

УДК 541(64+49):547.792

**СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА
И ПОЛИ-N-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С ИОНАМИ Cu(II)**

*Кокорин А. И., Полинский А. С., Пшежецкий В. С.,
Кузнецова Н. П., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А.,
Кабанов В. А.*

С помощью ЭПР-спектроскопии и спектрофотометрии изучено строение комплексов ионов Cu(II) с поли-1-винил-1,2,4-триазолом и поли-N-ванилимидаэзолом, а также с их низкомолекулярными аналогами – 1-этил-1,2,4-триазолом и N-этилимидаэзолом. Для комплексов с низкомолекулярными лигандами определены параметры спектров ЭПР (главные значения g -фактора g_{\parallel} и g_{\perp} , константы сверхтонкого взаимодействия) при разном числе координированных лигандов, для комплексов с полимерными лигандами – координационное число ионов меди и доля звеньев полилиганды, способных образовывать связь с ионом металла.

Широкое развитие исследований по применению металл-полимерных комплексов в катализе [1, 2] и выявленные в последнее время особенности процесса комплексообразования с полилигандами [3, 4] ставят вопрос о строении координационной сферы иона металла в таких комплексах. Было показано [5, 6], что наиболее ярко полимерная природа лиганда проявляется при комплексообразовании ионов металла с незаряженными макромолекулами полиоснований. В таких системах происходит кооперативное связывание металла, который при этом неравномерно распределяется между макромолекулами. В то же время данные о структуре комплексов ионов металла с полиоснованиями относятся в основном к заряженным макромолекулам: частично кватернизованному поли-4-винилпиридину [3], частично протонированному (pH 4,7) поли-N-ванилимидаэлу [7].

В настоящей работе методами ЭПР и спектрофотометрии изучено строение комплексов Cu(II) с незаряженными поли-N-ванилимидаэзолом (ПВИ) и поли-1-винил-1,2,4-триазолом (ПВТ). Лигандной группой в ПВТ является остаток триазола, в цикле которого имеется два атома азота. Как показало рентгеноструктурное исследование [8], с ионом металла связывается наиболее удаленный от заместителя атом азота.

N-этилимидаэзол и 1-этил-1,2,4-триазол (соответственно ЭИ и ЭТ) получали восстановлением N-ванилимидаэзола и 1-винил-1,2,4-триазола по методике [9]. ПВТ получали радикальной полимеризацией, как в работе [10]. ММ определяли вискозиметрически и рассчитывали по формуле $[\eta]_{\text{H}_2\text{O}} = 5,44 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0,84}$ [11], $\bar{M}_w = 180\,000$. ПВИ получали радикальной полимеризацией 50%-ного (по объему) раствора N-ванилимидаэзола в абсолютном бензоле в присутствии ДАК (0,3% от веса мономера) при 60°. Время реакции 30 ч. ММ полимера, определенная вискозиметрически [12], равна $5 \cdot 10^4$.

Концентрацию ионов Cu(II) (использовали соль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки ч. д. а.) в исходном растворе определяли комплексонометрически с трилоном Б (индикатор – турексид). Во всех опытах по ЭПР концентрация Cu(II) составляла $5 \cdot 10^{-3}$ м/л.

Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре ЭПР-В (ИХФ АН СССР) в хорошо стеклющихся 50%-ных смесях D_2O и CH_3OH аналогично методикам, изложенным в работах [13, 14]. Из спектров получали главные значения g -фактора g_{\parallel} и g_{\perp} , а также константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядрами меди A_{\parallel} и азота a_{\perp}^{14} в соответствии с рекомендациями работы [15] и рассчитывали значение плотности неспаренного электрона α^2 на координирующем ионе Cu(II) [16] по уравнению

$$\alpha^2 = A_{\parallel}/0,036 + (g_{\parallel}-2)^{+3}/(g_{\perp}-2) + 0,04$$

Здесь A_{\parallel} измеряется в см^{-1} .

