

УДК 541.64:546.56

**СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО КЛУБКА РАЗВЕТВЛЕННОГО
ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА В РАСТВОРЕ В ПРИСУТСТВИИ
ИОНОВ МЕДИ(II)**

Кокорин А. И., Лымарь С. В., Пармон В. Н.

Изучено изменение динамической структуры и проницаемости макромолекулы разветвленного полиэтиленимина в ходе реакции комплексообразования полиэтиленимина с ионами Cu(II) при помощи метода спин-обменного титрования и метода люминесцентных зондов. Установлено, что комплекс полиэтиленимина с Cu(II) в водных и водно-спиртовых растворах свободно проницаем для малых незаряженных молекул при концентрациях Cu(II), не превышающих 1/8 концентрации аминных групп полимера. При больших концентрациях меди полиэтиленимин становится непроницаемым для малых незаряженных молекул; доступными для взаимодействия с ними остаются только закомплексованные ионы меди, находящиеся на поверхности металлсодержащего полимерного клубка.

Комpleксы металлов с полимерными лигандами могут служить активными катализаторами различных жидкофазных реакций [1]. Металлсодержащие полимеры вызывают большой интерес в связи с принципиальной возможностью создания на их основе искусственных фотосинтезирующих систем, так как в микрогетерогенных системах (растворы полимеров, мицеллярные растворы или микроэмulsionи), по-видимому, можно создать условия, благоприятствующие стабилизации продуктов первичных фотохимических окислительно-восстановительных реакций [2]. Для эффективного осуществления всех этих процессов решающим фактором является способность металлсодержащего полимера вступать во взаимодействие с молекулами реакционной среды, т. е. его динамические свойства.

В настоящей работе изучено изменение динамической структуры и проницаемости макромолекулы разветвленного полиэтиленимина (ПЭИ) в ходе реакции комплексообразования ПЭИ с ионами Cu(II) методом спин-обменного титрования и методом люминесцентных зондов. Изучая взаимодействие небольших молекул-зондов с Cu(II) в растворе в присутствии и в отсутствие полимера, удается выяснить доступность связанных с макромолекулой ионов меди, а также характер их пространственного распределения в объеме клубка. Такой подход был применен ранее одним из авторов статьи при изучении процесса комплексообразования ионов меди с поливинилпиридинами [3, 4].

Зондами служили стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметил-4-окси-пиперидин-1-оксил (*R*) и пирен (*Py*). Образцы ПЭИ (степень разветвления ~20%, *M* ($3\pm0,6\cdot10^4$) были получены в НИИПМ (Москва). Хлорид меди (II) марки ч.д.а. использовали без дальнейшей очистки. Пирен очищали двукратной перекристаллизацией из этанола. Растворителями служили дистиллированная вода, а в случае пирена — смесь $H_2O - C_2H_5OH$ (1 : 1 по объему). Концентрации зондов были постоянны и равны: $[R]=2\cdot10^{-3}$, $[Py]=5\cdot10^{-5}$ моль/л. В случае использования люминесцентного зонда из растворов предварительно удаляли кислород воздуха пробульки-

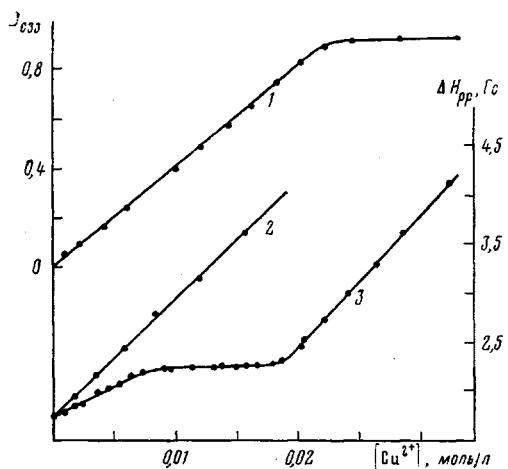


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D_{633} водного раствора ПЭИ (1) и ширины центральной компоненты спектра ЭПР зонда R в смеси вода – метанол в отсутствие (2) и в присутствии 0,08 моль/л ПЭИ (3) от концентрации Cu(II) при 24°

