

УДК 541.64 : 539.199

**КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ  
ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
С ИОНАМИ МЕДИ**

***Голина Л. В., Носкин В. А., Иванова М. А., Касаинин В. А.,  
Луковкин Г. М., Кабанов В. А.***

Методом квазиупругого рассеяния лазерного света проведено исследование конформационных изменений поли-4-винилпиридина в процессе его взаимодействия с ионами двухвалентной меди. Показано, что при малых содержаниях ионов  $Cu^{2+}$  в полимер-металлических комплексах происходит компактизация линейной цепочки поли-4-винилпиридина за счет внутреклубковых взаимодействий с ионами металла. Увеличение концентрации  $Cu^{2+}$  в ожесточившемся полимерном клубке приводит к появлению в нем координационно-ненасыщенных звеньями полимера ионов  $Cu^{2+}$ , которые завершают свою координацию пиридиновыми лигандами за счет межклубковых связей.

Многочисленные исследования, проведенные в последние годы, показали, что полимер-металлические комплексы представляют собой обширный класс новых макромолекулярных соединений [1]. Наиболее подробно в настоящее время изучены полимер-металлические комплексы, образованные поли-4-винилпиридином (ПВП) и ионами двухвалентной меди [1–5]. Полимер-металлические комплексы (ПМК) поли-4-винилпиридина с ионами  $Cu^{2+}$  образуются в результате кооперативного связывания последних линейной цепочкой полимера в разбавленных водно-метанольных средах [4]. При этом образующиеся ПМК обладают сильной композиционной неоднородностью по содержанию  $Cu^{2+}$  на цепочках полимера [5]. В зависимости от относительного содержания  $Cu^{2+}$  и концентрации ПВП в реакционной смеси в результате реакции ПВП с  $Cu^{2+}$  могут образовываться либо частицы ПМК, включающие одну макромолекулу ПВП, либо агрегированные частицы ПМК, содержащие несколько полимерных цепочек. Наиболее наглядно агрегация проявляется при анализе ПМК методом скоростной седиментации. На седиментограммах частиц ПМК, начиная с некоторого содержания  $Cu^{2+}$  в смеси, видны два седиментационных пика, соответствующих седиментации неассоциированных частиц ПМК и ассоциатов [4].

Протекание реакции комплексообразования ПВП с ионами  $Cu^{2+}$  и строение образующихся ПМК несомненно являются следствием особенностей процесса взаимодействия гибкоцепного линейного полимера с четырехкоординационновалентным ионом  $Cu^{2+}$ . В работе [4] была предпринята попытка объяснения кооперативного характера связывания ионов меди с макромолекулами ПВП предположением о компактизации гибкой полимерной цепочки при взаимодействии ее с ионами металла, приводящей к росту эффективных констант связывания в процессе реакции.

Поскольку вопрос о причинах кооперативного характера взаимодействия ионов  $Cu^{2+}$  с цепочками ПВП до сих пор однозначно не разрешен, в данной работе проведено исследование конформационных изменений цепочек ПВП в процессе их взаимодействия с  $Cu^{2+}$ .

ПВП получали и фракционировали по методике [6]. В экспериментах по квазиупругому рассеянию света использовали фракцию с  $M=2,5 \cdot 10^5$ , по турбидиметрическому титрованию — фракцию с  $M=5 \cdot 10^4$ . ММ полимера определяли методом рас-

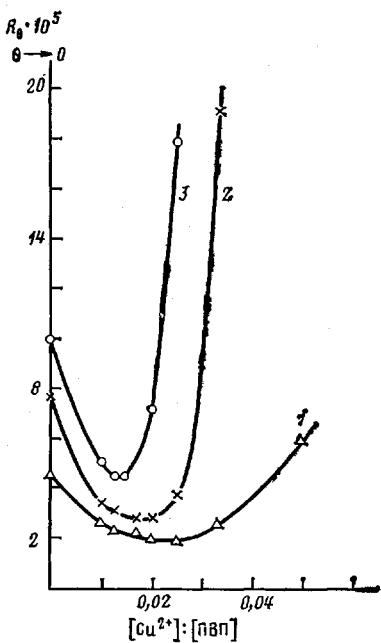


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость интенсивности рассеянного света ПМК от соотношения  $[Cu^{2+}]:[PVP]$  для концентраций ПВП 0,013 (1), 0,03 (2) и 0,05 осново- моль/л (3)

Рис. 2. Зависимость средневесового коэффициента диффузии от концентрации раствора ПВП

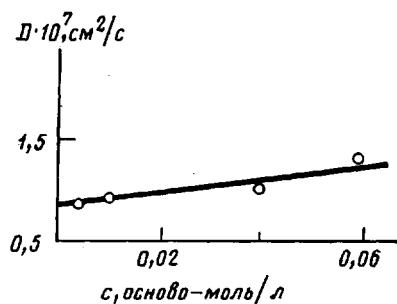


Рис. 2

сияния света на фотометре типа CPG-21 фирмы «Shimadzu» в неполяризованном свете с длиной волны  $\lambda=436$  нм.

