. 2, а приведены спектры ЭПР системы, содержащей поликарилат меди и ПВП при pH 8,5. Перпендикулярная составляющая спектров имеет вид, характерный для поликарилатного комплекса меди [2]; полосы, соответствующие комплексу ПАК·Cu, видны и в параллельной составляющей спектра.

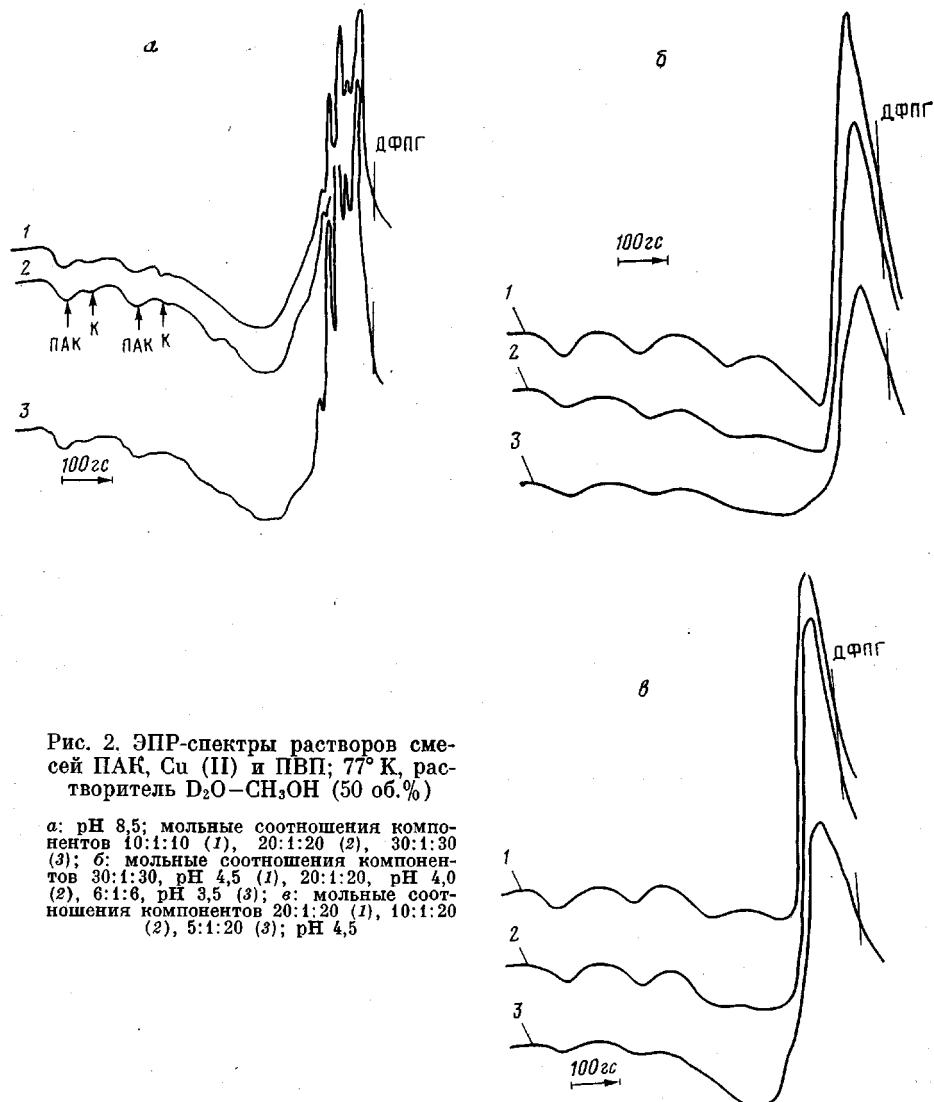


Рис. 2. ЭПР-спектры растворов смесей ПАК, Cu (II) и ПВП; 77° К, растворитель $D_2O - CN_3OH$ (50 об. %)

а: pH 8.5; мольные соотношения компонентов 10:1:10 (1), 20:1:20 (2), 30:1:30 (3); б: мольные соотношения компонентов 30:1:30, pH 4,5 (1), 20:1:20, pH 4,0 (2), 6:1:6, pH 3,5 (3); в: мольные соотношения компонентов 20:1:20 (1), 10:1:20 (2), 5:1:20 (3); pH 4,5

Кроме того, в спектре присутствуют линии другого комплекса, в образовании координационной сферы которого в соответствии со сказанным выше, должны принимать участие атомы азота пиридиновых групп. Поскольку сродство к протону полиакрилат-аниона больше, чем ПВП (показатели характеристических констант депротонизации для ПАК и ПВП составляют соответственно 4,8 и 3,5), то можно ожидать уменьшения доли комплекса ПАК·Си в системе при понижении pH среды. Это позволит определить параметры спектра ЭПР комплекса, линии которого на фоне линий спектра комплекса ПАК·Си на рис. 2, а проявлены слабо.

