

УДК 541.64:546.56

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО СШИВАНИЯ
ПОЛИ- N° -МЕТАКРИЛОИЛ-*L*-ЛИЗИНА
ИОНАМИ МЕДИ**

Хван А. М., Чутов В. В., Ноа О. В., Платэ Н. А.

Изучена реакция внутримолекулярного сшивания полизлектролита ионами двухвалентных металлов на примере поли- N° -метакрилоил-*L*-лизина и ионов меди(II). Показано, что в диапазоне pH 4,5–11,0 происходит необратимое комплексообразование, сопровождающееся изменением гидродинамических характеристик макромолекул. Установлено строение образующихся комплексов полимер-лиганд (ион металла) и изучено их поведение в водных растворах. Совпадение результатов теоретического расчета и экспериментального определения изменения размеров макромолекулярных клубков в процессе реакции комплексообразования свидетельствует об адекватности модели, принятой при построении теории, конкретным реакциям внутримолекулярного сшивания.

Теоретические исследования, проведенные в области внутримолекулярного сшивания макромолекул [1–4], позволили предсказать основные закономерности протекания таких процессов. Однако почти полное отсутствие в литературе данных по экспериментальному исследованию реакций внутримолекулярного сшивания [5–7] до сих пор не позволяло сделать однозначный вывод об адекватности построенной теории и эксперимента.

Один из возможных типов реакций внутримолекулярного сшивания — реакции комплексообразования макромолекул с ионами металлов. Такие реакции интересны и с практической точки зрения, поскольку их продукты находят самое широкое применение в качестве полимерных катализаторов, физиологически активных веществ, ионообменных смол и т. п.

Настоящая работа посвящена изучению реакции поли- N° -метакрилоил-*L*-лизина (ПМЛ) с ионами меди(II), свойств образующихся комплексов и сопоставлению некоторых их характеристик с теоретически рассчитанными.

Синтез ПМЛ осуществляли согласно [8]. Полимеризацию мономера проводили в водном растворе при 60°, инициатор — персульфат аммония. Полимер очищали дialisом против дистиллированной воды и высаживали диоксаном. Строение продукта доказывали методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. Потенциометрическое титрование проводили на потенциометре pH-121 со стеклянным измерительным электродом ЭСЛ-43-07 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 при комнатной температуре. ММ полимеров определяли методом светорассеяния на приборе ФПС-3М. УФ-спектры снимали на спектрофотометре «PYE UNICAM SP8-100» (Англия). Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре типа Уббелоде при 25±0,2°. Концентрацию свободных ионов Cu^{2+} определяли методом равновесного дialisма. Дialis проводили в ячейках, разделенных полупроницаемой мембраной, в 0,4 н. растворе NaCl для подавления эффекта Доннана. Анализ дialisных растворов осуществляли согласно [9], а также электронно-эмиссионным методом. Для исследования были выбраны расфракционированные образцы полимеров с $M \cdot 10^{-4} = 83, 52$ и 33. Седиментограммы образцов полимера и комплекса получены на ультрацентрифуге MOM 3180 (Венгрия).

Поскольку ПМЛ — малоизученный полимер, представляло интерес определить его физико-химические параметры, прежде всего гидродинамические. Совокупность данных, полученных методами светорассеяния и

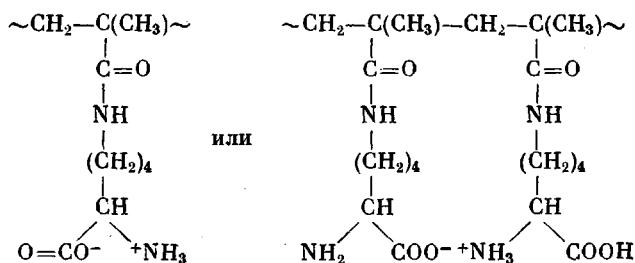
вискозиметрии, дала основание представить уравнение Марка – Куна – Хаувинка для этого полимера следующим образом:

$$[\eta] = 10^{-7.9} \cdot M^{1.2} \text{ (вода, pH 6; 25°)}$$

Значение параметра a , равное 1,2, позволяет считать, что в водном растворе цепи ПМЛ жесткие и вытянутые, что связано с наличием в каждом мономерном звене плоского фрагмента (связи $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{H} \\ || \\ \text{O} \end{array}$), а также с

возможным вкладом гидрофобных взаимодействий метакрилового остатка.