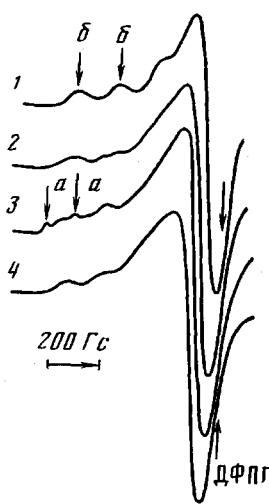


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов Cu(II) с ПВИ (1–3) и ПВТ (4) в 50%-ной (по объему) смеси D₂O и CH₃OH при 77 К и γ=36 (1, 4), 8 (2) и 3,5 (3). Линии *a* относятся к комплексу Cu(H₂O)₆²⁺, линии *δ* – к CuL₄

Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов Cu(II) с ЭИ в D₂O – CH₃OH при 77 К и γ=1 (*a*), 2 (*b*), 3 (*c*), 4 (*d*), 5 (*e*) и 55 (*e*). Здесь и на рис. 3 цифры у стрелок указывают число координированных атомов азота. В случае *a* – *g* показаны только компоненты, относящиеся к параллельной ориентации комплексов

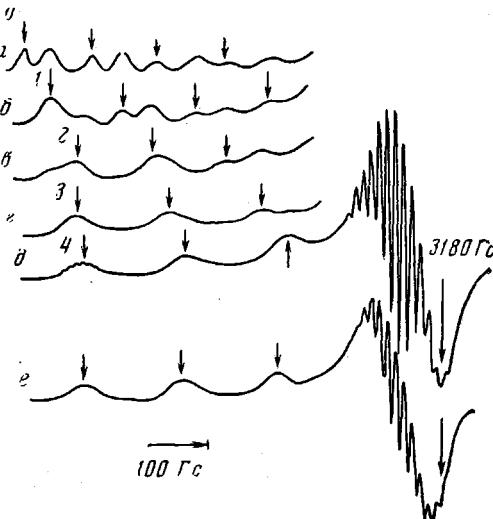


Рис. 2

Спектры поглощения комплексов в видимой области регистрировали на спектрофотометре «PYE UNICAM» (Англия). Седиментационные эксперименты проводили на аналитической ультрацентрифуге «Beckman Model, E» при 20°.

Типичные спектры ЭПР медьсодержащих полимеров ПВИ и ПВТ представлены на рис. 1, а параметры спектров в таблице.

Для выяснения структуры комплексов меди с макромолекулами были изучены спектры ЭПР комплексов Cu(II) с низкомолекулярными лигандами (аналогами ПВИ и ПВТ) – ЭИ (рис. 2) и ЭТ (рис. 3) при постоянной концентрации ионов меди и разных концентрациях лигандов. С помощью этой модельной серии определены параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) с различным числом лигандных атомов азота в первой координационной сфере иона меди (таблица).

Из таблицы видно, что для обоих низкомолекулярных лигандов ЭИ и ЭТ по мере увеличения координационного числа от одного до четырех происходит монотонное возрастание константы СТВ A_{\parallel} и уменьшение параметра g_{\parallel} . В компонентах спектров ЭПР комплексов CuL₃ и CuL₄, от-

Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) с ПВИ, ПВТ и их низкомолекулярными аналогами при 77 К в смеси CH₃OH : D₂O = 1 : 1

