

УДК 541(183.12+64)

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ
ПОЛИПИРЕТИДОЛОВ-4 С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

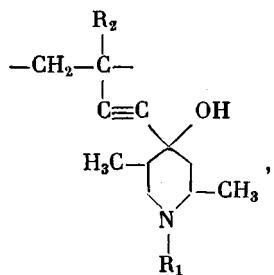
*Кудайбергенов С. Е., Жаймина Г. М., Салтыков Ю. Н.,
Бектуров Е. А.*

Образование комплексов между ионами переходных металлов и производными полипиридиолов-4 исследовано методами потенциометрического и кондуктометрического титрования, спектроскопии и вискозиметрии. Показано, что в растворе полимерметаллические комплексы проявляют свойства типичных полиэлектролитов. Изучено влияние pH среды на стабильность комплексов.

Полимерметаллические комплексы обладают физико-химическими свойствами, существенно отличающимися от поведения исходных компонентов [1]. Комплексообразующая способность линейных и сшитых полимерных лигандов широко используется для извлечения, концентрирования и селективного разделения ионов металлов из растворов [2, 3]. С другой стороны, координационные соединения полимер-металл привлекают внимание исследователей с точки зрения возможности создания высокоэффективных катализитических систем, моделирующих действие металлоферментов [4]. В связи с этим изучение особенностей реакции образования полимерметаллических комплексов представляет большой интерес.

В данной работе электрохимическими, спектроскопическими и вискозиметрическими методами исследовано взаимодействие ряда новых гетероциклических полимеров и их низкомолекулярных аналогов с ионами переходных металлов в спирто-водной смеси.

Для изучения реакции комплексообразования использовали производные полипиридиолов-4



где R_1 и $R_2=H$ (поли-2,5-диметил-4-винилэтинилпиритидол-4 (II-I)); $R_1=CH_3$, $R_2=H$ (поли-1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиритидол-4 (II-II)); R_1 и $R_2=CH_3$ (полиизопренилэтинилтриметилпиритидол-4 (II-III))¹.

В качестве низкомолекулярных лигандов выбраны соответствующие мономеры — M-I, M-II, M-III.

Синтез мономеров и полимеров описан в работах [5–7]. Средневязкостные ММ полимеров составляют $200 \cdot 10^3$ и $250 \cdot 10^3$ для II-I и II-II соответственно [8, 9]. Среднегидродинамическая молекулярная масса II-III, определенная по данным вискозиметрии и седиментации в ДМФ, равна $25 \cdot 10^3$. Потенциометрическое титрование мономеров, полимеров и их комплексов в смеси этанол — вода (50 : 50 об. %) проводили на pH-метре марки pH-121, измерение электропроводности — на кондуктометре

¹ II-III любезно предоставлен Д. Х. Халиковым.

OK-102/1 (Венгрия) при комнатной температуре. ИК-спектры образцов в виде таблеток в KCl снимали на спектрофотометре UR-20 (ГДР). УФ-спектры поглощения растворов комплексов в смеси этанол – вода (50 : 50 об.%) записывали на спектрофотометре «Specord UV-Vis» (ГДР). ЯМР ^1H -спектры растворов комплексов в смеси $\text{CD}_3\text{OD} : \text{D}_2\text{O}$ (50 : 50 об.%) регистрировали на спектрометре ядерного магнитного резонанса BS 487 C «Tesla» (ЧССР) при частоте 80 МГц и комнатной температуре. Внутренний стандарт – гексаметилендисилоксан. ЭПР-спектры комплексов в смеси $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ (50 : 50 об.%) снимали на спектрометре типа «JEOL ME 3X ESR» (Япония) трехсантиметрового диапазона при 100 К. Это, как указывали авторы работы [10], позволяет сохранить комплексы от осаждения при замораживании. Вязкости растворов полимеров и комплексов измеряли в вискозиметре Уббеледе при $298 \pm 0,1$ К. Соли металлов $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалифицировали х. ч. использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали по общепринятой методике [11].

