

УДК 541.64:546.56

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cu(II) С ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНОМ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Полинский А.С., Пшежецкий В.С., Кабанов В.А.

С помощью методов потенциометрического титрования, ультрафильтрации и седиментации исследовано комплексообразование между ионами Cu(II) и поли-4-винилпиридином при разных степенях протонирования полимера. Определены зависимости констант комплексообразования от степени заполнения макромолекулы металлом. Рассмотрен вклад различных термодинамических факторов в свободную энергию процесса, определяющих вид этих зависимостей.

Изучение взаимодействия ионов металла с непротонированными макромолекулярными лигандами [1] показало, что способность полимера к комплексообразованию определяется не только природой мономерных звеньев, но и свойствами макромолекулы в целом. Ее реакционная способность определяется, например, конформационными свойствами цепи, зависящими от количества связанных металла. Представляло интерес исследовать с этой точки зрения связывание металла полимером в присутствии протонов, конкурирующих с ионами металла, поскольку протонирование макромолекулы существенно влияет на ее свойства.

В настоящей работе изучено взаимодействие поли-4-винилпиридина (ПВП) с ионами Cu²⁺ при разных степенях протонирования полимера.

ПВП получали и фракционировали по методике [2]. Использовали фракцию с $M_w=260\,000$. Концентрацию исходного раствора Cu(NO₃)₂ приготовленного из соли Cu(NO₃)₂·3H₂O марки ч.д.а., определяли комплексонометрически с трилоном Б (индикатор мурексид).

Седиментационные эксперименты проводили на аналитической ультрацентрифуге «Beckman, E» при 20°. Спектрофотометрические измерения проводили на автоматическом двухлучевом спектрофотометре Specord UV-VIS. Потенциометрические измерения проводили на pH-метре-милливольтметре типа pH-673 со стеклянным электродом. Необходимые значения pH получали, используя титрованные 0,1 м растворы HNO₃ и NaOH. Время установления равновесия составляло несколько секунд.

Для определения концентрации несвязанных ионов меди использовали метод ультрафильтрации. Применили фильтры фирмы «Amicon» XM-50. Объем отбираемой пробы составлял 5–10% от исходного объема раствора. Концентрацию ионов меди в пробе определяли спектрофотометрически (при 510 нм) с 4-(2-пиридиназо)-резорцином в 0,05 моль/л боратном буфере.

На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования ПВП из кислой среды в присутствии ионов меди. Обращает на себя внимание наличие на всех кривых точки, в которой их наклон изменяется (указаны стрелкой). Параллельно с измерением концентрации несвязанных ионов водорода измерялись концентрация несвязанных ионов меди и приведенная вязкость раствора. Связывание металла полимером происходит в достаточно узком интервале степеней протонирования β (рис. 2). Характерно, что сильное понижение вязкости начинается, когда большая часть металла уже связана (рис. 3). Можно предполагать, что по мере повышения pH комплексообразование протекает в два этапа. Сначала металл связывается с полимером, затем происходит некая перестройка конформации полимерного комплекса вызывающая, как следует из данных рис. 1, снижение \bar{r}_c пиридиновых остатков. Эти результаты согласуются с выводами работы [3], в которой методом ЭПР показано, что при повышении pH ионы меди сначала находятся преимущественно в дипиридинатном комплексе, затем переходят в тетрапиридинатный. Очевидно, при высоких

