

УДК 541(64+49):547.391

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ Cu^{2+} И Fe^{3+}

Тропша Е. Г., Полинский А. С., Ярославов А. А.,
Пшежецкий В. С., Кабанов В. А.

Методами скоростной седиментации и тушения люминесценции изучено связывание ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} полиакриловой кислотой. Показано, что в обоих случаях ионы металла неравномерно распределяются между макромолекулами. Доказана равновесность такого распределения. Определен состав образующихся металло-полимерных комплексов.

За последние годы описано уже несколько систем, в которых связывание ионов металла с полимером имеет кооперативный характер [1–6]. В работах [5, 4] показано, что такое связывание должно приводить к неравномерному распределению металла между макромолекулами. Это и было обнаружено для систем Cu^{2+} – поли-4-винилпиридин, Ni^{2+} – поли-4-винилпиридин и Cu^{2+} – поли-1-винил-1,2,4-триазол, т. е. для комплексов металлов с полиоснованиями. Интересно было установить, подчиняются ли этим же закономерностям комплексы металлов с поликислотами. Поэтому в настоящей работе исследовано образование комплексов полиакриловой кислоты (ПАК) с ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} .

ПАК получали и фракционировали по методике [7]. Использовали фракцию с $M_w=180\,000$. ПАК содержала одну антристильную метку на 300 звеньев полимера¹. Соли металлов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификация ч. д. а. использовали без дополнительной очистки. Концентрацию этих солей в растворе определяли комплексонетрически [8].

Седиментационные эксперименты проводили на аналитической ультрацентрифуге «Beckman, Model E» со шлирен-оптикой и с ультрафиолетовой сканирующей системой ($\lambda=380$ нм) при 20° .

Спектры испускания флуоресценции снимали на флуоресцентном спектрофотометре «Perkin Elmer-1000» (Англия). Возбуждение флуоресценции ПАК² проводили с помощью фильтра с максимумом пропускания 366 нм. Полученные данные обрабатывали следующим образом. Затухание флуоресценции во времени описывается уравнением

$$I = I_0 e^{-(t/\tau)},$$

где I_0 – интенсивность флуоресценции в начальный момент времени; τ – время жизни флуоресценции. Если зависимость $\lg I$ от t была линейной, то время жизни τ находили по наклону этой зависимости. Нелинейность зависимости $\lg I$ от t при малых t свидетельствует о том, что затухание флуоресценции описывается более чем одной экспонентой. Для того чтобы разделить эти экспоненты, линейный участок кривой, соответствующий экспоненте с максимальным значением τ , экстраполировали к $t=0$, при этом на оси ординат отсекался отрезок $\lg I_0'$. Затем строили зависимость $\lg [10^4 e^{I(t)} - 10^4 e^{I'(t)}]$ от t . Линейность получаемой таким образом зависимости свидетельствует о том, что падение интенсивности флуоресценции описывается только двумя временами жизни. В этом случае интенсивность флуоресценции зависит от времени следующим образом:

$$I = I_0 [\alpha e^{-(t/\tau_1)} + (1-\alpha) e^{-(t/\tau_2)}], \quad (1)$$

где α – доля меток со временем жизни τ_1 . Из отрезка оси ординат ($\lg I_0' - \lg I_0$) можно определить α по уравнению

$$\alpha = 1 - 10^4 e^{I_0'} / 10^4 e^{I_0}$$

¹ ПАК, меченную флуоресцентной меткой (ПАК*), синтезировали в ИВС АН СССР под руководством М. Г. Краковяка модификацией используемой в настоящей работе ПАК антристильдазометаном.

² Кинетику затухания флуоресценции измеряли на импульсном фазовом флуориметре в лаборатории М. Г. Кузьмина (химический факультет МГУ).