ПМЛ является полиамфолитом, содержащим в каждом мономерном звене карбоксильную и аминогруппы. Наличием этих групп обусловлено его поведение в водных растворах. На рис. 1 приведены результаты потенциометрического титрования раствора ПМЛ (кривая 1). Рассчитанные по кривым титрования величины pK_{COOH} и pK_{NH_2} оказались равными 2,4 и 10,4 соответственно, а значит, в широком интервале средних значений pH полимер должен существовать в виде цвиттер-ионов



как и его низкомолекулярный аналог – *L*-лизин, для которого образование цвиттер-ионной структуры в водном растворе наиболее вероятно [10].

Определение изоэлектрической точки ПМЛ (рис. 2, а) показало, что минимальное значение приведенной вязкости наблюдается при pH 6,00. Именно при этом значении pH зависимость приведенной вязкости растворов образцов полимера, имеющих различную ММ, от концентрации носит линейный характер (рис. 2, б), и, следовательно, значение pH 6,00 является изоэлектрической точкой ПМЛ (в ранее опубликованной работе [11] было найдено, что изоэлектрической точке ПМЛ отвечает значение pH 5,75).

Таким образом, ПМЛ, получаемый радикальной полимеризацией метакрилоил-*L*-лизина, является типичным полиамфолитом, имеющим высокие значения pK ионизации групп COOH и NH₂.

Рассмотрим особенности взаимодействия этого полимера с ионами меди(II). Как следует из рис. 1, введение металла приводит к сдвигу кривых потенциометрического титрования с ростом содержания меди в растворе. Следовательно, часть ионогенных групп, связываясь с ионами меди, не участвует в кислотно-основном равновесии. На рис. 3 приведена зависимость сдвига кривых титрования от содержания меди при фиксированных pH 6 и 7,5. Количество выделенных протонов равно удвоенному количеству введенного металла, что свидетельствует об образовании комплекса ПМЛ с медью с выделением двух ионов водорода.

По данным потенциометрического титрования можно построить кривые образования комплекса ПМЛ – Cu⁺⁺ по модифицированному методу Бъеррума – Грегора [12] (рис. 4). Из этих кривых следует, что в области pH > 4,5 ионы меди связываются с ПМЛ в комплекс двумя солевыми связями лизинового остатка. Однако известно [13], что в комплексообразовании лизина с медью участвуют не только карбоксильные, но и α -аминогруппы.

Таким образом, можно полагать, что в области pH > 4,5 ПМЛ образует с Cu⁺⁺ комплекс, в котором медь связана с аминокислотными группами двух мономерных звеньев полимера.