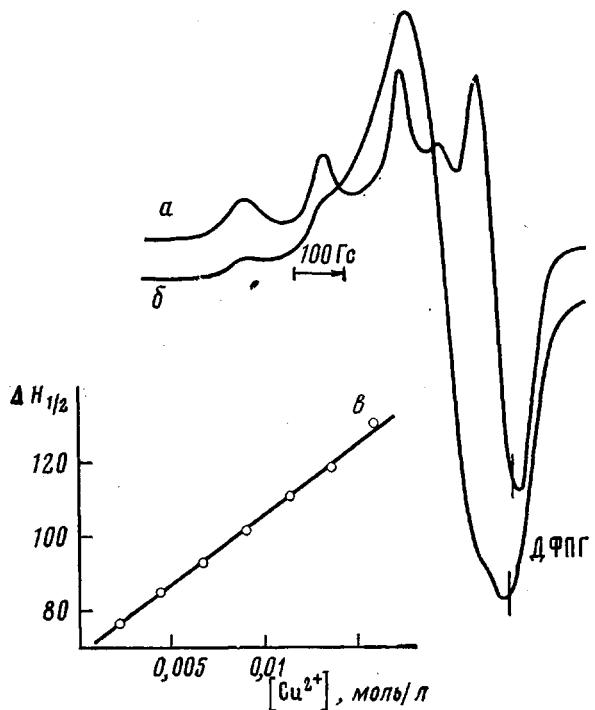


Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов Cu(II) – ПЭИ в 50%-ной смеси D_2O – CH_3OH при 77 К (а, б) и концентрационная зависимость ширины на полувысоте $\Delta H_{1/2}$ низкоНПГ компоненты спектра ЭПР комплексов (в). [ПЭИ] = 0,08 моль/л; [Cu(II)] = 0,003 (а) и 0,014 моль/л (б)

ванием аргона. Оптические спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-Vis», а спектры ЭПР – на радиоспектрометре трехсанитметрового диапазона ЭПР-В при 24° и -196° в хорошо стекляющейся смеси D_2O – CH_3OH (1 : 1 по объему). Кинетика спада люминесценции пирена детектировалась при $21 \pm 0,5^\circ$ при длине волны 400 нм при помощи наносекундного спектрофлуориметра ORTEK-9200 и монохроматора МДР-2; возбуждение люминесценции осуществляли на длине волны 334 нм через интерференционный светофильтр IF-334.

В спектрах поглощения комплексов Cu(II) с ПЭИ максимум поглощения соответствует $\lambda_{\max}=633$ нм и не смещается при изменении соотношения [N] : [Cu(II)] = γ ([N] – концентрация ПЭИ в расчете на одно азотсодержащее звено $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{---})$). Вид кривой оптического титрования (рис. 1) совпадает с аналогичной кривой как для разветвленного [5], так и для линейного ПЭИ [6]. До определенного значения γ происходит образование только одного типа комплексов с ПЭИ, а при дальнейшем добавлении меди ионы Cu^{2+} перестают комплексоваться полимером. Точка перегиба соответствует $\gamma \approx 4$.

Анализ спектров ЭПР комплексов Cu(II) с ПЭИ при различных γ ([Cu(II)]) = $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л = const; 77 К показал, что измеренные главные значения g -фактора ($g_{\parallel}=2,205$; $g_{\perp}=2,027$) и константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром меди ($A_{\parallel}=155,5$ Гц) очень близки к соответствующим значениям для комплекса Cu(II) с линейным ПЭИ [7]. Это позволяет предположить, что структура комплексов Cu(II) в обоих полимерах одинакова, т. е. и в разветвленном ПЭИ происходит образование только комплексов состава $\text{Cu}(\text{N})_4^{2+}$.

Уменьшение γ в диапазоне $60 \sim 4,5$ приводит к монотонному росту локальной концентрации ионов меди внутри полимерного клубка вплоть до величины $\sim 1,7$ моль/л; об этом свидетельствует монотонное уширение линий спектра ЭПР, связанное с увеличением магнитных диполь-дипольных взаимодействий между парамагнитными ионами Cu(II) (рис. 2). Подчеркнем, что при этом и метод ЭПР, и постоянство λ_{\max} в диапазоне $60 > \gamma \geq 4,5$ свидетельствуют об образовании комплексов только одного состава.

На кривой спин-обменного титрования радикала R медью в присутствии $8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ПЭИ (рис. 1) выделяются три участка. При небольших концентрациях меди ($[\text{Cu(II)}] \leq 8 \cdot 10^{-3}$ М) угол наклона зависимости ширины ΔH линии ЭПР R от концентрации Cu(II) в ~ 2 раза меньше угла наклона, соответствующего уширению линий R ионами свободной меди. Соответствующие константы скорости спинового обмена K_e , измеренные по методике работы [8, 9], равны $\sim 1 \cdot 10^9$ и $1,9 \cdot 10^9$ л/моль·с. В диапазоне концентраций $9 \cdot 10^{-3} \leq [\text{Cu(II)}] \leq 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($9 \geq \gamma \geq 4,3$) наблюдали независимость ΔH от количества меди, добавленной в образец. При $[\text{Cu(II)}] > 1,8 \cdot 10^{-2}$ моль/л ($\gamma < 4,3$) связывание ионов Cu^{2+} с макромолекулами ПЭИ прекращается и наблюдается линейное уширение линий ЭПР R с тем же коэффициентом пропорциональности, что и в отсутствие ПЭИ (рис. 1).