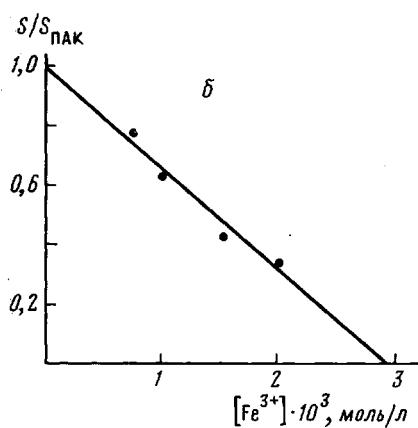
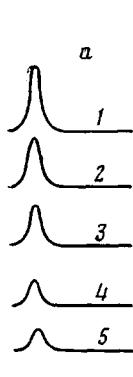


Рис. 1

Рис. 1. Седиментограммы растворов ПАК в отсутствие (1) и в присутствии (2)–(5) различных количеств Fe^{3+} (время 60 мин) (а) и зависимость отношения площадей пиков ПАК на седиментограммах в присутствии и в отсутствие Fe^{3+} от концентрации Fe^{3+} (б). а: $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{ПАК}] = 1:40$ (2); $1:30$ (3); $1:20$ (4); $1:15$ (5); б: $[\text{ПАК}] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (б)

Рис. 2. Седиментограммы системы Fe^{3+} – ПАК, полученные шлирен-методом и со сканирующей системой в различные моменты времени $t=12$ (1), 25 (2), 35 (3) и 46 мин (4); $[\text{ПАК}] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

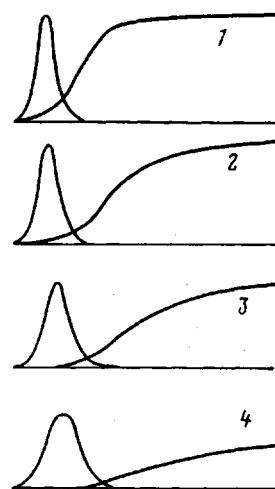


Рис. 2

Среднее время жизни флуоресценции в системе, описывающейся двумя экспонентами с временами жизни τ_1 и τ_2 , вычисляли по формуле

$$\frac{1}{\tau_{\text{ср}}} = \frac{\alpha}{\tau_1} + \frac{1+\alpha}{\tau_2}$$

В работе [5] явление неравномерного распределения металла между макромолекулами было обнаружено с помощью метода скоростной седиментации. Поэтому было естественно исследовать наши системы таким же образом. На рис. 1, а приведены седиментограммы растворов ПАК в отсутствие металла и в присутствии разных количеств ионов Fe^{3+} . При всех концентрациях металла на седиментограммах виден один пик, площадь которого закономерно уменьшается с ростом концентрации Fe^{3+} (рис. 1, б). Коэффициент седиментации при этом не меняется и остается равным коэффициенту седиментации свободной ПАК. Причина уменьшения площади пиков может заключаться либо в уменьшении инкремента показателя преломления полимера при связывании с металлом, либо в неравномерном распределении Fe^{3+} между полимерными клубками и связывании части ПАК в комплекс, седиментирующий быстрее, чем свободная ПАК, но невидимый на седиментограмме.

Для выяснения истинной причины система была исследована методом ультрацентрифугирования с УФ сканирующей системой. Регистрацию оптической плотности в кювете проводили при $\lambda=380$ нм. Поглощение при этой длине волн обусловлено только комплексом Fe^{3+} – ПАК; свободная ПАК при этой длине волны не поглощает. На рис. 2 представлены седиментограммы одного и того же раствора Fe^{3+} – ПАК, полученные шлирен-методом и со сканирующей системой. Сопоставление этих данных свидетельствует о том, что в области кюветы, соответствующей пику на шлирен-седиментограммах, оптическая плотность при $\lambda=380$ нм равна нулю. Это означает, что пик на шлирен-седиментограммах с коэффициентом седиментации $4S$ соответствует практически свободной ПАК. Поэтому уменьшение площади пика (рис. 1, а) нельзя объяснить изменением инкремента показателя преломления. Следовательно, это уменьшение обусловлено неравномерным распределением ионов железа между макромолекулами.