Устойчивость комплекса ПМЛ – Cu⁺⁺ изучена методом спектрофото-

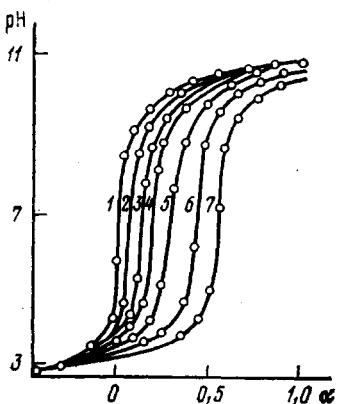


Рис. 1

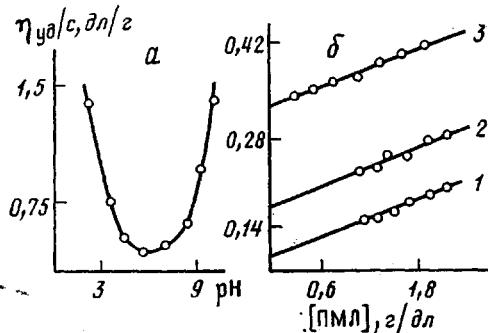


Рис. 2

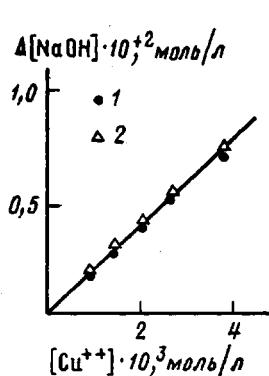


Рис. 3

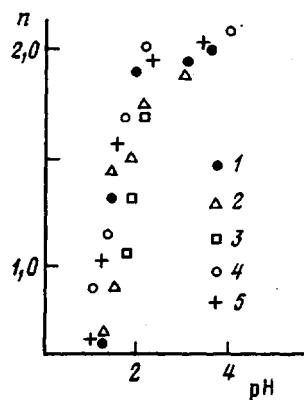


Рис. 4

Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования комплексов ПМЛ - Cu⁺⁺; [ПМЛ] = 0,005 моль/л; [Cu⁺⁺] = 0 (1); 2,42 · 10⁻⁴ (2); 3,39 · 10⁻⁴ (3); 4,23 · 10⁻⁴ (4); 6,65 · 10⁻⁴ (5); 6,46 · 10⁻⁴ (6); 12,99 · 10⁻⁴ моль/л (7)

Рис. 2. Зависимости приведенной вязкости ПМЛ от pH (а) и от концентрации ПМЛ при pH 6 (б). а: [ПМЛ] = 0,1 моль/л; б: M = 33 · 10⁴ (1); 52 · 10⁴ (2) и 83 · 10⁴ (3)

Рис. 3. Зависимость сдвигов кривых титрования комплексов ПМЛ - Cu⁺⁺ от концентрации меди. [ПМЛ] = 0,005 моль/л; pH 6 (1) и 7,5 (2)

Рис. 4. Кривые образования комплекса ПМЛ - Cu⁺⁺. [ПМЛ] = 0,005 моль/л; [ПМЛ]: [Cu] = 20,5 (1); 12,8 (2); 10,2 (3); 7,7 (4); 5,1 (5)

метрии в УФ-области. О процессе комплексообразования судили по появлению полосы поглощения при $\lambda=236$ нм. На рис. 5 изображена кривая спектрофотометрического титрования раствора ПМЛ в присутствии ионов меди. Видно, что с увеличением pH оптическая плотность растет и в области pH > 4,5 выходит на плато. Этот результат коррелирует с данными потенциометрического титрования и означает, что в широком диапазоне слабокислых, нейтральных и щелочных сред комплекс ПМЛ - Cu⁺⁺ достаточно устойчив. Рассчитанный коэффициент экстинкции комплекса при $\lambda=236$ нм составил $2,5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-3} \cdot \text{см}^{-1}$. В кислых средах, где ионы водорода эффективно конкурируют с ионами меди, комплекс ПМЛ - Cu⁺⁺ разрушается.

В работе [14] при исследовании систем поли-4-винилширидин - Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, поли-1-винил-1,2,4-триазол - Cu⁺⁺ был обнаружен факт «фракционирования» смешанных макромолекул, связанный с неравномерным распределением ионов металла по макромолекулам. Часть макромолекул связывала максимально возможное количество ионов комплексообразователя, тогда как другая часть не связывала их вообще, что следовало из наличия двух пиков на седиментограммах. На седиментограммах же растворов

