

УДК 541(64+183.12)

**ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛА
ПОЛИМЕРНЫМИ ЛИГАНДАМИ**

Полинский А. С., Шижецкий В. С., Кабанов В. А.

Проанализирован процесс связывания и распределения ионов металла между молекулами полилиганды в системах поли-4-винилпиридин – Cu^{2+} , Ni^{2+} , H^+ , кватернизованный поли-4-винилпиридин – Cu^{2+} , Ni^{2+} , H^+ и поли-1-винил-1,2,4-триазол – Cu^{2+} ; рассчитаны константы связывания металла. Установлено, что в случае возрастания константы комплексообразования по мере связывания металла имеет место аномальное распределение ионов металла между молекулами полимера.

При изучении особенностей равновесного связывания ионов металла макромолекулами возникает необходимость количественно охарактеризовать процесс константами равновесий. Для этого нужно принять какую-либо модель процесса связывания, т. е. задать число и вид равновесных форм, а также систему независимых химических реакций с участием выбранных форм.

В зависимости от того, что считать центральной частицей (ион металла или макромолекулу), можно построить две принципиально разные модели процесса. Обычно если макромолекула – синтетический полимер, содержащий комплексообразующие функциональные группы или звенья L, центральной частицей считают ион металла M, к которому последовательно [1, 2] или одновременно [3, 4] присоединяются несколько n функциональных групп полимерной цепи, считающихся независимыми друг от друга



При изучении связывания металла белками используют другую модель, в которой центральной частицей является макромолекула [5]. В этой модели макромолекула представлена в виде матрицы с некоторым числом вполне определенных мест связывания. При этом предполагают, что связывание не сопровождается изменением свободной энергии матрицы, так как последняя достаточно жесткая и можно учитывать только статистическую энтропию. В простейшем случае, когда связывание на разных местах матрицы независимо (т. е. константа связывания для каждого места не зависит от состояния других мест), с помощью метода Скэтчарда [5] можно найти константы и число мест связывания. Если же центры связывания ненезависимы, что чаще всего бывает из-за электростатического взаимодействия, то находят поправочную функцию, учитывающую изменение констант связывания отдельного центра при заполнении матрицы металлом.

Для каждой конкретной системы применимость той или иной модели обусловлена степенью соответствия принятых допущений действительности. Например, вторая модель, хорошо описывающая связывание металла белками или ДНК [6], совершенно неприменима для линейных синтетических полимеров. Во-первых, при связывании металла такими полимерами меняется свободная энергия цепи (вследствие «шивания» различных участков макромолекулы или изменения плотности заряда на ней). Во-вторых, не определено понятие «место связывания», если один ион металла координирует с несколькими произвольно расположеными функциональными группами. В-третьих, ион металла в комплексе с полимером ограничивает подвижность не только функциональных групп, связанных с ним координационной связью, но и соседних групп по цепи. Однако эта

модель применима к сильносшитым синтетическим полимерам, представляющим собой жесткую матрицу [6].

Применимость первой модели ограничена допущением о независимости реакционной способности функциональных групп полимера по отношению к иону металла. На самом деле, соединенные в полимерную цепь группы не могут вести себя независимо, что проявляется, например, в отличии локальной концентрации звеньев полимера от средней концентрации в растворе. Эта проблема подробно проанализирована в работах [4, 7]. Уже упоминавшееся ограничение подвижности части свободных функциональных групп в полимерном клубке, содержащем связанный металл, фактически их стерическая недоступность, также является следствием взаимозависимости звеньев. Для внесения соответствующей поправки в вычисление константы связывания вводят эмпирические коэффициенты, либо формально уменьшающие концентрацию звеньев, способных связываться с металлом [3], либо учитывающие ухудшение доступности групп по мере заполнения полилигандера металлом [8]. Чем больше групп связано в комплекс с одним ионом металла, тем сильнее проявляются такие стерические ограничения и, следовательно, тем менее применима данная модель. Таким образом, ни одна из рассмотренных моделей не позволяет строго описать комплексообразование с линейными синтетическими полилигандами.