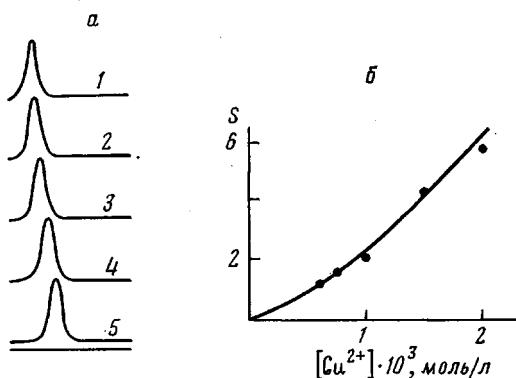


Рис. 3. Седиментограммы растворов ПАК в присутствии различных количеств Cu^{2+} (а) и зависимость коэффициента седиментации комплекса Cu^{2+} – ПАК от концентрации Cu^{2+} (б). а: $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{ПАК}] = 1:50$ (1), $1:40$ (2), $1:30$ (3), $1:20$ (4), $1:15$ (5); время 45 мин; б: $[\text{ПАК}] = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л

кулярными клубками, т. е. наличием в растворе практически свободных клубков ПАК и клубков, связанных с металлом.

Из рис. 2 видно, что граница, соответствующая седиментации комплекса Fe^{3+} – ПАК, очень размыта. Этот факт, а также большая величина коэффициента седиментации (11S для наиболее медленно седиментирующих частиц) свидетельствуют о том, что макромолекулы ПАК, связавшие металл, образуют ассоциаты с широким распределением по ММ. Такая полидисперсность комплекса и является причиной отсутствия соответствующего ему пика на ширен-седиментограммах.

Спрямляя зависимость на рис. 1, б и экстраполируя ее на ось абсцисс, можно определить, что пик свободной ПАК исчезает при соотношении $[\text{ПАК}]:[\text{Fe}^{3+}] \approx 10$. Линейность этой зависимости свидетельствует о том, что при увеличении концентрации железа в системе образуется комплекс одного и того же характеристического состава 1 : 10.

На седиментограммах растворов ПАК в присутствии разных количеств ионов меди (рис. 3, а) виден, как в предыдущей системе, только один широкий пик. Однако по мере роста концентрации ионов Cu^{2+} его площадь остается постоянной, а коэффициент седиментации увеличивается (рис. 3, б). Это не позволяет сделать однозначный вывод о характере распределения металла между полимерными клубками: седиментограммы будут одинаковыми как при равномерном распределении меди между макромолекулами, так и в случае быстрого обмена медью между свободными и заполненными металлом молекулами полилигандера при неравномерном распределении металла.

Таким образом, метод скоростной седиментации позволил изучить распределение металла между макромолекулами только для системы Fe^{3+} – ПАК. Однако и в этом случае картина связывания сильно усложняется ассоциацией полимера, происходящей при таких больших концентрациях ПАК (0,03 моль/л), которые используются в методе скоростной седиментации. Поэтому необходимо использовать метод, позволяющий работать с меньшими концентрациями полимера. Таким методом является метод тушения люминесценции, дающий возможность снизить концентрацию полилигандера на несколько порядков. Применимость этого метода для наших систем обусловлена тем, что ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} являются тушителями флуоресценции. Поэтому за реакцией комплексообразования можно следить по изменению параметров флуоресценции люминофоров, ковалентно связанных с полимерной цепью ПАК.

Проанализируем, как должны меняться параметры флуоресценции (интенсивность и время жизни возбужденного состояния) для двух крайних случаев – равномерного распределения тушителя между макромолекулами и кооперативного заполнения им клубков по принципу «все или ничего».