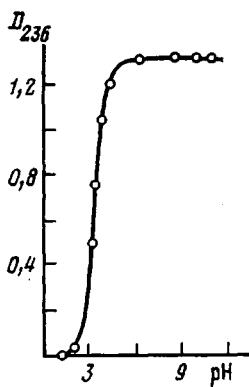


Рис. 5

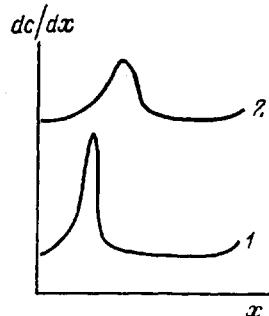


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость оптической плотности при $\lambda=236$ нм от pH.
[ПМЛ]=0,005 моль/л; $[Cu^{++}]=1,95 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Рис. 6. Седиментограммы ПМЛ (0,02 моль/л) не содержащего (1) и содержащего Cu^{++} при $[ПМЛ]:[Cu^{++}]=20$ (2); скорость вращения 56 000 об/мин; время 60 мин

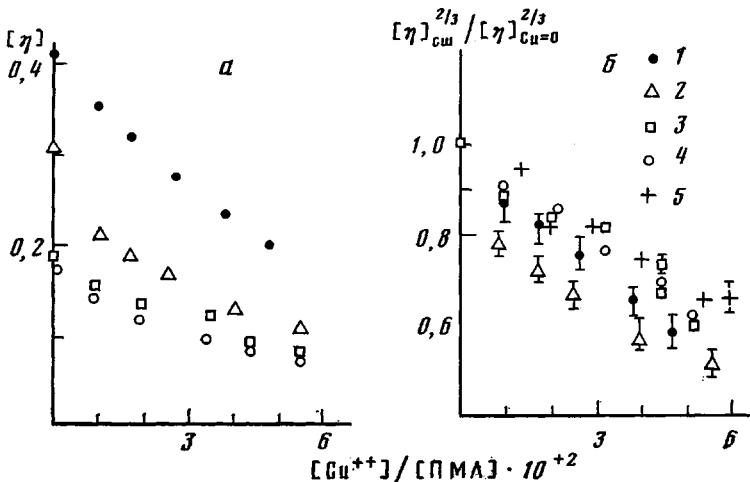
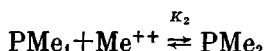
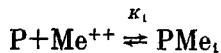


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости комплекса ПМЛ- Cu^{++} (а) и $[\eta]^{2/3}/[\eta]_{Cu=0}^{2/3}$ (б) от соотношения $[Cu^{++}]:[ПМЛ]$. $M_{ПМЛ}=10^8$ (1); $83 \cdot 10^4$ (2); $55 \cdot 10^4$ (3); $52 \cdot 10^4$ (4); 5 – теоретический расчет

комплексов ПМЛ- Cu^{++} нами обнаружен только один пик, не совпадающий с пиком свободного ПМЛ, что позволяет сделать вывод о случайном распределении ионов меди по макромолекулам полимера (рис. 6). В этом случае процесс комплексообразования можно представить в виде последовательного присоединения ионов Me^{++} к макромолекуле Р [14]



...



а константа комплексообразования K_i должна быть равна

$$K_i = \frac{[PM_{e_i}]}{[PM_{e_{i-1}}][Me_{cb}^{++}]}$$

Считая в первом приближении $[PM_{e_i}]/[PM_{e_{i-1}}] \approx 1$, приходим к

тому, что $K_i \approx 1/[M_{\text{Cu}}^{++}]$. Следовательно, определив $[M_{\text{Cu}}^{++}]$, можно оценить величину K_i .

Данные равновесного диялиза свидетельствуют об отсутствии свободных ионов меди в системе ПМЛ — медь в области устойчивости комплекса. Поскольку предел чувствительности использованных методов анализа составляет 10^{-6} моль/л, надо полагать, что константа образования комплекса ПМЛ — Cu^{++} должна быть больше 10^{-6} .

Известно [15], что значение константы комплексообразования Cu^{++} с близким низкомолекулярным аналогом ПМЛ *L*-валином составляет $10^{13.5}$. Если константа образования комплекса ПМЛ — Cu^{++} близка к этой величине, то реакцию ионов Cu^{++} с ПМЛ в области существования комплекса можно считать практически необратимой.