Комплекс	Интервал γ	$A_{\parallel} \pm 3$, Гс	$g_{\parallel} (\pm 0,005)$	$g_{\perp} (\pm 0,005)$	a_{\perp}^N , Гс	α^a
Cu(ПВИ)	~10	168,5	2,259	2,065	–	0,82
Cu(ПВТ)	~20	160	2,292	2,078	–	0,83
Cu(ЭИ) ₁	≤ 2,5	126,5	2,366	–	–	–
Cu(ЭИ) ₂	1,5–4	146	2,327	–	–	–
Cu(ЭИ) ₃	3–5	158	2,284	–	–	–
Cu(ЭИ) ₄	4–30	178,5	2,254	2,054	14,2	0,84
Cu(ЭИ) ₄ *	15–120	167	2,263	2,052	14,0	0,81
Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺	–	117	2,422	2,091	–	0,87
Cu(ЭТ) ₁	≤ 2,5	126	2,377	–	–	0,80
Cu(ЭТ) ₂	1–5	134	2,334	–	12,8	0,78
Cu(ЭТ) ₃	4–30	157	2,304	2,061	13,3	0,84
Cu(ЭТ) ₄	5,5–136	172	2,276	2,058	14,3	0,84
Cu(ЭТ) ₄ *	50–680	168,5	2,272	2,055	–	0,83

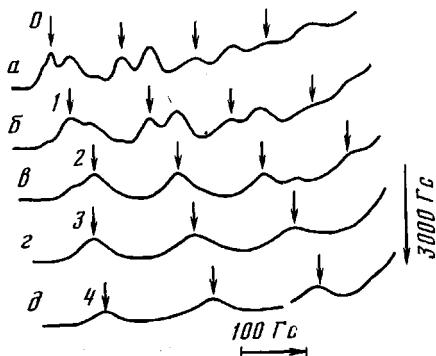


Рис. 3

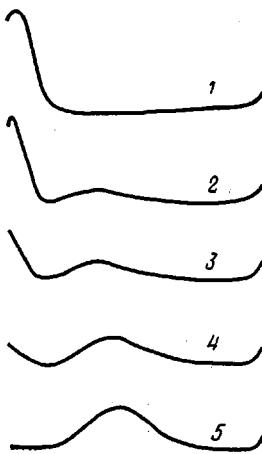


Рис. 5

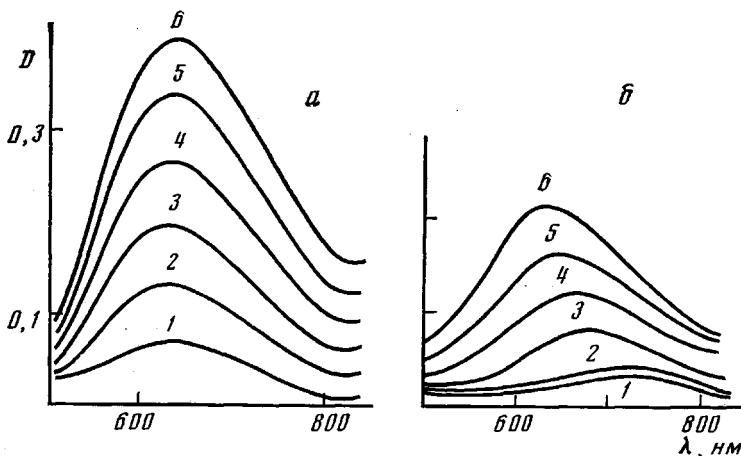


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов Cu(II) с ЭТ в $D_2O - CH_3OH$ при 77 K и $\gamma=1$ (а), 2 (б), 3 (в), 5 (г) и 55 (д)Рис. 4. Спектры поглощения комплексов Cu(II) с ПВИ (а) и ПВТ (б) в воде при $\gamma=50$ (1), 25 (2), 17 (3), 12,5 (4), 10 (5) и 8 (6); [ПВИ]=[ПВТ]=0,05 м.Рис. 5. Седиментограммы 0,05 м. растворов ПВИ в отсутствие (1) и в присутствии разных количеств ионов меди. $\gamma=73,5$ (2), 55 (3), 44 (4) и 30 (5); $v=56\ 000$ об/мин, время 60 мин

носящихся к перпендикулярной ориентации комплекса, наблюдается хорошо выраженное сверхтонкое расщепление на координированных атомах азота лигандов, позволяющее определить константы СТВ a_{\perp}^N . Проведенный анализ числа и относительной интенсивности линий в перпендикулярной компоненте спектров Cu(II) с ЭИ при $\gamma=[L]:[Cu^{2+}]=5$ (рис. 2) и с ЭТ при $\gamma=55$ показал, что характер расщепления обусловлен взаимодействием неспаренного электрона с четырьмя атомами ^{14}N при условии $A_{\perp}^{Cu} \approx 2a_{\perp}^N$.

