

УДК 541(64+49)

**ВЛИЯНИЕ рН НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ Cu<sup>2+</sup>  
С ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОМ**

*Скурлатов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О.,  
Кириш Ю. Э., Пурмалъ А. П.*

Методами оптической и ЭПР-спектроскопии установлено образование координационно-ненасыщенных комплексов Cu<sup>2+</sup> с поли-4-винилпиридином в кислой среде. Состав комплексов не зависит от соотношения исходных концентраций компонентов и определяется электростатическими факторами, влияющими на конформационное состояние макромолекулы. Обсуждаются вопросы применимости потенциометрических методов изучения комплексообразования ионов металлов с поликатионными лигандами. Предложен способ количественного описания процесса комплексообразования через эффективную константу связывания иона металла и координационную емкость полимерного лиганда.

В последние годы комплексы ионов металлов (Ме) с полимерными лигандами (ПЛ) все чаще становятся объектами исследования в качестве катализаторов различных реакций. Интерес к этим комплексам вызван необходимостью как изучения специфики влияния ПЛ на каталитические свойства иона металла, так и получения информации о составе и структуре каталитически активных комплексов. Последние, в свою очередь, требуют детального выяснения термодинамических характеристик комплексообразования Ме с ПЛ. Если в случае низкомолекулярных лигандов (НМЛ) теория комплексообразования практически полностью разработана, термодинамическое описание комплексообразования в случае ПЛ далеко от завершенности. В отличие от НМЛ распределение лигандных групп ПЛ в объеме раствора неравномерно, и локальная концентрация их вблизи цепи слабо зависит от общей концентрации лигандных групп в растворе. Эта особенность приводит к увеличению роли локальных факторов в комплексообразовании: локальных свойств среды, локальной концентрации лигандных групп, их пространственного распределения и т. д.

При исследовании каталитических свойств комплексов Cu<sup>2+</sup> с поли-4-винилпиридином (ПВП), являющихся высокоэффективными катализаторами окисления аскорбиновой кислоты молекулярным кислородом [1, 2], возникла необходимость разработки нового подхода к рассмотрению комплексообразующих свойств ПЛ, отличного от общепринятого в настоящее время потенциометрического метода [3]. Ранее свойства самого полимера, а также свойства комплексов Cu<sup>2+</sup> — ПВП в области нейтральных значений pH были изучены в работах [4, 5]. В настоящей работе изучено влияние pH на состав комплексов Cu<sup>2+</sup> — ПВП и обсуждены некоторые вопросы термодинамики комплексообразования ионов металлов с поликатионами.

Спектры ЭПР комплексов Cu<sup>2+</sup> — ПВП снимали на спектрометре Е-4 при температуре жидкого азота в замороженных водных растворах либо в застеклованных растворах CH<sub>3</sub>OH—D<sub>2</sub>O (1:1) по методике работы [4]. Оптические спектры записывали на спектрометре «Specord UV-VIS». ПВП с  $\bar{M}_n=6\cdot10^4$ , кватернизованный на 20% диметилсульфатом или этилбромидом, синтезировали по методике работы [6]. Степень алкилирования пиридиновых звеньев  $\beta$  определяли по соотношению интенсивности полос поглощения в ИК-спектре при 1600 и 1640 см<sup>-1</sup>. Для приготовления комплексов Cu<sup>2+</sup> — ПВП использовали соли CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, ионную силу изменяли добавками NaClO<sub>4</sub>. Величины pH растворов варьировали добавками H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HCl. Опыты проводили при 22°.