На рис. 2, б приведены спектры ЭПР тройного полимер-металлического комплекса, снятые в кислой области. Видно, что линии, характерные для комплекса ПАК·Си, исчезли, а линии нового комплекса выявлены достаточно четко, что позволяет оценить параметры спектра ЭПР этого комплекса, которые приведены в таблице вместе с литературными данными для комплексов меди с ПАК, с алкилированным ПВП и с низкомолекулярным аналогом ПВП — 4-этилпиридином (ЭП). Из таблицы видно, что комплекс, образующийся в системе ПАК — Си (II) — ПВП по парамет-

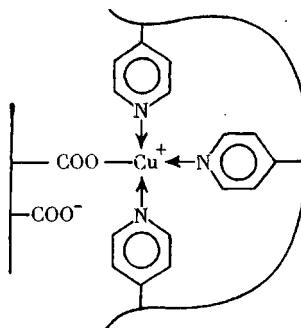
Параметры спектров ЭПР комплексов меди

Комплекс	Координационное число по азоту	$A_{\parallel} (\pm 3), \text{ э}$	$g_{\parallel} (\pm 0,006)$
ПАК·Cu(II)·ПВП	3	161	2,288
ПВП – $\text{CH}_3\text{Br}\cdot\text{Cu(II)}$ [5]	4	176	2,260
4-ЭП·Cu(II) [5]	3	163	2,285
	4	176	2,263
ПАК·Cu(II) [2]	—	157	2,320

рам A_{\parallel} и g_{\parallel} близок к трехкоординационному комплексу ЭП с медью, что по-видимому, свидетельствует о координации трех пиридиновых групп около атома меди в тройном полимер-металлическом комплексе.

На рис. 2, в приведены снятые в кислой среде спектры ЭПР тройных комплексов, в состав которых входит фиксированное количество меди и ПВП и различные количества ПАК. Видно, что уменьшение доли ПАК приводит к уменьшению интенсивности разрешенных линий спектра. Это свидетельствует об участии звеньев ПАК в образовании координационной сферы. Видимо, карбоксилатная группа занимает четвертое место в координационной сфере металла. Образование такого комплекса не противоречит относительной способности лигандов к комплексообразованию. Константы устойчивости комплексов меди с низкомолекулярными аналогами исследуемых полимеров — уксусной кислотой и пиридином — близки (10^{-2} и $10^{-2,52}$ соответственно) [6].

Таким образом, структура комплекса, образующегося в тройной полимер-металлической системе ПАК — Cu — ПВП, может быть представлена следующей схемой:



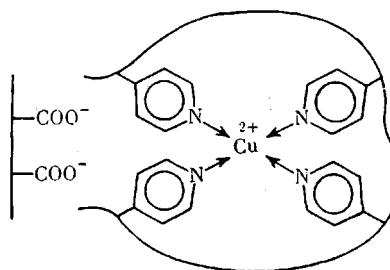
Необходимая для нейтрализации заряда иона меди другая карбоксилатная группа не входит в координационную сферу металла, а образует с ионом меди солевую связь. Предложенная структура согласуется с тем, что, как было отмечено ранее, максимумы поглощения комплекса ПВП·Си и тройного комплекса не совпадают (см. рис. 1). В работе [5] на примере комплекса меди с ЭП показано, что при уменьшении количества пиридиновых групп, входящих в координационную сферу иона меди, максимум поглощения сдвигается в длинноволновую область спектра.

Разрешенные линии в спектрах ЭПР тройного комплекса практически всегда накладываются на широкий синглет (рис. 2). Интересно, что спектр ЭПР комплекса ПВП·Си хорошо разрешен в случае частично алкилированного полимера [5], а в случае неалкилированного ПВП представляет собой сильно уширенную анизотропную линию (рис. 3), на фоне которой заметны линии малой интенсивности, характерные для тетрапиридинатного комплекса. Синглетизация этого спектра обусловлена, видимо, диполь-дипольным уширением линий при значительной ком-

пактизации макромолекулы, вызванной ее сшиванием ионами меди. В случае же алкилированного образца электростатические силы препятствуют столь сильной компактизации. Предположение о компактной конформации комплекса ПВП·Cu подтверждено нами вискозиметрически. Приведенная вязкость 0,01 н. раствора ПВП, содержащего ионы меди в концентрации 0,001 моль/л (растворитель — вода — метanol, 50% по объему), составляет 0,034—0,014 дL/g, что по порядку величины соответствует эйнштейновским частицам.