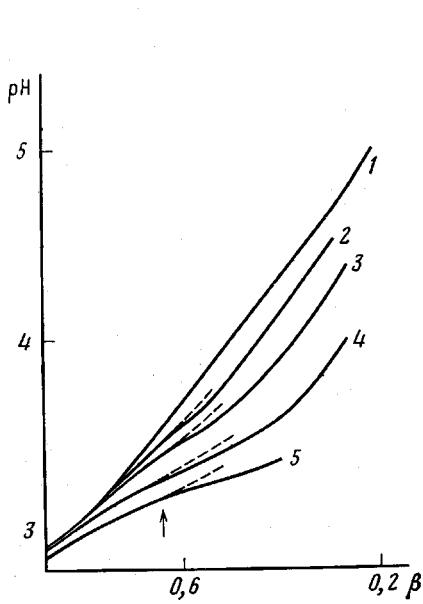


Рис. 1

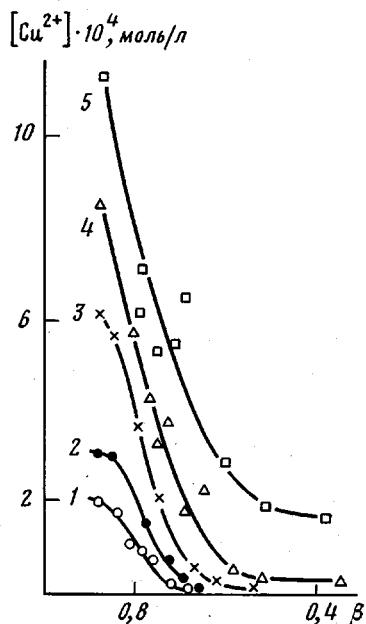


Рис. 2

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПВП (0,01 моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии (2–5) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Здесь и на рис. 2 $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ (2); $6,13 \cdot 10^{-4}$; (3) $9,82 \cdot 10^{-4}$ (4) и $1,47 \cdot 10^{-3}$ моль/л (5); растворитель $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1); $[\text{KNO}_3] = 0,1$ моль/л

Рис. 2. Изменение концентрации несвязанной меди в ходе потенциометрического титрования системы ПВП – Cu^{2+} . $[\text{Cu}^{2+}]_0 : 1 - 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

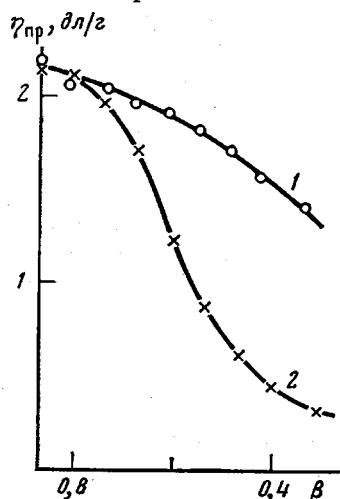


Рис. 3

Рис. 3. Изменение приведенной вязкости 0,01 моль/л раствора ПВП в ходе потенциометрического титрования в отсутствие (1) и в присутствии $6,13 \cdot 10^{-4}$ моль/л Cu^{2+} (2). Растворитель $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (1 : 1), $[\text{KNO}_3] = 0,1$ моль/л

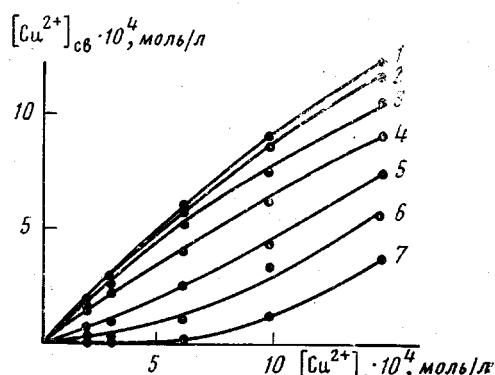


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость количества связанных меди $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{св}}$ от общей концентрации меди в системе $[\text{Cu}^{2+}]_0$ для разных степеней протонирования, рассчитанная по данным рис. 1 и 2; здесь и на рис. 5 $\beta = 0,6$ (1); 0,65 (2); 0,7 (3); 0,75 (4); 0,8 (5); 0,83 (6) и 0,88 (7)

степенях протонирования расстояния между свободными пиридиновыми остатками в сильно ожестченной кулоновским отталкиванием полимерной цепи слишком велики для образования высококоординационного комплекса. Наблюдаемая конформационная перестройка (сжатие полимерной цепи) обусловлена, по-видимому, увеличением координационного числа ионов меди.