На рис. 1 представлены изменения оптического спектра системы Cu<sup>2+</sup> — ПВП при изменении pH. Видно, как по мере уменьшения pH максимум полосы поглощения комплексов (610 нм для Cu<sup>2+</sup>(Py)<sub>4</sub>,  $\varepsilon=80\pm 5$  [4],

Ру — пиридиновая группа) смещается в сторону длинных волн с заметным снижением интенсивности поглощения, что свидетельствует о появлении комплекса с меньшим числом лигандов в координационной сфере. Аналогичные изменения в оптическом спектре наблюдали и в случае комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с 4- этилпиридином (ЭП) [4] — аналогом мономерного звена ПВП. Следовательно, изменения в спектре поглощения раствора  $\text{Cu}^{2+}$  — ПВП при протонировании пиридиновых звеньев ( $pK_a \approx 3,5$  [4]) свидетельствуют об образовании в кислых средах координационно-ненасыщенных комплексов.

Изучение спектров ЭПР комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  — ПВП в застеклованных растворах при 77 К (рис. 2) подтверждает этот вывод: в диапазоне pH 5,5—3,0 при избытке ПВП наблюдали полное связывание ионов меди

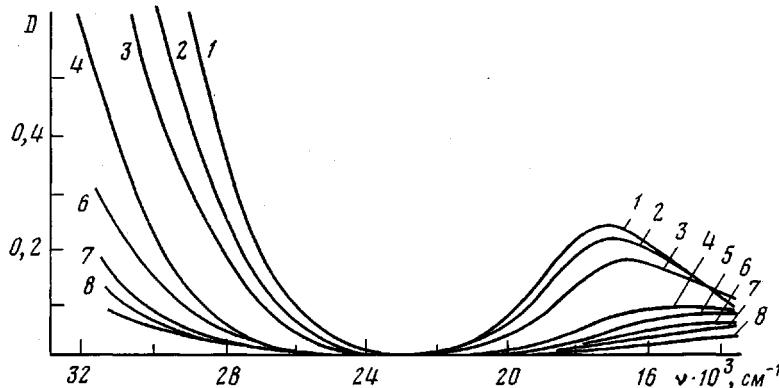


Рис. 1. Изменение спектра поглощения в видимой области комплекса  $\text{Cu}^{2+}$  — ПВП в зависимости от pH;  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Py}]_0 = 5 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $l=1$  см, pH: 5,65 (1), 5,00 (2), 4,70 (3), 4,35 (4), 3,90 (5), 3,70 (6), 3,55 (7), 3,3 (8)

в комплекс с полимером, причем по мере уменьшения pH происходило изменение состава комплексов.

Как видно из рис. 1, 2 и данных таблицы, при  $\text{pH} \geq 5$  ионы  $\text{Cu}^{2+}$  в замороженном растворе находятся в виде квадратно-планарных тетрапиридинатных комплексов  $\text{Cu}^{2+}(\text{Py})_4$  [7]. В области  $3,5 < \text{pH} < 4,5$  наблюдали образование трипиридинатных комплексов  $\text{Cu}^{2+}(\text{Py})_3$ . При pH 3,3 в спектре ЭПР появляются линии, принадлежащие дипиридинатным комплексам, а при pH 3,1 в полимере одновременно присутствуют ди- и монопиридинатные комплексы меди. Следует отметить, что данные ЭПР получены при

#### Параметры спектров ЭПР комплексов $\text{Cu}^{2+}$ в ПВП и с ЭП \*

Комплекс	pH	$A_{\parallel} \pm 3$ , Гс	$g_{\parallel} \pm 0,006$
$\text{Cu}^{2+}$ — ПВП	5,5	175	2,267
	4,0	164	2,288
	3,5	166	2,281
$\text{Cu}(\text{ЭП})_4^{2+}$	—	177	2,261
$\text{Cu}(\text{ЭП})_3^{2+}$	—	166	2,282

\* Параметры спектров ЭПР комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  в ЭП взяты из работы [7].

замораживании растворов. Поскольку с ростом температуры распределение ионов меди меняется в сторону образования менее координационно-ненасыщенных комплексов, при комнатной температуре при pH 3,5 комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  — ПВП находятся, по-видимому, в основном в форме дипиридинатов меди [8]. Таким образом, при фиксированной концентрации полимера влияние pH на состав комплексов Me с ПЛ качественно аналогично влиянию pH на состав комплексов Me с НМЛ.