При высоких концентрациях лиганда в растворе, больших 0,5 моль/л, происходит некоторое увеличение параметра $g_{||}$ при одновременном уменьшении $A_{||}$, сильнее выраженное в случае ЭИ. По-видимому, эти эффекты связаны с изменением свойств раствора при введении больших количеств ЭИ или ЭТ. Молекулы лигандов образуют вокруг комплексов микрообласти, в которых возможно изменение состава и строения внешней координационной сферы комплексов за счет образования аддуктов незакомплекс-

сованных молекул ЭИ или ЭТ с анионами SO_4^{2-} [17]. Очевидно, что наблюдаемые эффекты будут менее выражены для ЭТ вследствие более слабой основности атомов азота в этой молекуле. Образование пентакоординационных комплексов CuL_5 мало вероятно даже в случае ЭИ, так как, во-первых, масштаб изменения A_{\parallel} (~ 10 Гц) и g_{\parallel} (менее 0,01) характерней для перестроек внешней координационной сферы [18] и, во-вторых, константы устойчивости комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с ЭТ сравнительно невелики. Однако однозначно остановиться на одном из объяснений пока невозможно.

Полученные нами значения g -фактора и константы СТВ A_{\parallel} хорошо согласуются с приведенными для комплекса $\text{Cu}(\text{ЭИ})_4^{2+}$ в работе [7]. Ее авторы считают, что измеренные ими величины ($A_{\parallel}=172$ Гц, $g_{\parallel}=2,258$, $g_{\perp}=2,052$) относятся к индивидуальному комплексу, тогда как в действительности они являются суперпозицией соответствующих параметров для комплексов $\text{Cu}(\text{ЭИ})_4$ и $\text{Cu}(\text{ЭИ})_4^+$ (таблица).

Спектры ЭПР комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с ПВИ (рис. 1) при значениях $\gamma > 10$ свидетельствуют о наличии в образце только моноядерных комплексов одного состава. Это подтверждается и спектрофотометрически: максимум в спектре поглощения комплексов Cu^{2+} — ПВИ не смещается при увеличении концентрации металла в системе (рис. 4, a). Сопоставление соответствующих магнитно-резонансных параметров для систем Cu — ПВИ и Cu — ЭИ (таблица) показывает, что в случае полимерного лиганда при значительном избытке свободных звеньев и их высокой локальной концентрации в макромолекуле образуются комплексы с четырьмя атомами азота в координационной сфере иона Cu^{2+} . Вероятность образования пятикоординационных комплексов для макромолекулярного лиганда мала из-за стерических препятствий, создаваемых полимерной цепью. Хорошее совпадение параметров A_{\parallel} и g_{\parallel} у комплексов Cu — ПВИ и $\text{Cu}(\text{ЭИ})_4^+$ свидетельствует об отсутствии заметных искажений в структуре полимерных комплексов по сравнению с низкомолекулярным аналогом.

При значениях $\gamma < 10$ в спектрах ЭПР появляются линии, соответствующие координационно ненасыщенным комплексам Cu — ПВИ состава $\text{Cu}(\text{L})_3^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{L})_2^{2+}$. При $\gamma \leq 5$ в спектрах ЭПР появляются компоненты от несвязанных аква-ионов меди $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (рис. 1). Таким образом, $\sim 40\%$ звеньев ПВИ образуют координационно насыщенные комплексы состава $\text{Cu}(\text{L})_4^{2+}$. Дальнейшее уменьшение количества свободных звеньев в ПВИ приводит к появлению комплексов состава $\text{Cu}(\text{L})_3^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{L})_2^{2+}$ (возможно и $\text{Cu}(\text{L})_1^{2+}$), причем в ПВИ способны участвовать в комплексообразовании не менее 80% всех звеньев. Заметное помутнение растворов при $\gamma < 10$ свидетельствует об ассоциации макромолекул, в которых ионы $\text{Cu}(\text{II})$ образуют комплексы с имидазольными остатками, принадлежащими различным полимерным молекулам.