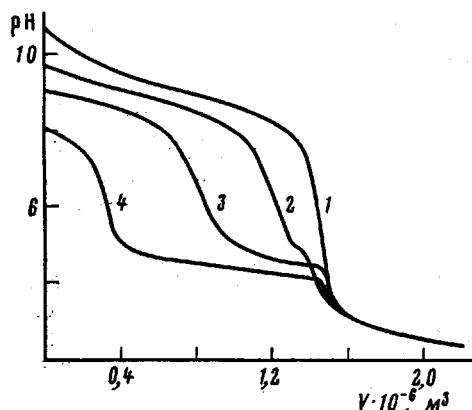


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования M-I в присутствии различных концентраций ионов Cu^{+2} . $[\text{Cu}^{+2}] = 0$ (1), 1 (2), 2,5 (3) и 5 моль/м³ (4); $[\text{M}-\text{I}] = 10$ моль/м³. На оси абсцисс приведен объем в м³ 0,1 M HCl

Известно [12], что связь между лигандом и ионом металла может осуществляться в результате их донорно-акцепторного взаимодействия (координационная связь) или замещением протона металлом (ионная связь). Можно предположить, что наличие свободной электронной пары у атома азота, входящего в состав производных пиридиолов-4, обусловливает образование координационной связи с ионами переходных металлов.

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования M-I в присутствии ионов меди различных концентраций. Видно, что при добавлении Cu^{+2} pH исходного раствора постепенно уменьшается и тем сильнее, чем выше концентрация иона комплексообразователя. Это можно объяснить уменьшением основности аминогрупп вследствие появления комплексов. Образование координационной связи азот – металл также следует из спектроскопических данных. Так, в ИК-спектре комплекса M-I– Zn^{+2} полностью исчезает полоса NH-связи ($\nu = 3260 \text{ см}^{-1}$) и появляется широкая полоса OH-колебаний с максимумом поглощения при $\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$. Это связано с разрушением водородных связей NH...OH и образованием координационных связей N→Me⁺n. В системах П-II–Me⁺n наблюдается исчезновение полосы поглощения N–CH₃-групп при $\nu = 2800 \text{ см}^{-1}$ для исходного полимера. Кроме того, уширение линии протонов во втором и шестом положениях пиридиольного кольца также свидетельствует о формировании координационной связи M-I – металл. В тоже время в УФ-спектрах комплексов мономер – металл положения максимумов с $\lambda = 232, 220, 213 \text{ нм}$, относящихся к винилацетilenовой группе, остаются неизменными, что исключает вовлечение π-электронов в комплексообразование.

Интересно отметить, что при потенциометрическом титровании комплексов в мольных отношениях исходных компонентов [лиганд] : $[\text{Cu}^{+2}] = 10 : 1, 4 : 1$ и $2 : 1$ для M-I и M-II; $10 : 1$ и $4 : 1$ для П-I на кривой наблюдается два перегиба (рис. 1). Можно предположить, что первый перегиб соответствует титрованию свободных аминогрупп, а второй – связан с разрушением комплексов вследствие вытеснения координированных ионов меди протонами кислоты. Это подтверждается данными ЯМР ^1H - и ЭПР-