Рассмотрим характер зависимости состава комплексов от общей концентрации лигандных групп. В случае НМЛ изменение концентрации лиганда (либо соотношения  $[НМЛ] : [Ме]$ ) приводит к эффектам ступенчатого комплексообразования, аналогичным тем, которые наблюдали при вариации рН. В случае ПЛ картина иная. На рис. 3 приведены спектры ЭПР комплексов  $Cu^{2+}$  — ПВП в застеклованном растворе при постоянной концентрации ионов меди в зависимости от суммарной концентрации лигандных пиридиновых групп с ПЛ. Видно, что изменение концентрации полимера при фиксированном значении рН 3,5 не сопровождается перераспределением ионов меди по различным комплексным формам: в равновесии с трипиридинатными полимерными комплексами находятся лишь аква-ионы  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ . Таким образом, постоянство состава комплексов при изменении соотношения концентраций полимера и иона металла, отмеченное в работе [4] для случая тетрапиридинатных комплексов

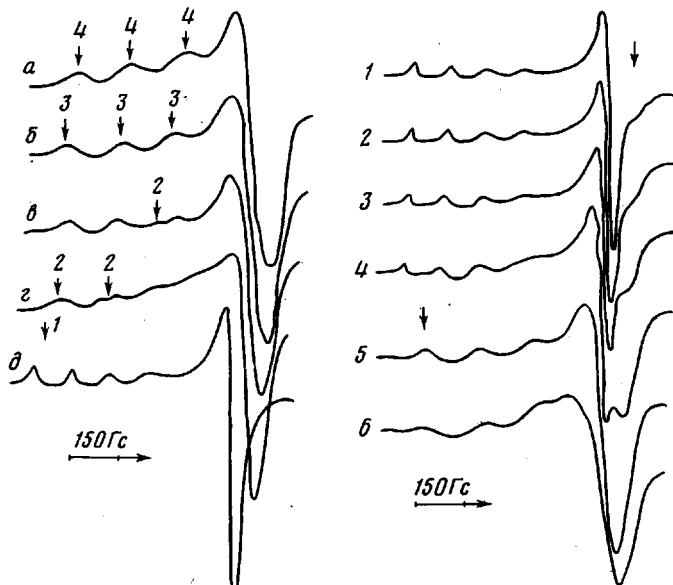


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Спектры ЭПР застеклованных растворов  $Cu(NO_3)_2$  ( $\delta$ ) и комплексов  $Cu^{2+}$  с ПВП при значениях рН 5,5 (а), 3,5 (б), 3,28 (в), 3,06 (г).  $[Cu^{2+}]_0=2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[Py]_0=5 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Растворитель — 50%  $D_2O+50\%$   $CH_3OH$ , 77 К. Вертикальными стрелками отмечены линии спектров с указанием числа пиридиновых групп в комплексе

Рис. 3. Спектры ЭПР застеклованных в 50%-ной смеси  $D_2O$  и  $CH_3OH$  комплексов  $Cu^{2+}$  с ПВП при рН 3,5 и отношении  $[Py]_0 / [Cu^{2+}]_0$ , равном 4:1 (1), 6:1 (2), 8:1 (3), 10:1 (4), 15:1 (5), 20:1 (6). К последнему образцу добавлено 0,02 моль/л  $NaClO_4$ .  $[Cu^{2+}]_0=2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л, 77 К. Стрелками отмечены линии, относящиеся к трипиридинатному комплексу

сов, является общей закономерностью процессов комплексообразования с участием поливинилпиридинов и, по-видимому, других полиэлектролитов.

Итак, мы приходим к выводу, что в комплексе  $Me$  — ПЛ при фиксированном значении рН имеется некоторое распределение ионов  $Me$  по различным комплексным формам (координационно-насыщенным и ненасыщенным), и это распределение не зависит от общей концентрации ПЛ.