Известно, что при комплексообразовании металлов с полимерами меняется заряд макромолекул, происходит конформационная перестройка цепи, о которой свидетельствует изменение вязкости системы [2–4], изменяются кислотно-основные свойства полимера [4, 8], а следовательно, меняются свойства всего макромолекулярного лиганда в целом. Поэтому при изучении полимерных особенностей процесса комплексообразования представляется целесообразным, считая центральной частицей макромолекулу, описывать образование полимер-металлического комплекса в растворе следующим набором равновесий [9] (предполагается, что все клубки имеют одинаковую ММ)



где Р — клубок полилигандера, N — максимальное число ионов металла, способных связаться с одним клубком. Такая запись является упрощенной, так как в процессе комплексообразования возможна ассоциация клубков. В этом случае уравнения относятся к клубкам, входящим в ассоциаты, а N — число ионов металла, приходящееся на один клубок в максимально заполненном ассоциате.

Цель настоящей работы — проанализировать в рамках предложенной схемы закономерности связывания и распределения ионов металла между молекулами полимера в зависимости от характера изменения последовательных констант комплексообразования k_n с ростом n .

Рассмотрим возможные случаи изменения k_n .

Случай I. k_n возрастает по мере заполнения клубка ионами металла. Так как после максимального заполнения константа связывания падает до нуля, зависимость k_n от n должна иметь максимум. Распределение ионов металла между клубками в этом случае было проанализировано с помощью ЭВМ. Типичные результаты расчета¹ равновесного состава для констант, растущих от 10^3 до 10^4 (рис. 1, а), показаны на рис. 1, б. Видно, что в растворе существуют две фракции: полимерные клубки с малой

¹ Расчет проведен для изменения k_n по следующему закону:

$$\lg k_n = \lg k_1 + Q \left\{ 1 + \sin \left[\frac{\pi(n-1)}{N'-1} - \frac{\pi}{2} \right] \right\},$$

где k_1 — константа присоединения первого иона металла; Q — параметр (при $Q > 0$ константы возрастают, при $Q < 0$ — падают); N' — число ионов металла на клубке, соответствующее максимальной константе.

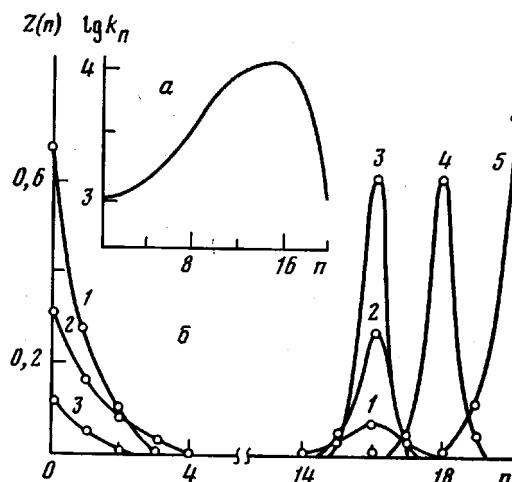


Рис. 1. Гипотетическая зависимость констант k_n от числа ионов металла на клубке n (а) и рассчитанная по ней функция $Z(n)$ (доля клубков данного состава) (б) для $[M]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ (1), $4 \cdot 10^{-4}$ (2), $6 \cdot 10^{-4}$ (3), $2 \cdot 10^{-3}$ (4), $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (5); $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $N = 20$ (максимум на зависимости $k_n(n)$ условно выбран в точке $n = 16$)

степенью заполнения и со степенью заполнения, соответствующей максимальной константе. Лишь после перехода всех клубков в связанное состояние происходит их максимальное заполнение. Эти результаты свидетельствуют о кооперативности процесса комплексообразования. Распределение клубков по степени заполнения металлом в обеих фракциях должно быть тем уже, чем более кооперативен процесс, т. е. чем ближе он к связыванию по типу «все или ничего». Ширину распределения можно характеризовать средним квадратичным отклонением от наиболее вероятного числа ионов металла на клубке σ . На рис. 2 показано как изменяется доля клубков, входящих в заполненную металлом фракцию γ и ширина распределения σ в ходе кооперативного связывания металла для разных видов зависимостей k_n от n (для простоты здесь опущена область падения констант после максимума (рис. 1, а)). Результаты этих расчетов свидетельствуют о том, что для каждой зависимости $k_n(n)$ ширина распределения σ не меняется в ходе всего кооперативного перехода клубков из свободных в заполненные, а степень кооперативности процесса зависит не от абсолютной величины констант k_n , а от того, насколько они увеличиваются с ростом n . Следует отметить еще одну особенность связывания в системах с увеличивающейся константой: при увеличении концентрации металла кооперативное связывание его начинается не сразу, а лишь по достижении некоторой концентрации, которая растет с уменьшением константы (рис. 2, А и Б, б).