Турбидиметрическое титрование ПВП раствором  $Cu(NO_3)_2$  проводили на этом же приборе при такой же длине волны.

В методе квазиупругого рассеяния света применяли гелий-неоновый лазер в качестве источника излучения с  $\lambda=633$  нм.

В качестве низкомолекулярной соли металла использовали  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (ч. д. а.).

Все растворы  $Cu(NO_3)_2$ , ПВП и ПМК готовили в водно-метанольной среде (1:1).

Проведение исследования конформаций ПМК при наличии сопутствующего реакции комплексообразования процесса агрегации частиц комплекса требует прежде всего четкого выделения концентрационных областей, в которых ПМК не ассоциированы. Для этой цели было проведено турбидиметрическое титрование растворов ПВП различной концентрации раствором  $Cu(NO_3)_2$ . Данные турбидиметрического титрования приведены на рис. 1. Видно, что все кривые турбидиметрического титрования существенно немонотонны. При малых относительных содержаниях меди в растворе наблюдается падение интенсивности рассеянного света при увеличении содержания  $Cu^{2+}$  в смеси. Это связано с ограничениями, накладываемыми на величину среднеквадратичной флуктуации концентрации полимера (определенную интенсивность светорассеяния) внесением в линейную цепочку электрического заряда связывающими ионами меди [7]. Переход к возрастанию интенсивности рассеяния света в условиях продолжающегося увеличения заряда полимерной цепочки может быть связан лишь с процессами агрегации частиц ПМК, т. е. с увеличением массы рассеивающих частиц.

Таким образом, приведенные данные позволяют выделить концентрационные области, в которых частицы ПМК не агрегированы. В качестве условной границы области агрегации можно выбрать соотношение  $[Cu^{2+}]:PVP$ , при котором интенсивность светорассеяния минимальна. Видно, что эта величина является убывающей функцией концентрации полимера. В дальнейшем изучение конформационных изменений цепочки ПВП в частицах ПМК, содержащих различное количество ионов  $Cu^{2+}$ , было проведено методом квазиупругого рассеяния света (КУРС) при таком содержании ионов  $Cu^{2+}$  и концентрации ПВП, где растворы ПМК молекулярно дисперсны.

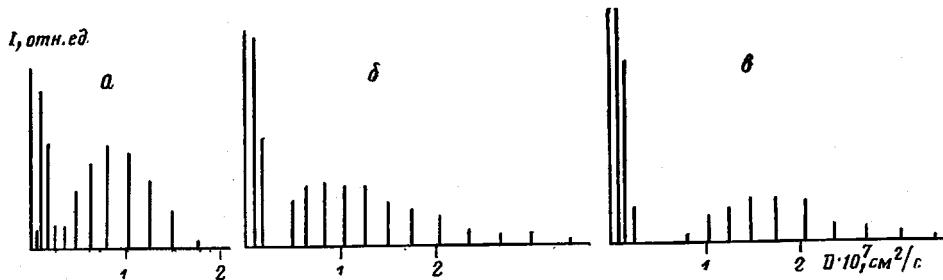


Рис. 3. Распределения по коэффициентам диффузии для ПМК с исходной концентрацией ПВП=0,01 осново-моль/л при  $[Cu^{2+}]:[PVP]=0$  (а), 0,006 (б) и 0,01 (в) в координатах интенсивность – коэффициент диффузии

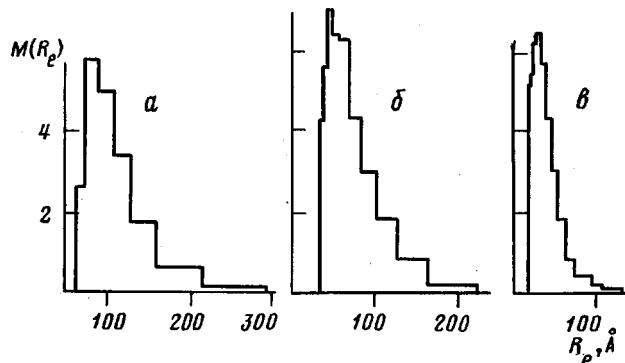


Рис. 4. Распределение по радиусам эквивалентных сфер для ПМК с исходной концентрацией ПВП=0,01 осново-моль/л при  $[Cu^{2+}]:[PVP]=0$  (а), 0,006 (б) и 0,01 (в)

Анализ данных КУРС проводили с помощью известной процедуры регуляризации на ЭВМ [8]. Применение этой процедуры к данным КУРС позволяет получить распределение рассеивающих частиц по коэффициентам их поступательной диффузии.