Для более подробного анализа зависимости комплексообразующей способности полилигандера от степени его протонирования необходимо количественно описать связывание металла константами равновесия.

Однако, попытка применить к системе традиционный метод описания процессов комплексообразования в виде равновесий



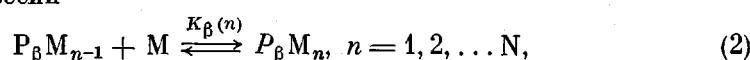
кончается неудачей. Например, при таком описании совершенно необъясним тот факт, что при $\beta=0,9$ ионы меди практически не связываются с ПВП, а при $\beta=0,7$ большая часть этих ионов уже связана с полимером. Действительно, количество связанного металла (при его постоянной общей концентрации $[ML_n]$) зависит от концентрации свободного лиганда $[L]$ как

$$[ML_n] = \frac{K[M]_0[L]^n}{1+K[L]^n}$$

При $\beta=0,9$ $[L]=10^{-3}$ осн. моль/л. То, что в этих условиях металл практически не связывается с полимером (пусть, для определенности, связано не более 1% ионов металла), означает, что $K \leq 10^4$ (при $n=2$). Тогда при $\beta=0,7$, т. е. $[L]=3 \cdot 10^{-3}$ осн.-моль/л, с такой константой должно быть связано не более 9% ионов металла, на самом деле связывается 80–90%. Если тот же расчет произвести в рамках приближения Грегора [4], где учитывается зависимость рК_a полимера от заряда цепи, то получим, что должно быть связано не более 20% ионов металла, что также далеко от экспериментальных результатов.

Этот эффект обусловлен, по-видимому, полимерной спецификой лигандера, реакционная способность функциональных групп которого сильно зависит от заряда и конформации цепи. Поэтому количественное описание системы константами равновесия было проведено в рамках модели, предложенной в работе [1].

Согласно этой модели, последовательное присоединение ионов металла к полилигандеру с фиксированной степенью протонирования описывается системой равновесий



где P_β — макромолекула, степень протонирования которой равна β , M — ион металла, N — максимальное число ионов металла, способных связаться с одной макромолекулой. Такая модель является упрощенной, так как при определенных значениях β может происходить ассоциация клубков. В этом случае уравнения относятся к клубкам, входящим в ассоциаты.

Набор систем типа (2) для всех $0 \leq \beta \leq 1$ позволяет описать связывание металла полилигандером во всем диапазоне pH и концентраций ионов металла.

Исследование системы Cu^{2+} — ПВП методом скоростной седиментации показало, что в изучаемом диапазоне pH отсутствует диспропорционирование полимера, описанное в работе [1]. Из этого следует, что последовательные константы $K_\beta(n)$ убывают с ростом n . Чтобы рассчитать функции $K_\beta(n)$ для различных β , представим данные рис. 1 и 2 в виде зависимостей концентрации, связанных в комплекс ионов меди $[Cu^{2+}]_{cb}$ от общей концентрации ионов меди в растворе $[Cu^{2+}]_0$ при фиксированных β (рис. 4). Полученная картина качественно совпадает с результатами по связыванию ионов меди ПВП разной степени кватернизации [5]. Функции $\log K_\beta(\alpha)$ ($\alpha=n/N$), представленные на рис. 5, вычислены с помощью ЭВМ методом последовательного уточнения констант $K_\beta(\alpha)$, которое проводилось до тех пор, пока рассчитанные зависимости $[Cu^{2+}]_{cb}$ от $[Cu^{2+}]_0$ не повторяли экспериментальные (рис. 4) с точностью до 5%.