Случай II. k_n уменьшается по мере заполнения клубка. Результаты расчета равновесного состава системы для констант, уменьшающихся от 10^4 до 10^3 (рис. 3, а), приведены на рис. 3, б. В этом случае каждой концентрации металла в системе соответствует определенная степень заполнения клубков, которая растет с увеличением общей концентрации ионов металла. Как и в первом случае, чем сильнее изменяется константа, тем уже распределение клубков по n .

Случай III. k_n не зависит n . Расчет показывает (рис. 4), что в этом случае клубки заполнены неодинаково, но диспропорционализация полимера на две фракции, как в случае I, нет.

В рамках описанного выше подхода было экспериментально проанализировано несколько металл-полимерных комплексов.

Поли-4-винилпиридин (ПВП) получали и фракционировали по методикам работы [10]; использовали фракцию с $M_w = 260\,000$. Алкилирование этой фракции диметилсульфатом и определение степени алкилирования проводили по методике рабо-

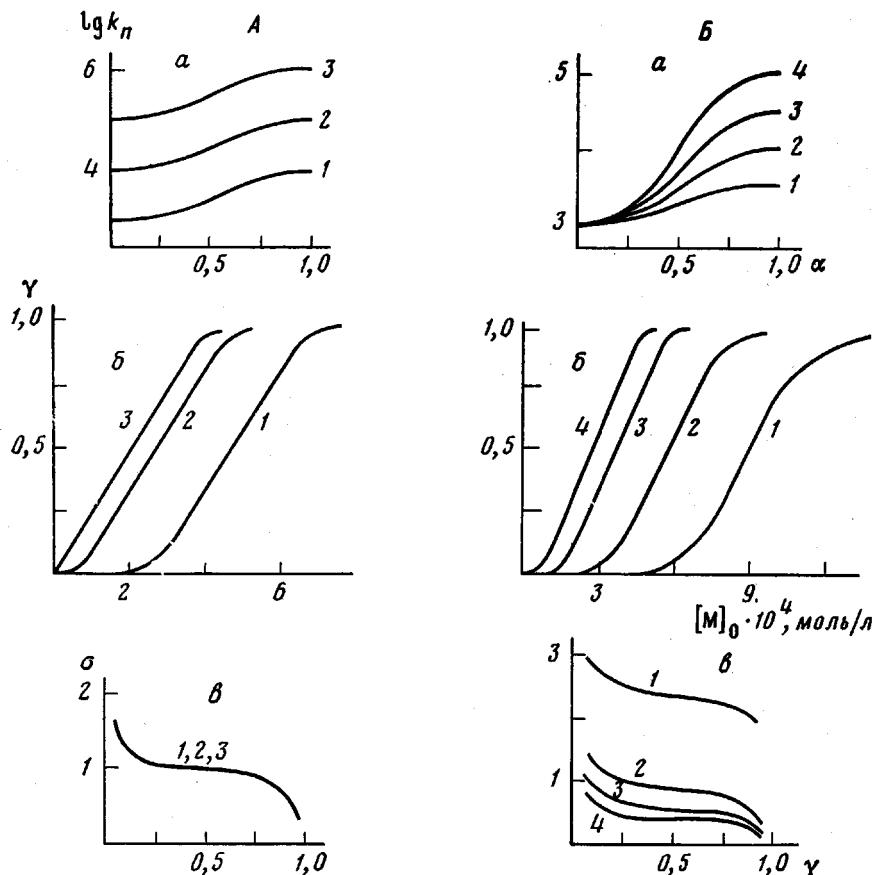


Рис. 2. Гипотетические зависимости констант k_n от α (а) и рассчитанные по ним зависимости доли клубков, входящих в заполненную металлом фракцию γ , от концентрации металла в системе (б) и ширины распределения клубков по степеням заполнения σ от γ (в). А – константы k_n с разными k_1 и $Q=0,5$; Б – константы k_n с $k_1=10^3$ и разными Q

ты [3]. Работали с ПВП, алкилированным на 20% (ПВПА). Поли-1-винил-1,2,4-триазол (ПВТ) с $M_w=360\,000$ синтезирован в лаборатории В. А. Лопырева в Иркутском ИОХ СО АН СССР.