В случае молекулярно дисперсных частиц ПМК возможен переход от распределения по коэффициентам диффузии к распределению по размерам рассеивающих частиц в предположении, что гидродинамическое взаимодействие макромолекул в растворе мало [9]. Для перехода от распределения частиц по коэффициентам диффузии к распределению по радиусам инерции необходимо знание точного закона распределения сегментов вокруг центра инерции рассеивающей полимерной частицы. Поскольку в исследуемой системе в процессе взаимодействия ПВП с ионами  $Cu^{2+}$  закон распределения плотности сегментов полимерной цепочки вокруг ее центра масс может меняться, нами для характеристики конформационного состояния частиц ПМК была использована модель эквивалентной гидродинамической сферы. Радиус эквивалентной сферы, характеризующий размер частиц ПМК, может быть получен из значений коэффициента поступательной диффузии по уравнению Стокса – Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_e},$$

где  $D$  – коэффициент поступательной диффузии,  $R_e$  – гидродинамический радиус,  $\eta_0$  – вязкость растворителя.

Для определения концентрационного интервала раствора полимера, в котором можно пренебречь гидродинамическими взаимодействиями рассеивающих частиц, была изучена зависимость средневесового коэффициента диффузии от концентрации раствора ПВП. Данные приведены на рис. 2. Видно, что коэффициент диффузии в исследованном интервале существенным образом зависит от концентрации раствора. Из рисунка также следует, что коэффициент диффузии в пределах ошибки эксперимента не

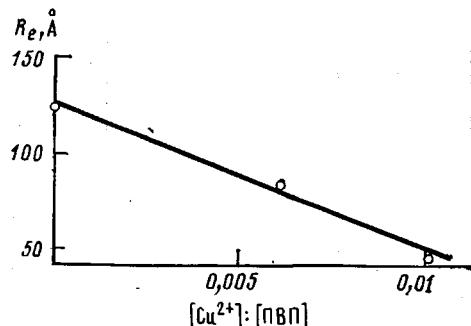


Рис. 5. Зависимость средневесового радиуса эквивалентной сферы от состава ПМК при [ПВП]=0,01 осново-моль/л

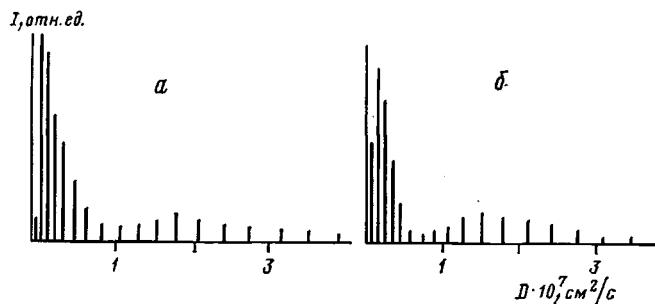


Рис. 6. Распределения частиц ПМК по коэффициентам диффузии для составов [Cu<sup>2+</sup>] : [ПВП] = 0,029 (а), 0,045 (б) при [ПВП] = 0,01 осново-моль/л

отличается от величины экстраполированного на нулевую концентрацию коэффициента поступательной диффузии  $D_0$  лишь в диапазоне концентраций раствора  $0 < c \leq 0,01$  осново-моль/л. Поэтому в этом интервале концентраций можно пренебречь гидродинамическим взаимодействием между полимерными клубками и считать радиус эквивалентной сферы  $R_e$  характеристикой конформации полимерной цепи.