Такую несколько необычную зависимость ΔH от γ можно, по-видимому, объяснить следующим образом: вначале при небольших концентрациях Cu(II) комплексы меди распределяются в объеме макромолекулы равновероятно, а полимерный клубок остается рыхлым и свободно проницаемым для зондов R; диффузионно-контролируемая константа K_e оказывается на этом участке в 2 раза меньше, чем в случае свободного иона Cu_{aq}^{2+} , вследствие уменьшения коэффициента взаимной диффузии. Действительно, ионы Cu(II) связаны с малоподвижной макромолекулой, и свободно диффундирует в растворе только зонд R. Наблюдаемое двукратное уменьшение K_e нельзя объяснить изменением координационной сферы ионов Cu(II)¹, так как значения K_e при уширении линий R комплексами Cu_{aq}^{2+} , $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{acac})_2$ совпадают в пределах точности эксперимента [9] (en – этилендиамин, acac – ацетилацетон).

На втором участке зависимости (рис. 1) в интервале $\gamma=10-4,3$ часть закомплексованных ПЭИ ионов меди становится недоступной для столкновений с R, и спиновый обмен осуществляется лишь с комплексами

¹ В случае создаваемых полимерной цепью стерических препятствий для электронного спинового обмена следовало бы ожидать независимости ΔH от γ , как это наблюдалось для комплексов Cu(II) с поли-4-винилпиридином [3].

Cu(II) , находящимися у поверхности полимерного клубка. В глубину клубка зонд либо уже не может проникнуть, либо все же проникает, но находится там уже настолько долго ($\tau > h/g\beta\Delta H \sim \{K_e[\text{Cu(II)}]\}^{-1} \sim 10^{-3}$ с), что регистрируется не вносящая вклад в измеряемую ширину линий ΔH суперпозиция сильно уширенных линий ЭПР этих молекул R с линиями ЭПР молекул R, находящихся вне клубка. Отсутствие, однако, значительных искажений формы линий ЭПР зонда в указанном диапазоне γ свидетельствует о том, что подавляющая часть молекул зонда в любом случае находится вне клубка полимера.

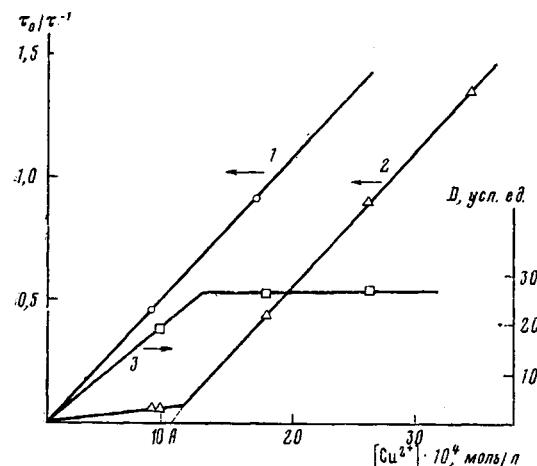


Рис. 3. Зависимость Штерна – Фольмера для тушения флуоресценции Ру ионами Cu^{2+} в смеси вода – метанол в отсутствие ПЭИ (1) и в присутствии $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ПЭИ (2). Зависимость (3) соответствует спектрофотометрическому титрованию при той же концентрации полимера ($\lambda = 633$ нм)

При $\gamma < 4,3$ наблюдали спиновый обмен между R и несвязанными с полимером ионами Cu_{aq}^{2+} с типичной для гомогенного раствора величиной константы K_e (рис. 1).

Полученные методом ЭПР данные о динамическом поведении металла – содержащего полимерного клубка подтверждены и при использовании в качестве зонда люминесцирующих молекул Ру. Действительно, в гомогенном водно-спиртовом растворе присутствие Cu_{aq}^{2+} и $\text{Cu}(\text{en})_2^{2+}$ приводит к тушению флуоресценции Ру с константами скорости $k_q = 1,8 \cdot 10^9$ и $1,4 \cdot 10^9$ (моль/л) · с⁻¹ соответственно. В растворе полимерного комплекса при малых концентрациях Cu(II) ($\gamma > 4$) наблюдали лишь слабое тушение флуоресценции Ру с $k_q^{(1)} = 1,8 \cdot 10^8$ (моль/л) · с⁻¹ (рис. 3); при высоких концентрациях Cu(II) ($\gamma < 4$), как и в случае спин-обменного титрования, наблюдали сильное тушение флуоресценции несвязанными ионами Cu_{aq}^{2+} с характерной гомогенной константой $k_q^{(2)} = 1,8 \cdot 10^9$ (моль/л) · с⁻¹.