Концентрацию ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} (использовали $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки ч.д.а.) в исходном растворе определяли комплексометрически с трилоном «Б» (индикатор мурексид).

Седиментационные эксперименты проводили на ультрацентрифуге «Beckman, Model E» при 20°. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре «Specord UV-VIS». Потенциометрические измерения проводили на pH-метре-милливольтметре типа pH-673 со стеклянным электродом.

Методика эксперимента по равновесному диялизу описана в работе [4]. Время эксперимента 12 ч. Количество металла, поглощаемое мембраной, определяли в холостом опыте. Концентрацию несвязанного металла определяли спектрофотометрически (при 510 нм) с 4-(2-пиридилазо)резорцином в 0,05 моль/л боратном буфере (pH 9). В системах с ПВП, в которых добавление KNO_3 приводит к выпадению полимера в осадок, связывание металла исследовали методом конкуренции с пиридином. В отделении, свободном от полимера, определяли общую концентрацию металла, а затем по известным [11] константам комплексообразования с пиридином рассчитывали концентрацию несвязанного металла.

Как следует из модельных расчетов, для выяснения характера изменения констант k_n при заполнении полимера ионами металла существенно исследовать распределение металла между макромолекулами. Указание на возможность неравномерного распределения металла по полимеру ранее было получено для системы Rh^{3+} – полизтиленимин [12]. В данной работе этот вопрос исследовали с помощью метода скоростной седиментации. Было обнаружено, что для систем Cu^{2+} – ПВП, Ni^{2+} – ПВП и Cu^{2+} – ПВТ имеет место диспропорционирование полимера, описанное в случае I.

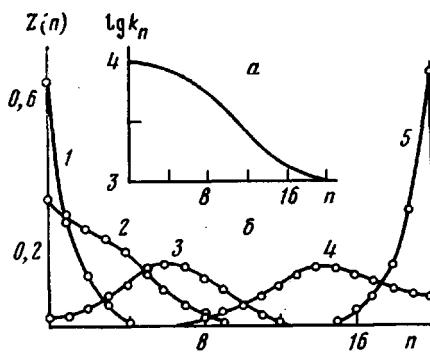


Рис. 3

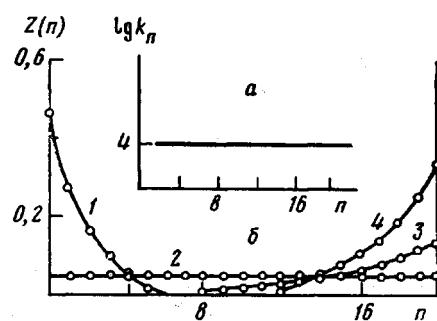


Рис. 4

Рис. 3. Гипотетическая зависимость констант k_n от n (а) и рассчитанная по ней функция $Z(n)$ (б) для $[M]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ (1), 10^{-4} (2), $3 \cdot 10^{-4}$ (3), 10^{-3} (4), $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (5); $[P]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $N = 20$

Рис. 4. Гипотетическая зависимость констант k_n от n (а) и рассчитанная по ней функция $Z(n)$ (б) для $[M]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ (1), $3 \cdot 10^{-4}$ (2), $4 \cdot 10^{-4}$ (3), $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (4); $[P]_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $N = 20$