Возникает вопрос о способе количественного описания процесса комплексообразования ПЛ с  $Me$ . При термодинамическом рассмотрении вопроса прежде всего необходимо остановиться на выборе стандартного состояния. Поскольку локальные характеристики среды внутри макромолекулярного клубка сильно отличаются от средних характеристик водного раствора ПЛ, приведение к какому-либо гипотетическому стандартному

состоянию чистого растворителя не представляется возможным. Целесообразно поэтому использовать в качестве стандартного состояние, реализующееся внутри локального объема в данных конкретных условиях, т. е. при заданных значениях pH и ионной силы. При этом в случае статистически рыхлого ПЛ типа ПВП (лигандные атомы не входят в состав основной цепи) внутри микрообъема процесс комплексообразования может быть описан в рамках обычной схемы ступенчатого комплексообразования с участием монодентатных лигандов. С другой стороны, стандартное состояние чистого растворителя вполне может быть использовано при рассмотрении сродства ПЛ как полидентатного лиганда к иону металла относительно к распределению Me по различным комплексным формам.

Таким образом, имеются два аспекта процесса комплексообразования Me с ПЛ: равновесие между свободными ионами Me в растворе и ионами металла, связанными в комплекс с ПЛ, и распределение Me в комплексе по различным комплексным формам. В случае  $\text{Cu}^{2+}$  — ПВП неадекватность потенциометрического метода [9] связана с преобладанием первым фактором, тогда как неадекватность спектрофотометрического [4] — вторым (регистрируется лишь координационно-насыщенная форма комплекса).

Учитывая трудности строгого термодинамического описания процесса комплексообразования Me с ПЛ, связанные с выбором стандартного состояния, можно предложить следующий феноменологический подход. Охарактеризуем комплексообразование Me с ПЛ некоторой эффективной константой равновесия  $K_{\text{eff}}$ , зависящей от исходного состояния молекулы ПЛ, т. е. от pH, ионной силы, температуры и т. д.



В этом случае при  $[\text{ПЛ}]_0 \gg [\text{Me}]_0$  выражение для концентрации связанных ионов Me включает суммарную концентрацию лигандных групп в растворе в первой степени

$$[\text{Me} - \text{ПЛ}] = K_{\text{eff}} [\text{ПЛ}]_0 [\text{Me}] = K_{\text{eff}} [\text{Me}]_0 [\text{ПЛ}]_0 / (1 + K_{\text{eff}} [\text{ПЛ}]_0) \quad (2)$$

При  $[\text{Me}]_0 > [\text{ПЛ}]_0$  необходимо учитывать координационную емкость ПЛ. Это связано с наличием ограниченного числа «вакансий» для присоединения ионов Me. При насыщении макромолекулярных клубков ионами металла концентрация связанных ионов определяется общей концентрацией вакансий (координационной емкостью), т. е. концентрацией мономерных лигандных звеньев  $[\text{ПЛ}]_0$ , долей этих звеньев, потенциально участвующих в связывании Me γ [4], и эффективным координационным числом Me в комплексе с ПЛ N

$$[\text{Me} - \text{ПЛ}] = \gamma [\text{ПЛ}]_0 / N \quad (3)$$

Величина  $K_{\text{eff}}$  и отношение  $\gamma/N$  могут быть измерены экспериментально при наличии способа определения равновесных концентраций свободных или комплексно связанных ионов Me, например кинетическим методом [8]. Существенный параметр, определяющий каталитические свойства металло-полимерного комплекса, — эффективное координационное число иона Me в комплексе с ПЛ. Применим к случаю комплексообразования  $\text{Cu}^{2+}$  с ПВП можно записать

$$N = \sum_{n=1}^4 n [\text{Cu}^{2+} (\text{Py})_n] / \sum_{n=1}^4 [\text{Cu}^{2+} (\text{Py})_n], \quad (4)$$

где  $\sum_{n=1}^4 [\text{Cu}^{2+} (\text{Py})_n] = K_{\text{eff}} [\text{Cu}^{2+}] [\text{Py}]_0$ . При  $[\text{Cu}^{2+} \text{ПВП}] \approx [\text{Cu}^{2+}]_0$  па-