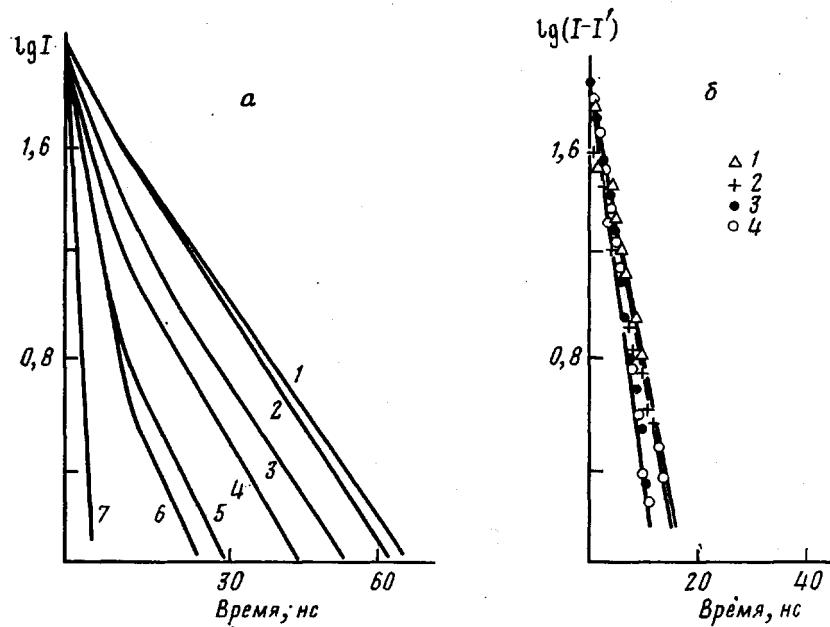


Рис. 4. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени в системе Fe^{3+} – ПАК* (а) и в той же системе без учета флуоресценции меток с максимальным временем жизни (б). а: 1 – ПАК*; 7 – вспышка; $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{ПАК}^*]=1:100$ (2), $1:30$ (3), $1:20$ (4), $1:15$ (5), $1:12$ (6); б: $[\text{Fe}^{3+}]:[\text{ПАК}^*]=1:100$ (1), $1:30$ (2), $1:20$ (3), $1:15$ (4); степень нейтрализации ПАК* равна нулю; $[\text{ПАК}^*]=10^{-3}$ моль/л