На рис. 5 приведена типичная для всех исследуемых комплексов зависимость седиментограммы раствора Cu^{2+} — ПВП от концентрации металла в системе. С повышением концентрации металла происходит уменьшение пика свободного полимера и увеличение пика комплекса (ср. рис. 1, б). Большая ширина и быстрое размывание пика комплекса свидетельствуют об ассоциации полимерных клубков при комплексообразовании. Коэффициенты седиментации S , характеризующие свободные и заполненные металлом макромолекулы, соответственно равны $1,1-1,5$ и $6,2 \pm 0,8$ (система Cu^{2+} — ПВП), $1,1-1,5$ и $6,5 \pm 0,7$ (система Ni^{2+} — ПВП), $2,2-2,5$ и $8,0 \pm 1,0$ (система Cu^{2+} — ПВТ). Коэффициент седиментации свободного полимера закономерно возрастает с увеличением содержания металла, что объясняется уменьшением при этом концентрации свободного полимера. С помощью калибровочной зависимости площади под пиком свободного полимера от его концентрации можно оценить долю клубков, связанных в комплекс γ при разных концентрациях металла (рис. 6). Вид этих зависимостей соответствует предложенной модели кооперативного связывания металла (ср. рис. 2, А, б и Б, б). Изучение этих систем методом равновесного диализа показало, что в ходе кооперативного перехода концентрация несвязанного металла практически не меняется, а в образующемся комплексе число ионов металла, приходящееся на один клубок, остается неизменным. Обнаруженное в работе [9] дополнительное связывание металла после перехода всех клубков в заполненное состояние наблюдалось и для системы Ni^{2+} — ПВП, однако, как и в случае системы Cu^{2+} — ПВП, этот процесс осложнен агрегацией полимера, заканчивающейся выпадением его в осадок. В системе Cu^{2+} — ПВТ полимерный комплекс начинает выпадать в осадок уже в конце кооперативного перехода, что не позволяет исследовать дополнительное связывание металла клубками после перехода их в заполненное состояние.

Используя данные равновесного диализа и скоростной седиментации, можно оценить величины констант комплексообразования. Так как в растворе присутствует в основном одна форма комплексов со степенью заполнения, соответствующей максимальной константе, то можно вычислить только эффективную константу β_N' .

$$\beta_N' = k_1 \cdot k_2 \cdot \dots \cdot k_{N'} = \frac{[\text{PM}_{N'}]}{[\text{P}][\text{M}]^{N'}}$$

где N' — число ионов металла в клубке, соответствующее максимальной константе.

Методом седиментации можно определить отношение общих концентраций клубков, входящих в заполненную ионами металла и свободную

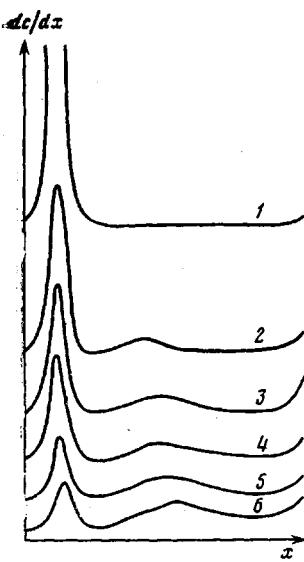


Рис. 5

Рис. 5. Седиментограммы 0,05 моль/л раствора ПВП, не содержащего (1) и содержащего (2–6) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. $[\text{ПВП}] : [\text{Cu}^{2+}] = 50$ (2), 33 (3), 27,5 (4), 23 (5), 20 (6). Скорость вращения 56 000 об/мин, время 60 мин

Рис. 6. Зависимости доли связанных клубков γ от концентрации металла в системах: ПВП – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (1), ПВП – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в смеси $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1) (2), ПВТ – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в H_2O (3); $[\text{ПВП}] = 0,05$ моль/л (1, 2) и $[\text{ПВТ}] = 0,05$ моль/л (3)

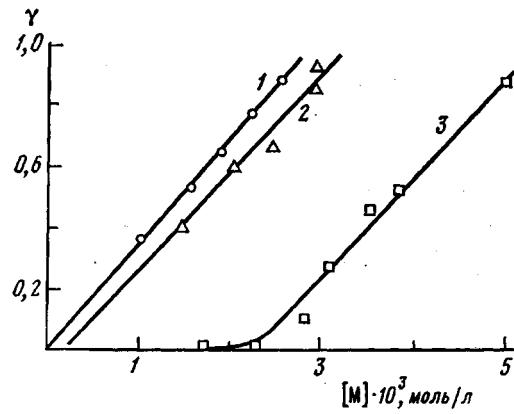


Рис. 6

фракции, т. е. $\gamma/(1-\gamma)$, а не $[\text{PM}_{N'}]/[\text{P}]$. Однако ошибка, возникающая при замене второго отношения на первое, которая оценивалась на основании модельных расчетов (рис. 1, б), не превышает нескольких процентов. Поэтому

$$\lg \beta_{N'} = \lg \frac{\gamma}{1-\gamma} - N' \lg [\text{M}]$$

Величина $\beta_{N'}$ зависит от емкости клубка N' , поэтому для сравнения константы комплексообразования в разных системах удобно пользоваться средней константой k_{cp}

$$k_{cp} = (\beta_{N'})^{1/N'}$$

Константы k_{cp} , вычисленные таким образом (расчет проводили по нескольким точкам кривой связывания и результат затем усредняли), а также число мономерных звеньев, приходящихся в клубке на один ион металла, приведены ниже.