Таким образом, в указанном интервале рН действительно происходит образование комплекса ПМЛ с ионами Cu^{++} , причем этот процесс протекает преимущественно между двумя мономерными звеньями одной макромолекулы, т. е. представляет собой пример реакции внутримолекулярного сшивания. Образование комплекса при введении в раствор полимера Cu^{++} должно приводить к изменению гидродинамического поведения макромолекул ПМЛ. Действительно, как следует из рис. 7, а, характеристическая вязкость растворов полимера с увеличением содержания меди падает. Этот результат может быть сопоставлен с результатами теоретических расчетов по изменению размеров макромолекулярных клубков по мере увеличения степени сшивания [3]. В соответствии с уравнением

$$\text{Флори — Фокса } [\eta] \sim (\bar{h}^2)^{\frac{1}{2}}, \text{ и, значит, } (\bar{h}^2)_{\text{сш}} / (\bar{h}^2)_{\text{Cu=0}} = [\eta]_{\text{сш}}^{\frac{1}{2}} / [\eta]_{\text{Cu=0}}^{\frac{1}{2}}.$$

На рис. 7, б зависимости $[\eta]_{\text{сш}}^{\frac{1}{2}} / [\eta]_{\text{Cu=0}}^{\frac{1}{2}}$, полученные для полимеров разной ММ, сопоставлены с результатами теоретических расчетов. Как видно из рисунка, теория и эксперимент дают вполне удовлетворительное совпадение. Это свидетельствует об адекватности модели, принятой при построении теории, конкретным реакциям внутримолекулярного сшивания. Кроме того, полученное совпадение еще раз подтверждает статистический характер реакции внутримолекулярного комплексообразования ПМЛ с медью. Следует отметить, что такое совпадение получено впервые и может служить основанием для дальнейшего сопоставления результатов модельных расчетов и экспериментальных данных, полученных при исследовании реакции комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Романцова И. И., Таран Ю. А., Ноа О. В., Платэ Н. А. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 1, с. 109.
2. Бонецкая Н. К., Иржак В. И., Ельяшевич А. М., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1975, т. 222, № 1, с. 140.
3. Романцова И. И., Ноа О. В., Таран Ю. А., Ельяшевич А. М., Готлиб Ю. Я., Платэ Н. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 12, с. 2800.
4. Platé N. A., Noah O. V., Stroganov L. B. In: Macromolecules Ed. by Benoit H., Rempp P. Oxford — N. Y., 1982, p. 65.
5. Иржак В. И., Кузуб Л. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 6, с. 1340.
6. Располова Е. Н., Богданова Л. М., Иржак В. И., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 434.
7. Кузуб Л. И., Иржак В. И., Богданова Л. М., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 6, с. 431.
8. Morawetz H., Sammak E. J. Phys. Chem., 1957, v. 60, № 10, p. 1357.
9. Иванов В. М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982, с. 108.
10. Гринштейн Д., Виниц М. Химия аминокислот и пептидов. М.: Мир, 1965.
11. Каражанова Ф. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976.
12. Gregor H. P., Luttinger L. B., Leobl E. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 1, p. 34.
13. Шредер Э., Любке Й. Пептиды. М.: Мир, 1967, т. 1, с. 208.
14. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 72.
15. Maley L. E., Mellor D. P. J. Sci. Research A, 1949, v. 2, p. 579.

**EXPERIMENTAL STUDY OF INTRAMOLECULAR CROSSLINKING
OF POLY-N^e-METHACRYLOYL-L-LISINE BY COPPER IONS**

Khvan A. M., Chupov V. V., Noah O. V., Plate N. A.

Summary

The reaction of intramolecular crosslinking of polyelectrolyte by ions of divalent metals has been studied for poly-N^e-methacryloyl-L-lisine and copper (II) ions. In the 4.5-11.0 pH range the irreversible complex formation is shown to proceed being accompanied by the change of hydrodynamic characteristics of macromolecules. The structure of formed complexes and their behaviour in aqueous solutions have been studied. The coincidence of results of theoretical calculation and experimental determination of the change of dimensions of macromolecular coils during formation of the complex confirms the adequacy of the model taken for theoretical calculation to particular reactions of intramolecular crosslinking.