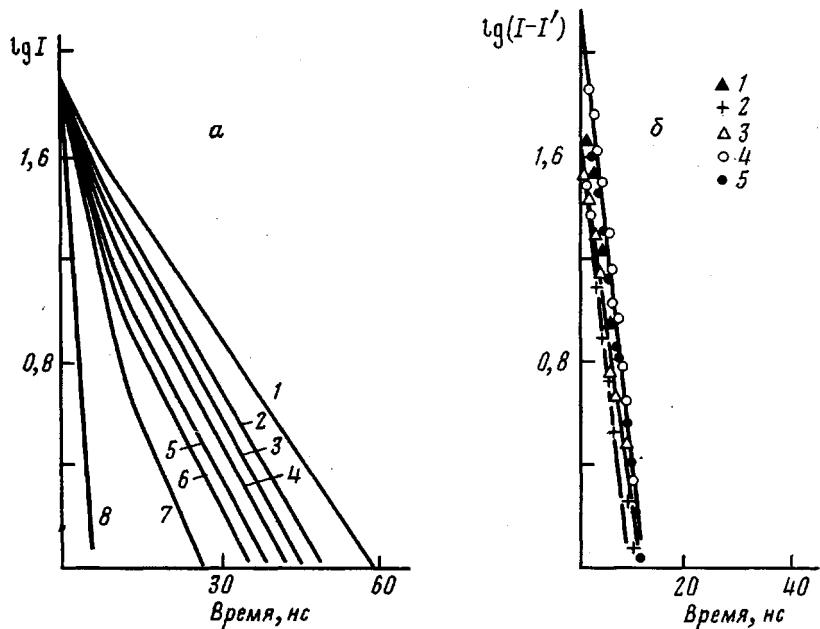


Рис. 5. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени в системе Cu^{2+} – ПАК* (а) и в той же системе без учета флуоресценции меток с максимальным временем жизни (б). а: 1 – ПАК*, 8 – вспышка; $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{ПАК}^*]=1:30$ (2), $1:20$ (3), $1:15$ (4), $1:12$ (5), $1:10$ (6), $1:7$ (7); б – $[\text{Cu}^{2+}]:[\text{ПАК}^*]=1:30$ (1), $1:20$ (2), $1:15$ (3), $1:12$ (4), $1:10$ (5). Степень нейтрализации ПАК* 20%. $[\text{ПАК}^*]=10^{-3}$ моль/л

В случае равномерного распределения увеличение концентрации металла в растворе должно приводить к постепенному увеличению количества тушителей на каждом полимерном клубке. При этом интенсивность флуоресценции будет постепенно уменьшаться, а время жизни флуоресцирующих меток либо сохранится постоянным, если тушение происходит

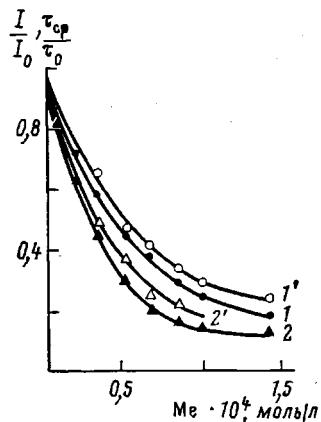


Рис. 6

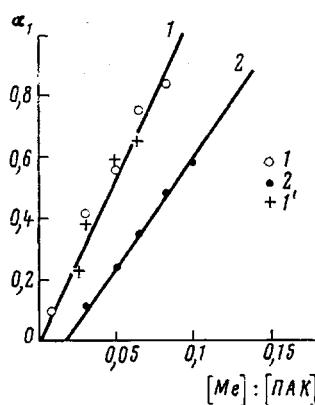


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость величины I/I_0 (1, 2) и τ_{cp}/τ_0 (1', 2') от концентрации металла; 1, 1' – Cu^{2+} – ПАК* (степень нейтрализации ПАК* 20%); 2, 2' – Fe^{3+} – ПАК* (степень нейтрализации ПАК* равна нулю)

Рис. 7. Зависимость доли макромолекул во фракции комплекса от концентрации металла, рассчитанная по данным импульсной флуорометрии (1, 2) и скоростной седиментации (1'): 1 – Fe^{3+} – ПАК*, 2 – Cu^{2+} – ПАК*; $[PAK] = 10^{-3}$ (1, 2) и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л (1')

по статическому механизму, либо будет уменьшаться одинаково для всех меток, если механизм тушения динамический.

Если металл распределяется по принципу «все или ничего», то метки должны разделиться на две группы – в свободных и в заполненных металлом макромолекулах. И в этом случае увеличение концентрации металла в растворе приведет к постепенному уменьшению интенсивности флуоресценции. В случае статического тушения время жизни непотушенных меток будет равно времени их жизни в отсутствие тушителя. В случае же динамического механизма тушения затухание флуоресценции должно описываться двумя временами жизни, причем увеличение концентрации металла должно приводить к увеличению числа короткоживущих меток и уменьшению числа меток со временем жизни, близким ко времени жизни в отсутствие тушителя.