Система	Cu^{2+} – ПВП	Cu^{2+} – ПВТ	Ni^{2+} – ПВП
$[\text{L}] : [\text{M}]$	17–18	15–16	13–15
$\lg k_{cp}$	5,8	2,6	4,1

Изучение систем Cu^{2+} – ПВПА и Ni^{2+} – ПВПА методами седиментации и равновесного диялиза показало, что в них по мере заполнения клубка металлом константы связывания k_n убывают (случай II). На седиментограммах независимо от концентрации металла обнаруживается только один, не изменяющийся по площади пик с коэффициентом седиментации большим, чем у свободного полимера. Так как для подобных систем в зависимости от количества введенного металла удается получить комплексы с любым содержанием металла в клубке, можно определить вид функции $k_n(n)$. Это было сделано путем последовательного уточнения констант с помощью ЭВМ. Из рис. 3, б следует, что концентрации клубков

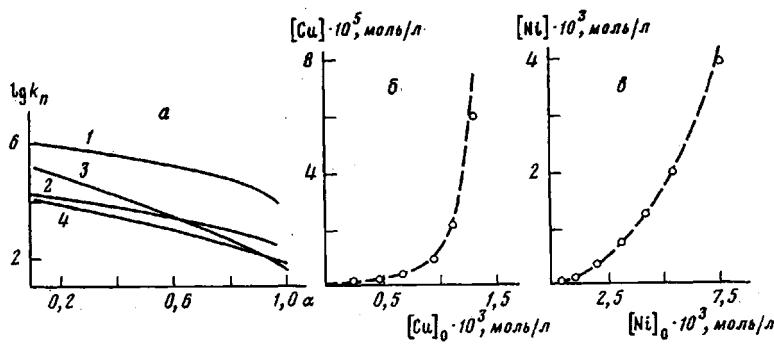


Рис. 7. Связь k_n с α для систем ПВПА – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1), ПВПА – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (2), ПВПА – H^+ (3), ПВП – H^+ (4) (а) и зависимости концентрации несвязанного металла от общей его концентрации в растворе (б, в). Штриховые линии – расчет по кривым 1–3; точки – экспериментальные данные. В системах 1–3 иониллированных пиридиновых остатков 0,02 моль/л, $[\text{KNO}_3]=0,03$ моль/л, растворитель H_2O ; в системе 4 [ПВП] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л, растворитель $\text{CH}_3\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ (1 : 1)

с n и с $n-1$ ионами металла различаются незначительно из-за достаточно широкого распределения клубков по n . Следовательно, в выражении для k_n

$$k_n = \frac{[\text{PM}_n]}{[\text{PM}_{n-1}][\text{M}]}$$

отношение $[\text{PM}]/[\text{PM}_{n-1}]$ близко к 1. Поэтому в качестве нулевого приближения функции $k_n(n)$ использовали константы, вычисленные по формуле

$$k_n^{(0)} = \frac{1}{[\text{M}]_n},$$

где $[\text{M}]_n$ – концентрация свободного металла в системе, в которой с каждым клубком в среднем связано n ионов металла.