Перейдем к анализу данных КУРС, полученных для ПМК. На рис. 3, 4 приведены распределения по коэффициентам диффузии (рис. 3) и по радиусам эквивалентных сфер (рис. 4) для ПМК с исходной концентрацией [ПВП] = 0,01 осново-моль/л, полученные в условиях молекулярно дисперсных растворов для соотношений [Cu<sup>2+</sup>] : [ПВП] = 0; 0,006; 0,01. Как видно из рис. 3, распределение частиц по коэффициентам диффузии имеет всплеск интенсивности в области малых коэффициентов диффузии, соответствующих примесным крупным частицам. Во всем концентрационном интервале соотношение интегральных интенсивностей пиков примесных частиц и полимера остается постоянным. Оценка концентрационного вклада крупных частиц с учетом зависимости их рассеивающей способности от массы показывает, что весовое содержание их не велико и составляет доли процента от общей концентрации полимера в растворе [10]. Поэтому распределения по радиусам эквивалентных сфер, приведенные на рис. 4, были получены путем расчета второго пика распределения по коэффициентам диффузии, соответствующего частицам ПМК. Из сопоставления данных рис. 4 видно, что увеличение содержания ионов меди в частицах ПМК приводит к смещению распределения в область меньших размеров. Зависимость средневесового радиуса эквивалентной сферы от составов [Cu<sup>2+</sup>] : [ПВП], рассчитанного из распределений рис. 4, приведена на рис. 5. Представленные данные однозначно свидетельствуют о сильной компактизации цепочек ПВП при взаимодействии с ионами Cu<sup>2+</sup>.

На рис. 6 приведены распределения частиц ПМК по коэффициентам диффузии для составов [Cu<sup>2+</sup>] : [ПВП] = 0,029 и 0,045. Их анализ показывает, что здесь изменяется соотношение интегральных интенсивностей пиков, соответствующих неагрегированным ПМК и крупным частицам,

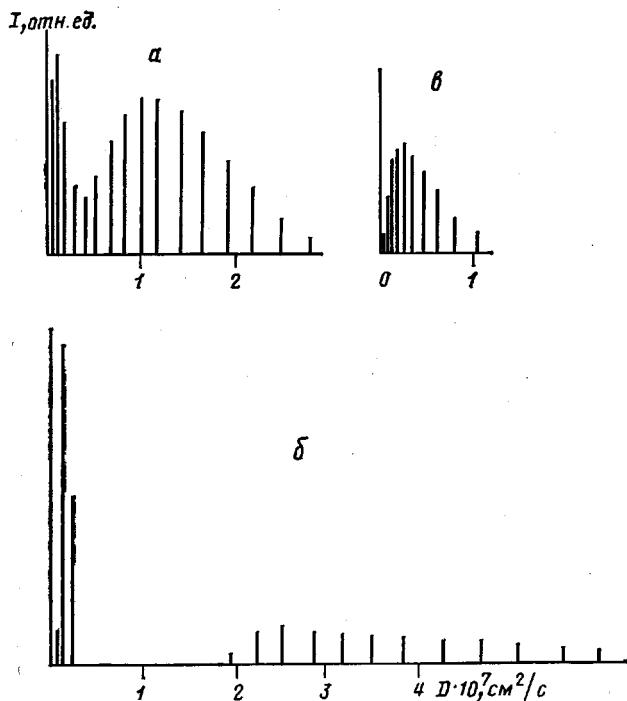


Рис. 7. Распределения по коэффициентам диффузии для свободного ПВП (а) и частиц ПМК состава  $[Cu^{2+}]:[PVP]=0,005$  (б) и  $0,015$  (в) при  $[PVP]=0,06$  осново-моль/л

в сторону увеличения последних. При этом видно, что агрегируют частицы ПМК, находящиеся в компактной конформации. В этой области составов смеси  $[Cu^{2+}]:[PVP]$  ионы  $Cu^{2+}$ , по-видимому, выступают в роли межмолекулярного спшивателя.

Приведенные данные показывают, что в разбавленных растворах ионы  $Cu^{2+}$  могут выступать как в роли внутри-, так и в роли межмолекулярного спшивателя. При этом в области малых содержаний ионов металла  $[Cu^{2+}]:[PVP]\leq 0,01$  его координационные связи насыщаются за счет звеньев одного клубка. Это объясняется высокой гибкостью цепочки ПВП, обеспечивающей сравнительно большое число стерически «удобных» для комплексообразования внутримолекулярных контактов сегментов макромолекулы. Дальнейшее увеличение содержания ионов  $Cu^{2+}$  на цепочке ПМК, видимо, в конце концов приводит к резкому уменьшению конформационного набора спитого клубка. В результате этого в частице ПМК появляется и возрастает с ростом содержания комплексообразователя доля ионов  $Cu^{2+}$ , координационные связи которых не могут полностью насыщаться за счет внутримолекулярного взаимодействия с полимером. В этой области составов ПМК процесс координационного насыщения комплексообразователя завершается за счет межклубковых контактов, и ионы  $Cu^{2+}$  выступают в роли межмолекулярного спшивателя.