Из рис. 5 видно, что величина констант комплексообразования, а следовательно, и реакционная способность полилигандера, сильно зависит от β . Например, $K_\beta(0,1)$ увеличивается больше, чем на два порядка при изменении β от 0,88 до 0,6, т. е. при увеличении концентрации непротонирован-

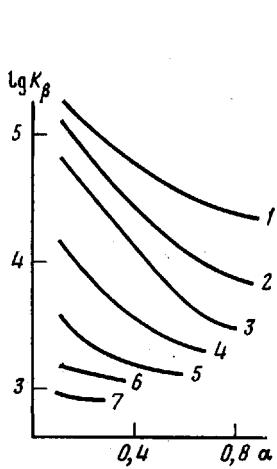


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость константы комплексообразования $K_\beta(\alpha)$ от степени заполнения клубка металлом (α)

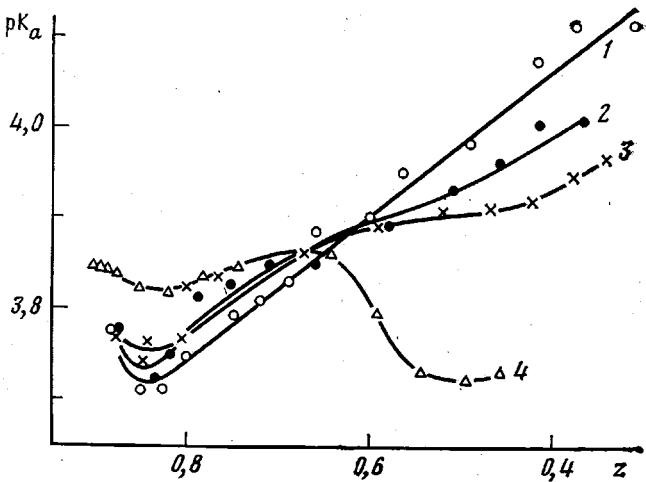


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость pK_a пиридиновых остатков в ПВП от общего заряда на цепи $[Cu^{2+}]_0=0$, (1), $3 \cdot 10^{-4}$ (2), $6,13 \cdot 10^{-4}$ (3), $9,82 \cdot 10^{-4}$ (4)

ных пиридиновых остатков в 3,3 раза. При объяснении этого необходимо учитывать несколько факторов, каждый из которых является следствием полимерной природы лиганда.

Во-первых, понижение степени протонирования приводит к сближению пиридиновых остатков как вследствие увеличения их концентрации, так и из-за уменьшения жесткости цепи. Становится возможным образование более высококоординационных комплексов. Так как изменение свободной энергии, обусловленное образованием координационной связи одним ионом металла, пропорционально числу функциональных групп, связывающихся с этим ионом, то увеличение координационного числа должно приводить к возрастанию константы связывания.

Во-вторых, необходимо учитывать зависимость от β энтропийных членов в изменении свободной энергии. С одной стороны, координация металлом нескольких мономерных звеньев обедняет конформационный набор цепи и приводит к проигрышу в энтропии, возрастающему с увеличением координационного числа иона. Однако по абсолютной величине этот проигрыш должен быть невелик при больших β , так как в значительно распрямленной заряженной цепи могут сшиваться только близко расположенные звенья. При уменьшении β становится возможной сшивка удаленных участков цепи, и вклад этого фактора возрастает, что проявляется в замедлении роста константы (рис. 5, $\beta=0,7-0,6$).

С другой стороны, с уменьшением β должен возрастать выигрыш в конфигурационной энтропии, связанный с увеличением числа способов размещения иона металла на полимерной цепи. Это число растет как в результате увеличения количества непротонированных звеньев, так и вследствие возрастания координационного числа иона металла. Последний энтропийный фактор, обуславливающий увеличение $K_\beta(\alpha)$, преобладает при больших β и малом количестве металла на цепи.