Отмеченное выше присутствие синглета в спектрах ЭПР тройных комплексов наводит на мысль о том, что «смешанный» комплекс ПАК·Cu·ПВП существует равновесно с тетрапиридинатным комплексом меди, который и дает синглет в спектрах ЭПР. Такое предположение согласуется с увеличением интенсивности синглета при уменьшении количества ПАК в системе (рис. 2, в).

Противоионами комплекса меди с четырьмя пиридиновыми группами могут быть как низкомолекулярные анионы (например, нитрат), так и карбоксилатные группы поликислоты, участвующие в образовании полимер-полимерного комплекса следующего строения:



Как было показано выше, карбоксилатная группа может, кроме того, внедряться в координационную сферу меди, вытесняя пиридиновую группу. Возможность такого замещения, по-видимому, определяется тем, что при этом увеличивается конформационная энтропия участка поливинилпиридиновой цепи, а уменьшения подвижности звеньев ПАК при замене солевой связи группы COO^- с ионом металла на координационную практически не происходит. Вытеснение пиридиновой группы карбоксилатной приводит к образованию «смешанного» комплекса, структура которого приведена выше.

Результаты исследования структуры тройного полимер-металлического комплекса ПАК·Cu·ПВП позволяют понять причину его растворимости при сравнительно небольшом содержании меди (при $[N] : [Cu] > 4$, где $[N]$ и $[Cu]$ — мольные концентрации пиридиновых групп и ионов меди), при котором количества меди в комплексе не достаточно для нейтрализации отрицательного заряда поликислоты. Компактная конформация поливинилпиридинатного комплекса меди приводит к образованию значительных петель ионизированной ПАК, и частица тройного полимер-металлического комплекса может быть представлена аналогично описанным в литературе водорастворимым нестехиометрическим комплексам [7].

Таким образом, результаты исследования тройных полимер-металлических комплексов свидетельствуют о существовании нескольких ти-

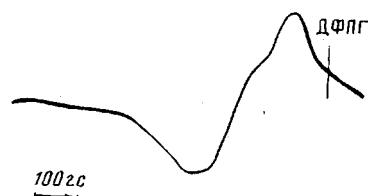


Рис. 3. ЭПР-спектр комплекса ПВП·Cu (II); $C_{\text{ПВП}} = 0,1$ моль/л, $[N] : [Cu] = 20$; 77°K; растворитель $D_2O - CH_3OH$ (50 об. %)

пов их структур, различающихся количеством функциональных групп обоих полимеров в координационной сфере металла. Количество функциональных групп того или другого полимера в координационной сфере ионакомплексообразователя зависит как от их относительной способности к связыванию с ионами металла, так и от конформационных особенностей таких полимер-металлических комплексов.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
5 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Зезин, Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, Высокомолек. соед., A19, 118, 1977.
2. Н. М. Кабанов, А. И. Кокорин, В. Б. Рогачева, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A21, 209, 1979.
3. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. А. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1975.
4. A. S. Michaels, Industr. and Engng Chem., 57, 32, 1965.
5. Ю. Э. Кирш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Европ. Polymer J., 10, 671, 1974.
6. Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, изд. 4, «Химия», 1971.
7. В. А. Изумрудов, В. А. Касаукин, Л. Н. Ермакова, А. Б. Зезин, Высокомолек. соед., A20, 400, 1978.

THE STUDY OF THE STRUCTURE OF THE METAL — POLYMER COMPLEX: POLYACRYLIC ACID — Cu(II) — POLY-4-VINYL PYRIDINE

*Kabanov N. M., Kozhevnikova N. A., Kokorin A. I., Rogacheva V. B.,
Zezin A. B., Kabanov V. A.*

Summary

The structure of a copper ion coordinative sphere has been studied in the triple metal-polymer complex: polyacrylic acid — Cu(II) — poly-4-vinyl pyridine by the methods of spectrophotometry and EPR. Two types of the triple metal-polymer complex structures are found that differ in the amount of functional groups of both polymers in the coordinative metal sphere. The quantity of ligand groups of one or the other polymer in the coordinative sphere of ion-complexer depends on both their relative ability to connection to metal ions and also the conformatinal features of such metal-polymer systems.