Для каждого приближения констант вычисляли теоретическую зависимость $[\text{M}]_{n,\text{теор}}$ от $[\text{M}]_0$, которую сравнивали с экспериментальной. При этом уточнение k_n проводили следующим образом:

$$k_n^{(i)} = k_n^{(i-1)} \frac{[\text{M}]_{n,\text{теор}}^{(i-1)}}{[\text{M}]_{n,\text{эксп}}},$$

где $k_n^{(i)}$ и $k_n^{(i-1)}$ – константы, соответствующие i -му и $(i-1)$ -му приближениям. Уточнение проводили до тех пор, пока рассчитанная кривая не повторяла в пределах ошибки экспериментальную. На рис. 7, а (кривые 1 и 2) показаны полученные таким образом константы, а на рис. 7, б, в вычисленные по ним теоретические зависимости $[\text{M}]$ от $[\text{M}]_0$ и соответствующие экспериментальные точки для случаев, когда $\text{M}=\text{Cu}$ и Ni . Аналогичным образом рассчитывали константы связывания протонов ПВП и ПВПА (рис. 7, а, кривые 3 и 4); зависимость $[\text{H}^+]$ от $[\text{H}^+]_0$ получали из данных потенциометрического титрования.

Различный характер зависимостей последовательных констант комплексообразования от числа связанных ионов металла в случае заряженных и незаряженных макромолекул можно, по-видимому, объяснить следующим образом. На зависимость $k_n(n)$ оказывают влияние два эффекта. Во-первых, за счет того, что при присоединении каждого последующего иона металла заряд комплекса увеличивается, возрастает проигрыш в электростатическом вкладе в свободную энергию комплексообразования, что ведет к убывающей зависимости $k_n(n)$. Во-вторых, поливалентное связывание ионом металла различных участков макромолекулы неизбежно

ведет к существенному обеднению ее конформационного набора, т. е. к проигрышу в конформационной энтропии.

В случае незаряженной макромолекулы связывание удаленных участков является гораздо более вероятным, чем близких, что, по-видимому, приводит к уменьшению проигрыша в конформационной энтропии при связывании каждого последующего иона металла. Заряд, вносимый металлом на макромолекулу, невелик (в максимально заполненном клубке на один ион металла приходится только 14–17 мономерных звеньев). Все это обуславливает возрастание величины k_n .

Заряженная макромолекула, как известно, принимает в растворе сильно вытянутую конформацию, и контакты удаленных участков цепи в ней сведены до минимума. Естественно поэтому предположить, что в этом случае ионы металла связывают преимущественно ближние участки макромолекулы, и, следовательно, превалирует первый из вышеупомянутых эффектов. Это приводит к тому, что функция $k_n(n)$ убывает с ростом n .

В системах, где с полимером связывается не ион металла, а протон, не «сшивавший» сегменты макромолекулы, вид зависимости $k_n(n)$ определяется только первым эффектом. Как и следовало ожидать, k_n падает в ходе связывания, причем для положительно заряженного алкилированного полимера имеет место более резкое уменьшение k_n с ростом n , чем для неалкилированного.

Авторы благодарят В. А. Лопырева за предоставленный полимер, а А. Р. Хохлова за весьма плодотворное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gregor H. P., Luttinger L. B., Loeb E. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 34.
2. Nishikawa H., Tsuchida E. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, № 19, p. 2072.
3. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamarayev K. I., Chernyak V. Ya., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 10, p. 671.
4. Пшежецкий В. С., Полинский А. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 246.
5. Scatchard G. Ann. N. Y. Acad. Sci., 1949, v. 51, p. 660.
6. Давыдова С. Л., Барабанов В. А. В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1980, ч. 1, с. 127.
7. Marinsky J. A., Imai N., Lim M. C. Israel J. Chem., 1973, v. 11, № 5, p. 601.
8. Imai N., Marinsky J. A. Macromolecules, 1980, v. 13, № 2, p. 275.
9. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
10. Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2509.
11. Meites L. Handbook of analytic chemistry. N. Y.: McGraw-Hill, 1963.
12. Пацевич И. В., Огородников И. А., Жук Д. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 803.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.VII.1981

FEATURES OF METAL IONS BINDING WITH POLYMERIC LIGANDS

Polinskii A. S., Pshezhetskii V. S., Kabanov V. A.

Summary

The process of binding and distribution of metal ions between polyligand molecules has been analysed for systems: poly-4-vinyl pyridine – Cu²⁺, Ni²⁺, H⁺; quaternized poly-4-vinyl pyridine – Cu²⁺, Ni²⁺, H⁺ and poly-1-vinyl-1,2,4-triazol – Cu²⁺. The constants of metal binding were calculated. The anomalous distribution of metal ions between polymer molecules was found to take place for the case of increasing of the constant of the complex formation during binding of metal.