Проанализируем далее зависимость вида функций $K_\beta(\alpha)$ от β (рис. 5). В изученном диапазоне β они убывают с ростом α . Это можно объяснить возрастанием плотности заряда в клубке полилигандера, которое обусловлено увеличением числа зарядов на цепи и сжатием макромолекулы при сшивке ионами металла. Из рис. 5 видно, однако, что крутизна падения константы при возрастании α неодинакова для разных β . Она увеличивается с уменьшением β , достигая максимума при $\beta=0,65-0,7$, затем несколько снижается. При высоких β , когда непротонированные звенья удалены друг от друга, образуются низкоординационные комплексы. Поэтому связывание ионов металла происходит почти независимо друг от

друга, и константа изменяется незначительно. При уменьшении β координационное число ионов меди возрастает, и процесс сопровождается существенными конформационными изменениями. Ясно, что проигрыш в электростатической составляющей свободной энергии тем больше, чем выше координационное число металла — спивки в заряженном полимерном клубке. Поэтому уменьшение β в диапазоне $0,88 \geq \beta \geq 0,7$ приводит ко все более крутой зависимости $K_b(\alpha)$. При меньших β становится возможным спивание более удаленных по цепи звеньев. В этом случае проигрыш в конформационной энтропии цепи при спивании должен уменьшаться с присоединением каждого следующего иона металла. Таким образом, возрастание проигрыша в электростатической составляющей свободной энергии с ростом α частично компенсируется, что уменьшает крутизну падения функции $K_b(\alpha)$ при дальнейшем уменьшении β ($\beta \leq 0,65$). В пределе, когда $\beta \rightarrow 0$, функция $K_b(\alpha)$ даже возрастает с увеличением α , как показано в работе [1].

Изложенные факты показывают, что реакционная способность мономерных звеньев полилиганды и структура образующихся комплексов являются сложной функцией заряда цепи и количества связанного в комплекс металла. Комплексообразование с ионами металла изменяет, например, кислотно-основные свойства полимера. Простой учет заряда, вносимого ионами металла, не позволяет правильно описывать изменение pK_a функциональных групп полимера при комплексообразовании [6]. Если ион металла образует высококоординационный комплекс, т. е. выступает как спивка цепи, макромолекула может очень сильно изменять свою конформацию, а следовательно, и свои кислотно-основные свойства. На рис. 6 представлена зависимость pK_a пиридиновых групп в ПВП от общего заряда цепи z

$$z = \frac{[\text{PyH}^+] + 2[\text{Cu}^{2+}]_{\text{cb}}}{[\text{Py}]_0}$$

в присутствии металла и без него. Видно, что в области z , где комплекс низкоординационный и конформационные изменения невелики (рис. 3), pK_a пиридиновых остатков в присутствии металла несколько выше, чем в свободном полимере. В области высококоординационных комплексов, где наблюдается сильное сжатие полимерного клубка в результате спивания металлом, pK_a пиридиновых остатков резко падает, очевидно, в результате сближения одноименных зарядов при сжатии.

Аналогичные результаты были получены ранее для системы Co(II) — полиэтиленимин, в которой изменение константы диссоциации за счет такого конформационного эффекта превышает два порядка [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
 2. Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2509.
 3. Скуратов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О., Кирш Ю. Э., Пурмаль А. П. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1874.
 4. Gregor H. B., Luttinger L. B., Loeb E. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, p. 34.
 5. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Zamaraev K. I., Chernyak V. Ya., Kabanov V. A. Europ. Polymer J., 1974, № 10, p. 671.
 6. Пшежецкий В. С., Полинский А. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 2, с. 246.
- Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20.III.1984

FEATURES OF INTERACTION OF Cu(II) IONS WITH POLY-4-VINYL PYRIDINE IN ACIDIC MEDIUM

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

Summary

The formation of complexes between Cu(II) ions and poly-4-vinyl pyridine has been studied for various degrees of polymer protonization using potentiometric titration, ultrafiltration and sedimentation methods. The dependences of constants of complex formation on the degree of the substitution of a macromolecule by the metal ions were determined. The contribution of various thermodynamic factors into the free energy of the process affecting the type of these dependences is discussed.