Из проведенного анализа следует, что для определения характера распределения металла в исследуемых системах необходимо изучить кинетику тушения флуоресценции. На рис. 4, а и 5, а приведены зависимости интенсивности флуоресценции от времени в системах Fe^{3+} – ПАК* и Cu^{2+} – ПАК* для нескольких концентраций ионов металла в растворе. Из рисунков видно, что в обеих системах при добавлении металла затухание флуоресценции перестает описываться одной экспонентой и зависимость $lg I$ от t нелинейна при малых t , а затем спрямляется. Отделение экспоненты, соответствующей этому линейному участку, позволяет рассчитать зависимость интенсивности флуоресценции от времени без учета меток с наибольшим временем жизни (рис. 4, б и 5, б). Линейность полученных зависимостей свидетельствует о том, что затухание флуоресценции можно описать только двумя экспонентами в соответствии с уравнением (1), параметры которого приведены в таблице.

Данные таблицы подтверждают, что при увеличении концентрации металла возрастает вклад экспоненты с малым значением τ . Согласно анализу, приведенному выше, обнаруженный характер изменения параметров флуоресценции может соответствовать случаю неравномерного распределения металла между макромолекулами при условии, что тушение происходит по динамическому механизму.

Для выяснения механизма тушения была получена зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации ионов металла в стационарных условиях (рис. 6, кривые 1 и 2). На том же рисунке приведены величины τ_{cp}/τ_0 , рассчитанные по данным таблицы (кривые 1 и 2). Из-

Параметры уравнения (1)

Металл	[Me] : [ПАК *]	α	τ_1	τ_2	τ_{cp}
			нс		
Fe^{3+}	0	0	—	15,20	15,20
	1 : 100	0,09	Не определяли	15,20	—
	1 : 30	0,42	4,52	14,30	7,49
	1 : 20	0,56	4,13	12,20	5,83
	1 : 15	0,76	2,93	10,40	3,54
	1 : 12	0,83	2,93	10,10	3,36
Cu^{2+}	0	0	—	14,30	14,30
	1 : 30	0,11	2,84	12,18	9,50
	1 : 20	0,24	2,84	12,11	6,79
	1 : 15	0,35	3,24	11,62	6,09
	1 : 10	0,48	3,00	11,01	4,82
	1 : 7	0,70	2,75	9,02	3,47

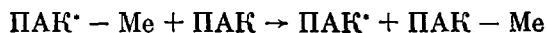
вестно [9], что при чисто динамическом тушении кривые 1 и 2 должны совпадать соответственно с кривыми 1' и 2'. Разница в значениях отношений I/I_0 и τ_{cp}/τ_0 , составляющая 5–7 %, позволяет сделать вывод о том, что тушение в основном (на 93–95 %) происходит по динамическому механизму.

Времена жизни τ_2 немнога уменьшаются при увеличении концентрации металла. Это объясняется, во-первых, тем, что металл связывается не строго по принципу «все или ничего» и присутствует в незначительных количествах в мало заполненных клубках, и, во-вторых, тем, что при росте общей концентрации металла увеличивается концентрация не связанных в комплекс ионов металла, которые дополнительно тушат флуоресценцию меток из раствора.

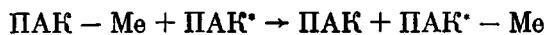
Следовательно, может считаться доказанным, что в исследованных системах происходит кооперативное связывание металла полилигандом, приводящее к существованию в растворе двух фракций макромолекул ПАК – связавших ионы металла (фракция комплекса) и практически свободных от него (фракция «свободного» полимера). В соответствии с этой моделью параметр α (доля меток с малым временем жизни) представляет собой долю макромолекул во фракции комплекса. На рис. 7 представлены зависимости параметра α от соотношения [Me] : [ПАК*] в растворе для систем Fe^{3+} – ПАК* и Cu^{2+} – ПАК*. На этом же рисунке представлены значения того же параметра α , вычисленные из данных скоростной седиментации по формуле $\alpha = 1 - (S/S_0)$, где S и S_0 – площади пика свободной ПАК в присутствии и в отсутствие металла соответственно.