спектроскопии. Например, ЯМР ^1H -спектр заряженного мономера — гидрохлорида М-I — не изменяется в присутствии ионов двухвалентной меди. Это указывает на более прочную связь N—H $^+$, чем N—Cu $^{+2}$. ЭПР-спектроскопическое исследование системы [M-I]:[Cu $^{+2}$]=4:1 показывает, что комплекс при исходном pH 9,00 и в интервале pH 9,00–6,50 (до первой эквивалентной точки) сигнала ЭПР не дает. Согласно работе [13], исчезновение спектра ЭПР парамагнитного иона при комплексообразовании можно объяснить либо уширением спектральных линий комплексов, либо переходом парамагнитного иона в диамагнитные комплексы. В нашем случае начиная только с pH 6,50 и ниже (в интервале первой и второй эквивалентных точек) в спектрах ЭПР замороженных растворов было обнаружено два сигнала, которые идентичны сигналам замороженного водно-метанольного раствора CuCl₂. При этом интенсивность сигнала ЭПР ионов меди зависит от pH раствора; она постепенно увеличивается до pH 3,60 (до второй эквивалентной точки) и остается постоянной при дальнейшем снижении pH раствора. Отсюда можно заключить, что выделение ионов меди из координационных соединений сопровождается постепенным разрушением комплексов и переходом освободившихся ионов меди в аквакомплексы. Аналогичного рода объяснения можно считать правомерными и для остальных комплексов M-II — Cu $^{+2}$ и П-I — Cu $^{+2}$, где также обнаруживается два перегиба. Однако при титровании систем П-II — Cu $^{+2}$ и П-III — Cu $^{+2}$ на потенциометрических кривых наблюдается по одному перегибу. По-видимому, П-II и П-III, имеющие относительно низкую основность, образуют непрочные комплексы. Действительно, сравнение кажущихся констант кислотности pK_a выбранных лигандов показывает, что по уменьшению их pK_a они располагаются в следующем порядке:

Лиганд pK _a	M-I 8,95	M-II 8,05	M-III 8,00	П-I 7,90	П-III 7,25	П-II 6,60
---------------------------	-------------	--------------	---------------	-------------	---------------	--------------

В такой же последовательности изменяется их комплексообразующая способность.

Авторы работы [14] показали возможность определения состава комплексов лиганд — металл по электропроводности. Состав комплексов, найденный из излома кривых кондуктометрического титрования, соответствует мольному отношению [мономер]:[Cu $^{+2}$]=2:1 и [полимер]:[Cu $^{+2}$]=3:1. В работах [10, 15] указывалось, что такое отличие макромолекулярных комплексов от низкомолекулярных обусловлено высокой локальной плотностью звеньев в объеме статистического клубка макромолекулы.

Обычно комплексообразование полимер — металл сопровождается сжатием клубков макромолекул и уменьшением их гидродинамических размеров. Ранее это наблюдалось для поли-4-винилпиридина [16, 17], полиэтиленимина [18] и других полимерных оснований [19, 20]. В противоположность этому приведенная вязкость изученных систем полимер — металл увеличивалась при добавлении ионов различных металлов. Из рис. 2 видно, что незначительная добавка металлических ионов приводит к резкому возрастанию вязкости. В дальнейшем η_{ud}/c достигает максимума и с увеличением концентрации ионов металлов постепенно уменьшается. Поскольку все измерения вязкости проводились с достаточно разбавленными растворами полимеров ($c=1-2 \text{ кг}/\text{м}^3$), влиянием межмакромолекулярных сшивок можно пренебречь. Максимум зависимости приведенной вязкости от соотношения [полимер]:[металл], вероятно, объясняется тем, что при комплексообразовании ионы металлов вначале преимущественно координируют с соседними пиперидольными кольцами цепной молекулы. В результате этого полимерная цепь приобретает положительный заряд и превращается в поликатион. Для доказательства полиэлектролитного характера полимерметаллического комплекса П-I — Zn $^{+2}$ он был

получен радикальной полимеризацией пары $M-I - Zn^{+2}$. Рис. 3 показывает, что в воде комплекс проявляет сильную полиэлектролитную аномалию, которая исчезает при добавлении низкомолекулярного электролита.

Последующее уменьшение приведенной вязкости, вероятно, связано с образованием координационных связей уже между удаленными по цепи пиперидольными кольцами (рис. 2). Аналогичное явление авторы рабо-