В спектрах ЭПР комплексов Cu — ПВТ даже при значениях $\gamma \geq 36$ (рис. 1) обращает на себя внимание аномально большая ширина компонент спектра. Это обусловлено как присутствием в образце нескольких типов комплексов, так и высокой локальной концентрацией закомплексованных ионов меди в клубках.

Существование нескольких типов комплексов подтверждают полученные из спектров величины A_{\parallel} и g_{\parallel} , промежуточные между параметрами комплексов $\text{Cu}(\text{ЭТ})_4$ и $\text{Cu}(\text{ЭТ})_3$ (таблица). Образование координационно ненасыщенных комплексов Cu^{2+} — ПВТ может быть связано со значительно меньшей основностью триазольного цикла по сравнению с имидазольным.

Высокая локальная концентрация металла в клубке ПВТ является, по-видимому, результатом кооперативного связывания меди [6]. Показано, что в данной системе при избытке лиганда в растворе существуют две фракции полимерных клубков — мало заполненных металлом и содержащих металл в количестве 1 ион на 15–16 звеньев. Увеличение концентрации металла не изменяет состава комплекса и сопровождается уменьшением количества мало заполненного полимера и возрастанием доли клубков, связанных в комплекс с металлом. Это согласуется с тем, что

величина уширения линий практически не зависит от соотношения лиганда и металла.

Кооперативный характер связывания металла является причиной аномальной зависимости спектра поглощения комплекса Cu^{2+} — ПВТ от концентрации меди. Если положение максимума спектра поглощения комплекса Cu — ПВИ не зависит от соотношения γ (рис. 4, а), то при увеличении концентрации меди (уменьшение γ) в системе Cu — ПВТ происходит смещение максимума поглощения в коротковолновую область, что соответствует повышению координационного числа ионов меди (рис. 4, б). При постоянной концентрации лиганда и увеличивающейся концентрации металла оно возрастать не может. Следует учесть, что в растворе заметное связывание ионов меди ПВТ начинается не сразу, а лишь по достижении некоторой критической концентрации свободных ионов меди в растворе [6], сохраняющейся в ходе всего процесса кооперативного связывания. Это обусловлено низкой константой комплексообразования меди с ПВТ. Поэтому спектры на рис. 4, б, по-видимому, представляют собой суперпозицию спектров комплекса Cu — ПВТ и свободной меди. Поскольку при увеличении общей концентрации Cu(II) доля несвязанных ионов металла уменьшается, общий максимум смещается в коротковолновую область.

При значениях $\gamma \leq 9,5$ (при наличии большого числа свободных звеньев) в спектрах ЭПР системы Cu — ПВТ появляются линии несвязанных акваионов меди. Это также указывает на значительно меньшую прочность комплексов Cu(II) с ПВТ (по сравнению с ПВИ), так как стерические препятствия для комплексообразования у обоих полимеров должны быть примерно одинаковыми. Отсутствие свободных ионов меди в случае $\gamma > 9,5$ при 77 К не противоречит их наличию в системе во всем исследованном диапазоне соотношений металл — лиганд в растворе при 298 К [6], поскольку с понижением температуры константа комплексообразования значительно возрастает.

В системе Cu — ПВИ также наблюдается кооперативное связывание ионов металла. На рис. 5 приведены седиментограммы растворов ПВИ без металла и содержащие различные количества ионов меди. Видно, что картина связывания полностью аналогична описанной для ПВТ [6]. Однако состав образующихся комплексов в этой системе другой. Из рис. 5 следует, что кооперативное связывание ионов меди заканчивается при отношении концентрации лигандных групп к концентрации Cu(II) , равном 30 : 1 (исчезает пик свободного полимера). Таким образом, при условии, что вся медь связана с полимером, в образовавшемся полимер-металлическом комплексе на один ион меди приходится ~ 30 звеньев ПВИ.