На рис. 1 и 3 заметно несовпадение точек излома кривых оптического титрования и спин-обменного титрования. Такое несовпадение закономерно и легко объяснимо. Действительно, для случая титрования, например, люминесцентным зондом легко найти, что координата пересечения прямой штернфольмеровской зависимости, соответствующей участку тушения люминесценции свободными ионами аква-меди, с осью абсцисс (рис. 3, точка A) связана с предельной концентрацией ионов меди $[\text{Cu}]_A$, образующих комплекс с полимером соотношением

$$[\text{Cu}]_A = [\text{Cu}]_n k_q^{(2)} / (k_q^{(2)} - k_q^{(1)})$$

Для рис. 3 вычисленная по этой формуле величина $[Cu]_n = 1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л полностью согласуется с результатом оптического титрования.

Экспериментальные трудности изучения слабого тушения люминесценции не позволяют изучать поведение полимерного клубка при $\gamma > 4$ столь же подробно, как это сделано методом ЭПР, однако можно полагать, что реальное поведение штернфольмеровской зависимости тушения флуоресценции (рис. 3) при малых концентрациях Cu(II) также полностью соответствует кривой спин-обменного титрования. Дополнительную информацию о поведении полимерного клубка дает характер кинетики люминесценции Ру; ее строгая экспоненциальность во всем исследованном диапазоне концентраций Cu(II) ($0-3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) свидетельствует либо об отсутствии заметной адсорбции молекул Ру металлокомплексом полимером, либо о том, что характерное время такой адсорбции не превышает собственного времени жизни флуоресценции Ру $\tau_0 = 310$ нс (что соответствует теплоте адсорбции менее 9 ккал/моль).

ЛИТЕРАТУРА

1. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы / Под ред. Ермакова Ю. И. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978, с. 8, 25.
2. Замараев К. И., Пармон В. Н. Возможные пути и перспективы создания фотокаталитических преобразователей солнечной энергии. — Успехи химии, 1980, т. 49, № 8, с. 1457.
3. Кирш Ю. Э., Ковнер В. Я., Кокорин А. И., Замараев К. И., Кабанов В. А. Особенности комплексообразования в водном растворе производных поли-4-винилпиридина и ионов Cu(II). — Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 138.
4. Kokorin A. I., Zamarayev K. I., Kovner V. Ya., Kirsh Yu. E., Kabanov V. A. ESR Studies of Cu(II) Complexes with Poly-2-methyl-5-vinylpyridine and Poly-2-vinylpyridine. — Europ. Polymer J., 1975, v. 11, p. 719.
5. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Карагин В. А. Полиэтиленимин. М.: Наука, 1971, 160 с.
6. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Тройные полимер-металлические комплексы на основе поликарболовой кислоты, линейного полиэтиленимина и меди. — Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 118.
7. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Исследование структуры тройного полимер-металлического комплекса поликарболовая кислота — полиэтиленимин — медь. — Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 209.
8. Скубневская Г. И., Заев Е. Е., Зусман Р. И., Молин Ю. Н. Влияние комплексообразования на эффективность электронных обменных взаимодействий в растворах. — Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 2, с. 386.
9. Замараев К. И., Молин Ю. Н., Салихов К. М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, 1977, 320 с.

Институт химической физики АН СССР
Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
1.VII.1980

STRUCTURE OF POLYMER COIL OF BRANCHED POLYETHYLENE IMINE IN SOLUTION IN THE PRESENCE OF COPPER (II) IONS

Kokorin A. I., Lymar' S. V., Parmon V. N.

Summary

The change of dynamical structure and permeability of a macromolecule of branched PEI during the formation of complexes with Cu(II) ions has been studied by spin-exchange titration and luminescent probes methods. The permeability of PEI-Cu(II) complex in aqueous and water-alcohol solutions for small non-charged molecules was found at Cu(II) concentration not exceeding $1/8$ of the concentration of amine groups of a polymer. At high concentrations of copper PEI is unpermeable for small non-charged molecules, only copper ions included in a complex and situated on the surface of metal-containing polymer coil are accessible for the interaction with them.