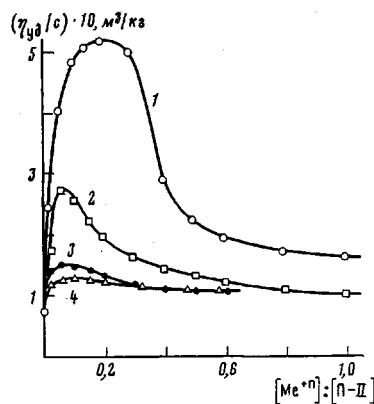


Рис. 2

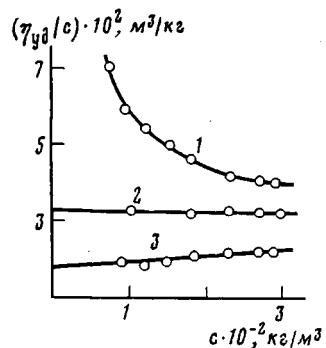


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости $\Pi-II$ от соотношения $[Me^{+n}]:[\Pi-II]$. 1 — Fe^{+3} , 2 — Zn^{+2} , 3 — Co^{+2} , 4 — Ni^{+2} . $[\Pi-II] = 50$ осново-моль/м³

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости комплекса $\Pi-I - Zn^{+2}$ от концентрации в воде (1), 0,01 M KCl (2) и 0,1 M KCl (3)

ты [21] обнаружили для системы сополимер гидроксамовой кислоты — ионы трехвалентного железа.

По сдвигу кривых потенциометрического титрования и изменению вязкости приблизительно оценивалась степень координации различных ионов металлов с мономерными и полимерными лигандами. Комплексообразующая способность ионов переходных металлов с производными пиперидолов-4 уменьшается в ряду $Fe^{+3}-Cu^{+2}-Zn^{+2}-Co^{+2}-Ni^{+2}$.

ЛИТЕРАТУРА

- Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата: Наука, 1982, с. 191.
- Салладзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980, с. 355.
- Geckeler K., Weingartner K., Bayer E. Pure and Appl. Chem., 1980, v. 52, N 7, p. 1883.
- Tsuchida E., Nishide H. Advances Polymer Sci., 1977, v. 24, p. 2.
- Жубанов Б. А., Курманалиев О. Ш., Мухаметкалиев Т. М., Тульбаев Ш. С. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1978, № 2, с. 79.
- Курманалиев О. Ш., Тульбаев Ш. С., Шайхутдинов Е. М., Ермаганбетов М. Е. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 79.
- Халиков Д. Х., Каримова З. М., Маджлисова Г. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 164.
- Шаяхметов Ш. Ш., Роганов В. В., Кудайбергенов С. Е., Бектуров Е. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1979, № 2, с. 68.
- Шаяхметов Ш. Ш., Роганов В. В., Кудайбергенов С. Е., Кудайкулова С. К. В кн.: Прикладная и теоретическая химия. Алма-Ата: Изд-во Казах. ун-та, 1978, с. 422.
- Кокорин А. И., Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Замараев К. И. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, № 3, с. 597.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 518.
- Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972, т. 2, с. 1100.

13. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979, с. 268.
14. Kolawole E. G., Olayemi Y. Macromolecules, 1981, v. 14, N 4, p. 1050.
15. Кирш Ю. Э., Ковнер В. Я., Кокорин А. И., Замараев К. И., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 1, с. 138.
16. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Chernjak V. Ya., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 7, p. 671.
17. Nishikawa H., Tsuchida E. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, № 19, p. 2072.
18. Teyssie Ph., Decoene C., Teyssie M. T. Makromolek. Chem., 1965, B. 84, № 1, S. 51.
19. Sato M., Kondo K., Takemoto K. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, № 3, S. 601.
20. Sato M., Kondo K., Takemoto K. Makromolek. Chem., 1979, B. 180, № 3, S. 699.
21. Rosthauser J. W., Winston A. Macromolecules, 1981, v. 14, № 3, p. 538.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
29.XI.1982

**FORMATION OF COMPLEXES OF POLYPIPERIDOL-4 DERIVATIVES
WITH IONS OF TRANSITIONAL METALS**

**Kudaibergenov S. Ye., Zhaimina G. M., Saltykov Yu. P.,
Bekturov Ye. A.**

S u m m a r y

The formation of complexes of ions of transitional metals with derivatives of poly-piperidols-4 has been studied by potentiometric and conductometric titration, spectroscopy and viscometry methods. The polymer-metallic complexes in solution were shown to have the properties of typical polyelectrolytes. The effect of pH of the medium on stability of complexes was studied.