Вид этих зависимостей полностью соответствует предложенной модели кооперативного связывания ионов металла на полимере ([5], рис. 2). Из рис. 7 видно, что для системы Fe^{3+} – ПАК (кривая 1) указанная зависимость экстраполируется в начало координат, в то время как в системе Cu^{2+} – ПАК (кривая 2) связывание меди на полимере начинается лишь по достижении некоторой «пороговой» концентрации металла в растворе. При дальнейшем увеличении концентрации введенной меди часть ионов Cu^{2+} , соответствующая «пороговой» концентрации, остается не связанной с полимером. Как показано в работе [5], это следствие меньшей устойчивости комплексов Cu^{2+} – ПАК по сравнению с комплексами Fe^{3+} – ПАК. Из наклона прямых на рис. 7 можно определить характеристические составы этих комплексов. Они равны соответственно 1 : 7 и 1 : 10. Обращает на себя внимание совпадение характеристических составов комплекса Fe^{3+} – ПАК, определенных двумя методами – скоростной седиментации и тушения люминесценции, несмотря на то что концентрации полимера в этих экспериментах различались на 1,5 порядка. Такое совпадение свидетельствует о том, что неравномерное распределение металла в системе обусловлено свойствами отдельной макромолекулы, а ассоциация образующегося комплекса – вторичный процесс.

Для того чтобы выяснить, не является ли обнаруженное неравномерное распределение ионов металла следствием его необратимого связывания на полимере, необходимо показать, что заполненные и свободные макромолекулы могут обмениваться ионами металла. Для этого были исследованы реакции типа



и



Протекание первой реакции должно сопровождаться возгоранием флуоресценции при добавлении к сформированному комплексу $\text{ПАК}^* - \text{Me}$, в котором флуоресценция меток потушена, свободной ПАК. Наоборот, при добавлении меченой ПАК^{*} к комплексу ПАК - Me должно наблюдаться тушение флуоресценции ПАК^{*}. Эксперименты, проведенные с обоими металлами, показали, что в системах $\text{Cu}^{2+} - \text{ПАК}$ и $\text{Fe}^{3+} - \text{ПАК}$ действительно происходит обмен ионами металла. При этом результирующая интенсивность флуоресценции не зависит от того, добавляется ли немеченая ПАК к меченному комплексу, или, наоборот, меченая ПАК^{*} к немеченному комплексу. Это означает, что в результате обмена ионами металла система приходит к равновесному состоянию.

Таким образом, можно считать установленным, что комплексообразование ионов меди и железа с ПАК подчиняется тем же закономерностям, что и комплексообразование металлов с полиоснованиями [5]. При недостатке металла равновесным для этих систем является состояние, в котором часть макромолекул заполнена металлом, а часть остается практически свободной от него.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пацевич И. В., Огородников И. А., Жук Д. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 11, с. 803.
2. Strauss U. P., Begala A. J. Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints, 1978, v. 19, № 2, p. 255.
3. Strauss U. P., Begala A. J. Advances Chem. Soc., 1980, № 187, p. 327.
4. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1981, т. 256, № 1, с. 129.
5. Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 1, с. 72.
6. Nagata I., Okamoto Y. Macromolecules, 1983, v. 16, № 5, p. 749.
7. Уразовский С. С., Слюсаров И. Т. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 3, с. 420.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970, с. 239, 255.
9. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10.IX.1984

STUDY OF FORMATION OF COMPLEXES BETWEEN POLYACRYLIC ACID AND Cu^{2+} AND Fe^{3+} IONS

Tropsha Ye. G., Polinskii A. S., Yaroslavov A. A.,
Pshezhetskii V. S., Kabanov V. A.

Summary

Binding of Cu^{2+} and Fe^{3+} ions by polyacrylic acid has been studied by velocity sedimentation and luminescence quenching methods. The nonequal distribution of metal ions between macromolecules was shown for both cases. The equilibrium character of this distribution was proved. The composition of formed complexes was determined.