Для более детального изучения процессов ассоциации в растворах ПМК при увеличении содержания комплексообразователя нами методом КУРС были изучены реакции ионов  $Cu^{2+}$  с ПВП при концентрации растворов  $[PVP]=0,06$  осново-моль/л. На рис. 7 приведено распределение рассеивающих частиц по коэффициентам диффузии для свободного ПВП и частиц ПМК составов  $[Cu^{2+}]:[PVP]=0,005$  и  $0,015$ . Сопоставление распределений показывает, что уже при соотношении  $[Cu^{2+}]:[PVP]=0,005$  наблюдается интенсивный сигнал в области коэффициентов диффузии, соответствующих крупным частицам. Это свидетельствует о протекании процесса ассоциации в растворе ПМК этого состава. Второй пик на распре-

делении соответствует неассоциированным частицам ПМК. Как и при меньшей концентрации ПВП (0,01 осново-моль/л), как видно из формы распределения, частицы ПМК находятся в растворе в компактной конформации. Рис. 7, в, соответствующий составу  $[Cu^{2+}]:[ПВП] = 0,015$ , указывает на значительную глубину процесса агрегации, так как компактные частицы в системе практически отсутствуют. Поскольку процесс агрегации сопровождается возрастанием массы рассеивающих частиц, корректный учет изменения рассеивающей способности становится затруднительным. Поэтому переход от распределения частиц по коэффициентам диффузии к распределению по размерам нами не рассматривался. Однако анализа распределения частиц по коэффициентам диффузии, на наш взгляд, достаточно для того, чтобы сделать определенные выводы о закономерностях процесса комплексообразования в системе ПВП –  $Cu^{2+}$ .

Резюмируя все сказанное выше, можно заключить следующее: при малых содержаниях ионов  $Cu^{2+}$  в частицах ПМК комплексообразование приводит к компактизации линейной цепочки ПВП за счет внутриклубковой координации иона металла. Увеличение концентрации  $Cu^{2+}$  при увеличении жесткости полимерного клубка приводит к появлению в нем координационно-ненасыщенных звеньями полимера ионов  $Cu^{2+}$ , которые, как указывалось выше, завершают свою координацию пиридиновыми лигандами за счет межклубковых связей. Таким образом, своеобразие изученных ПМК определяется особенностями конформационных изменений цепи линейного полимера в процессах комплексообразования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кирш Ю. Э. Дис. на соискание уч. ст. доктора хим. наук. М.: МГУ, 1978. 284 с.
2. Kirsh Yu. E., Kovner V. Ya., Kokorin A. I., Chernyak V. Ya., Zamaraev K. I.. Кабанов V. A. Europ. Polymer J., 1974, v. 10, № 8, p. 671.
3. Зезин А. Б., Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 1, с. 118.
4. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
5. Голина Л. В., Касацкин В. А., Луковкин Г. М., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 11, с. 2344.
6. Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2509.
7. Haglin M. B. Light Scattering from Polymer Solutions. L.– N. Y.: Acad. Press, 1972. 885 р.
8. Braginskaya T. G., Dobychin P. D., Ivanova M. A., Kupshin Ju. S., Klybin V. V., Lomakin A. V., Noskin V. A., Shmelev G. E., Tolpina S. P. Physica Scripta, 1983, v. 26, № 3, p. 309.
9. Тихонов А. Н. Докл. АН СССР, 1965, т. 5, № 3, с. 591.
10. Голина Л. В., Иванова М. А., Ломакин А. В., Носкин В. А. Изучение конформационных изменений полимер-металлических комплексов методом квазиупругого рассеяния лазерного света.– Л., 1984. (Препринт/ЛИЯФ АН СССР).

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
19.I.1984

#### CONFORMATIONAL CHANGES OF POLY-4-VINYLPYRIDINE MACROMOLECULES DURING INTERACTION WITH COPPER IONS

*Goltna L. V., Noskin V. A., Ivanova M. A., Kasatkina V. A.,  
Lukovkin G. M., Kabanov V. A.*

#### Summary

Conformational changes of poly-4-vinylpyridine during its interaction with  $Cu^{2+}$  ions have been studied by quasielastic laser light scattering. For low contents of  $Cu^{2+}$  ions in polymer-metal complexes the compactization of the linear polymer chain is shown to proceed due to the intracoil interactions with metal ions. An increase of  $Cu^{2+}$  concentration in the polymer coil results in appearance of coordination-unsaturated  $Cu^{2+}$  ions being capable to intercoil interactions.