Меньшее содержание ионов металла в комплексе по сравнению с поли-4-винилпиридином и ПВТ [6], т. е. меньшая локальная концентрация Cu(II) в клубке, приводит к тому, что расстояние между ионами меди в комплексе с ПВИ больше, чем в комплексе с ПВТ. Возможно, что именно этим обусловлена значительно меньшая ширина линий в спектрах ЭПР комплексов Cu — ПВИ по сравнению с комплексами Cu — ПВТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Венгерова Н. А., Луканина Н. Н., Кирш Ю. Э., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2509.
2. Sato M., Inaki Y., Kondo K., Takemoto K. J. Polymer. Sci. Polymer Chem. Ed., 1977, v. 15, № 11, p. 2059.
3. 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.
4. Marinsky J. A. In: Ion exchange and solvent extraction. A series of advances / Ed by Marinsky J. A., Marcus Y. N. Y., 1973, v. IV, ch. 5, p. 227.
5. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
6. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 72.
7. Sato M., Kondo K., Takemoto K. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, p. 601.
8. Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T., Polinsky A. S., Pshezhetsky V. S., Ermakova T. G. Cryst. Struct. Commun., 1981, v. 10, p. 577.

9. Шостаковский М. Ф., Скворцова Г. Г., Глазкова Н. Ш., Домнина Е. С. Химия гетероциклических соединений. Издательство химической литературы, Москва, 1969.
10. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Берлин Ал. Ал., Разводовский Е. Ф., Лопырев В. А., Кедрина Н. Ф., Ениколовов Н. С. Высокомолекулярные соединения. Академия Наук СССР, Москва, 1982.
11. Татарова Л. А., Ермакова Т. Г., Кедрина Н. Ф., Касаинин В. А., Новиков Д. Д., Лопырев В. А. Высокомолекулярные соединения. Академия Наук СССР, Москва, 1982.
12. Эскин В. Е., Матарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Т. Д. Высокомолекулярные соединения. Академия Наук СССР, Москва, 1978.
13. Кокорин А. И., Венгерова Н. А., Кирш Ю. Э., Замараев К. И. Доклады Академии Наук СССР, 1971, т. 202, с. 597.
14. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Высокомолекулярные соединения. Академия Наук СССР, Москва, 1979.
15. Штейншнейдер Н. Я., Жидомиров Г. М., Замараев К. И. Журнал структурной химии, 1972, т. 13, № 5, с. 795.
16. Kivelson D., Neiman R. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, N 1, p. 149.
17. Жутковский Р. Б. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. М.: МФТИ, 1974.
18. Пармон В. Н., Сенюкова Г. А., Замараев К. И. Журнал физической химии, 1972, т. 46, № 11, с. 2916.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21.I.1984

Иркутский институт органической химии
СО АН СССР

STRUCTURE OF COMPLEXES OF POLY-1-VINYL-1,2,4-TRIAZOL AND POLY-N-VINYLLIMIDAZOL WITH Cu(II) IONS

*Kokorin A. I., Polinskii A. S., Pshezhetskii V. S.,
Kuznetsova N. P., Yermakova T. G., Lopyrev V. A., Kabanov V. A.*

Summary

The structure of complexes of Cu(II) ions with poly-1-vinyl-1,2,4-triazol and poly-N-vinyllimidazol and their low-molecular analogs – 1-ethyl-1,2,4-triazol and N-ethylimidazol has been studied by ESR-spectroscopy and spectrophotometry. For complexes with low-molecular ligands the parameters of ESR spectra were determined (the main values of g-factor – g_{\parallel} and g_{\perp} , constants of superfine interaction) for various numbers of coordinated ligands. For complexes with polymer ligands the coordination number of copper ions and fraction of polyligand units being capable to be binded with metal ion were found.