раметр N формально совпадает с используемой в потенциометрической методике [9] функцией комплексообразования

$$\bar{n} = \frac{[\text{Py}]_0 - [\text{PyH}^+] - [\text{Py}]}{[\text{Cu}^{2+}]_0} \quad (5)$$

Следовательно, формальный расчет данных потенциометрического титрования в условиях полного связывания ионов Ме в комплекс ПЛ может дать информацию о зависимости  $N$  от рН. Такой расчет выполнен в работе [9]. Зависимость  $N$  от рН качественно согласуется с зависимостью состава комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  — ПВП от рН, найденной методом ЭПР. Однако приведенные в этой работе [9] значения «последовательных» констант устойчивости для ПВП, алкилированного этилбромидом, не отражают реальной картины процесса. Так, общая константа  $\lg K_1 K_2 K_3 K_4 = 10,6$  [9] ( $\lg K_1 = 1,1$ ,  $\lg K_2 = 2,2$ ,  $\lg K_3 = 3,7$ ,  $\lg K_4 = 4,5$ ) для ПВП —  $\text{Cu}^{2+}$  превышает таковую (6,5) для системы пиридин —  $\text{Cu}^{2+}$ , тогда как  $pK_a$  ПВП ( $\approx 3,2$  [4]) значительно меньше  $pK_a$  пиридина (5,7), что находится в противоречии с известной корреляцией между константой диссоциации оснований и их комплексообразующими свойствами [10]. В то же время эффективная константа комплексообразования, определенная по формуле (2) в работе [4] для той же системы, составляет  $\lg K = 3,4 - 3,8$  в зависимости от ионной силы. Эта величина согласуется с корреляцией  $pK_a - \lg K_{\text{уст}}$ . Таким образом, процесс комплексообразования ПЛ не может быть адекватно описан в рамках принятого подхода Грегора [3]; более корректным представляется описание ПЛ как высокомолекулярного хелатообразующего лиганда, способного к образованию полиядерных комплексов. Отличие в комплексообразовании Ме с ПЛ связано в основном с локальным концентрационным, а не энтропийным фактором.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А., Каргин В. А. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 1, с. 131.
2. Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2509.
3. Gold D. H., Gregor H. P. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 10, p. 1461, 1464.
4. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Chernyak V. Ya., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, p. 671.
5. Starodubtzev S. G., Kirsh Yu. E., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 8, p. 739.
6. Кирш Ю. Э., Плужнов С. К., Шомина Г. С., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 186.
7. Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Kovner V. Ya., Kirsh Yu. E., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1975, v. 11, № 10, p. 719.
8. Skurlatov Yu. I., Kovner V. Ya., Travin S. O., Kirsh Yu. E., Purmal A. P., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1979, v. 15, № 8, p. 811.
9. Hishikawa H., Tsuchida E. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, № 19, p. 2072.
10. Бек М. Химия равновесий реакций комплексообразования. М.: Мир, 1973, с. 359.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12.V.1981

#### PH EFFECT ON THE FORMATION OF COMPLEXES OF $\text{Cu}^{2+}$ WITH POLY-4-VINYLPYRIDINE

*Skurlatov Yu. I., Kokorin A. I., Travin S. O.,  
Kirsh Yu. E., Purmal' A. P.*

#### Summary

The formation of coordination-unsaturated complexes of  $\text{Cu}^{2+}$  with poly-4-vinylpyridine in acidic medium has been established by optical and ESR-spectroscopy methods. The composition of complexes does not depend on the ratio of initial concentrations of components and is related with electrostatic factors affecting the conformational state of a macromolecule. The possibility to apply the potentiometric methods of the study of the complex formation between ions of metals and polycationic ligands is discussed. The method of the quantitative description of the process of complex formation with the aid of the effective constant of binding of the ion of metal and coordinational capacity of the polymeric ligand is proposed.